



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

MARIA LUÍZA QUEIROGA LEMOS SOUZA CAVALCANTI COSTA

**OTIMIZAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS USANDO
CATALISADOR PROVENIENTE DE PILHA ALCALINA PÓS-CONSUMO**

JOÃO PESSOA

2024

MARIA LUÍZA QUEIROGA LEMOS SOUZA CAVALCANTI COSTA

**OTIMIZAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS USANDO
CATALISADOR PROVENIENTE DE PILHA ALCALINA PÓS-CONSUMO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de graduação em Engenharia
Ambiental da Universidade Federal da Paraíba,
Campus I, para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof. Dra. Elisângela Maria Rodrigues
Rocha

JOÃO PESSOA

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C838o Costa, Maria Luiza Queiroga Lemos Souza
Cavalcanti.

Otimização da fotodegradação de corantes têxteis
usando catalisador proveniente de pilha alcalina
pós-consumo / Maria Luiza Queiroga Lemos Souza
Cavalcanti Costa. - João Pessoa, 2024.

67 f. : il.

Orientação: Elisângela Maria Rodrigues Rocha.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Efluentes industriais têxteis. 2. Fotocatálise
heterogênea. 3. Catalisadores alternativos. 4. Resíduo
de pilhas alcalinas. 5. Corantes sintéticos. I. Rocha,
Elisângela Maria Rodrigues. II. Título.

UFPB/CT

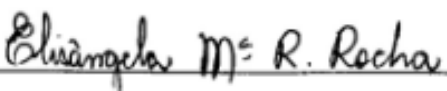
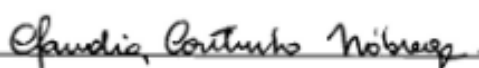
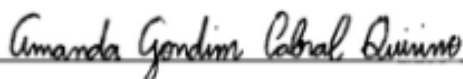
CDU 628.4 (043.2)

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARIA LUÍZA QUEIROGA LEMOS SOUZA CAVALCANTI COSTA

OTIMIZAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS USANDO CATALISADOR PROVENIENTE DE PILHA ALCALINA PÓS-CONSUMO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado em 25 de outubro de 2024 à seguinte Comissão Julgadora:

 Prof.ª Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha (orientadora) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do CT/UFPB	<u>APROVADO</u> (Aprovado/Reprovado)
 Prof.ª Dra. Cláudia Coutinho Nóbrega (examinadora) Universidade Federal da Paraíba	<u>APROVADO</u> (Aprovado/Reprovado)
 M.Sc. Amanda Gondim Cabral Quirino (examinadora) Universidade Federal da Paraíba	<u>APROVADO</u> (Aprovado/Reprovado)


Prof.ª Dra. Aline Flávia Nunes Remígio Antunes
Coordenadora do Curso de Graduação de Engenharia Ambiental

*"Tu, Senhor e Deus nosso, és digno de receber a glória,
a honra e o poder, porque criaste todas as coisas, e por
tua vontade elas existem e foram criadas".*

Apocalipse 4:11

Dedico esse trabalho à minha avó, Theresa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, com todo o meu coração, pela infinita graça e amor que me alcançaram através de Jesus Cristo.

Aos meus pais Cristiane e Gilberto, por todo amor e incentivo. Vocês foram minha força em cada passo dessa jornada e tudo que conquistei devo a vocês.

À minha orientadora Elisângela Rocha, por me permitir ingressar nessa área de pesquisa e por todo o apoio e orientação ao longo dessa jornada. Sua confiança foi fundamental para meu crescimento acadêmico e pessoal.

Ao grupo de pesquisa GPOAST, principalmente a Amanda, e aos técnicos do LABSAN, que com paciência me conduziram e me ensinaram.

Ao meu irmão Samuel, uma parte de mim. Obrigada por estar ao meu lado em todos os momentos, oferecendo seu apoio e amizade.

Aos meus familiares e amigos que participaram, direta ou indiretamente, a citar Phillipi, Neto, Cláudia, Rita, Larissa, Rubens, Isaque, Bia e Paulo. Vocês foram e são parte fundamental de quem estou me tornando.

Ao meu primeiro chefe Márcio, por ter me moldado tanto ao longo do tempo em que trabalhamos juntos. Sou muito grata por todos os ensinamentos que compartilhou comigo.

E em especial ao ProambDoAmor, minha turma. Sou grata por todas as nossas histórias, cada gargalhada, cada almoço no amarelinho, cada surto com os professores, cada passeio insalubre, cada incentivo e apoio. Sem vocês a minha graduação não teria sido a mesma. Obrigada!

RESUMO

Os efluentes têxteis representam uma grave ameaça ambiental devido à presença de corantes sintéticos, muitos dos quais são tóxicos e podem causar prejuízos à saúde humana e à biodiversidade aquática. Urge a necessidade de soluções eficazes, pois os métodos convencionais possuem limitações na remoção de corantes. Novos métodos, como os Processos Oxidativos Avançados, mostram-se mais promissores, destacando-se o uso de fotocatalise heterogênea com catalisadores alternativos. Estudos recentes demonstraram que a aplicação direta de catalisadores obtidos de resíduos de pilhas alcalinas apresenta-se como uma solução inovadora e eficaz para a degradação de corantes, além de permitir a reciclagem dos componentes das pilhas. Nessa perspectiva, esta pesquisa realizou uma investigação da produção científica sobre o tema e investigou a aplicabilidade do catalisador alternativo denominado nesta pesquisa como AK1045, produzido a partir da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas pós-consumo da marca Panasonic Alkaline, de forma direta e simplificada, na fotodegradação solar dos corantes azul de metileno e rubi GDN, utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), o que permitiu investigar a influência das variáveis independentes pH e concentração de catalisador na degradação dos referidos corantes. O levantamento bibliométrico no período de 2014 a 2024, nas bases da Web of Science, Scopus e Science Direct, resultou em uma análise sobre fotocatalise heterogênea com catalisadores a partir de resíduos de pilhas alcalinas, tendo como base um portfólio bibliográfico constituído por sete artigos. Os resultados experimentais na degradação dos corantes demonstraram que a aplicação do catalisador alternativo removeu até 64,33% do corante azul de metileno e 86,91% do rubi GDN em solução aquosa, sendo que as máximas eficiências alcançadas foram em pH 7 e concentrações de 2 e 3,41 g/L, respectivamente. A análise estatística revelou que o pH e a concentração de catalisador foram fatores significativos para a degradação dos corantes estudados. As condições ótimas de degradação foram pH 6,90 e 2,52 g/L para o azul de metileno, e pH 7,23 e 3,41 g/L para o rubi GDN. O catalisador AK1045 apresentou eficiência acima de 48,22% até o segundo ciclo em ambos os casos. Em relação à eficiência de remoção do número de cor (NC), aos 120 minutos, o rubi GDN atingiu sua máxima eficiência de 88%, enquanto o azul de metileno se estabilizou em torno de 61% após 150 minutos. Através do cálculo da área espectral integrada, observou-se uma redução de 47,24% para o azul de metileno e de 78,77% para o rubi GDN com o catalisador, apontando para uma significativa redução da área. Isso demonstra que a estratégia de converter resíduos em recursos não só ajuda a mitigar os impactos ambientais causados por esses materiais, mas também diminui os custos operacionais no tratamento de águas residuais, oferecendo uma alternativa sustentável e eficiente para o tratamento desses efluentes.

Palavras-chaves: efluentes industriais têxteis, fotocatalise heterogênea; catalisadores alternativos; resíduo de pilhas alcalinas; corantes sintéticos.

ABSTRACT

Textile effluents pose a serious environmental threat due to the presence of synthetic dyes, many of which are toxic and can harm human health and aquatic biodiversity. Effective solutions are urgently needed, as conventional methods have limitations in dye removal. New methods, such as Advanced Oxidative Processes, appear more promising, particularly with the use of heterogeneous photocatalysis with alternative catalysts. Recent studies have demonstrated that the direct application of catalysts obtained from alkaline battery waste presents an innovative and effective solution for dye degradation while allowing for battery component recycling. In this perspective, this research conducted a scientific literature review on the topic and investigated the applicability of an alternative catalyst, named in this study as AK1045, produced from the electrolyte paste of post-consumer Panasonic Alkaline batteries, in the solar photodegradation of methylene blue and rubine GDN dyes. The study employed a Central Composite Design (CCD), which allowed an investigation into the influence of the independent variables pH and catalyst concentration on the degradation of these dyes. A bibliometric survey from 2014 to 2024 across the Web of Science, Scopus, and Science Direct databases resulted in an analysis of heterogeneous photocatalysis with catalysts derived from alkaline battery waste, based on a bibliographic portfolio of seven articles. Experimental results showed that the alternative catalyst achieved up to 64.33% removal of methylene blue and 86.91% of rubine GDN in aqueous solution, with maximum efficiencies reached at pH 7 and concentrations of 2 and 3.41 g/L, respectively. Statistical analysis revealed that pH and catalyst concentration were significant factors in dye degradation. Optimal degradation conditions were found to be pH 6.90 and 2.52 g/L for methylene blue, and pH 7.23 and 3.41 g/L for rubine GDN. The AK1045 catalyst maintained over 48.22% efficiency up to the second cycle in both cases. Regarding the color number (CN) removal efficiency, rubine GDN reached its maximum efficiency of 88% at 120 minutes, while methylene blue stabilized around 61% after 150 minutes. Through the calculation of the integrated spectral area, a reduction of 47.24% for methylene blue and 78.77% for rubine GDN was observed with the catalyst, indicating a significant area reduction. This demonstrates that the strategy of converting waste into resources not only helps mitigate the environmental impacts caused by these materials but also reduces operational costs in wastewater treatment, offering a sustainable and efficient alternative for treating these effluents.

Keywords: industrial textile effluents; heterogeneous photocatalysis; alternative catalysts; alkaline battery waste; synthetic dyes.

LISTA DE SIGLAS

AK1045	Catalisador produzido a partir da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas pós-consumo
BPA	Bisfenol A
CO ₂	Dióxido de Carbono
CT-UFPB	Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DoE	Design of Experiments (Planejamento de Experimentos)
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
KOH	Hidróxido de Potássio
LABSAM	Laboratório de Saneamento Ambiental
NC	Número de Cor
PC	Palavras-chave
PBF	Portfólio Bibliográfico Final
POAs	Processos Oxidativos Avançados
R ²	Coeficiente de Determinação
ROS	Reactive Oxygen Species (Espécies Reativas de Oxigênio)
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UV-Vis	Ultravioleta e Visível
ZnO	Óxido de Zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das etapas da metodologia alinhadas com os objetivos específicos do trabalho.....	18
Figura 2 – Representação esquemática das etapas de seleção e filtragem do portfólio bruto para obtenção do portfólio final.....	21
Figura 3 – Representação esquemática dos constituintes da pilha Panasonic Alkaline.....	23
Figura 4 – Curva de calibração do corante do AZM e do Rubi GDN.....	24
Figura 5 – Amostras sobre a mesa agitadora orbital SL 180/D.....	25
Figura 6 – Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico final (2014-2024) considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 2.....	30
Figura 7 – Distribuição espacial dos artigos do Portfólio Bibliográfico Final (PBF) do período 2014-2024.....	31
Figura 8 – Periódicos das referências que mais se destacaram no PBF referente ao período 2014-2024.....	32
Figura 9 – Palavras-chave mais citadas nas referências do Portfólio Bibliográfico Final (PBF) do período 2014-2024.....	33
Figura 10 – Gráfico de Superfície e de Contorno em função do pH e concentração de catalisador (g L ⁻¹) para a eficiência de degradação do Rubi GDN.....	40
Figura 11 – Gráfico de Superfície e de Contorno em função do pH e concentração de catalisador (g L ⁻¹) para a eficiência de degradação do AZM.....	41
Figura 12 – Gráfico de Pareto e Normal em função dos efeitos padronizados para a eficiência de degradação do Rubi GDN com o catalisador AK1045.....	42
Figura 13 – Gráfico de Pareto e Normal em função dos efeitos padronizados para a eficiência de degradação do AZM com o catalisador AK1045.....	43

Figura 14 – Gráfico de otimização para a eficiência de degradação do Rubi GDN com o catalisador AK1045.....	45
Figura 15 – Gráfico de otimização para a eficiência de degradação do AZM com o catalisador AK1045.....	46
Figura 16 – Cinética da degradação das concentrações dos corantes AZM e Rubi GDN nas condições de validação da otimização com o catalisador AK1045.....	47
Figura 17 – Cinética da degradação das concentrações dos corantes Rubi GDN e AZM nas condições de validação da otimização com o catalisador AK1045.....	49
Figura 18 – Variações do pH e da condutividade elétrica nos ensaios de otimização com o catalisador AK1045 na fotodegradação do AZM e Rubi GDN ao longo do tempo.....	50
Figura 19 – Variações da eficiência do Número de Cor nos ensaios de otimização com o catalisador AK1045 na fotodegradação do AZM e Rubi GDN ao longo do tempo.....	51
Figura 20 – Área Espectral do AZM.....	52
Figura 21 – Área Espectral do Rubi GDN.....	52
Figura 22 – Eficiência de degradação do azul de metileno e rubi GDN ao longo dos ciclos com o catalisador AK1045.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Eixos e palavras-chaves da investigação preliminar dos artigos científicos publicados no período de 2014 a 2024 nas bases de dados Web of Science, Scopus e ScienceDirect	20
Tabela 2 – Fatores e níveis do DCCR 22 empregado no teste de fotodegradação do AZM e do Rubi GDN com o catalisador AK1045.....	24
Tabela 3 – Matriz experimental do DCCR 22 empregado nos testes de fotodegradação do AZM e do Rubi GDN com o catalisador AK1045.....	25
Tabela 4 – Temperatura e radiação nas datas e horas de realização dos experimentos.....	27
Tabela 5 – Portfólio Bibliográfico Final sobre a aplicação de resíduos de pilhas alcalinas em processos de fotocatalise heterogênea no período de 2014-2024.....	30
Tabela 6 – Resultados de eficiência de degradação do Rubi GDN e AZM com o catalisador AK1045 na adsorção.....	39
Tabela 7 – Resultados de eficiência de degradação do Rubi GDN e AZM com o catalisador AK1045 com 2h de exposição solar.....	40
Tabela 8 – Ensaios com pH inicial e final dos ensaios de fotocatalise heterogênea solar.....	44
Tabela 9 – Condutividade elétrica dos ensaios brutos e após fotocatalise heterogênea solar dos corantes AZM e Rubi GDN.....	45
Tabela 10 – Eficiências de degradação observadas na validação da otimização do processo de fotocatalise heterogênea solar com o catalisador AK1045.....	47
Tabela 11 – Redução da área espectral das soluções de corantes com a fotocatalise heterogênea e o catalisador AK1045.....	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS TÊXTEIS.....	15
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	17
3.2.1 Fotocatálise Heterogênea.....	18
3.3 CATALISADORES DE RESÍDUO DE PILHAS.....	20
3.3.1 Pilhas alcalinas.....	21
4 METODOLOGIA.....	22
4.1 REVISÃO BIBLIOMÉTRICA E SISTEMÁTICA.....	23
4.1.1 Análise bibliométrica.....	23
4.1.2 Análise sistemática.....	26
4.2 PREPARO DO CATALISADOR.....	27
4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CORANTE.....	27
4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	29
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	32
4.6 INVESTIGAÇÕES NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1 REVISÃO BIBLIOMÉTRICA.....	33
5.1.1 Análise bibliométrica.....	33
5.1.2 Análise sistemática.....	38
5.2 EXPERIMENTOS.....	42
5.3 OTIMIZAÇÃO.....	50
5.3.1 Validação.....	50
5.3.2 Análise das variáveis respostas da otimização.....	52
5.4 RECICLO.....	58
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

A poluição gerada por efluentes complexos é um dos principais desafios atuais no tratamento de águas residuárias (Shi *et al.*, 2020). Nesse contexto, a indústria têxtil se destaca como uma das maiores fontes de contaminantes ambientais, liberando grandes volumes de efluentes que contêm concentrações elevadas de poluentes. Se esses efluentes não forem tratados adequadamente, podem causar sérios danos ao meio ambiente (Köktürk *et al.*, 2021; Khattab *et al.*, 2020; El-Mekkawi *et al.*, 2020).

Os efluentes oriundos do setor têxtil são particularmente problemáticos devido à diversidade de compostos químicos que contêm, sendo os corantes os poluentes mais prejudiciais. O descarte inadequado desses efluentes prejudica o funcionamento dos ecossistemas aquáticos, diminuindo a luz disponível para a fotossíntese e, assim, comprometendo toda a cadeia alimentar (Lin *et al.*, 2023). Portanto, é essencial desenvolver métodos eficazes de tratamento para mitigar essa contaminação.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que se baseiam na geração de radicais livres com poder oxidante, podem promover a degradação de poluentes (Zhao *et al.*, 2020). Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea é definida pelo uso de um catalisador sólido semiconductor, que tem a capacidade de absorver fótons e criar sítios reativos responsáveis pela degradação de diversos contaminantes (Shi *et al.*, 2020).

Uma das principais vantagens desse processo é o uso da radiação solar ao invés da radiação artificial para a ativação dos catalisadores, reduzindo os custos com energia elétrica (Zhao *et al.*, 2020). Aliado a isso, diversos estudos têm investigado novas abordagens devido à viabilidade econômica e ambiental da fotocatalise heterogênea. Uma dessas abordagens envolve a substituição de catalisadores convencionais por catalisadores alternativos, produzidos a partir de resíduos (Cahino *et al.*, 2022).

Em meio as classes geradoras de resíduos, destaca-se o setor eletrônico. Segundo Campiotti e Giordano (2015), os metais zinco e manganês presentes em pilhas podem ser utilizados como pigmentos e corantes, catalisadores, aditivos em produtos como tintas de alta resistência, entre outros. As pilhas e baterias são classificadas conforme sua composição, e as principais são as baterias a base de íons lítio e pilhas a base de zinco (alcalinas e zinco carbono) (Sun *et al.*, 2015), destacando-se as pilhas alcalinas em relação às pilhas de zinco carbono, por apresentarem maior vida útil e maior densidade de energia (Dalarosa, 2020).

Segundo Technavio (2020), o crescimento de mercado de pilhas alcalinas será de 1,09% até o final de 2024. Fatores como acessibilidade, versatilidade e necessidade em diversos

equipamentos, contribuem para esse aumento consistente (Malvestiti *et al.*, 2024). Tal estimativa torna-se preocupante, visto que a maior parte desse material após sua vida útil é descartado de forma incorreta.

Nesse cenário, a síntese de fotocatalisadores a partir de resíduos dessas pilhas poderia proporcionar consideráveis benefícios em termos de sustentabilidade ao processo, ao reduzir os custos com reagentes comerciais. Além disso, essa abordagem oferece uma solução adequada para a destinação desses resíduos, que muitas vezes são descartados de maneira inadequada e considerados como rejeitos (Zhao *et al.*, 2020).

É recorrente na literatura, não só em relação a fotocatalise heterogênea, a recuperação de compostos que constituem os resíduos eletroeletrônicos para produção de novos materiais, principalmente através de processos hidrometalúrgicos, envolvendo a dissolução e purificação destes metais (Liu, 2018). Entretanto, o reaproveitamento das pastas eletrolíticas de pilhas alcalinas sem purificação, ou seja, submetidas apenas a processos físicos, mantendo sua composição química original, ainda é pouco explorado. A heterogeneidade dessa composição provoca uma distribuição desigual da densidade eletrônica no catalisador, o que gera variações na mobilidade das cargas, favorecendo a formação de pares elétron-lacuna fotogerados. Além disso, o uso direto dessa pasta reduz os custos de purificação, representando uma vantagem significativa para aplicações em larga escala (Zhao *et al.*, 2020).

Muitos avanços são necessários na aplicação direta desses fotocatalisadores, verificando a eficiência em diferentes contaminantes, além de avaliar as variáveis intervenientes nos processos com o objetivo de conhecer as condições otimizadas de reação e o potencial de reaproveitamento do catalisador em diferentes ciclos de tratamento. Assim, em um contexto global em que a eficiência e a sustentabilidade são cada vez mais valorizadas, o planejamento de experimentos, conhecido em inglês como Design of Experiments (DoE), destaca-se como uma abordagem altamente eficaz à concepção e análise de processos.

Essa metodologia reduz a quantidade de amostras necessárias, tornando a experimentação mais econômica, e permite o desenvolvimento de um modelo matemático robusto que descreve o comportamento real do processo, facilitando a identificação da região ótima (Chelladurai *et al.*, 2021). A otimização de POAs não apenas melhora o desempenho dos processos, mas também diminui os custos operacionais, sendo essencial para o avanço tecnológico nos sistemas de tratamento de efluentes (Rodríguez-Chueca *et al.*, 2023).

Diante ao exposto, este trabalho objetivou utilizar pastas eletrolíticas não purificadas de pilhas alcalinas pós-consumo como matéria-prima para obtenção de catalisadores heterogêneos alternativos, a fim de aplicá-los nos processos fotocatalíticos solares para degradação do corante

azul de metileno e do rubi GDN, por meio de um planejamento de superfície de resposta do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Otimizar o processo de fotocatalise solar heterogênea na degradação dos corantes azul de metileno e rubi GDN aplicando catalisador produzido a partir de pilha alcalina pós-consumo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar as análises bibliométricas do portfólio bibliográfico sobre a utilização de resíduos de pilhas alcalinas pós-consumo como catalisadores heterogêneos no período de publicação de 2014 a 2024;
- Aplicar o planejamento experimental no processo de fotocatalise solar em escala de bancada com o catalisador produzido;
- Analisar os efeitos das variáveis intervenientes no processo;
- Identificar as condições otimizadas do processo de fotocatalise solar empregando o catalisador produzido e validá-las experimentalmente;
- Investigar as eficiências de degradação, descoloração e área espectral integrada nas condições otimizadas;
- Realizar o reciclo do catalisador nas condições otimizadas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS TÊXTEIS

A Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece diretrizes para o descarte de efluentes nos corpos d'água brasileiros. No Artigo 4º, define "efluente" como resíduos líquidos resultantes de diversas atividades e processos industriais. Esses efluentes podem ser categorizados de acordo com sua origem e composição, sendo que, entre os industriais, há subdivisões baseadas nos setores específicos, como o têxtil, alimentício e farmacêutico.

O Banco Mundial aponta que aproximadamente 17% a 20% da água residual industrial no mundo provém da indústria de tingimento têxtil. O crescimento dessa indústria nos últimos anos resultou em um aumento considerável na geração de lodo proveniente do tratamento de águas residuais (Lai *et al.*, 2023). No Brasil, a Resolução nº 430, de 15 de abril de 2011, regulamenta o despejo de efluentes nos cursos d'água, estabelecendo padrões de qualidade para assegurar a proteção ambiental e a saúde pública. Essas normas visam reduzir a carga poluente despejada em rios e lagos, exigindo que as indústrias tratem adequadamente seus efluentes antes do descarte.

Dentro desse cenário, os efluentes da indústria têxtil representam um grande desafio ambiental, devido ao alto consumo de água durante o processo produtivo e à geração de grandes volumes de resíduos líquidos (Köktürk *et al.*, 2021). Esses resíduos incluem várias águas residuais geradas ao longo do processo, como as águas de lavagem, usadas para remover impurezas dos tecidos; águas de tingimento, que contêm corantes e produtos químicos; e as águas de acabamento, que podem incluir substâncias químicas específicas para conferir propriedades aos materiais (El-Mekkawi *et al.*, 2020).

Os efluentes provenientes da indústria têxtil possuem uma composição diversificada e complexa, que abrange corantes, produtos químicos, metais pesados e matéria orgânica. A presença de corantes sintéticos é especialmente preocupante, já que muitos possuem toxicidade elevada e podem causar impactos negativos tanto para a saúde humana quanto para os ecossistemas aquáticos. Esses corantes são classificados em grupos como ácidos, básicos, azóicos, dispersivos, sulforosos, reativos e diretos (Huang *et al.*, 2017). Com a presença de substâncias altamente tóxicas e uma grande carga orgânica, é imprescindível que os efluentes recebam um tratamento adequado para evitar a contaminação dos corpos d'água e garantir o cumprimento das normas ambientais (El-Mekkawiet *et al.*, 2020).

Os métodos tradicionais para tratar efluentes têxteis incluem processos físicos, químicos e biológicos. Processos físicos, como a sedimentação e filtração, removem os sólidos em suspensão. Já os tratamentos químicos, como coagulação e floculação, neutralizam e precipitam poluentes. Os métodos biológicos utilizam microorganismos para decompor a matéria orgânica. Embora esses métodos sejam amplamente usados, muitas vezes não são suficientes para remover corantes e compostos tóxicos de forma eficaz.

Apesar da eficácia dos métodos convencionais, eles enfrentam desafios, como a remoção incompleta de certos poluentes, principalmente compostos mais complexos presentes

nos efluentes têxteis, como por exemplo os corantes sintéticos. Além disso, os custos operacionais para manter esses sistemas de tratamento podem ser elevados, exigindo um alto investimento em infraestrutura e manutenção. Silva *et al.* (2017) apontam que métodos biológicos são ineficazes para remover corantes devido à grande estabilidade e à estrutura aromática dessas moléculas. O tratamento inadequado pode gerar multas e outras penalidades, o que força as indústrias a buscarem soluções mais eficientes e com melhor custo-benefício (Siddique *et al.* 2017).

Nos últimos anos, pesquisas e tecnologias inovadoras vêm sendo desenvolvidas para melhorar o tratamento de efluentes têxteis. Entre essas novas soluções estão o uso de nanomateriais, biotecnologia e processos de fotocatalise, que têm mostrado ser promissores na degradação de corantes e compostos complexos (Korpe e Rao, 2021; Huang *et al.*, 2017). Além disso, o desenvolvimento de sistemas integrados, que combinam várias tecnologias de tratamento, tem o potencial de aumentar a eficiência na remoção de poluentes e reduzir os custos (Siddique *et al.* 2017). Essas novas abordagens não só atendem às exigências legais, mas também promovem uma gestão mais sustentável dos recursos hídricos.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Como alternativa eficaz no tratamento de efluentes líquidos da indústria têxtil, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam por promover a degradação total dos poluentes, e alguns POAs sem gerar resíduos secundários, como acontece em processos como a adsorção ou precipitação química (Korpe e Rao, 2021). Através da geração de radicais altamente reativos, como o $\cdot\text{OH}$, com elevado poder oxidativo, esses processos conseguem desintegrar corantes e compostos orgânicos presentes nos efluentes. Segundo Wang *et al.* (2023), os POAs são capazes de decompor poluentes e convertê-los em produtos menos tóxicos, como CO_2 e H_2O , além de produzir outras espécies reativas de oxigênio, como íon sulfato e oxigênio. De acordo com Zhang *et al.* (2020), a eficiência e a seletividade dos POAs para poluentes refratários os tornam uma das opções mais viáveis para o tratamento de águas contaminadas.

A produção desses radicais oxidantes pode ocorrer por meio de diferentes processos, como o sistema foto-Fenton (Mitsika *et al.*, 2021), reações Cl/UV (Yang *et al.*, 2020), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Guimarães *et al.*, 2014) e fotocatalise heterogênea (Dong *et al.*, 2020). O uso de

semicondutores, como o TiO_2 , associado ao H_2O_2 , é uma abordagem bastante comum e eficaz, como destacado por Wang *et al.* (2022), especialmente para a degradação de compostos orgânicos complexos em condições variadas.

Uma vantagem notável dos POAs é a versatilidade, podendo ser aplicados isoladamente ou combinados com outros métodos de tratamento. Kunz *et al.* (2002) salientam que, quando integrados a processos biológicos ou físico-químicos, os POAs aumentam a biodegradabilidade dos poluentes, o que facilita sua remoção nas etapas subsequentes de tratamento, aprimorando assim a eficiência total do processo de purificação.

Esses processos são divididos em categorias homogêneas e heterogêneas, conforme a fase em que ocorrem. Nos sistemas heterogêneos, a utilização de catalisadores sólidos, como metais de transição, é uma prática comum devido à sua durabilidade e capacidade de gerar radicais oxidantes (Oliveira, 2018). Esses catalisadores possuem a vantagem de serem reutilizáveis, apresentando uma maior estabilidade sob diversas condições reacionais.

Pesquisas recentes, como as de Oliveira (2020), indicam que a aplicação de novos catalisadores, como ferritas e nanomateriais, em conjunto com outras técnicas de POA, pode elevar ainda mais a eficiência e a sustentabilidade do tratamento de efluentes. Korpe e Rao (2021) acrescentam que os POAs apresentam uma série de vantagens em relação a outros métodos de tratamento, como taxas de reação mais rápidas, aplicabilidade a uma grande variedade de compostos, e menor geração de resíduos, tornando-se uma solução cada vez mais viável e eficiente para a desinfecção e tratamento de águas residuais.

3.2.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um método amplamente utilizado para a degradação de contaminantes orgânicos, baseado na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pela exposição de um catalisador sólido, geralmente um semicondutor, à luz ultravioleta (UV). Quando irradiado, o catalisador cria áreas reativas que facilitam reações de oxirredução, promovendo a quebra de poluentes. Conforme destacado por Li *et al.* (2020), esse processo envolve a absorção de energia luminosa pelos semicondutores, como óxidos metálicos, gerando pares elétron-lacuna, os quais iniciam as reações de oxidação e redução dos compostos presentes.

Catalisadores amplamente utilizados nesse processo incluem óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂), sendo o ZnO preferido devido à sua elevada estabilidade e eficiência na geração de radicais oxidantes, conforme evidenciado por Lee *et al.* (2018). A ativação desses catalisadores ocorre pela absorção de luz UV, promovendo elétrons da banda de valência para a banda de condução, permitindo a oxidação dos poluentes.

O desempenho da fotocatalise é influenciado por vários fatores, como o tipo de catalisador empregado e as condições do meio reacional, especialmente o pH. De acordo com Barp (2021), o pH desempenha um papel crucial no processo de fotocatalise pois seus testes com catalisadores derivados de pilhas alcalinas exauridas mostraram que o catalisador de zinco (CZn) é mais eficiente em pH alcalino, com uma taxa de remoção de até 99% do corante azul reativo 5G a um pH de 9. Outros estudos também corroboram a importância do pH, indicando que ele influencia diretamente na eficiência catalítica ao afetar a formação de radicais oxidantes no sistema (Li *et al.*, 2020).

Além da escolha do catalisador e da regulação do pH, outros fatores são essenciais para o sucesso da fotocatalise. Nguyen *et al.* (2011) destacam que o tempo de reação e a concentração dos contaminantes são variáveis importantes. A otimização desses parâmetros pode resultar em uma degradação mais eficiente dos poluentes, garantindo que eles sejam convertidos em substâncias menos tóxicas.

A fotocatalise heterogênea, especialmente com a utilização de luz UV e catalisadores como o ZnO, mostra-se uma técnica promissora para o tratamento de efluentes contendo corantes industriais (Lee *et al.*, 2018). A recuperação de metais de pilhas exauridas para a síntese de catalisadores reforça essa abordagem, trazendo benefícios ambientais ao alinhar-se com os conceitos de economia circular e sustentabilidade. Em outro estudo, Oliveira *et al.* (2020) demonstraram que a fotocatalise, com o uso de catalisadores dopados, é eficaz na remoção de corantes, atingindo cerca de 90% de eficiência na degradação do azul de metileno.

O uso de luz solar na fotocatalise oferece vantagens significativas sobre o uso de luz artificial, especialmente do ponto de vista ambiental e econômico (Zhou e Yuan, 2021). A energia solar, sendo gratuita e abundante em várias regiões do mundo, elimina os custos com eletricidade e pode ser utilizada para ativar semicondutores como o ZnO (Lee *et al.*, 2018). Fioreze *et al.* (2014) demonstraram que a fotocatalise solar é igualmente eficiente para a degradação de poluentes, podendo substituir a necessidade de iluminação artificial.

A substituição da luz artificial pela solar também reduz significativamente os custos operacionais, tornando a fotocatalise mais viável em grandes escalas (Zhou e Yuan, 2021). Além disso, a exposição direta à luz solar, em ambientes externos, pode melhorar a eficiência do processo, já que a radiação solar cobre uma gama mais ampla de comprimentos de onda. Hasegawa *et al.* (2014) sugerem que essa variabilidade pode tornar a excitação de certos catalisadores mais eficazes, acelerando a degradação dos poluentes.

Por fim, o uso da fotocatalise solar pode ser implementado em áreas remotas sem acesso fácil à eletricidade, permitindo a aplicação descentralizada dessa tecnologia em regiões onde a água necessita ser tratada, mas a infraestrutura elétrica é limitada. Isso amplia o alcance das soluções de tratamento de água e oferece uma abordagem sustentável e inclusiva.

3.3 CATALISADORES DE RESÍDUO DE PILHAS

A crescente preocupação com o descarte inadequado de pilhas alcalinas se deve à presença de metais pesados, como zinco e manganês, que podem causar sérios danos ao meio ambiente, contaminando o solo e a água. Esses dispositivos, amplamente utilizados em eletrônicos devido à sua alta densidade de energia e longa vida útil, liberam substâncias tóxicas quando não reciclados corretamente, como destacado por Campiotti e Giordano (2015). Esse problema ambiental exige soluções mais eficazes, especialmente em relação à coleta e reciclagem desses resíduos.

Para mitigar esses impactos, políticas públicas como a Política Nacional de Resíduos Sólidos e a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA n.º 401 têm se concentrado na criação de diretrizes para a logística reversa. Essas iniciativas exigem que fabricantes e distribuidores organizem sistemas de coleta e tratamento de pilhas usadas. A reciclagem é vista como uma maneira eficiente de recuperar metais valiosos, como zinco e manganês, que podem ser reutilizados em várias indústrias, inclusive na fabricação de catalisadores para processos de tratamento de efluentes, como apontado por Campiotti e Giordano (2015).

A recuperação de metais pode ser feita por processos pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos. A pirometalurgia, que utiliza altas temperaturas para a extração dos metais, consome menos água, mas demanda uma quantidade significativa de energia. Por outro lado, a hidrometalurgia utiliza soluções ácidas ou básicas para realizar a lixiviação dos metais, mas gera

resíduos líquidos que necessitam de tratamento adicional. Ambos os métodos têm suas vantagens e desvantagens, mas ambos oferecem soluções eficazes para reduzir o impacto ambiental e reaproveitar materiais valiosos.

Embora a reciclagem de pilhas seja uma parte fundamental para a promoção de uma economia circular, o processo ainda enfrenta desafios logísticos e econômicos. Como as pilhas são pequenas e estão amplamente dispersas, a coleta e reciclagem podem ser consideradas complexas e de alto custo (Hu *et al.*, 2021). No entanto, a evolução das indústrias de baterias e a pressão para a gestão sustentável de resíduos têm reforçado a importância de investir na coleta e reciclagem de pilhas (Abid Charef *et al.*, 2017).

O cenário do lixo eletrônico também amplifica esses desafios. Em 2022, foram geradas 62 milhões de toneladas métricas de lixo eletrônico no mundo, e apenas 22% desse total foi reciclado, segundo dados da Nações Unidas (2024). Com uma grande quantidade de resíduos contendo metais valiosos e perigosos, como ouro, alumínio, chumbo e cobalto, a reciclagem desses materiais torna-se cada vez mais atrativa, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. A escassez de recursos minerais naturais, aliada à alta concentração de metais em resíduos eletrônicos, faz da reciclagem uma solução promissora e necessária (Sethurajan *et al.*, 2019).

3.3.1 Pilhas alcalinas

As pilhas alcalinas são amplamente utilizadas em diversos dispositivos, sendo classificadas como pilhas primárias, ou seja, não recarregáveis. Essas pilhas contêm zinco e dióxido de manganês como principais componentes, sendo o ânodo composto por zinco em pó e o cátodo por uma mistura de dióxido de manganês e grafite em pó. O eletrólito utilizado nas pilhas alcalinas é uma solução de hidróxido de potássio (KOH), que permite uma maior densidade de energia em comparação às pilhas zinco-carbono, além de uma vida útil mais longa (Da Silva *et al.*, 2011).

As pilhas possuem uma estrutura específica, onde o ânodo, composto por zinco metálico em pó, é protegido por uma camada de nylon, e o cátodo, que inclui dióxido de manganês e grafite, é envolto por uma cobertura de aço niquelado (Da Silva *et al.*, 2011). Estudos mostram que os metais recuperados dessas pilhas esgotadas, como zinco e manganês, têm uma ampla

gama de aplicações industriais. Segundo Campiotti e Giordano (2015), esses metais podem ser reutilizados em pigmentos, tintas e como catalisadores em processos de tratamento de efluentes.

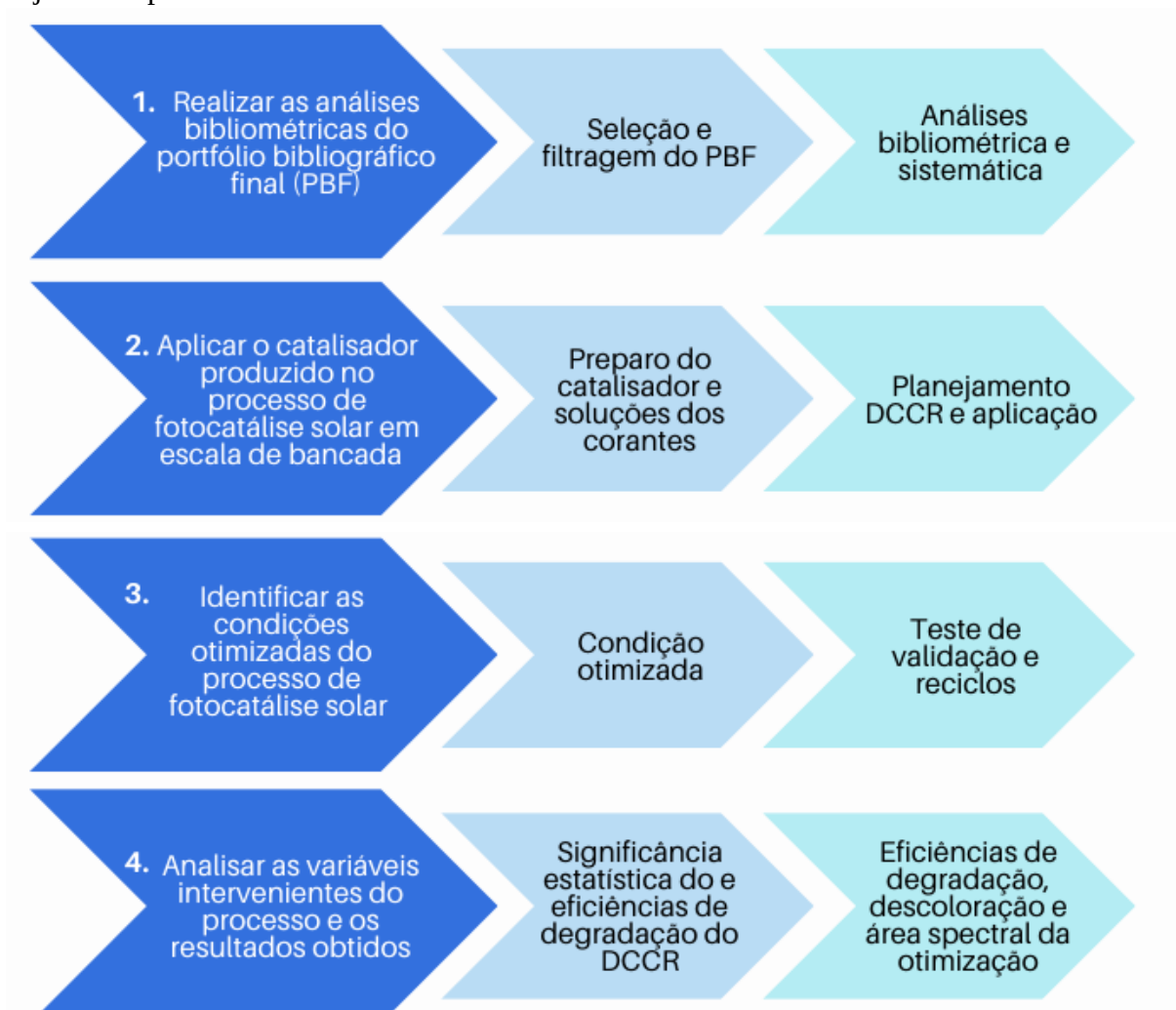
Além de sua aplicação em catalisadores, os metais recuperados de pilhas alcalinas também podem ser usados em diversos setores, como na produção de pigmentos resistentes. A reciclagem de pilhas, portanto, vai além da simples destinação de resíduos, promovendo a economia circular ao reintegrar materiais valiosos ao ciclo produtivo, como evidenciado por Park *et al.* (2021).

Estudos mostram que materiais como óxidos de zinco (ZnO) sintetizados a partir de resíduos de pilhas têm grande eficiência na remoção de corantes como o azul de metileno, Gallegos *et al.* (2018) sintetizaram óxidos de zinco (ZnO) a partir de pilhas alcalinas e utilizaram esses catalisadores para a degradação fotocatalítica de corantes, como o azul de metileno, obtendo uma remoção de 70%. Alcaraz *et al.* (2020) investigaram a fotocatalise com óxidos de manganês e zinco (ZnMn_2O_4), também derivados de pilhas alcalinas, e demonstraram uma alta eficiência na remoção de poluentes inorgânicos como NO_2 e NO_3 . Demonstrando que a reciclagem de pilhas alcalinas exauridas é uma alternativa viável e sustentável para a destinação de resíduos sólidos, especialmente pela recuperação de metais valiosos que podem ser reutilizados em processos industriais e ambientais.

4 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas pesquisas sobre o uso de catalisadores alternativos a partir de resíduos de pilhas alcalinas, aplicados na fotodegradação solar de corantes sintéticos. Sendo o tipo da pesquisa descritiva e experimental, com abordagem quantitativa. Buscou-se descrever as etapas de seleção do portfólio bibliométrico, o desenvolvimento do catalisador e a aplicação dos testes experimentais para verificar sua eficácia no tratamento de fotocatalise heterogênea. O fluxograma das etapas do trabalho (Figura 1) todas as etapas.

Figura 1 - Representação esquemática das etapas da metodologia alinhadas com os objetivos específicos do trabalho .



Fonte: autoria própria (2024).

4.1 REVISÃO BIBLIOMÉTRICA E SISTEMÁTICA

4.1.1 Análise bibliométrica

A revisão bibliométrica de literatura visou analisar a produção científica dos últimos 10 anos (2014-2024), acerca do estudo sobre a utilização de resíduos de pilhas alcalinas pós-consumo como catalisadores heterogêneos. As etapas utilizadas para seleção do banco de artigos foram adaptadas do método ProKnow-C (Knowledge Development Process-Constructivist) desenvolvido por Ensslin *et al.* (2010).

Na fase inicial de seleção do Banco de Artigos Bruto (BAB), apenas artigos publicados em inglês e em periódicos qualificados foram considerados. Após a definição dos parâmetros de

pesquisa, os eixos da pesquisa foram selecionados e as palavras-chave foram buscadas nas bases de dados Web of Science, ScienceDirect e Scopus. Foram escolhidos dois eixos norteadores da pesquisa: “tipo de tratamento” e “tipo de catalisador”. Em sequência foram selecionadas palavras-chaves (PC) alinhadas a cada eixo (Tabela 1). Para o primeiro eixo, utilizou-se a palavras-chave “*photocatalyst**” e “**catalys**”, com o caractere curinga asterisco no início e fim da PC para buscar os termos no singular, plural ou variações, como *catalyst*, *catalysts*, *photocatalys*, *photocatalist*, entre outros. E para o segundo eixo, a palavras-chave definida foi “*alkaline battery* waste*”, com o caractere curinga asterisco na palavra *battery* para buscar os termos no singular, plural ou variações, como *batteries*.

Tabela 1 - Eixos e palavras-chaves da investigação preliminar dos artigos científicos publicados no período de 2014 a 2024 nas bases de dados Web of Science, Scopus e ScienceDirect

Eixo 1	tipo de tratamento	photocatalyst* *catalys*
Eixo 2	tipo de catalisador	alkaline battery* waste

Fonte: Autoria Própria (2024).

Após a definição dos eixos de pesquisa, iniciou-se o processo de seleção de artigos, por meio da strings de busca “(photocatalyst* OR *catalys*) AND “(alkaline battery* waste)”. Considerou-se como critério de busca nas ferramentas das bases de dados, a procura por artigos que possuíssem as strings definidas em seus títulos, resumos ou palavras-chave, resultando em 59 (Web of Science), 44 (ScienceDirect) e 84 (Scopus) artigos, isto é, um Banco de Artigos Bruto (BAB) composto por 187 artigos.

Na fase subsequente, os dados do BAB passaram pelo filtro de redundância, sendo excluídos 79 artigos duplicados. Verificou-se três situações que geraram a duplicidade de artigos: (i) replicado na mesma base de periódicos – quando o artigo possui mais de uma combinação de palavras-chave no seu conteúdo; (ii) disponibilizado em mais de uma base – quando o periódico no qual o artigo foi publicado estiver indexado em bases diferentes; e (iii) repetido por problemas de grafia – quando o artigo possuir grafias distintas nos seus componentes de identificação (título, autor, ano etc.) em diferentes bases. Por exemplo, os símbolos “ - ” e “ – ” são tratados como diferentes pelo software EndNote. Esta última situação gerou problemas de exclusão no software, pois o mesmo não conseguiu identificar esses artigos com problemas de grafia pela função *find duplicates*. A identificação dos mesmos não foi

automática, gerando um trabalho manual e após a exclusão dos artigos em duplicidade, o BAB resultou em 108 publicações.

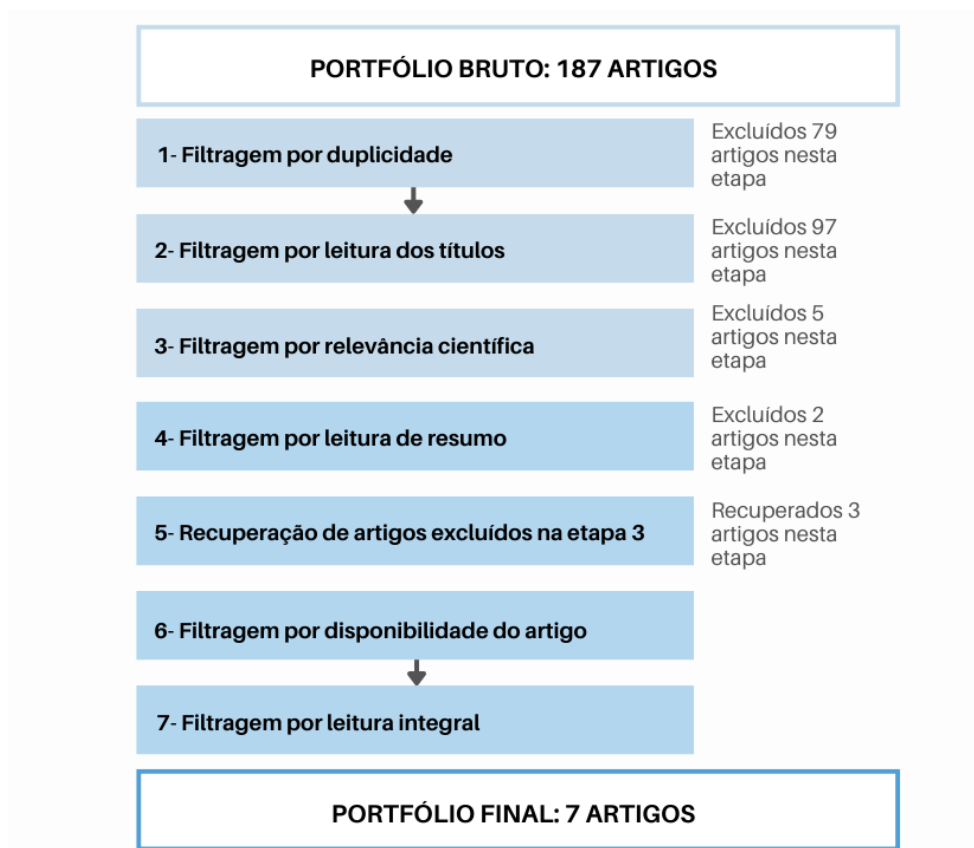
Realizou-se a etapa da filtragem por leitura dos títulos dos 108 e foram excluídos 97, totalizando nessa etapa 11 publicações. Obteve-se o número de citações de cada um dos 11 artigos por meio de dados coletados no Google Acadêmico. O número de citações variou de 146 a 0, obtendo-se um total de 329 citações. Para determinar-se a representatividade acumulada dos artigos, definiu-se subjetivamente, o percentual acumulado que os artigos mais citados apresentaram (Vilela, 2012). Optou-se pela seleção dos 6 artigos responsáveis por 94,53% do total de citações dos 11 artigos, tendo sido selecionados artigos com no mínimo 11 citações.

Para o processo seguinte, foi realizada a leitura dos resumos dos 6 selecionados, visando identificar quais estavam de acordo com o tema da pesquisa, foram mantidos 4 nesta etapa. Dos 5 artigos excluídos por conta de sua representatividade, foram recuperados 3, publicados nos últimos dois anos e que possuem o resumo alinhado ao tema, totalizando 7 artigos.

Com a classificação do portfólio potencial concluída, providenciou-se o download dos artigos via software EndNote (função: Find Full Text). Os artigos não captados pelo sistema foram coletados diretamente nas respectivas bases de periódicos. Após a leitura do texto integral dos artigos verificou-se que 7 estavam de acordo com o foco da pesquisa. Assim, o Portfólio Bibliográfico Final (PBF) constituiu-se por 7 artigos (Figura 2).

A partir do Portfólio Bibliográfico Final (PBF) analisou-se, com o auxílio do Excel e do VOSviewer, os autores, os periódicos, as editoras de maior destaque do PBF, a distribuição espacial e temporal, bem como as palavras-chaves e referências dos artigos selecionados.

Figura 2 - Representação esquemática das etapas de seleção e filtragem do portfólio bruto para obtenção do portfólio final.



Fonte: autoria própria (2024).

4.1.2 Análise sistemática

Com o objetivo de verificar o estado da arte e as lacunas a respeito da aplicação de fotocatalisadores heterogêneos a partir de resíduos de pilhas alcalinas, foi realizada uma análise sistêmica do conteúdo desses artigos, por meio de lentes previamente estabelecidas. As lentes de análise que nortearam a investigação estão relacionadas às características dos processos de reaproveitamento dos resíduos de pilhas alcalinas para a obtenção de fotocatalisadores heterogêneos, as variáveis resposta dos processos e a durabilidade dos catalisadores.

- i) Os catalisadores foram aplicados de forma direta e simplificada?
- ii) Quais as variáveis resposta para análise da degradação?
- iii) Os trabalhos fizeram teste de reciclo dos catalisadores obtidos?

4.2 PREPARO DO CATALISADOR

O catalisador alternativo foi preparado segundo uma adaptação da metodologia de Zhao *et al.* (2020). Primeiramente realizou-se o desmantelamento de pilhas alcalinas pós-consumo do tipo, coletadas na Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Para a produção dos catalisadores foi utilizada a pasta eletrolítica das pilhas (Figura 3). O material foi macerado e lavado com água destilada em um agitador magnético. Após a decantação, o sobrenadante foi removido e a massa foi submetida à secagem e à calcinação na seguinte condição: secagem em estufa a 105 °C por 10 horas seguida de calcinação em mufla a 500 °C por 4 horas (AK1045).

Figura 3 - Representação esquemática dos constituintes da pilha Panasonic Alkaline.

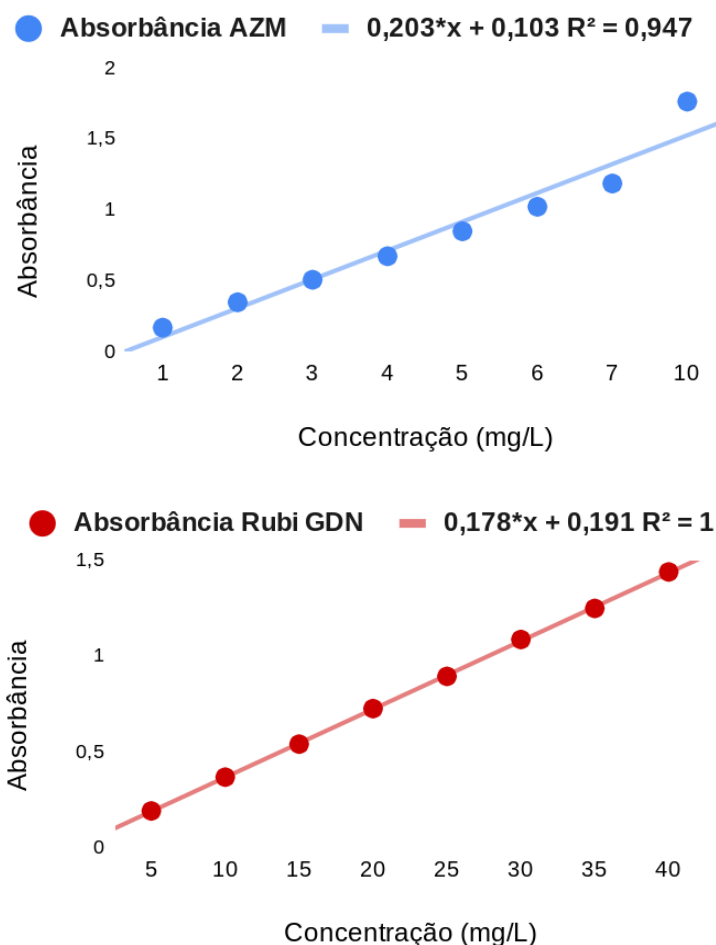


Fonte: adaptado de Viana (2022).

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CORANTE

As substâncias utilizadas para avaliar a atividade fotocatalítica do catalisador AK1045 foram os corantes azul de metileno (AZM) e o Rubi GDN. Foram preparadas soluções sintéticas com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ para ambos. A concentração dos corantes foi determinada a partir da técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UVVis). Para determinar o comprimento de onda de maior absorção do corante foi realizada a varredura, sendo 665 nm para o AZM e 525 nm para o Rubi GDN. Foi então construída a curva de calibração para cada corante (Figura 4).

Figura 4 - Curva de calibração do corante do AZM e do Rubi GD.



Fonte: autoria própria (2024).

Com o ajuste linear obteve-se uma equação da reta com coeficiente de determinação (R^2) de 0,947 (AZM) e 1 (Rubi GDN). Este coeficiente determina o grau de associação entre duas variáveis, desta maneira, quanto mais próximo de 1, maior será a associação entre as variáveis, indicando que a linha de tendência ajusta-se muito bem aos dados, o que pode ser observado nas curvas de calibração obtidas. Ainda, o coeficiente de correlação obtido neste trabalho com o rubi GDN foi superior ao encontrado por Raj *et al.*, (2021) de 0,98757.

4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Dentro das metodologias do *design of experiments* (DoE), foi utilizado o arranjo de superfície de resposta do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), para

avaliar as melhores condições de tratamento fotocatalítico dos corantes azul de metileno e rubi GDN. As matrizes foram elaboradas através do software Minitab. Empregou-se o DCCR 2² considerando-se as variáveis de entrada: concentração de catalisador e pH. Os níveis investigados das variáveis independentes foram selecionados conforme Tabela 2, onde os níveis -1 e +1 são os pontos fatoriais, -1,41 e +1,41 são os pontos axiais e 0 é o ponto central. A variável resposta foi a eficiência de degradação da concentração dos corantes.

Tabela 2 - Fatores e níveis do DCCR 2² empregado no teste de fotodegradação do AZM e do Rubi GDN com o catalisador AK1045.

Variáveis Independentes	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	5,58	6	7	8	8,41
Concentração de catalisador (g L⁻¹)	0,58	1,0	2,0	3,0	3,41

Fonte: autoria própria (2024).

A matriz experimental do DCCR 2² possui um total de 11 experimentos (Tabela 3). Essa matriz foi aplicada duas vezes, sendo cada uma delas com um tipo de solução sintética do corante e o mesmo catalisador (AK1045).

Tabela 3 - Matriz experimental do DCCR 2² empregado nos testes de fotodegradação do AZM e do Rubi GDN com o catalisador AK1045.

Ensaio	pH	Concentração de catalisador (g L ⁻¹)
1	6	1
2	8	1
3	6	3
4	8	3
5	5,58	2
6	8,41	2
7	7	0,58
8	7	3,41
9 (C)	7	2
10 (C)	7	2
11 (C)	7	2

Fonte: autoria própria (2024).

Os experimentos ocorreram no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAM) do Centro de Tecnologia (CT-UFPB). Os ensaios foram realizados com 100 mL de solução de corante em béqueres de 250 mL dispostos sobre uma mesa agitadora orbital SL 180/D com rotação de 150 rpm. (Figura 5). O ajuste do pH das soluções foi realizado com NaOH 1N e H₂SO₄ 1N. Os catalisadores foram adicionados de acordo com a condição de cada experimento e permaneceram por 15 minutos no escuro, sendo expostos, em seguida, à radiação solar por 120 minutos.

Figura 5 - Amostras sobre a mesa agitadora orbital SL 180/D.



Fonte: autoria própria (2024).

Foram realizados testes de degradação por fotólise e fotocatalise solar, visando averiguar a contribuição do catalisador e luz UV separadamente. Para que ocorresse a etapa de adsorção, que compõe as etapas de uma reação fotocatalítica, o meio reacional permaneceu sob agitação constante no escuro por 15 minutos. Ao final da reação, todas as amostras foram centrifugadas por 10 minutos com rotação de 2.000 rpm em uma centrífuga 80-2B – CENTRIBIO. Posteriormente, as amostras foram submetidas às leituras dos valores das suas absorbâncias em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-1280.

Foram calculadas as condições ótimas e traçados os Gráficos de Otimização para maximizar a resposta da eficiência de degradação do corante azul de metileno e do rubi GDN a partir das variáveis de entrada, sendo definindo o alvo sendo 100% (y) de degradação do corante, através do método Desirability no software Minitab. As condições otimizadas foram validadas experimentalmente.

Para averiguar a eficiência do catalisador produzido em seu segundo ciclo de uso, foram realizados ensaios de reutilização do catalisador nas condições otimizadas. O teste foi realizado empregando o processo de fotocatalise solar como forma de tratamento. Após a finalização do primeiro ciclo da utilização do catalisador, o mesmo foi separado e lavado seguidas vezes com água destilada, a fim de evitar influências do corante no próximo ciclo de uso. Em seguida, o catalisador foi seco em estufa a 100 °C por 1 hora. Após o tempo de secagem, o catalisador foi empregado novamente para a degradação das soluções de corante (10 mg L⁻¹) de AZM e Rubi GDN. Foram realizadas as varreduras após 15 min para a etapa de adsorção e após 2 horas de exposição solar. Deste modo, foi possível comparar a eficiência na reutilização do catalisador em um novo ciclo de degradação.

Os valores de temperatura e de radiação solar médias durante a realização dos experimentos foram coletados por meio da estação A320, localizada em João Pessoa, do Instituto Nacional de Meteorologia - INMET (Tabela 4).

Tabela 4 - Temperatura e radiação nas datas e horas de realização dos experimentos.

Experimento	Data	Hora	Temperatura (°C)	Radiação Solar (Kj/m²)
DCCR 2 ²	12/8/2024	12	28,8	1995,7
		13	29,2	2551,8
		14	29,2	2208,6
Validação da condição ótima	15/8/2024	12	27,7	1018,8
		13	29,2	2329,2
		14	28,2	2235,1
Reciclo 1	5/9/2024	12	27,5	2487,1
		13	28,8	2693,0
		14	29,5	2773,9
Reciclo 2	12/9/2024	12	28,4	2646,7
		13	28,0	2441,0
		14	26,4	2805,9

Fonte: autoria própria (2024).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Os resultados do planejamento DCCR 2² foram analisados no software Minitab, a partir dos gráficos de pareto e half normal, sendo considerados significativos os fatores que apresentarem um p-valor < 0,05.

Com as leituras dos valores das suas absorbâncias das amostras no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-1280, foi possível obter-se resultados sobre a eficiência da degradação do corante a partir da Equação 1.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \% \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C₀ é a concentração inicial do contaminante;

C é a concentração final do contaminante.

4.6 INVESTIGAÇÕES NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

Foi realizada a otimização dos experimentos através software Minitab e o método desirability (D) foi empregado para avaliar quão bem as configurações otimizaram o conjunto de respostas globais. A desirability tem uma faixa de 0 a 1, sendo o um (1) quando representa o caso ideal e o zero (0) indicando que uma ou mais respostas estão fora dos seus limites aceitáveis. Com as condições ótimas, analisou-se comparativamente a eficiência de remoção ao longo do tempo na fotocatalise solar para ambos os corantes, em relação à adsorção (teste no escuro) e também a fotólise, com as amostras expostas ao sol, porém, sem catalisadores.

Para avaliação da cinética de degradação pelo processo de fotocatalise solar a primeira alíquota foi coletada com 15 min de reação, enquanto as outras foram coletadas a cada 30 min, perfazendo um tempo reacional total de 2 h e 30 min. Também foi calculado o pH e a condutividade elétrica para verificar as variações que ocorrem durante o processo.

Os comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm foram utilizados para calcular o número de cor (NC) e a eficiência da descoloração das amostras otimizadas fototratadas, conforme Equação 2 e 3 (Zollinger, 2003; Reife e Freeman, 1996).

$$NC = \frac{(Abs\ 436^2) + (Abs\ 525^2) + (Abs\ 620^2)}{(Abs\ 436) + (Abs\ 525) + (Abs\ 620)} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{NC0 - NC}{NC0} \times 100\% \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

NC é o número de cor;

Abs é o valor da absorbância da amostra em uma célula de espessura $l = 1$ cm;

NC0 é o valor do número de cor antes do tratamento.

Além disso, as amostras otimizadas fototratadas foram submetidas a varredura espectral (200 – 800 nm) em cubeta de quartzo, para verificar se há ocorrência de novos picos, sendo indicativos de formação de subprodutos indesejáveis, e para determinação da área espectral integrada (Equação 4) (Zollinger, 2003; Reife e Freeman, 1996).

$$A_{200 \sim 800} = \int_{200}^{800} f(x) dx \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

$A_{200 \sim 800}$ é a área espectral integrada de 200 a 800 nm;

$f(x)$ é a função da curva de absorbância de 200 a 800 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 REVISÃO BIBLIOMÉTRICA

5.1.1 Análise bibliométrica

O portfólio bibliográfico final (PBF), formado por 7 artigos obtidos a partir de buscas com as strings definidas e processos de filtragem (item 4.1). A organização dos artigos segue uma ordem decrescente de importância científica, determinada pelo número de citações de cada estudo (Tabela 5).

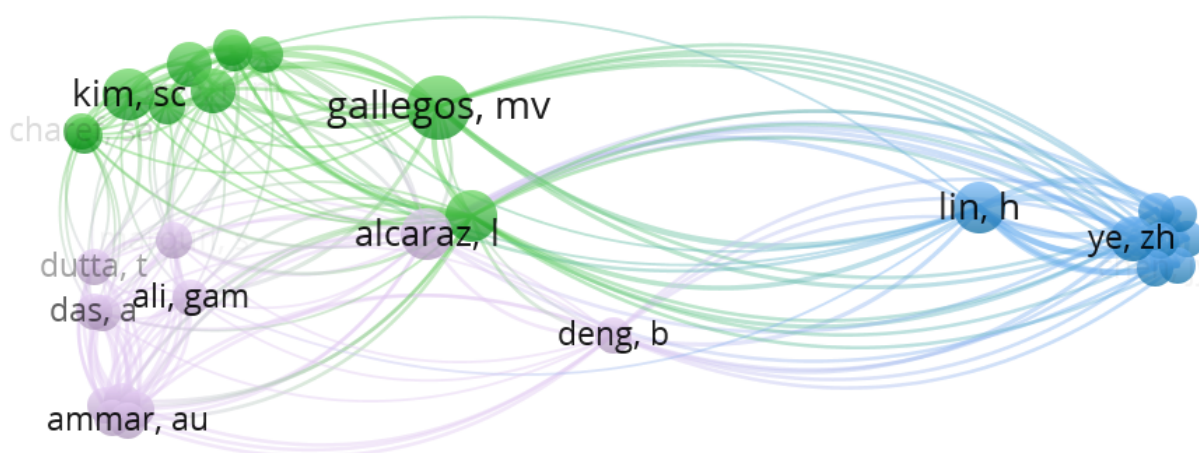
Tabela 5 - Portfólio Bibliográfico Final sobre a aplicação de resíduos de pilhas alcalinas em processos de fotocatalise heterogênea no período de 2014-2024.

#	Autores	Título	Ano	Periódico	País
1	Li, R.; Hu, H.; Ma, Y.; Liu, X.; Zhang, L.; Zhou, S.; Deng, B.; Lin, H.; Zhang, H.	Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over wasted batteries-derived ZnFe ₂ O ₄ under visible light	2020	Journal of Cleaner Production	China
2	Gallegos, M. V.; Peluso, M. A.; Finocchio, E.; Thomas, H. J.; Busca, G.; Sambeth, J. E.	Removal of VOCs by catalytic process. A study of MnZnO composites synthesized from waste alkaline and Zn/C batteries	2017	Chemical Engineering Journal	Argentina
3	Park, Y. K.; Song, H.; Kim, M. K.; Jung, S. C.; Jung, H. Y.; Kim, S. C.	Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons	2021	Journal of Hazardous Materials	Coreia do Sul
4	Anholeti, M. S.; Oliveira, A. R. H.; Cruz, J. C.; Luciano, V. A.; Nascimento, M. A.; Puiatti, G. A.; Teixeira, A. P. C.; Lopes, R. P.	Zn/ZnO heterostructures photocatalyst obtained by sustainable processes from alkaline batteries waste: Synthesis, characterization and application	2022	Materials Chemistry and Physics	Brasil
5	Zhao, Z.; Du, H.; Shen, B.; Gao, P.; Huang, C.; Guo, S. Q.	A composite photocatalytic system based on spent alkaline Zn–Mn batteries for toluene removal under multiple conditions	2022	Environmental Research	China
6	Viana, G. C. C.; Rocha, E. M. R.; Scapin, E.; Cahino, A.; Leite, I. R. D.; Bertuol, D. A.; Ardisson, J. D.; Rodrigues, D. A. S.; Amorim, C. C.	Solar photocatalysis using post-consumer alkaline batteries for degrading contaminants of emerging concern in surface water	2023	Journal of Environmental Chemical Engineering	Brasil
7	Stefan, M.; Kocabas, B.; Güngör, A.; Toloman, D.; Rostas, A. M.; Suciú, R. C.; Macavei, S.; Ganea, I.; Perhaita, I.; Tripon, S.; Leostean, C.; Erdem, E.; Popa, A.	Manganese-doped Zinc Oxide recycled from spent alkaline batteries for photocatalysis and supercapacitor applications	2024	Journal of Energy Storage	Roménia

Fonte: autoria própria (2024).

Dos 48 autores presentes no portfólio, todos participaram de apenas um dos artigos incluídos na Tabela 5, o que indica uma diversidade significativa de grupos de pesquisa e colaboradores. Foram identificados 338 autores citados nas referências do portfólio bibliográfico final. A análise de cocitação de autores considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 2, resultou em 31 autores mais citados (Figura 6). O autor mais influente nas referências do portfólio bibliográfico foi Gallegos, M. V., com 6 citações. Salienta-se que o referido autor também esteve presente no portfólio bibliográfico (Figura 6).

Figura 6 - Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico final (2014-2024) considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 2.



Fonte: autoria própria através do software VOSviewer (2024).

Geograficamente, o Brasil e a China foram os países com maior contribuição científica, cada um com 2 publicações (Figura 7). Esses países têm se destacado no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para o tratamento de poluentes utilizando resíduos de baterias. Outros países que contribuíram significativamente incluem Argentina, Coreia do Sul e Romênia, o que revela uma distribuição espacial diversa de pesquisas sobre o tema. Considerando as referências do portfólio, nestes mesmos países, a China lidera com 60, seguida pela Coreia do Sul com 17 e o Brasil com 9.

Figura 7 - Distribuição espacial dos artigos do Portfólio Bibliográfico Final (PBF) do período 2014-2024.



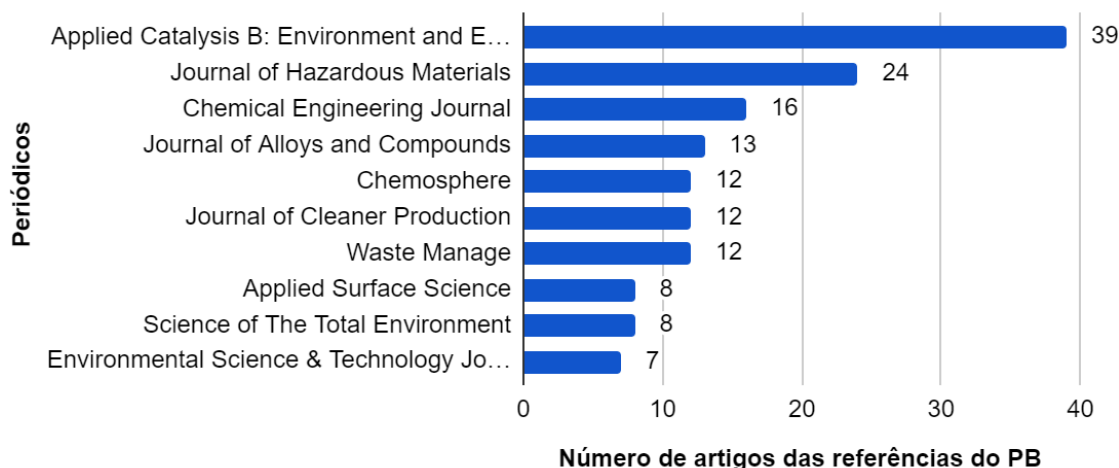
Fonte: autoria própria (2024).

Em termos temporais, o intervalo de publicação dos estudos abrange de 2017 a 2024, com uma crescente produção de artigos nos últimos anos. Destaca-se que 4 dos 7 artigos foram publicados entre 2022 e 2024, refletindo o aumento do interesse por soluções sustentáveis para o tratamento de resíduos e poluentes em anos mais recentes.

Na análise bibliométrica do PBF, verificou-se que não há um periódico que se destaque em relação ao número de publicações sobre o tema, uma vez que cada artigo está publicado em um periódico diferente conforme descrito na Tabela 5. A editora Elsevier destacou-se amplamente em relação ao número de artigos publicados, sendo responsável por todas as 7 publicações incluídas no portfólio, evidenciando sua dominância na disseminação de pesquisas sobre reaproveitamento de baterias em processos de fotocatalise heterogênea.

O periódico mais citado nas referências do PBF foi o *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, com 39 artigos de um total de 366, distribuídas em 151 periódicos diferentes. (Figura 8).

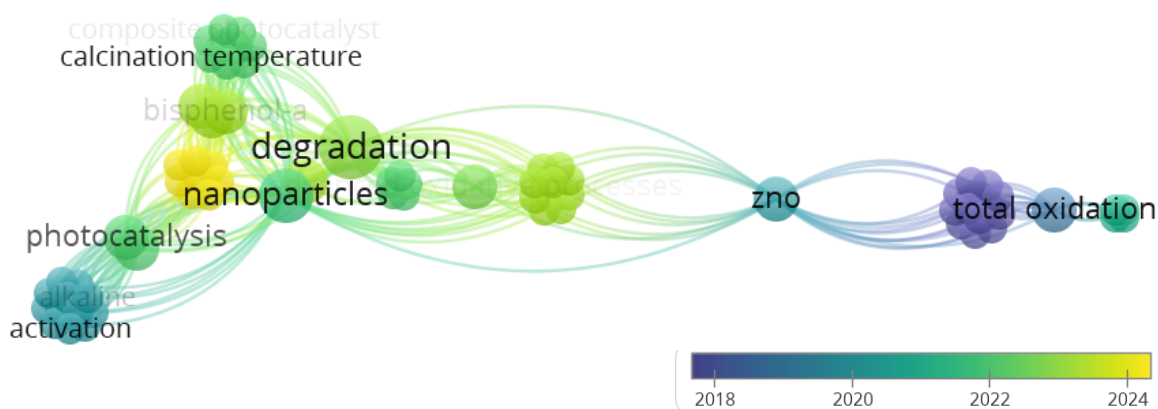
Figura 8 - Periódicos das referências que mais se destacaram no PBF referente ao período 2014-2024.



Fonte: autoria própria (2024).

As palavras-chave utilizadas pelos autores do PBF totalizaram 27. As mais citadas foram “advanced oxidative processes” e “photocatalysis” com duas ocorrências cada. Já as palavras-chaves das referências do Portfólio Bibliográfico final totalizaram 72, estas foram divididas em clusters e está ilustrado no mapa da Figura 9.

Figura 9 - Palavras chave mais citadas nas referências do Portfólio Bibliográfico Final (PBF) do período 2014-2024.



Fonte: autoria própria através do software VOSviewer (2024).

Para o tema abordado, identificou-se 7 principais grupos, respectivamente:

- ❖ Cluster 1: activation, alkaline, aqueous-solution, bisphenol a, electronic-structure, facile synthesis, mesoporous g-c3n4, nanoparticles, optical-properties, peroxydisulfate activation, photocatalysis, spent batteries, spray-pyrolysis, zn, znfe2o4;
- ❖ Cluster 2: catalytic combustion, ethanol, ftir spectroscopy, lattice oxygen , manganese oxides, mnzn recyclin, oms-2, spent alkaline, thin-films, toluene, voc abatement, waste batteries, zinc-carbon batteries, zno;
- ❖ Cluster 3: bisphenol-a, calcination temperature, catalysts, composite photocatalyst, environmental adaptability, heterojunctions, oxides, recycling and resource utilization, spent alkaline zn-mn battery, supercapacitors, vocs, waste;
- ❖ Cluster 4: alkaline batteries waste, e-waste reuse, electrolytic paste, heterogeneous photocatalysis, mechanisms, methylene-blue, pharmaceutical drugs, pollutants, removal, wastewaters;
- ❖ Cluster 5: electrochemical performance, epr spectroscopy, lithium-ion batteries, progress, surface, visible-light, zno based materials, zno nanoparticles;
- ❖ Cluster 6: advanced oxidative processes, degradation, photodegradation, recovery, sustainability, textile dyes, zinc-oxide nanoparticles, zno nanorods;
- ❖ Cluster 7: acid treatment, recycle, spent alkaline battery, total oxidation, volatile organic compound;

Foi observada uma diversidade nos resultados, uma vez que esta análise focou na matéria-prima utilizada e não no catalisador a ser sintetizado, além de não considerar o tipo de contaminante ou a matriz aquosa a ser tratada. A análise bibliométrica identificou, portanto, as principais tendências quantitativas relacionadas ao uso de resíduos de pilhas alcalinas pós-consumo como catalisadores heterogêneos. Essa análise pode orientar os pesquisadores da área, indicando, por exemplo, os periódicos mais adequados para submissão de artigos e os potenciais parceiros para colaborações científicas.

5.1.2 Análise sistemática

As respostas das três questões-chaves definidas estão dispostas a seguir. Ressalta-se que a análise focou nos 7 artigos constituintes do Portfólio Bibliográfico Final da análise bibliométrica.

i) Os catalisadores foram aplicados de forma direta e simplificada?

A análise dos trabalhos sobre a aplicação de catalisadores provenientes de baterias alcalinas revela uma variedade de abordagens utilizadas.

Zhao *et al.* (2022), Anholeti *et al.* (2022) e Viana *et al.* (2023) destacam-se por suas metodologias diretas e simplificadas. Os estudos utilizaram materiais provenientes de baterias gastas sem recorrer a processos complexos de purificação. Zhao *et al.* (2022) aplicaram diretamente baterias alcalinas de Zn–Mn na fotocatalise, priorizando a eficiência e sustentabilidade do processo. Anholeti *et al.* (2022) também utilizaram resíduos de baterias para sintetizar catalisadores Zn/ZnO, aplicando-os diretamente na degradação do corante Direct Red 80, após uma lavagem simples para remover impurezas. Viana *et al.* (2023) fizeram uso de duas diferentes baterias alcalinas aplicando-as diretamente como fotocatalisadores para tratar contaminantes emergentes, incluindo corantes e fármacos em água superficial.

Stefan *et al.* (2024) introduziram uma leve complexidade em sua metodologia ao dopar catalisadores à base de ZnO com manganês. O processo incluiu etapas como lavagem com ácido e calcinação, apesar dessas etapas adicionais, a intenção de criar processos eficientes e sustentáveis permaneceu quando comparado com Park *et al.* (2021), Li *et al.* (2020) e Gallegos *et al.* (2017) que adotaram abordagens bem mais complexas.

Park *et al.* utilizaram um tratamento ácido envolvendo várias soluções ácidas, o que requer um controle rigoroso das condições experimentais. Li *et al.* empregaram um método de combustão por citrato para preparar catalisadores de ZnFe_2O_4 , enquanto Gallegos *et al.* (2017) implementaram um processo biohidrometalúrgico que envolveu múltiplas etapas de separação e lixiviação. Essas metodologias mais elaboradas contrastam com as abordagens diretas dos outros estudos e refletem uma busca por maior controle sobre as propriedades dos catalisadores, mesmo que isso exija um investimento maior em tempo e recursos.

Em suma, os estudos demonstram uma variedade de abordagens na aplicação de catalisadores a partir de baterias alcalinas. Enquanto alguns adotam métodos diretos e simplificados, outros exploram processos um pouco mais complexos para otimizar o desempenho dos catalisadores indicando uma lacuna que precisa ser investigada e padronizada, quanto a eficiência dos métodos de preparação dos catalisadores, visando redução de custos, tempo de preparo e a busca por processos cada vez mais sustentáveis.

ii) Quais as variáveis resposta para análise da degradação?

Dos sete trabalhos do portfólio bibliográfico final, todos tiveram a eficiência de degradação do corante calculada através da absorção com uma das suas variáveis resposta. (Zhao *et al.*, 2022; Anholeti *et al.*, 2022; Viana *et al.*, 2023; Stefan *et al.*, 2024; Park *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2020; Gallegos *et al.*, 2017).

Nos estudos analisados, uma semelhança marcante entre os trabalhos de Zhao *et al.* (2022) e Anholeti *et al.* (2022) é o foco na eficiência de remoção de poluentes, que é uma variável central em muitas das análises. Zhao *et al.* (2022) avaliaram a eficiência de remoção do tolueno e também investigaram a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS), o que demonstra um interesse em compreender os mecanismos de degradação. Anholeti *et al.* (2022) ampliaram essa abordagem ao incluir variáveis operacionais, como pH, concentração inicial do corante e a dose do catalisador na degradação do corante Direct Red 80 (DR80). Essa ênfase em condições experimentais variadas reflete uma tendência comum nos estudos para entender como diferentes fatores influenciam a eficiência dos catalisadores.

Stefan *et al.* (2024) e Li *et al.* (2020) também destacam a importância da eficiência de remoção, mas adicionam uma dimensão cinética às suas análises. Stefan *et al.* (2024) utilizou um modelo de primeira ordem para calcular a constante de velocidade da degradação, enquanto Li *et al.* (2020) focou na taxa de remoção do bisfenol A (BPA) em relação a variáveis como concentração de persulfato e pH. Essa análise cinética, que é menos enfatizada por Zhao *et al.* (2022) e Anholeti *et al.* (2022), oferece uma visão mais detalhada sobre a dinâmica do processo de degradação ao longo do tempo.

Park *et al.* (2021) e Gallegos *et al.* (2017) introduzem outra camada de complexidade ao considerar não apenas a eficiência de conversão de poluentes, mas também a estabilidade dos catalisadores ao longo do tempo. Ambos os estudos mediram a eficiência dos catalisadores em condições prolongadas, com Gallegos *et al.* (2017). focando na conversão de compostos orgânicos voláteis em dióxido de carbono (CO₂), enquanto Park *et al.* (2021). se concentraram em diferentes temperaturas de conversão. Essa preocupação com a estabilidade é um aspecto crítico que nem sempre é abordado em outros estudos, mas que é fundamental para a aplicação prática dos catalisadores.

Viana *et al.* (2023), por sua vez, alinham-se com a ênfase na eficiência de remoção, mas destacam a influência da luz solar natural. O uso da espectrofotometria UV-Vis para quantificar a degradação ao longo do tempo, ajustando os dados a modelos cinéticos, demonstra uma abordagem integrada que combina análise de eficiência e dinâmica de degradação, semelhante à de Anholeti *et al.* (2022), mas com uma perspectiva focada em condições de luz natural. Assim, as variáveis resposta utilizadas nos estudos demonstram semelhanças, como a eficiência de remoção e a análise cinética. Enquanto alguns trabalhos enfatizam a análise de mecanismos e a estabilidade dos catalisadores, outros se concentram mais nas condições experimentais e na dinâmica da degradação. Assim tem-se uma lacuna nos estudos do uso da radiação solar, da influência de diferentes intensidades dessa radiação e variações climáticas, como também na identificação de subprodutos gerados durante o processo de degradação e sua toxicidade residual.

iii) Os trabalhos fizeram teste de reciclo dos catalisadores obtidos?

Dos sete trabalhos do portfólio bibliográfico final, apenas Gallegos *et al.* (2017) não realizou teste de reciclo dos catalisadores, todos os demais realizaram (Zhao *et al.*, 2022; Anholeti *et al.*, 2022; Viana *et al.*, 2023; Stefan *et al.*, 2024; Park *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2020).

Nos trabalhos analisados, a realização de testes de reciclo dos catalisadores demonstrou variações significativas em termos de desempenho e estabilidade ao longo de ciclos de reutilização. Zhao *et al.* (2023) conduziram testes de reciclo e observaram que seu catalisador TS-200 apresentou boa estabilidade e durabilidade após quatro ciclos, com uma leve diminuição de 9,77% na eficiência de remoção de tolueno após 20 dias exposto ao ar. Em contraste, o TS-500 mostrou uma queda maior de 23,9%, indicando que a escolha do catalisador pode impactar a reusabilidade.

Stefan *et al.* (2024) também realizaram testes de reciclo com o catalisador ZnO dopado com manganês, que manteve sua eficiência constante ao longo de cinco ciclos consecutivos de uso. Essa estabilidade foi corroborada por análises de SEM e XRD, que mostraram que não houve mudanças significativas na estrutura ou morfologia do catalisador.

Por outro lado, Anholeti *et al.* (2022) reportaram resultados menos favoráveis em relação à reusabilidade do catalisador AB-600, que apresentou uma queda drástica na eficiência de remoção do corante Direct Red 80 após o primeiro ciclo, passando de 67% para apenas 16%

e 8% nos ciclos subsequentes. A lixiviação de íons Zn^{2+} foi identificada como uma das principais razões para essa perda de eficiência, destacando as limitações em sua reusabilidade.

Park *et al.* (2021) demonstraram resultados positivos em seus testes de reciclo, com o catalisador SSB (400) mantendo 100% de conversão de tolueno ao longo de 48 horas. Isso indica não apenas uma boa estabilidade, mas também que o catalisador pode ser reutilizado sem perda significativa de eficiência, o que é um ponto favorável para aplicações práticas.

Li *et al.* (2020) também mostraram que o catalisador ZnFe_2O_4 manteve uma alta eficiência de remoção de bisfenol A (BPA) ao longo de cinco ciclos, variando de 93,4% a 98,2%. A mínima lixiviação de zinco e a preservação da estrutura cristalina do material após os ciclos de reutilização evidenciam a boa estabilidade e reusabilidade do catalisador. Finalmente, Viana *et al.* (2023) também conduziram testes de reciclo, recuperando os catalisadores após a degradação do azul de metileno (MB). Embora a eficiência de remoção se mantivesse elevada, uma leve redução ao longo dos ciclos foi observada, possivelmente devido à lixiviação de metais, indicando uma boa, mas não perfeita, reusabilidade.

Em suma, os testes de reciclo variaram com alguns catalisadores demonstrando boa estabilidade e reusabilidade, enquanto outros apresentaram quedas significativas na eficiência após os ciclos de reutilização. Identifica-se uma lacuna nas pesquisas acerca dos mecanismos responsáveis pela lixiviação de metais e da atividade catalítica ao longo dos ciclos, como também na otimização de métodos para prevenir ou mitigar a lixiviação dos íons metálicos, visando melhorar a estabilidade e reusabilidade dos catalisadores em aplicações práticas.

5.2 EXPERIMENTOS

O ensaio de fotólise foi realizado na ausência do catalisador, apenas com a radiação UV, que sozinha é capaz de produzir a decomposição ou dissociação dos contaminantes. Para 120 minutos de reação, foi observado 33,10% de degradação do corante AZM por fotólise. Enquanto que para o corante Rubi GND apenas a radiação UV não houve degradação do corante. De maneira semelhante, Zhao *et al.* (2022), obteve valores insignificantes de eficiência de remoção do tolueno pela fotólise. Ou seja, a luz sozinha não foi capaz de degradar o tolueno de forma eficaz, assim como o corante rubi GDN.

Nos ensaios de fotocatalise heterogênea solar, os beckers permaneceram 15 minutos em mesa agitadora no escuro (adsorção) e apresentaram eficiências de remoção do corante de 0 a 7% para o Rubi GND e de 0 a 10% para o AZM (Tabela 6). Outros estudos também apresentaram baixas eficiências na adsorção isolada indicando que o catalisador não atua simplesmente como adsorvente, mas precisa ser ativado pela luz para promover a degradação desses corantes de maneira eficaz, como o de Zhao *et al.* (2022).

Conforme Guimarães (2022), as variáveis operacionais do sistema, como o pH e a concentração do adsorvato, influenciam diretamente o processo de adsorção.

Tabela 6- Resultados de eficiência de degradação do Rubi GDN e AZM com o catalisador AK1045 na adsorção com 15 minutos.

Ensaio	pH	Concentração de catalisador (g L ⁻¹)	Eficiência (%) RUBI	Eficiência (%) AZM
1	6,00	1,00	1,09	10,59
2	8,00	1,00	2,66	8,25
3	6,00	3,00	0,00	9,58
4	8,00	3,00	4,55	9,19
5	5,58	2,00	0,00	0,00
6	8,41	2,00	2,78	3,11
7	7,00	0,58	2,73	7,66
8	7,00	3,41	4,29	7,83
9 (C)	7,00	2,00	2,34	8,85
10 (C)	7,00	2,00	2,34	9,62
11 (C)	7,00	2,00	7,01	6,89

Fonte: autoria própria (2024).

Na fotocatalise heterogênea solar, os valores de eficiência de degradação do corante Rubi GDN com a aplicação do catalisador AK1045 após 120 minutos de exposição no Sol, variaram de 34,52% a 86,91% e foram superiores aos valores obtidos na degradação do corante AZM, que atingiu valor máximo de 64,33% (Tabela 7). Observa-se que a degradação pelo processo de fotólise não foi significativa quando comparada com a degradação da fotocatalise, com o mesmo tempo reacional de 120 min. A variação dos resultados pode ser justificada devido às modificações nos níveis de pH e concentração do fotocatalisador entre os ensaios.

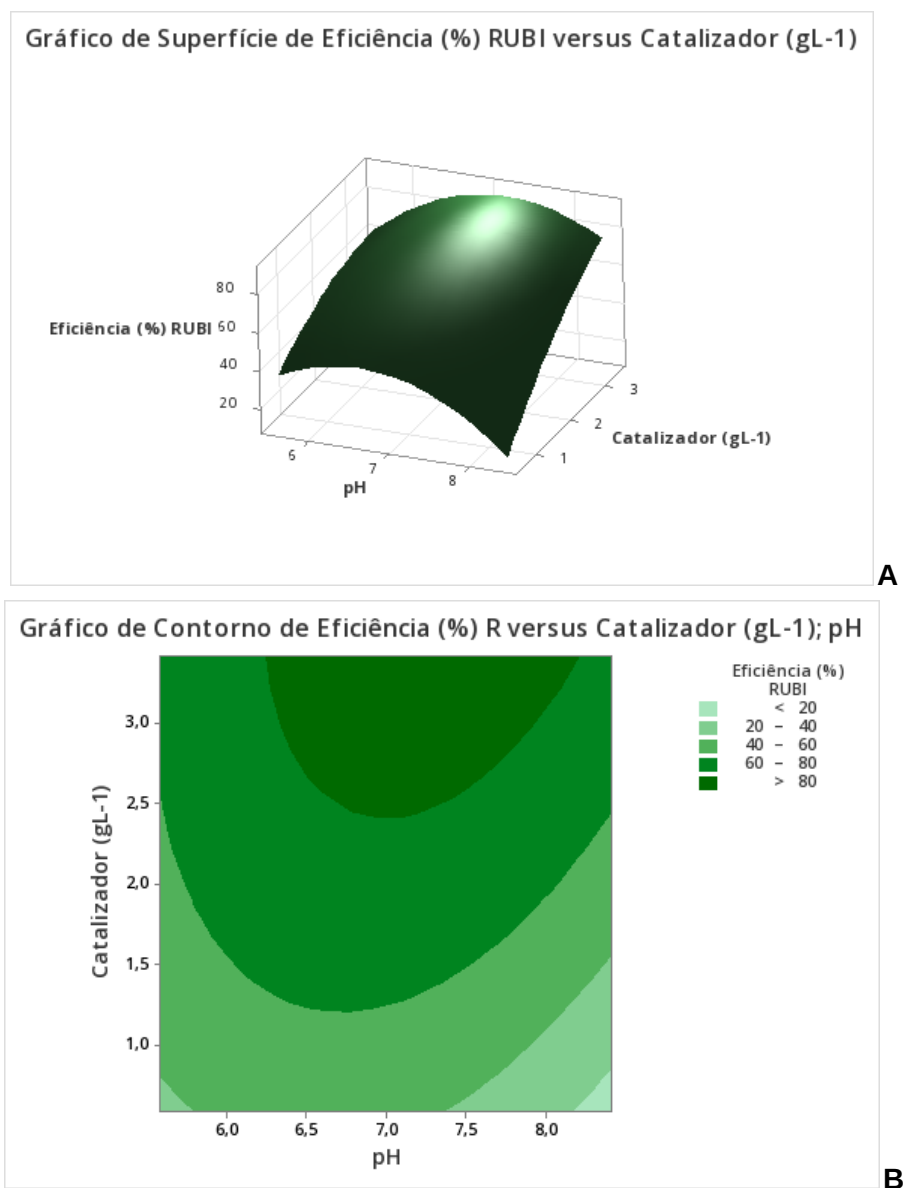
Tabela 7- Resultados de eficiência de degradação do Rubi GDN e AZM com o catalisador AK1045 com 2h de exposição solar.

Ensaio	pH	Concentração de catalisador (g L ⁻¹)	Eficiência (%) Rubi	Eficiência (%)
			GDN	AZM
1	6,00	1,00	46,44	43,27
2	8,00	1,00	34,52	54,97
3	6,00	3,00	74,02	54,78
4	8,00	3,00	81,18	55,15
5	5,58	2,00	58,06	50,08
6	8,41	2,00	51,11	41,54
7	7,00	0,58	49,49	49,01
8	7,00	3,41	86,91	57,61
9 (C)	7,00	2,00	74,82	64,33
10 (C)	7,00	2,00	70,15	56,76
11 (C)	7,00	2,00	77,16	61,10

Fonte: autoria própria (2024).

Os ensaios fotocatalíticos solares que apresentaram os melhores resultados em degradação para o Rubi GND encontram-se na faixa do pH neutro e com a concentração do catalisador AK1045 a partir de 3 g L⁻¹ esse comportamento experimental pode ser observado de forma tridimensional no gráfico de superfície, bem como a região que proporciona as melhores eficiências (Figura 10).

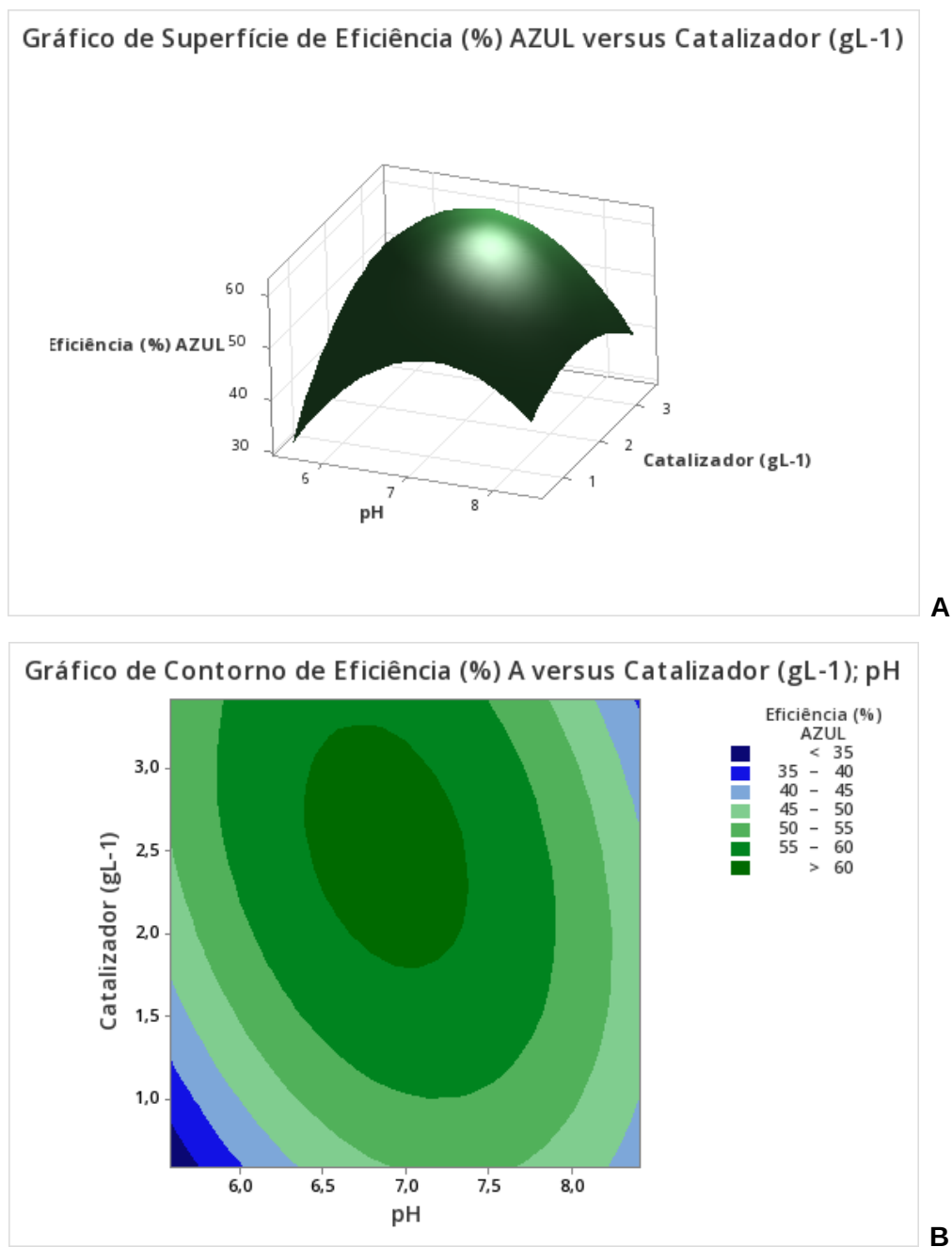
Figura 10 - Gráfico de Superfície (A) e de Contorno (B) em função do pH e concentração de catalisador (g L^{-1}) para a eficiência de degradação do Rubi GDN.



Para o corante AZM, os ensaios que apresentaram os melhores resultados em degradação encontram-se também na faixa do pH neutro e com a concentração do catalisador AK1045 a partir de 2 g L^{-1} conforme pode ser verificado também no Gráfico de Contorno (Figura 11). Outros estudos como Barp (2021) demonstraram que valores mais altos de pH favorecem a dissociação do corante azul de metileno em espécies catiônicas, o que facilita sua interação com o catalisador de superfície carregada negativamente. No estudo de Viana *et al.* (2023), o pH mais alto (11,24) foi responsável por maximizar a eficiência de degradação do

corante AZM, em 87,2%, devido à maior disponibilidade de espécies reativas e maior afinidade com o catalisador.

Figura 11 - Gráfico de Superfície (A) e de Contorno (B) em função do pH e concentração de catalisador (g L^{-1}) para a eficiência de degradação do AZM.

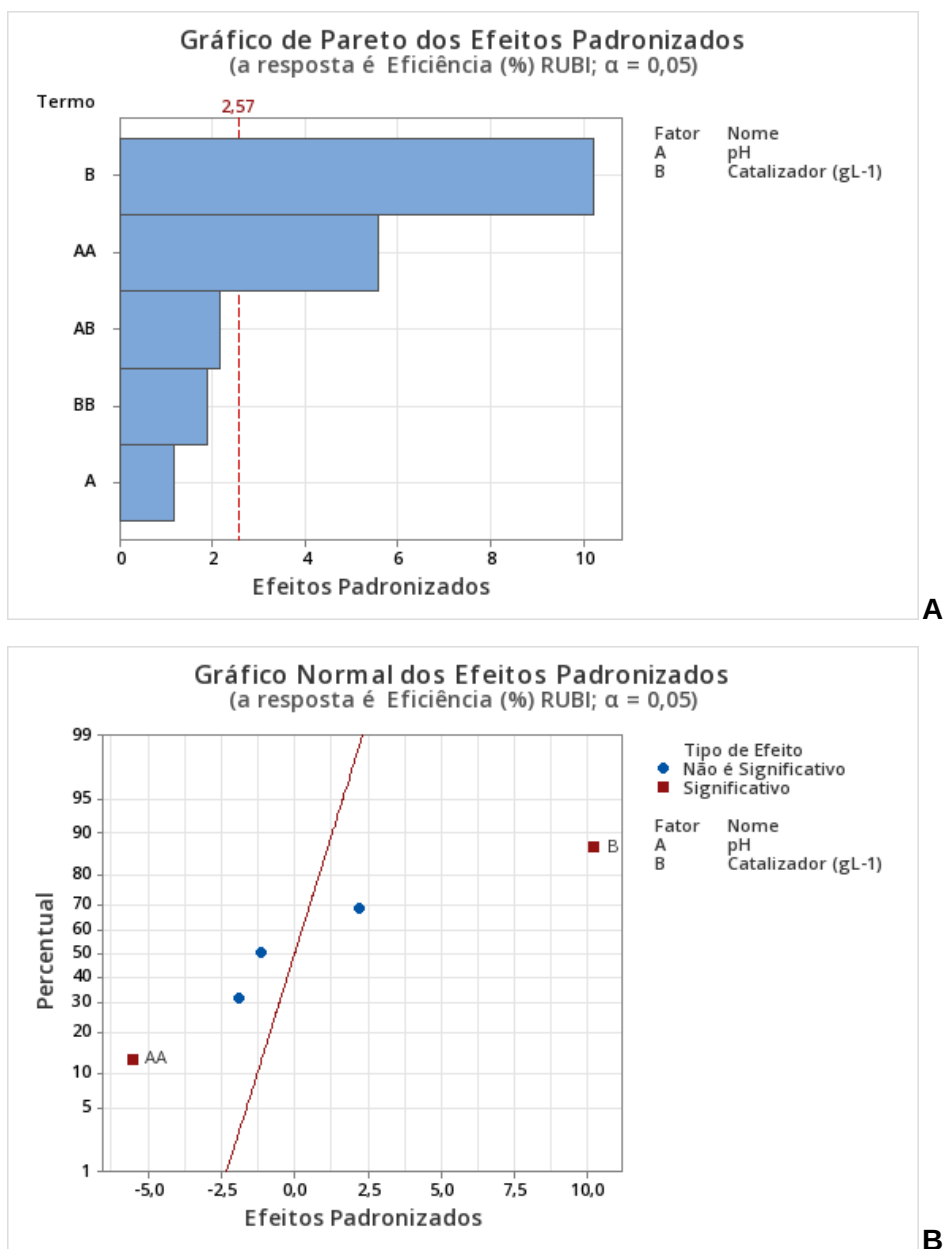


Fonte: autoria própria (2024).

Analisou-se também a significância estatística dos fatores. Nos experimentos com o com o Rubi GDN, a componente linear do catalisador foi estatisticamente significativa e positiva; e a

componente quadrática do pH foi significativa e negativa para a degradação do corante, conforme pode ser verificado nos Gráficos de Pareto e Normal (Figura 12).

Figura 12 - Gráfico de Pareto (A) e Normal (B) em função dos efeitos padronizados para a eficiência de degradação do Rubi GDN com o catalisador AK1045.

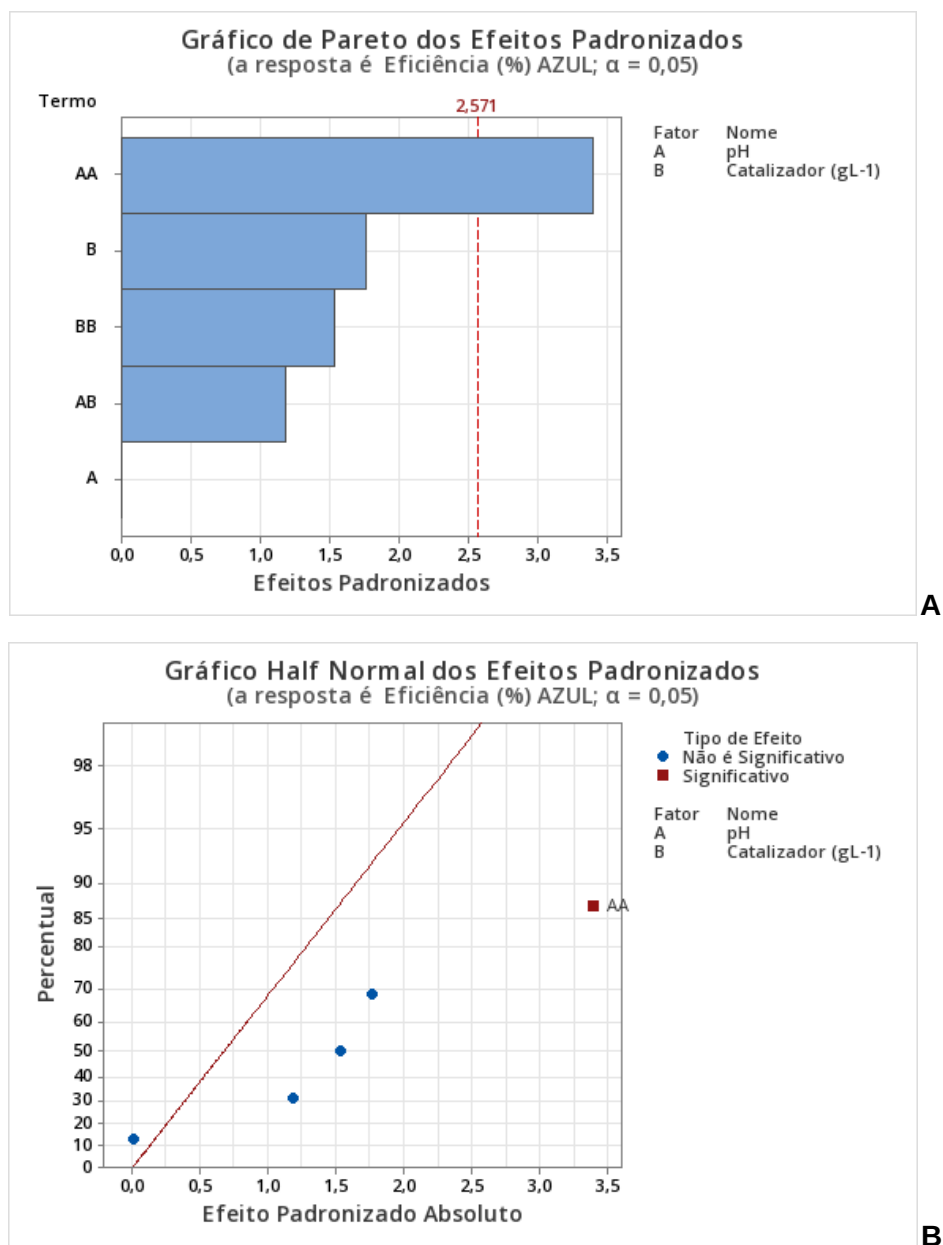


Fonte: autoria própria (2024).

Nos experimentos com o AZM, apenas componente quadrática do pH foi significativa e positiva para a degradação do corante, conforme pode ser verificado nos Gráficos de Pareto e

Normal (Figura 13). Para Viana *et al.* (2023), nos experimentos de fotocatalise do AZM, a concentração do catalisador foi considerada um fator significativo, utilizando o catalisador AK. Isso indica que a quantidade de catalisador utilizada por eles estava mais bem ajustada.

Figura 13 - Gráfico de Pareto (A) e Normal (B) em função dos efeitos padronizados para a eficiência de degradação do AZM com o catalisador AK1045.



Fonte: autoria própria (2024).

Em relação ao pH dos ensaios, observou-se uma tendência de neutralidade em todos os ensaios (Tabela 8).

Tabela 8 - Ensaio com pH inicial e final dos ensaios de fotocatalise heterogenea solar .

Ensaio	pH Inicial	pH final Rubi GDN	pH final AZM
1	6,00	7,76	7,25
2	8,00	7,69	7,31
3	6,00	7,70	7,20
4	8,00	7,69	7,38
5	5,58	7,60	7,30
6	8,41	7,72	7,36
7	7,00	7,66	7,42
8	7,00	7,46	7,27
9 (C)	7,00	7,48	7,28
10 (C)	7,00	7,49	7,25
11 (C)	7,00	7,39	7,26

Fonte: autoria própria (2024).

Foi feita também a análise da condutividade das amostras, onde se constatou um aumento entre o valor inicial (amostra não tratada) e o valor final (amostra fototratada). Em todos os ensaios, observou-se um aumento da condutividade elétrica após a introdução do catalisador AK1045 (Tabela 9). De acordo com Callister e Rethwisch (2016), a iluminação sobre o material fotocondutivo gera transições eletrônicas, promovendo, assim, o aumento da condutividade.

Tabela 9 - Condutividade elétrica dos ensaios brutos e após fotocatalise heterogenea solar dos corantes AZM e Rubi GDN.

Ensaio	Condutividade elétrica (s/cm)			
	AZM sem catalisador	AZM após fotocatalise	Rubi GDN sem catalisador	Rubi GDN após fotocatalise
1	22,6	39,6	19,5	40,0
2	30,7	41,1	68,5	86,5
3	22,6	49,4	19,5	47,6
4	30,7	51,6	68,5	95,2
5	33,1	38,4	17,6	41,8
6	56,1	71,4	24,6	45,4
7	20,6	31,0	22,1	35,3
8	20,6	47,7	22,1	49,8

9 (C)	20,6	43,3	22,1	46,0
10 (C)	20,6	44,1	22,1	43,9
11 (C)	20,6	41,4	22,1	45,4

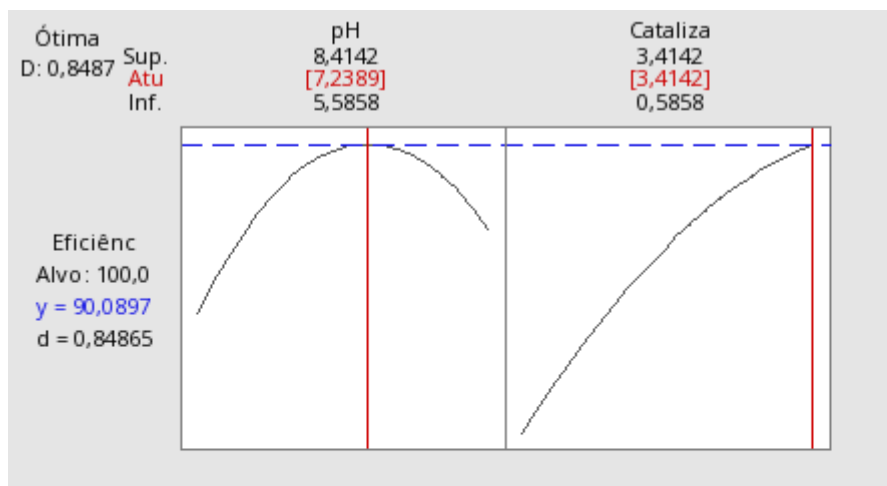
Fonte: autoria própria (2024).

5.3 OTIMIZAÇÃO

5.3.1 Validação

Com a aplicação do método Desirability, foi possível determinar a condição que proporciona a maior eficiência no processo fotocatalítico solar. Foi determinando o Alvo de 100% de eficiência na degradação do corante. A otimização para o Rubi GND (Figura 14) apresentou as condições ótimas de: pH sendo 7,23 e a concentração de catalisador AK1045 sendo 3,41 (g L⁻¹) em um y de 90,0% (eficiência de degradação prevista) e um D de 0,84 (desirability).

Figura 14 - Gráfico de otimização para a eficiência de degradação do Rubi GND com o catalisador AK1045.

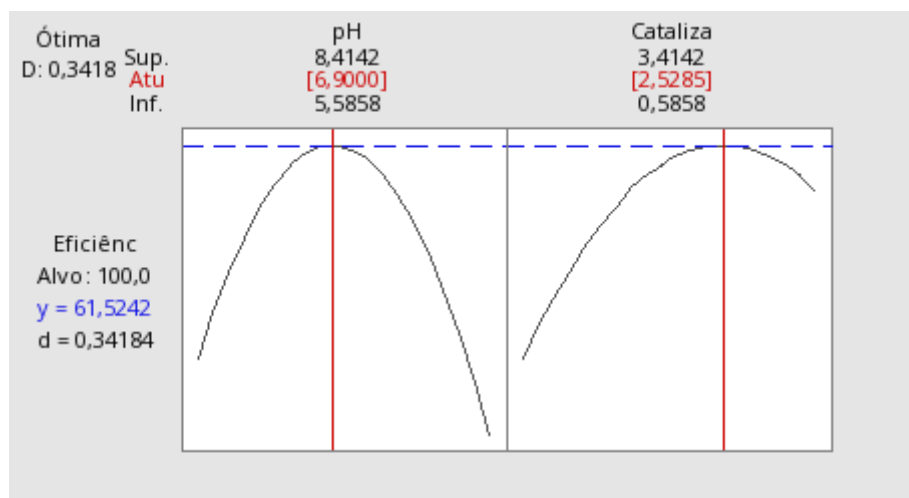


Fonte: autoria própria (2024).

Determinou-se o mesmo alvo de 100% de eficiência para o AZM, que apresentou as condições ótimas de: pH sendo 6,90 e a concentração de catalisador AK1045 sendo 2,52 (g L⁻¹) em um y de 61,5% e o D de 0,34 (Figura 15). Dessa forma, a condição ótima de degradação do corante rubi GDN apresentou melhor ajuste que o do corante AZM, já que o valor de D foi mais próximo de 1. Viana (2022) também utilizou o método Desirability para determinar as condições ótimas para maximizar a eficiência no processo de degradação do azul de metileno

com o catalisador SH. Suas condições preditas pelo modelo estatístico foram validadas experimentalmente e ficaram dentro do intervalo de confiança de 95%, demonstrando a confiabilidade e a precisão do método na otimização de processos fotocatalíticos.

Figura 15 - Gráfico de otimização para a eficiência de degradação do AZM com o catalisador AK1045.



Fonte: autoria própria (2024).

Ao realizar a validação em condições ótimas do processo obteve-se como resultados para o AZM encontraram-se dentro do intervalo de confiança de 95%, apresentando uma média com baixo desvio padrão considerável (Tabela 10). Entretanto, para os resultados do Rubi GDN, os valores de eficiência encontrados superaram a estimativa do intervalo de confiança da otimização.

Tabela 10 - Eficiências de degradação observadas na validação da otimização do processo de fotocatalise heterogênea solar com o catalisador AK1045.

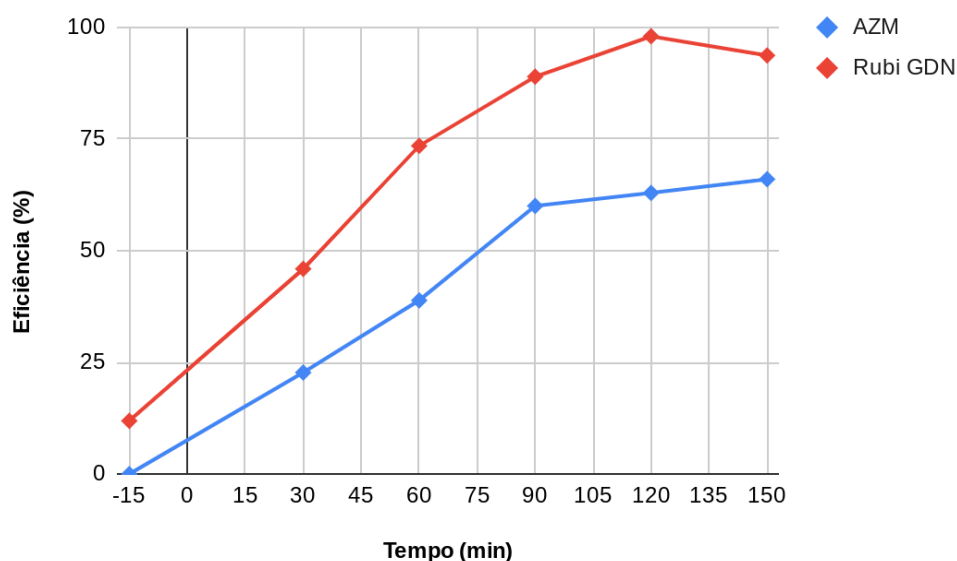
	Eficiência do AZM	Eficiência do Rubi GND
Condição Prevista	61,52	90,08
Ensaio 1	61,18	97,16
Ensaio 2	62,32	95,01
Ensaio 3	62,94	96,30
Média	62,32	96,30
±	0,89	1,08

Fonte: autoria própria (2024).

5.3.2 Análise das variáveis respostas da otimização

Foi realizada a análise dos dados de eficiência de degradação para os corantes AZM e Rubi GDN ao longo do tempo demonstra uma clara diferença no comportamento de ambos os corantes durante o experimento. Para o corante AZM, a eficiência de degradação aumentou de forma consistente ao longo do tempo, alcançando o valor máximo de degradação de 66% após 150 minutos. Por outro lado, o Rubi GDN iniciou com uma eficiência de 12% (adsorção) e apresentou uma taxa de degradação que cresceu mais rapidamente do que a do AZM, atingindo 98% após 120 minutos, antes de se estabilizar ligeiramente em 94% aos 150 minutos (Figura 16). De forma consonante, o trabalho de Li et al. (2020) apresentou bons resultados na faixa de pH neutro. O sistema fotocatalítico usando o catalisador ZnFe_2O_4 em pH 6 possuiu uma eficiência de remoção de 96,5% após 120 minutos de reação.

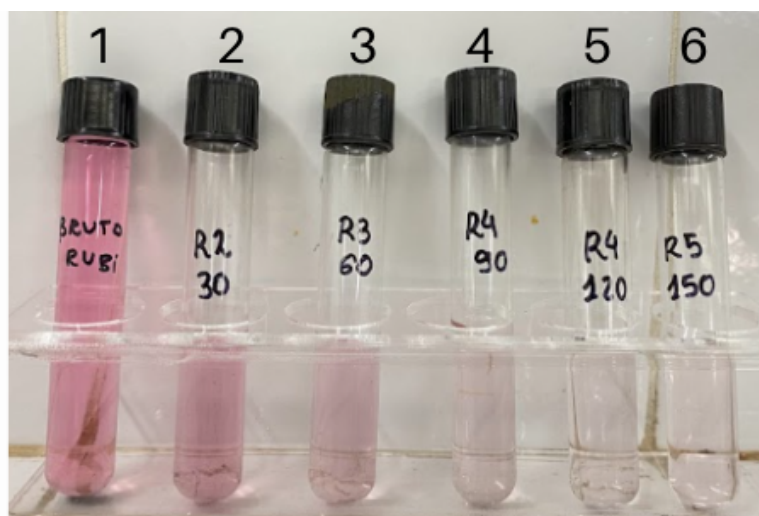
Figura 16 - Cinética da degradação das concentrações dos corantes AZM e Rubi GND nas condições de validação da otimização com o catalisador AK1045.



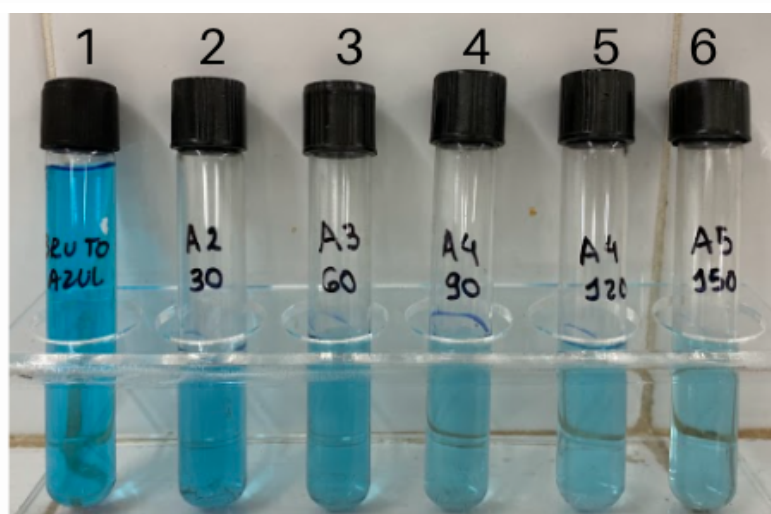
Fonte: autoria própria (2024).

Esses dados sugerem que o Rubi GDN teve uma resposta melhor ao processo de degradação, alcançando uma maior eficiência em um tempo mais curto em comparação ao AZM, conforme pode ser observado visualmente (Figura 17).

Figura 17 - Cinética da degradação das concentrações dos corantes Rubi GND e AZM nas condições de validação da otimização com o catalisador AK1045, respectivamente.



1- Amostra Bruta do rubi GDN; 2, 3, 4, 5 6- Amostras fototratadas com 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, respectivamente

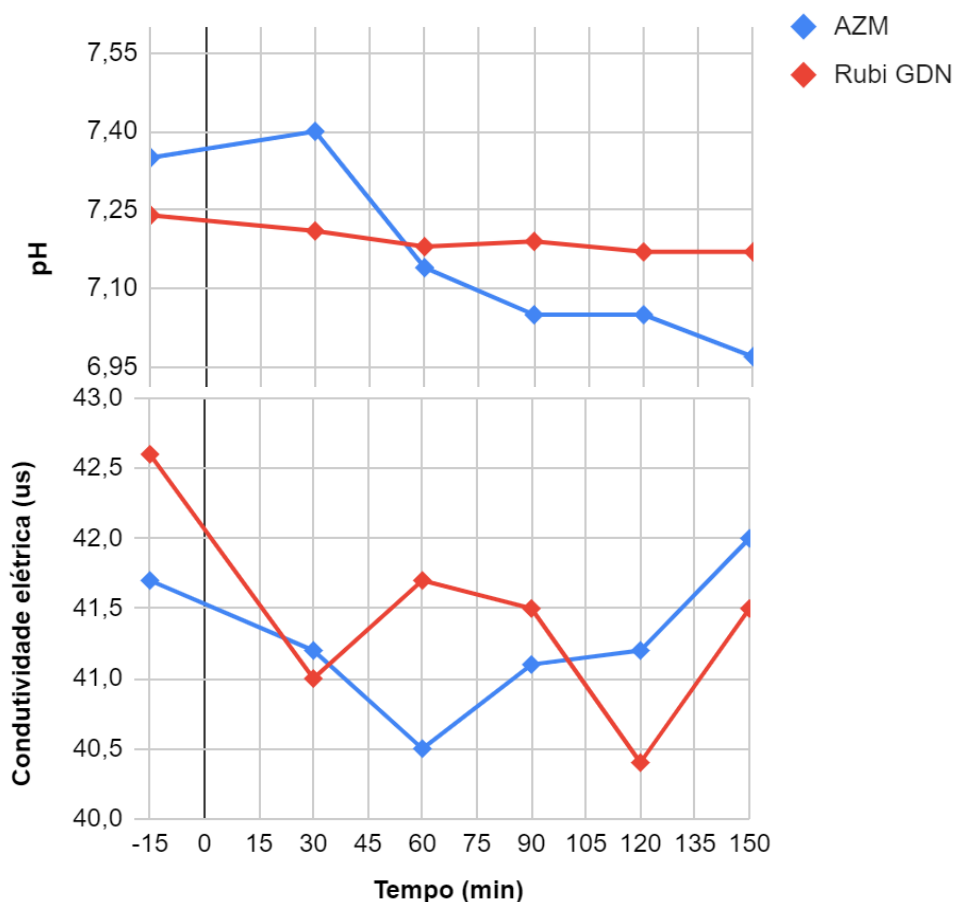


1- Amostra Bruta do AZM; 2, 3, 4, 5 6- Amostras fototratadas com 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, respectivamente

Fonte: autoria própria (2024).

A análise dos dados de pH ao longo do tempo para os corantes AZM e Rubi GDN revela que não houve uma alteração expressiva no pH durante o processo. No início, os valores de pH para o AZM e o Rubi GDN eram 7,35 e 7,24, respectivamente. Após 150 minutos, os valores finais registraram-se em 6,97 para o AZM e 7,17 para o Rubi GDN. As variações observadas, embora ligeiras, mantiveram o pH dentro de uma faixa próxima à neutra, indicando que o pH permaneceu relativamente estável ao longo do experimento para ambos os corantes (Figura 18).

Figura 18 - Variações do pH e da condutividade elétrica nos ensaios de otimização com o catalisador AK1045 na fotodegradação do AZM e Rubi GDN ao longo do tempo.



Fonte: autoria própria (2024).

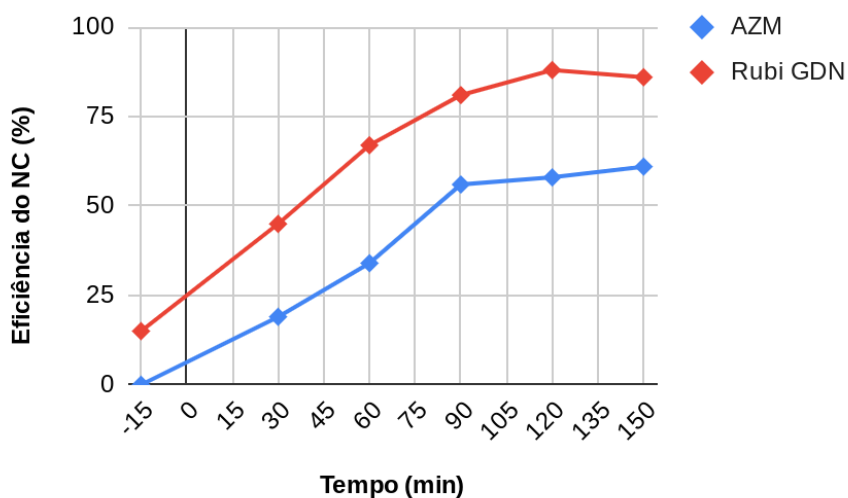
A análise dos dados de condutividade elétrica para os corantes AZM e Rubi GDN ao longo do tempo mostra variações leves, mas sem mudanças expressivas. Para o AZM, a condutividade elétrica começou em 41,70 μs , diminuiu ligeiramente para 40,50 μs aos 60 minutos, e subiu novamente para 42,00 μs ao final de 150 minutos. No caso do Rubi GDN, a condutividade elétrica inicial foi de 42,60 μs , com pequenas flutuações ao longo do tempo, terminando em 41,50 μs após 150 minutos. Essas variações indicam que a condutividade elétrica dos corantes manteve-se relativamente estável, sem alterações significativas ao longo do experimento.

Em relação a eficiência de remoção de cor, em termos do número de cor (NC), o Rubi GDN se destaca desde o início, com 15% de eficiência antes do fototratamento, enquanto o

AZM não apresenta remoção inicial (Figura 19). Aos 30 minutos, o Rubi GDN já alcança 45% de eficiência, contra 19% do AZM, e essa diferença permanece ao longo do processo, com o Rubi GDN sempre apresentando maior eficiência de remoção de cor.

Após 90 minutos, o AZM atinge 56% de eficiência, enquanto o Rubi GDN chega a 81%. Aos 120 minutos, o Rubi GDN atinge sua máxima eficiência de 88%, enquanto o AZM se estabiliza em torno de 61% após 150 minutos (Figura 19). Isso demonstra que o tratamento nestas condições experimentais adotadas é mais eficaz e rápido para o Rubi GDN em comparação ao AZM. Ranjbari *et. al*, (2024) realizaram a análise cinética da degradação do número de cor do corante AZM com o catalisador ZnO enriquecido com vacâncias de oxigênio, alcançando resultado de 98,6% após 180 minutos de irradiação com luz simulada em condições básicas (pH 11). Vale destacar que na revisão do portfólio bibliográfico final selecionado, não foram encontrados estudos que calculassem as cinéticas de pH, de condutividade e de degradação durante o processo de fotocatalise. Embora esse aspecto não tenha sido abordado nos trabalhos revisados, ele pode ser relevante para entender melhor as reações que acontecem ao longo do tempo no processo.

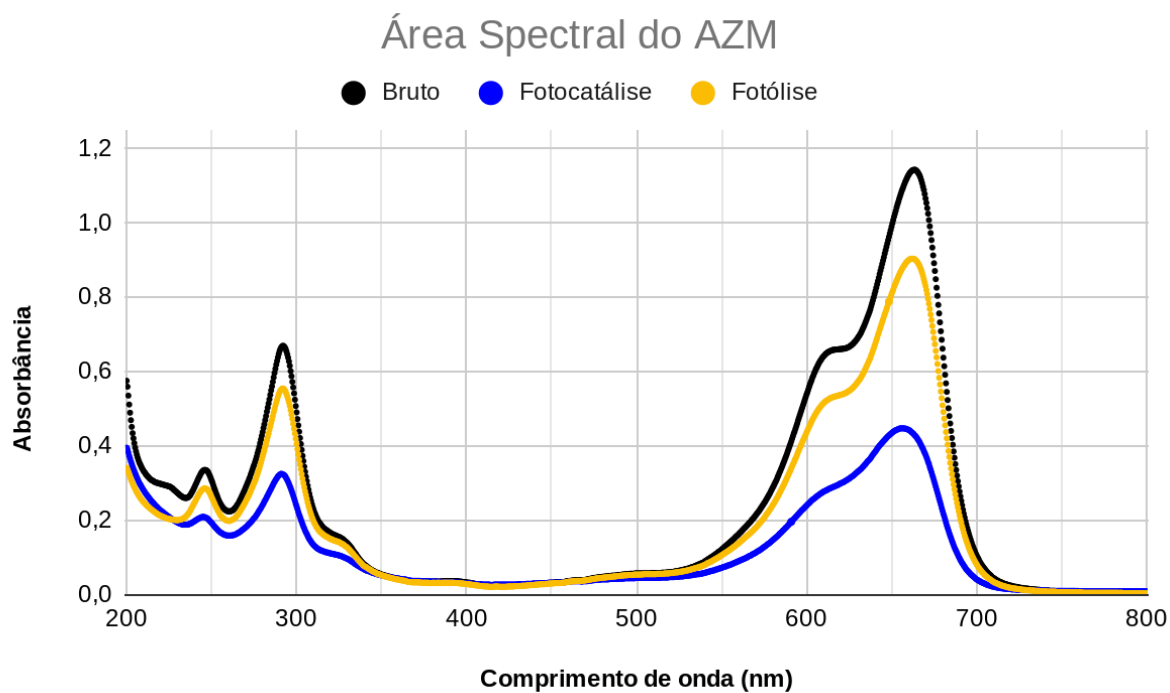
Figura 19 - Variações da eficiência do Número de Cor nos ensaios de otimização com o catalisador AK1045 na fotodegradação do AZM e Rubi GND ao longo do tempo.



Fonte: autoria própria (2024).

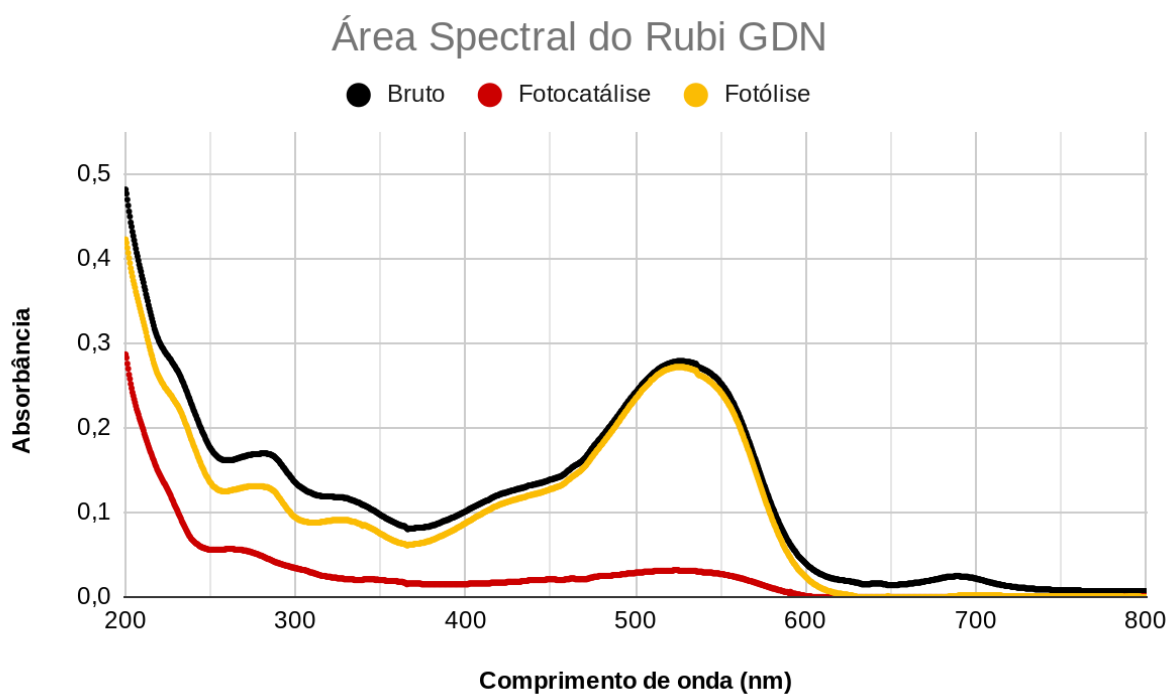
Foi gerada a área espectral para uma amostra antes do fototratamento (Bruto), após a fotocatalise heterogênea solar, e também após a fotólise. (Figuras 20 e 21).

Figura 20 - Área Espectral do AZM.



Fonte: autoria própria (2024).

Figura 21 - Área Espectral do Rubi GDN.



Fonte: autoria própria (2024).

A fotocatalise heterogênea solar com o catalisador AK1045, em ambos os experimentos, foi mais eficaz do que a fotólise na remoção de absorção em praticamente todas as regiões do espectro. Ela apresenta uma maior eficiência especialmente nas regiões do visível (500-400 nm) e do ultravioleta (300-200 nm), onde a redução da absorção é mais significativa. A fotólise, embora promova uma redução na área espectral de ambos, não atinge os mesmos níveis de eficiência, particularmente em comprimentos de onda mais curtos, como na região do UV.

Em relação às bandas de absorbância na faixa de 200 a 300 nm, que estão ligadas aos anéis aromáticos, não foram observadas distorções significativas nos picos que indicariam a formação de produtos intermediários para ambos os corantes, consoante a trabalhos como o de Viana *et al.* (2023). Ao analisar o comportamento na faixa espectral de 500 a 700 nm, que corresponde ao cromóforo, percebe-se que também não ocorre a conversão da molécula do corante em compostos intermediários. A formação desses intermediários usualmente gera um deslocamento ou alteração na banda de absorbância do corante, fazendo com que a medição da absorbância não reflita apenas o corante, mas também os possíveis intermediários resultantes da reação. Nesta região de 500 a 700 nm, foi notada a diminuição do pico, que chega a se anular na amostra tratada com o catalisador AK1045 do corante rubi GDN, evidenciando a eficácia do tratamento com fotocatalise heterogênea solar.

Foram obtidos os valores para área espectral integrada das amostras do AZM e do rubi GDN para as amostras bruta, fotólise e fotocatalise com o catalisador AK1045, respectivamente (Tabela 11). Estes valores apontam para uma significativa redução da área, observou-se 47,24% de redução para o AZM e 78,77% para o rubi GDN. Viana *et al.* (2023) também realizaram a análise da área espectral para o corante azul de metileno sendo a área espectral da amostra bruta de 398,8, sendo reduzida para 100,8 após o uso do catalisador SH (74,7% de redução) e para 68,1 com o catalisador AK (82,9% de redução). Esses resultados mostram que o catalisador AK foi mais eficiente que o SH, alcançando uma maior degradação do corante azul de metileno. A comparação entre os dois estudos ressalta a eficiência do catalisador AK, oriundo de resíduos de pilhas alcalinas.

Tabela 11- Redução da área spectral das soluções de corantes com a fotocatalise heterogênea e o catalisador AK1045.

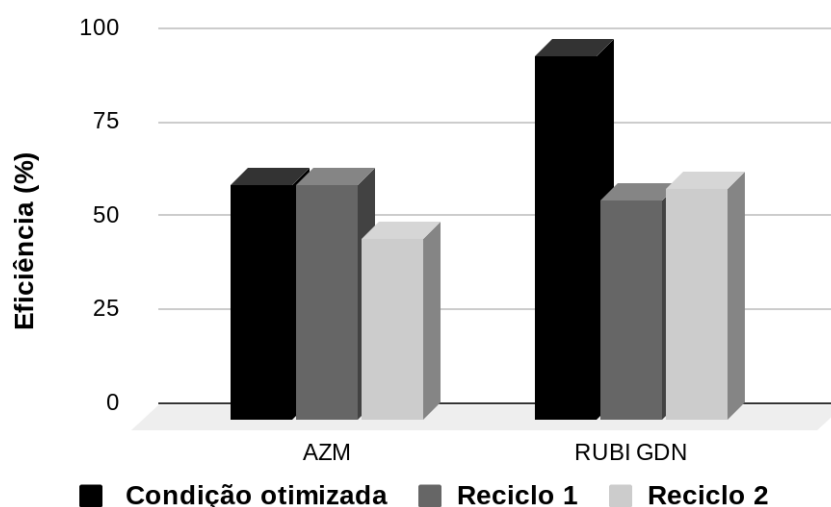
Área Spectral	AZM	Rubi GDN
Bruto	285,46	114,08
Fotólise	234,00	121,16
Fotocatálise	150,06	30,58
Ef (%) da redução da área com a fotocatalise	47,24%	78,77%

Fonte: autoria própria (2024).

5.4 RECICLO

Este ensaio atestou a estabilidade química dos catalisadores produzidos a partir das pilhas alcalinas pós consumo por três ciclos (Figura 22), No primeiro ciclo o catalisador para o corante azul de metileno manteve a mesma eficiência de 62,94%, sugerindo que não houve perda de eficiência após a primeira reutilização. Já para o rubi GDN, a eficiência caiu de 97,15% para 58,57%, indicando uma queda significativa no desempenho do catalisador após o primeiro ciclo de reciclagem.

Figura 22 - Eficiência de degradação do azul de metileno e rubi GDN ao longo dos ciclos com o catalisador AK1045.



Fonte: autoria própria (2024).

No segundo reciclo, o catalisador para o AZM mostrou uma queda na eficiência, atingindo 48,22%, o que indica uma queda do desempenho. Já para o rubi GDN, a eficiência

aumentou ligeiramente de 58,57% no primeiro ciclo para 61,70% no segundo ciclo. Esse aumento é atípico, já que normalmente espera-se uma queda progressiva com o uso repetido. Esses dados indicam que o comportamento dos catalisadores varia entre os diferentes corantes e ciclos de reciclagem, destacando a importância de estudos adicionais para entender os mecanismos de degradação e a durabilidade dos catalisadores.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão bibliométrica e sistemática, realizada por meio do método ProKnow-C, foi de suma importância, pois permitiu uma análise detalhada do tema ao longo do tempo e em diferentes locais, além de destacar autores, periódicos e palavras-chave relevantes. Ademais, as lacunas identificadas na análise sistemática colocaram este estudo em um patamar de inovação, destacando a necessidade de novos avanços.

Os catalisadores alternativos produzidos de forma simplificada a partir de pilhas Panasonic Alkaline pós-consumo apresentaram potencial de serem aplicados como fotocatalisadores para a degradação do corante sintético azul de metileno e rubi GDN em solução aquosa. Considerando o catalisador AK1045, a condição experimental que propiciou máxima eficiência de degradação para o corante azul de metileno ocorreu no pH 7 e concentração de catalisador de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e para o corante rubi GDN foi no pH 7 e concentração de catalisador $3,41 \text{ g L}^{-1}$, com eficiências de 64,33% e de 86,91%, respectivamente. Ambos permaneceram 2 horas em radiação solar.

A análise de efeitos confirmou a significância estatística do pH e da concentração do catalisador no processo de fotodegradação do corante rubi GDN, enquanto que para o corante AZM apenas o pH demonstrou ser significativo. Em todos os ensaios observou-se uma tendência de neutralidade em relação ao pH e um aumento da condutividade elétrica após a introdução do catalisador AK1045.

A otimização pelo método Desirability foi eficaz para encontrar a condição reacional ótima, possibilitando validar a aplicação destes operandos com o seu máximo potencial dentro da faixa estudada, sendo pH 6,90 e $2,52 \text{ g/L}$ para o azul de metileno, e pH 7,23 e $3,41 \text{ g/L}$ para o rubi GDN, considerando 2 horas de exposição solar. Em relação à eficiência do número de cor (NC), aos 120 minutos, o Rubi GDN atingiu sua máxima eficiência de 88%, enquanto o AZM se estabiliza em torno de 61% após 150 minutos, demonstrando que o tratamento foi mais

eficaz e rápido para o Rubi GDN em comparação ao AZM com o catalisador AK1045 nas condições otimizadas.

Através do cálculo da área espectral integral observou-se 47,24% de redução para o AZM e 78,77% para o rubi GDN, com o catalisador, apontando para uma significativa redução da área. Além disso, o catalisador AK1045 apresentou eficiência acima de 48,22% até o segundo ciclo em ambos os casos. Neste contexto, sugere-se estudos de aplicação do referido catalisador na degradação de outros corantes, bem como a realização testes de fitotoxicidade nas amostras fototratadas.

Assim, a presente investigação ressaltou o potencial da fotocatalise heterogênea solar com a utilização de catalisador alternativo produzido à base de pilhas alcalinas pós-consumo e de radiação solar como uma abordagem sustentável para degradar corante têxtil em solução aquosa.

REFERÊNCIAS

- ABID CHAREF, S. et al. Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. **Waste Management**, v. 68, p. 518–526, 2017.
- ALCARAZ, L., JIMÉNEZ-RELINQUE, E., PLAZA, L., GARCÍA-DÍAZ, I., CASTELLOTE, M., LÓPEZ, F. A. Photocatalytic Activity of $Zn_xMn_{3-x}O_4$ Oxides and ZnO Prepared From Spent Alkaline Batteries. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 2020.
- ANHOLETI, M. S.; OLIVEIRA, A. R. H.; CRUZ, J. C.; LUCIANO, V. A.; NASCIMENTO, M. A.; PUIATTI, G. A.; TEIXEIRA, A. P. C.; LOPES, R. P. Zn/ZnO heterostructures photocatalyst obtained by sustainable processes from alkaline batteries waste: Synthesis, characterization and application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 284, p. 126058, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126058>. Acesso em: 24 set. 2024..
- BARP, G. **Produção de catalisadores a base de zinco a partir de compostos recuperados de pilhas alcalinas esgotadas e aplicação na degradação catalítica de corante têxtil**. 65 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PR, 2021
- BRASI. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 18 mar. 2005.
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 16 maio 2011.
- BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei No 13.305, de 2 de agosto de 2010**. Presidência da República. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato20072010/2010/lei/112305.htm. Acesso em 20 de setembro de 2024.
- CAHINO, A. M.; ROCHA, E. M. R.; VIDAL, I. C. A.; PEREIRA, S. T.; QUIRINO, A. G. C.; NASCIMENTO, R. C. Heterogeneous alternative catalysts: A bibliometric and systematic evaluation of their application in solar photocatalytic processes. **Environmental Quality Management**, pp. 1-12, 2022.
- CAMPIOTTI, A. T.; GIORDANO, J. B. **Utilização de produtos à base de reciclagem de pilhas na área têxtil**. R.Tec.FatecAM, v. 3, pp. 145–165, 2015.
- DALAROSA, R. **Design de baterias: aplicação de materiais naturais para microgeração de energia**. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pp. 152, 2020.
- DA SILVA, B. O. et al. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 812–818, 2011.

DONG, Z., XING, S. Y., ZHANG, J. Y., ZHOU, X. Z.. 14-day repeated intraperitoneal toxicity test of ivermectin microemulsion injection in Wistar rats. **Frontiers in Veterinary Science**, v. 7, 2020.

EL MEKKAWI, D. M. et al. Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater utilizing recycled polymeric disposals as TiO₂ supports. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, p. 119430, 2020.

FIGEZE, M, F.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, eISSN 2236 1170 v. 18, p. 7991, 2014.

GALLEGOS, María V.; PELUSO, Miguel A.; FINOCCHIO, Elisabetta; THOMAS, Horacio J.; BUSCA, Guido; SAMBETH, Jorge E. Removal of VOCs by catalytic process. A study of MnZnO composites synthesized from waste alkaline and Zn/C batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1099-1111, 2017. DOI: [10.1016/j.cej.2016.11.001](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.001).

GUIMARÃES, J. R., BARBOSA, I. M., MANIERO, M. G., & RATH, S. Abamectin degradation by advanced oxidation processes: evaluation of toxicity reduction using *Daphnia similis*. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 17, n. 1, p. 82-92, 2014.

HASEGAWA, M. C. et al. COD removal and toxicity decrease from tannery wastewater by zinc oxide-assisted photocatalysis: a case study. **Environmental Technology**, v. 35, n. 13, p. 1589-1595, 2014.

HU, X. et al. A novel process on the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 411, 2021.

HUANG, Z. et al. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 202, p. 266–276, 2017.

KHATTAB, T. A.; ABDELRAHMAN, M.S.; REHAN, M. Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. **Environ Sci Pollut Res** 27, pp. 3803–3818, 2020.

KÖKTÜRK, M. et al. Textile dyes Maxilon blue 5G and Reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during embryonic development of *Danio rerio*. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology and Pharmacology**, v. 242, n. November 2020, 2021.

KORPE, S., RAO, P. VENKATESWARA. Application of Advanced Oxidation Processes and Cavitation Techniques for Treatment of Tannery Wastewater-A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 105234, 2021.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.

LAI, X.; NING, X.; LI, Y.; HUANG, N.; ZHANG, Y.; YANG, C. Formation of organic chloride in the treatment of textile dyeing sludge by Fenton system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 125, p. 376-387, 2023.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428–448, 2016.

LI, Ruimeng; HU, Hanwen; MA, Yanyan; LIU, Xingyu; ZHANG, Litong; ZHOU, Sirui; DENG, Boyu; LIN, Heng; ZHANG, Hui. Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over wasted batteries-derived ZnFe_2O_4 under visible light. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, p. 124246, 2020. DOI: [10.1016/j.jclepro.2020.124246](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124246).

LIN, J.; YE, W.; XIE, M.; SEO, D. H.; LUO, J.; WAN, Y.; VAN DER BRUGGEN, B. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. **Nature Reviews Earth & Environment**, 4(11), pp. 785–803, 2023.

MITSIKA, ELENA E. et al. Optimized Photo-Fenton degradation of psychoactive pharmaceuticals alprazolam and diazepam using a chemometric approach—Structure and toxicity of transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123819, 2021.

NAÇÕES UNIDAS. **Dados sobre geração e reciclagem de lixo eletrônico no mundo em 2022**. Disponível em: <https://www.un.org>. Acesso em: 09 out. 2024.

NGUYEN, T. D.; PHAN, N. H.; DO, M. H.; NGO, K. T. Magnetic Fe_2MO_4 (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n.2, p. 653 - 661, 2011.

OLIVEIRA, J. S. **Preparação de catalisadores à base de ferrita de cobalto para aplicação na remoção de contaminantes em efluentes líquidos por processos oxidativos avançados**/Jivago Schumacher de Oliveira. 94 p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2018.

OLIVEIRA, L. G. **Investigação fotocatalítica das heteroestruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ no corante azul de metileno**. 60 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2020.

PARK, Y.-K.; SONG, H.; KIM, M. K.; JUNG, S.-C.; JUNG, H. Y.; KIM, S. C. Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123929, 2021. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2020.123929](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123929).

RANJBARI, A.; YU, J.; KIM, J.; KIM, J.; PARK, M.; KIM, K.-H.; HEYNDEKX, P. M. Kinetic degradation study of dyes during photocatalysis using ZnO enriched with oxygen vacancies. **Applied Surface Science**, v. 659, p. 159867, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159867>. Acesso em: 2 out. 2024.

REIFE, A.; FREEMAN, HAROLD S. **Environmental chemistry of dyes and pigments**. New York: Wiley-Interscience, 1996.

SHI, J; HUANG, W; ZHU, H; XIONG, J; BEI, H; WEI, X; & WANG, S. Modified TiO_2 particles for heterogeneous photocatalysis under solar irradiation. **Materials Letters**, v.279, pp. 128472, 2020.

SETHURAJAN, M. et al. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 3, p. 212–275, 2019.

SIDDIQUE, K., RIZWAN, M., SHAHID, M. J., ALI, S., AHMAD, R., & RIZVI, H. Textile wastewater treatment options: A critical review. In N. A. Anjum (Ed.), Enhancing cleanup of environmental pollutants. **Springer**, pp. 183-207, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-55423-5_6. Acesso em: 02 out. 2024.

SILVA, L.; OLIVEIRA, J.; DUARTE, E.; BARRETO, N. CAZETTA, M. Descoloração do corante Azul Brilhante de Remazol R por leveduras isoladas de moluscos do Rio Subaé, no estado da Bahia, Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. v 22. 10.1590/s1413-41522017157568, 2017.

STEFAN, M.; KOCABAS, B.; GÜNGÖR, A. TOLOMAN, D.; ROSTAS, A.; SUCIU, R.; MACAVEI, S.; GANEA, I.; PERHAITA, I.; TRIPON, S.; LEOSTEAN, C.; ERDEM, E.; POPA, A.. Manganese-doped Zinc Oxide recycled from spent alkaline batteries for photocatalysis and supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 99, p. 113419, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113419>. Acesso em: 24 set. 2024.

SUN, M. et al. Consumer behavior and perspectives concerning spent household battery collection and recycling in China: A case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 107, pp. 775–785, 2015.

VIANA, Guenther Carlos C. et al. Solar photocatalysis using post-consumer alkaline batteries for degrading contaminants of emerging concern in surface water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111226>. Acesso em: 23 de setembro de 2024.

WANG, X.; ZHOU, Y.; NDAYIRAGIJE, S.; WANG, N.; TANG, H.; ZHU, L. Advanced oxidative degradation of sulfamethoxazole by using bowl-like FeCuS@Cu₂S@FeO catalyst to efficiently activate peroxymonosulfate. **Journal of Environmental Sciences**, v. 126, p.348-364, 2023.

YANG, B., PENG, T., CAI, W. W., & YING, G. G. Transformation of diazepam in water during UV/chlorine and simulated sunlight/chlorine advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141332, 2020.

ZHANG, M.; HE, J.; CHEN, Y.; LIAO, P.; LIU, Z.; ZHU, M. Visible light-assisted peroxydisulfate activation via hollow copper tungstate spheres for removal of antibiotic sulfamethoxazole. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, Issue 10, p. 2721-2724, 2020.

ZHAO, Z.; SHEN, B.; HU, Z.; ZHANG, J.; HE, C.; YAO, Y.; DONG, F. Recycling of spent alkaline Zn-Mn batteries directly: Combination with TiO₂ to construct a novel Z-scheme photocatalytic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123236, 2020.

ZHAO, Zhong; DU, Huan; SHEN, Boxiong; GAO, Pei; HUANG, Chao; GUO, Sheng-Qi. A composite photocatalytic system based on spent alkaline Zn–Mn batteries for toluene removal under multiple conditions. **Environmental Research**, v. 212, p. 113300, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113300>. Acesso em: 24 set. 2024.

ZHOU, Z., YUAN, S.; WANG, J. Theoretical progress on direct Z-scheme photocatalysis of two-dimensional heterostructures. **Frontiers of Physics**, v. 16, n. 4, p. 1-9, 2021.

ZOLLINGER, Heinrich. **Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.