

Produção e avaliação de fotocatalisador de cobalto obtido de baterias exauridas

Production and evaluation of cobalt photocatalyst obtained from exhausted batteries

RESUMO

Camila de Abreu Antonioli
antoniollic@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Ana Paula de Oliveira Schmitz
anapoliveira@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Giovani Damian Rodrigues
giovaniir@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Neste trabalho, realizou-se a recuperação de cobalto a partir de baterias íon-lítio exauridas e avaliou-se sua atividade fotocatalítica na degradação do corante azul reativo 5G. Para o preparo do catalisador de óxido de cobalto, dismantelou-se as baterias, fez-se a separação do cátodo, lixiviação química (H_2SO_4 , H_2O_2 e KOH), secagem e calcinação. Nos ensaios de fotocatalise em batelada, a solução de corante azul reativo 5G (100 mg L^{-1} e pH 2) e o catalisador foram mantidos sob agitação e exposição a luz UV por 2 horas. Foram avaliados diferentes tempos de adsorção no escuro (1, 5, 15 e 25 min) e massas de catalisador ($0,5$, 1 e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$). Na recuperação do cobalto, verificou-se rendimento mássico de 91,2%. Nos ensaios de fotocatalise, obtiveram-se elevadas taxas de degradação do corante (superiores a 90%) para os ensaios 2, 3 e 5, indicando-se influência do tempo de adsorção e massa de catalisador na eficiência de degradação do corante. Os resultados obtidos indicaram a potencialidade de aplicação do catalisador produzido em sistemas de tratamento de efluentes têxteis, apesar de serem necessárias análises complementares para caracterização do catalisador, otimização das condições operacionais da fotocatalise e avaliação da aplicação do catalisador no tratamento de outros poluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Lixo eletrônico. Catalisador. Fotocatalise.

ABSTRACT

In this work, the cobalt recovery from exhausted lithium-ion batteries was carried out and its photocatalytic activity in the reactive blue 5G dye degradation was evaluated. For the cobalt oxide catalyst preparation, the batteries were dismantled, the cathode was separated, chemical leaching (H_2SO_4 , H_2O_2 and KOH) drying and calcination. In batch photocatalysis tests, the 5G reactive blue dye solution (100 mg L^{-1} and pH 2) and the catalyst were kept under agitation and exposure to UV light for 2 hours. Different adsorption times in the dark (1, 5, 15 and 25 min) and catalyst masses (0.5 , 1 and 1.5 mg L^{-1}) were evaluated. In the cobalt recovery, there was a 91.2% mass yield. In the photocatalysis tests, high dye degradation rates (greater than 90%) were obtained for tests 2, 3 and 5, indicating the adsorption time and catalyst mass influence on the dye degradation efficiency. The results obtained indicated the potential application of the catalyst produced in textile wastewater treatment systems, despite the need for further analysis to characterize the catalyst, optimize the photocatalysis operating conditions and evaluate the catalyst application in the treatment of other pollutants.

KEYWORDS: Electronic waste. Catalyst. Photocatalysis.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Com o surgimento de novos produtos eletrônicos, existe uma demanda crescente por baterias íon-lítio (LI et al., 2019), representando 75% da participação global no mercado de baterias recarregáveis (COSTA et al., 2019).

As baterias de íon-lítio apresentam uma vida útil de 1 a 3 anos, havendo um aumento da sua contribuição no elevado volume de lixo eletrônico. No final de sua vida útil, uma grande quantidade de resíduo é gerada, sendo, na maioria das vezes, descartado de forma incorreta, contaminando o solo e lençóis freáticos com metais (MOURA, 2017).

Dessa forma, a reciclagem dessas baterias se torna importante e necessária uma vez que são fontes de metais com elevado valor comercial (alumínio, cobre, cobalto e lítio), sendo o cobalto (cerca de 5 a 20% das baterias íon-lítio) o que apresenta maior valor agregado (FRANÇA, 2016). A recuperação e reutilização desses metais não apenas diminuem o esgotamento dos recursos, mas também reduzem a poluição ambiental (LI et al., 2019). Dentre as possibilidades de aplicação do cobalto recuperado de baterias íon-lítio, podemos citar o emprego como catalisadores no processo de fotocatalise para a degradação de poluentes orgânicos em efluentes líquidos, que também requerem tratamento para evitar a contaminação dos recursos hídricos (SANTANA et al., 2017; KHALID et al., 2020).

Com isto, o objetivo deste trabalho foi a recuperação do cobalto a partir de baterias íon-lítio exauridas. Além disso, pode-se citar como objetivos específicos a síntese do catalisador de óxido de cobalto e sua avaliação quanto a eficácia fotocatalítica no processo de degradação do corante têxtil azul reativo 5G.

MATERIAIS E MÉTODOS

As baterias íon-lítio exauridas foram fornecidas por assistências técnicas da cidade de Francisco Beltrão – PR, sendo escolhidas para a produção do catalisador baterias de aparelhos celulares de modelos variados da marca Samsung® (3,8 V).

Antes de iniciar a etapa de desmantelamento manual, verificou-se a existência de carga nas baterias utilizando-se um multímetro. Caso estivessem carregadas, conectou-se um acessório de arrefecimento de computadores (*cooler*) na bateria até que toda a carga fosse consumida. Em seguida, na capela, com luvas e auxílio de chave de fenda e alicate de corte, realizou-se a abertura das baterias, revelando as fitas de cobre (ânodo) e de alumínio (cátodo).

As fitas de cátodo foram colocadas em estufa por 24 h a 100 °C para volatilização dos solventes orgânicos como carbonato de etileno (CE) e carbonato de propileno (CP) (FREITAS et al., 2009). Efetuou-se a raspagem do material depositado nas fitas, o óxido de cobalto e lítio (LiCoO₂). Este processo foi realizado com 9 baterias, obtendo-se 27 g deste material.

A lixiviação do LiCoO₂ (óxido de cobalto e lítio) foi feita com o material retirado das fitas de cátodo (Figura 1a), seguindo metodologia descrita por Rocha (2017), com adaptações. O processo foi realizado em um béquer contendo o pó obtido do material catódico, 500 mL de água destilada, 25 mL de solução 6 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 20 mL de H₂O₂ (36 % v/v) por 2h a 80 °C, sob agitação (Figura 1b). A

solução resultante foi filtrada à vácuo obtendo-se uma solução de coloração avermelhada (Figura 1c).

Figura 1 – Etapas do processo de produção do catalisador.



Fonte: Autoria própria (2020).

O hidróxido de cobalto foi obtido a partir de precipitação química, adicionando-se hidróxido de potássio P.A. (KOH) na solução filtrada para ajuste de pH até este atingir o valor de pH 6. Como pode ser observado nas Figuras 2a e 2b, houve a formação de um sólido escuro durante o processo. Após 12 h de repouso, realizou-se novamente a filtração à vácuo e o material sólido foi seco e destinado ao recipiente designado para resíduos perigosos do Câmpus, por poder conter metais em sua composição. Em seguida, adicionou-se mais KOH na solução resultante sob agitação constante, até ser atingido pH 10, para a precipitação do hidróxido de cobalto, obtendo-se uma solução de coloração esverdeada (Figura 2c). O precipitado formado na primeira etapa de precipitação (Figura 2b) foi descartado a fim de retirar impurezas presentes no material catódico.

Figura 2 – (a) Adição de KOH na solução filtrada; (b) Solução após adição de KOH; (c) Solução contendo hidróxido de Cobalto.

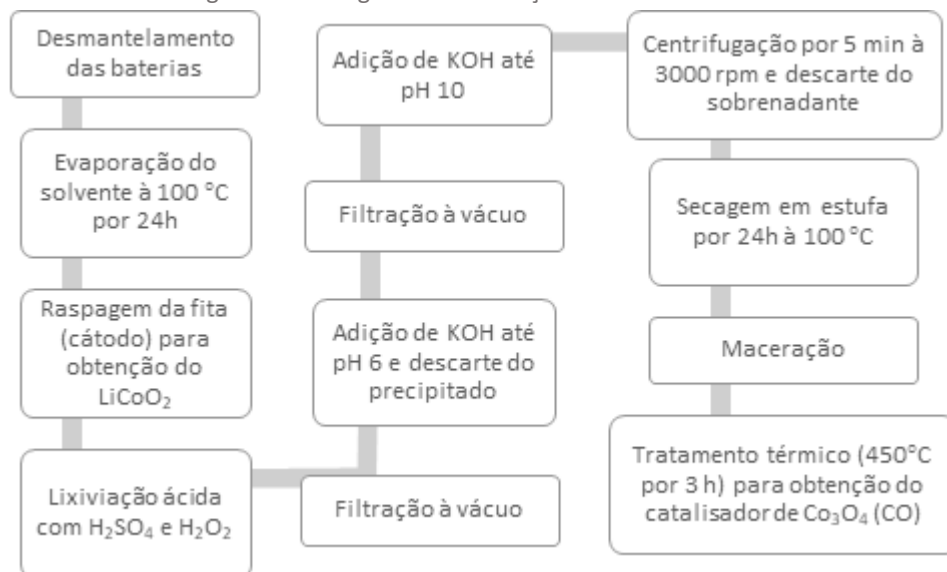


Fonte: Autoria própria (2020).

A solução foi então centrifugada por 5 min a 3000 rpm e descartou-se o sobrenadante, resultando em um material pastoso que foi seco em estufa por 24 h à 70 °C. Após secagem, obteve-se um sólido escuro, que foi macerado, finalizando-se a recuperação do hidróxido de cobalto (ROCHA, 2017).

A fim de se obter o óxido de cobalto (Co_3O_4), a amostra foi submetida a um tratamento térmico em forno Mufla à 450 °C por 3 h (ROCHA, 2017), e obteve-se o material denominado de catalisador de óxido de cobalto (CO). Na Figura 3, é apresentado um fluxograma sintetizando os procedimentos de obtenção do catalisador de óxido de cobalto.

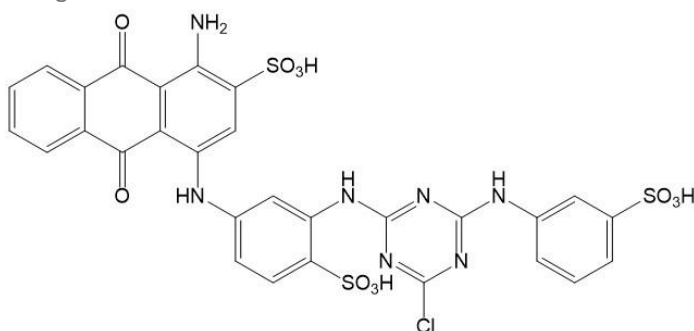
Figura 3 – Fluxograma da obtenção do catalisador CO.



Fonte: Autoria própria (2020).

O corante utilizado neste estudo foi o Azul Reativo 5G, produzido pela Texpal Química e fornecido pela lavanderia industrial Arte e Cor, localizada em Ampére-PR. Tendo em vista que, trata-se de um corante de ampla utilização em indústrias têxteis para o tingimento de tecidos *jeans*, grandes volumes de águas residuais contendo este corante são gerados. Dessa forma, são requeridos métodos apropriados para a remoção deste tipo de corante reativo de efluentes, pois se disposto no meio ambiente pode causar problemas ambientais e aos seres vivos. A estrutura molecular do corante está apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura molecular do corante Azul Reativo 5G.



Fonte: Lima et al. (2016).

A solução de corante azul reativo 5G foi preparada pela dissolução de 0,1 g do corante em pó para cada 1 L de água destilada (100 mg L^{-1}), e posterior ajuste do pH em 2,0, utilizando-se soluções de HCl (1 mol L^{-1}) e NaOH (1 mol L^{-1}) (RODRIGUES, 2019). A concentração do corante antes e após o processo de fotocatalise foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis. O comprimento de onda da análise foi definido por meio de uma varredura entre 300 e 700 nm com uma solução do corante azul reativo 5G na concentração de 100 mg L^{-1} , definindo-se o pico de maior absorção do corante neste intervalo.

Posteriormente, foi construída uma curva de calibração visando relacionar a absorvância determinada por espectroscopia com a concentração conhecida de corante, sendo para tanto preparadas soluções do corante em concentrações de 0, 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹. Estas soluções foram analisadas no comprimento de onda de maior absorção do corante definido pela varredura (614 nm).

Para realização dos ensaios de fotocatalise, adaptou-se metodologia apresentada por Rodrigues (2019), utilizando-se uma solução de corante azul reativo 5G na concentração de 100 mg L⁻¹, em pH 2. A fotocatalise heterogênea foi realizada em reator batelada, sendo este um recipiente de vidro com ampla área superficial. O volume de solução de corante contido no reator era de 200 mL. Adicionou-se ainda determinada massa de catalisador (0,5; 1,0 ou 1,5 mg L⁻¹), a qual variou em cada ensaio.

O reator fotocatalítico acoplado a um agitador magnético (Marca: Thelga, Modelo TM-4R) foi disposto em uma caixa de madeira fechada com circulação de ar, operando a temperatura ambiente (Figura 5). Após decorrido o tempo de adsorção no escuro respectivo a cada ensaio (1; 5; 15 ou 25 min), o reator contendo a solução de corante e o catalisador, foi exposto a radiação UV (Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, 250 W, Marca Osham, sem o bulbo de proteção). A reação fotocatalítica decorreu por 2 h sendo a mistura mantida sob agitação constante. Após cada teste de fotocatalise, a fase líquida (solução de corante) foi separada da fase sólida (catalisador) por centrifugação à 3000 rpm por 5 min. A concentração da solução de corante nas amostras foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis (614 nm).

Figura 5 – Reator para ensaios de fotocatalise.



Fonte: Autoria própria (2020).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 6, apresenta-se o catalisador de óxido de cobalto (CO) obtido a partir das baterias de íon-lítio (Figura 6). O rendimento mássico da produção do

catalisador CO foi de 91,2%, sendo que a partir da matéria-prima de material catódico, foram produzidas 24,6 g de catalisador.

Figura 6 - Catalisador óxido de cobalto (CO).



Fonte: Autoria própria (2020).

A curva de calibração obtida a partir da relação das medidas de absorbância (A) para várias concentrações do corante (C) (Equação 1), indicou linearidade até valores de absorbância de aproximadamente 2,3 ($R^2 = 0,9993$).

$$C = 45,213 (A) \quad (1)$$

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de fotocatalise empregando o catalisador produzido são apresentados na Tabela 1, nos quais foram avaliados os efeitos de diferentes tempos de adsorção no escuro e massas de catalisador na capacidade de degradação do corante azul reativo 5G.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de fotocatalise empregando o catalisador CO na degradação do corante azul reativo 5G (100 mg L⁻¹).

Ensaio	Tempo de adsorção (min)	Massa de catalisador (g L ⁻¹)	Concentração final do corante (mg L ⁻¹)	Degradação do corante (%)
1	5	0,5	15,73	83,2
2	5	1,5	5,52	94,1
3	25	0,5	9,18	90,2
4	1	1	21,39	77,2
5	15	1	3,2	96,6

Fonte: Autoria própria (2020).

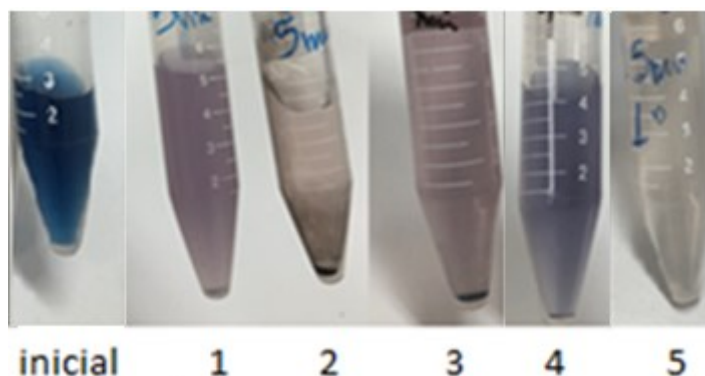
Conforme os dados da Tabela 1, identificaram-se elevadas taxas de degradação do corante (superiores a 90 %) para os ensaios 2 ($t_{ads} = 5$ min, $m_{cat} = 1,5$ g L⁻¹), 3 ($t_{ads} = 25$ min, $m_{cat} = 0,5$ g L⁻¹) e 5 ($t_{ads} = 15$ min, $m_{cat} = 1$ g L⁻¹). Dessa forma, sugere-se que há influência de ambas as variáveis (tempo de adsorção e massa de catalisador) na eficiência de degradação do corante, sendo a porcentagem de degradação elevada nestes casos (94,1, 90,2 e 96,6 %, respectivamente). De forma geral, para a faixa de valores avaliados observou-se bons resultados ao ser empregado isoladamente o maior tempo de adsorção (25 min) ou a maior massa de catalisador (1,5 g L⁻¹), ou ainda a combinação de valores intermediários para ambas as variáveis (15 min e 1 g L⁻¹).

No entanto, ao serem empregados baixos valores de tempo de adsorção e massa de catalisador (ensaios 1 e 4), conforme Tabela 1, foi observada significativa

redução na capacidade de degradação do corante. Dessa forma, seriam requeridos ensaios complementares e análise estatística apropriada para a identificação dos valores adequados de cada uma das variáveis independentes estudadas para ser possível a maximização da eficiência do processo, ou seja, serem atingidos os maiores níveis de degradação do corante, porém, minimizando o tempo operacional e o consumo de catalisador.

Na Figura 7, é possível visualizar a significativa descoloração da solução após 2 h de exposição a luz UV para os ensaios de fotocatalise utilizando o catalisador CO em diferentes dosagens e com diferentes tempos de adsorção. Em consonância ao valor elevado de porcentagem de degradação, apresentado na Tabela 1, observa-se que para o ensaio 5 praticamente não há mais presença do corante, com aspecto incolor da solução.

Figura 7 – Análise qualitativa das amostras coletadas após os ensaios de fotocatalise para degradação do corante azul reativo 5G.



Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se o processo de recuperação do óxido de cobalto a partir de baterias exauridas de íon-lítio, obtendo-se rendimento mássico de 91,2%.

Com base na análise dos dados, sugere-se a influência das variáveis tempo de adsorção e massa de catalisador na eficiência de degradação do corante. Foi verificada a maior taxa de degradação do corante como sendo 96,6% a partir de uma solução de 100 mg L^{-1} de corante, com tempo de adsorção de 15 min e massa de catalisador de 1 g L^{-1} . A partir dos resultados preliminares apresentados, indica-se que o processo de fotocatalise proposto apresenta potencial de aplicação em estações de tratamento de efluentes industriais contendo corantes, com elevadas taxas de tratamento e mineralização do poluente.

Além disso, destaca-se a grande relevância da fonte de matéria-prima do catalisador produzido, visto que este processo minimiza ainda impactos relativos à geração de resíduos sólidos perigosos ao meio ambiente pela presença de metais, como é o caso das baterias de celular inutilizadas.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Fundação Araucária pela bolsa cedida (PIBIC/FA PIC2019040000166).

REFERÊNCIAS

COSTA, M. C.; LEE, Y. H.; KIM, J. H.; LEE, S. Y.; LANCEROS-MENDEZ, S. Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes. **Energy Storage Materials**, v. 22, p. 346-375, 2019.

FRANÇA, F. C. **Desenvolvimento de um catalisador à base de óxido de cobalto aplicado no craqueamento de óleo de soja: uma alternativa à reciclagem de baterias de telefonia celular e à produção de combustíveis**. 2016. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFETMG, Belo Horizonte, 2016.

FREITAS, M. B. J. G.; GARCIA, E. M.; CELANTE, V. G. **Electrochemical and structural characterization of cobalt recycled from cathodes of spent Li-ion batteries**. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 39, p. 601-607, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10800-008-9698-9#citeas> Acesso em: 22 set. 2020.

KHALID, W.; ABBASI, M.A.; ULLAH, F.; ATIF, M.; ALIA, Z.; NADEEM, K.; FAROOQ, U.; AMIN, F. Fabrication of bifunctional nanocomposite for dye degradation. **Ceramics International**, v. 46, p. 2823-2828, 2020.

LI, J.; YANG, X.; FU, Y.; HUANG, H.; ZHONG, Z.; WANG, Y. Recovery of Fe, Mn, Ni and Co in sulfuric acid leaching liquor of spent lithium ion batteries for synthesis of lithium ion-sieve and $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$. **Hydrometallurgy**, v. 190, p. 105-190, 2019.

LIMA, D. R. S.; ALMEIDA, I. L. A.; PAULA, V. I.; Degradação do corante azul reativo 5G pelo processo oxidativo avançado UV/ H_2O_2 . **E-xacta**, v. 9, n. 2, p. 101-109, 2016.

MOURA, M. N. **Síntese a partir de baterias exauridas de íon-Li e Zn-MnO_2 de Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 e suas aplicações como catalisadores nas reações de foto fenton heterogêneo**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

ROCHA, P. A. **Degradação de moléculas orgânicas catalisada por materiais catódicos reciclados de baterias de celular**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Multicêntrica em Química, Universidade Federal de São João Del-Rei, Sete Lagoas, 2017.

RODRIGUES, G. D.; **Recuperação de cobalto oriundo de baterias exauridas para aplicação fotocatalítica.** 2019. 65 f. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

SANTANA, I.L.; MOREIRA, T.F.M.; LELIS, M.F.F.; FREITAS, M.B.J.G. Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 38-44, 2017.