

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CAROLINE GONZAGA DE SOUZA

ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS SINTETIZADAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE
BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

BELO HORIZONTE

2025

CAROLINE GONZAGA DE SOUZA

ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS SINTETIZADAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE
BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Mayra Aparecida Nascimento
Coorientadora: Wânia Soares de Oliveira
Medeiros

BELO HORIZONTE

2025

CAROLINE GONZAGA DE SOUZA

**ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS SINTETIZADAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE
BATERIAS DE ÍON-LÍTIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Mayra Aparecida Nascimento

Wânia Soares de Oliveira Medeiros

Prof. Dra. Aline Silva Magalhães

Prof. Dr. Ildefonso Binatti

Dedico este trabalho ao meu querido pai, Leonardo, que, mesmo não estando mais entre nós, sempre foi um grande incentivador dos meus estudos e me ensinou o valor do conhecimento e da perseverança. Sua memória e seus ensinamentos foram a base para todas as conquistas que alcancei até aqui.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a mim mesma, pela dedicação, persistência e esforço contínuo que foram fundamentais para a realização deste trabalho. Minha determinação em superar obstáculos e manter o foco no objetivo final foram essenciais para chegar até aqui.

Em segundo lugar, quero expressar minha gratidão à minha família, minha mãe Nair e minha irmã Elizabeth, pelo apoio incondicional durante toda essa jornada. Vocês sempre estiveram ao meu lado, oferecendo encorajamento e amor nos momentos em que mais precisei. Sua presença, incentivo e compreensão foram pilares importantes que me sustentaram nos momentos de dificuldade e celebraram comigo cada conquista.

Um agradecimento especial à Wânia Oliveira, pela colaboração, apoio e pelas inúmeras trocas de conhecimento e experiências. Sua dedicação e parceria foram imprescindíveis para o sucesso e conclusão deste projeto.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao Jorge pelo apoio e constante esforço em realizar e concluir os testes das minhas amostras. Seu comprometimento e dedicação foram essenciais para o avanço deste trabalho, e sou muito grata por todo o empenho e tempo dedicados.

Aos meus colegas de laboratório (Maria, Rafael e Victor), meu muito obrigada pela ajuda e pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. A colaboração de cada um de vocês foi essencial para o andamento deste projeto.

Por fim, agradeço à minha orientadora, professora Mayra Aparecida Nascimento, pela orientação e suporte no desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada pela confiança, sabedoria e liderança para a concretização deste projeto.

RESUMO

A crescente geração de lixo eletrônico e a necessidade urgente de reciclagem de metais pesados, como o cobalto, constituem a motivação desta pesquisa. Neste estudo é investigado a síntese de estruturas metal-orgânicas de cobalto (MOFs) a partir de diferentes precursores: sal de cobalto e cobalto recuperado de baterias de íon-lítio em fim de vida, em busca de alternativas sustentáveis para o reaproveitamento desses resíduos eletrônicos. A síntese de MOFs utilizou ácido cítrico e ácido tereftálico como ligantes, sendo a caracterização dos materiais realizada através de Difratomia de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise de Área Superficial. As MOFs sintetizadas foram avaliadas quanto à capacidade de adsorção de corante azul de metileno e à geração de hidrogênio a partir do borohidreto de sódio (NaBH_4), demonstrando potencial para aplicações ambientais e energéticas. Os resultados indicam que a pureza do cobalto influencia diretamente a estrutura e cristalinidade das MOFs, afetando seu desempenho. As MOFs derivadas de sal metálico apresentaram taxas de remoção de corante de até 28,5%, enquanto as MOFs sintetizadas com cobalto reciclado atingiram taxas de até 15,8%. Na geração de hidrogênio, a MOF de ácido cítrico produzida com cobalto reciclado, apresentou a maior taxa de geração ($208,55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$). Os resultados indicam que a reciclagem de baterias de íon-lítio para a produção de MOFs representa uma abordagem promissora na economia circular e no desenvolvimento de materiais sustentáveis.

Palavras-chave: Lixo eletrônico. Reciclagem. Cobalto. Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs). Economia circular.

ABSTRACT

The increasing generation of electronic waste and the urgent need for the recycling of heavy metals, such as cobalt, constitute the motivation for this research. This study investigates the synthesis of cobalt metal-organic frameworks (MOFs) from different precursors: cobalt salt and cobalt recovered from end-of-life lithium-ion batteries, seeking sustainable alternatives for the reuse of this electronic waste. The synthesis of MOFs utilized citric acid and terephthalic acid as ligands, with material characterization performed through X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Surface Area Analysis. The synthesized MOFs were evaluated for their adsorption capacity of methylene blue dye and hydrogen generation from sodium borohydride (NaBH_4), demonstrating potential for environmental and energy applications. The results indicate that the purity of cobalt directly influences the structure and crystallinity of the MOFs, affecting their performance. MOFs derived from metallic salt showed dye removal rates of up to 28.5%, while MOFs synthesized with recycled cobalt achieved rates of up to 15.8%. In hydrogen generation, the citric acid MOF produced with recycled cobalt exhibited the highest generation rate ($208.55 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). The results suggest that the recycling of lithium-ion batteries for MOF production represents a promising approach in the circular economy and the development of sustainable materials.

Keywords: Electronic waste. Recycling. Cobalt. Metal-Organic Frameworks (MOFs). Circular economy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Geração de resíduos elétrico-eletrônicos entre 2019 e 2030	17
Figura 2 - 10 maiores produtores mundiais de resíduos eletrônicos	17
Figura 3 - Dados sobre geração e reciclagem de resíduos elétrico-eletrônicos em cada continente	19
Figura 4 - Ciclo de reciclagem e resíduos elétrico-eletrônicos no Brasil	20
Figura 5 - Baterias íon-lítio: composição e mecanismos	22
Figura 6 - Estrutura básica das MOFs	25
Figura 7 - Síntese das MOFs	27
Figura 8 - Metodologia de síntese, caracterização e aplicação das Co-MOFs	28
Figura 9 - Esquema de bateria de íon-lítio aberta	29
Figura 10 - Abertura e lixiviação das baterias de íon-lítio	31
Figura 11 - Reatores de aço inoxidável	32
Figura 12 - Fluxograma das MOFs sintetizadas com ácido tereftálico	34
Figura 13 - Fluxograma das MOFs sintetizadas com ácido cítrico	36
Figura 14 - Co-MOFs de ácido tereftálico sintetizadas	41
Figura 15 - Co-MOFs de ácido cítrico sintetizadas	41
Figura 16 - Difractogramas das Co-MOFs de ácido tereftálico	44
Figura 17 - Difractogramas das Co-MOFs de ácido cítrico	46
Figura 18 - Espectro de adsorção/dessorção das Co-MOFs	47
Figura 19. Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC	48
Figura 20 - Espectro da região do infravermelho do ácido tereftálico e das Co-MOFs	50
Figura 21 - Espectro na região do infravermelho do ácido cítrico e das Co-MOFs	52
Figura 22 - Espectro UV-Vis azul de metileno e Co-MOFs	53
Figura 23 - Produção de hidrogênio por mL utilizando as Co-MOFs	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fontes de resíduos eletrônicos e seus constituintes	18
Tabela 2 - Composição das Co-MOFs	42
Tabela 3 - Composição das Co-MOFs dopadas	43
Tabela 4 - Absorbância e concentração das MOFs	53
Tabela 5 - Taxa de adsorção e concentração de corante nas Co-MOFs	54
Tabela 6 - Taxa de geração de hidrogênio	55

LISTA DE ABREVIACOES OU SIGLAS

AC	Ácido cítrico
Al	Alumínio
AM	Azul de metileno
AT	Ácido tereftálico
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
Co	Cobalto
CoCl ₂ .6H ₂ O	Cloreto de cobalto hexahidratado
CPU	Unidade de processamento central (<i>Central Processing Unit</i>)
Cu	Cobre
DMF	N-N-Dimetilformamida
DRX	Difratometria de raios-X
EEE	Equipamentos elétrico-eletrônicos
EOL	Fim de vida (<i>End-of-Life</i>)
EPR	Responsabilidade estendida do produtor (<i>Extended producer responsibility</i>)
EtOH	Álcool etílico
EUA	Estados Unidos da América
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
H ₂	Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
HGR	Taxa de geração de hidrogênio (<i>Hydrogen Generation Rate</i>)
HNO ₃	Ácido nítrico
LB	Bateria de lítio (<i>Lithium Battery</i>)
Li	Lítio
LIB	Baterias de íon-lítio (<i>Lithium-ion Battery</i>)
LiCoO ₂	Óxido de lítio-cobalto

LISTA DE ABREVIACOES OU SIGLAS

Mn	Manganes
MnO ₂	xido de manganes
MOF	Estrutura metal-orgânica (<i>Metal-Organic framework</i>)
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
ONU	Organizao das Naoes Unidas
PBRs	Política Brasileira de Resíduos Sólidos
PE	Polietileno
PIB	Produto interno bruto
PMS	Peroximonossulfato (<i>Peroxymonosulfate</i>)
Pt	Platina
PVC	Policloreto de Vinila
REEE	Resíduos de equipamentos elétrico-eletrônicos
SLR	Sistema de logística reversa
TI	Tecnologia da informao
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Resíduos eletrônicos	16
3.1.1	<i>Reciclagem de equipamentos elétricos-eletrônicos no Brasil e no mundo</i>	19
3.2	Baterias de íon-lítio	21
3.2.1	<i>Reciclagem de baterias de íon-lítio</i>	22
3.3	Estruturas metal-orgânicas	25
3.3.1	<i>Síntese de estruturas metal-orgânicas</i>	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Materiais e reagentes	28
4.2	Abertura das baterias de íon-lítio	29
4.2.1	<i>Lixiviação das baterias de íon-lítio</i>	30
4.3	Síntese das MOFs	31
4.3.1	<i>Síntese das MOFs com ácido tereftálico a 150 °C</i>	32
4.3.2	<i>Síntese das MOFs com ácido cítrico a 180 °C</i>	34
4.4	Caracterização das MOFs	37
4.5	Aplicações	37
4.5.1	<i>Adsorção do corante azul de metileno</i>	37
4.5.2	<i>Dopagem das MOFs</i>	38
4.5.3	<i>Geração de hidrogênio a partir do borohidreto de sódio</i>	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1	Resultados visuais das sínteses	40
5.2	Fluorescência de raios-X (FRX)	42
5.3	Difratometria de raios-X	43
5.4	Análise de área superficial	47
5.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49

5.6	Comportamento da adsorção do corante azul de metileno pelas Co-MOFs	53
5.7	Produção de hidrogênio via hidrólise do borohidreto de sódio	55
6	CONCLUSÃO	58
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por dispositivos eletrônicos e o consequente aumento no descarte de Equipamentos Elétrico-Eletrônicos (EEE) têm gerado preocupações significativas no contexto ambiental, como a contaminação de lençóis freáticos, solo, e socioeconômico global. No aspecto socioeconômico, a gestão inadequada do lixo eletrônico pode agravar desigualdades, uma vez que grande parte desses resíduos é exportada para países em desenvolvimento, onde são frequentemente manipulados sem as devidas medidas de segurança, expondo trabalhadores a riscos à saúde e intensificando problemas sociais relacionados ao trabalho informal e à exploração laboral (BALDE *et al.*, 2017).

O lixo eletrônico, ou Resíduos de Equipamentos Elétrico-Eletrônicos (REEE), é um dos fluxos de resíduos que mais crescem no mundo, impulsionado pelo avanço tecnológico rápido, pela obsolescência programada e pelo consumo exacerbado (OTTONI *et al.*, 2020). Em 2019, a geração global de REEE alcançou aproximadamente 54 milhões de toneladas (Mt), com previsão de atingir cerca de 75 Mt até 2030, refletindo um aumento anual de 3% a 5% (SHITTU *et al.*, 2021).

Nesse cenário, destaca-se a importância da reciclagem e da valorização de resíduos, especialmente de baterias de íon-lítio, do inglês *lithium-ion batteries* (LIBs), amplamente utilizadas em dispositivos portáteis e veículos elétricos. As LIBs contêm metais de alto valor econômico e ambientalmente críticos, como cobalto, lítio, níquel e manganês. O manejo inadequado desses resíduos pode levar à contaminação do solo e da água, além de representar uma perda significativa de recursos valiosos (BEULA; SURESHKUMAR, 2021).

Visando a mitigação desses impactos, surge a proposta da síntese de estruturas metal-orgânicas, do inglês *metal-organic frameworks* (MOFs) a partir de metais recuperados de LIBs em fim de vida. As MOFs são materiais porosos, compostos por íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos, com aplicações em diversas áreas, como armazenamento de energia, catálise e adsorção de poluentes (ZHANG *et al.*, 2018). A reciclagem de metais para a síntese de MOFs não apenas reduz a dependência de fontes primárias, mas também promove a economia circular e a sustentabilidade ambiental (AMENAGHAWON *et al.*, 2022).

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese de estruturas metal-orgânicas baseadas em ácido cítrico, ácido tereftálico e cobalto, sintetizadas a partir do sal, bem como do sal de cobalto

recuperado de baterias obsoletas de íon-lítio. Para obtenção do sal de cobalto proveniente das baterias, serão empregados processos hidrometalúrgicos, seguidos da síntese das MOFs pelo método solvotérmico. A caracterização estrutural e morfológica dos materiais será realizada por técnicas como difratometria de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X, análise de área superficial e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared* (FTIR), visando compreender suas propriedades e potencial de aplicação.

Assim, este estudo contribui para o avanço do conhecimento científico na área de materiais sustentáveis, propondo soluções inovadoras para o reaproveitamento de resíduos eletrônicos e a produção de materiais de alto valor agregado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese de estruturas metal-orgânicas a base de ácido cítrico, ácido tereftálico e cobalto obtido a partir do sal metálico e de baterias obsoletas de íon-lítio de celulares.

2.2 Objetivos específicos

- Extração de cobalto presente nas baterias através de processo hidrometalúrgico;
- Sínteses das MOFs de ácido cítrico e ácido tereftálico e cobalto obtido do sal metálico cloreto de cobalto (II) e de baterias obsoletas de íon-lítio de celulares pelo método solvotérmico;
- Caracterização das MOFs utilizando as técnicas de análise de área superficial, difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X e espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier;
- Avaliação do potencial de aplicação das MOFs sintetizadas na geração de hidrogênio e na adsorção de corantes, visando explorar suas propriedades em contextos de armazenamento de energia e tratamento de efluentes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos eletrônicos

Nas últimas décadas, os avanços tecnológicos trouxeram benefícios à sociedade em vários níveis e áreas de interesse, contribuindo para realidades progressivamente conectadas (OTTONI *et al.*, 2020). Dessa forma, os equipamentos elétrico-eletrônicos (EEE) tornaram-se os acessórios mais essenciais em nossa vida cotidiana. Expressiva parcela da população mundial é capaz de viver um padrão de vida mais elevado devido a fácil acessibilidade e uso predominante dos mesmos (MURTHY *et al.*, 2022). No entanto, uma das consequências desse mundo tecnológico moderno se reflete no descarte crescente de equipamentos elétrico-eletrônicos (OTTONI *et al.*, 2020).

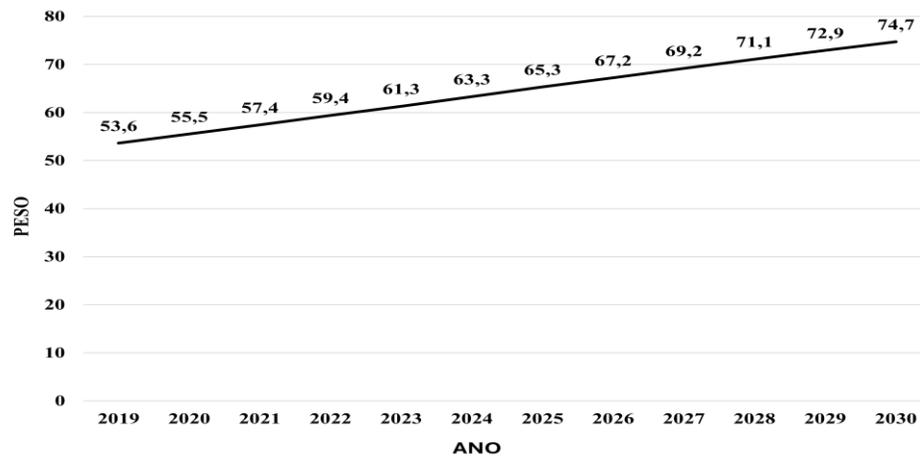
Conforme Beula e Sureshkumar (2021), o lixo eletrônico abrange amplamente os resíduos de todos os aparelhos elétricos-eletrônicos, tais como computadores, telefones celulares, dispositivos de música digital, geladeiras, máquinas de lavar, televisões etc. O lixo gerado a partir de EEE descartados é comumente dividido em 3 categorias principais: grandes eletrodomésticos, tecnologia da informação (TI) e telecomunicações (computadores pessoais e monitores) e equipamentos de consumo.

Segundo Shittu *et al.* (2021), a geração global de resíduos de equipamentos elétrico-eletrônicos (REEE) em 2019 foi de aproximadamente 54 milhões de toneladas (Mt). Além disso, conforme relatado por Murthy *et al.* (2022) nos relatórios da Organização das Nações Unidas (ONU), em 2021, cada pessoa gerou, em média, cerca de 7,6 Kg per capita de lixo eletrônico por ano, culminando em um total de 57,4 mega milhões de toneladas (Mmt) em todo o mundo. Shittu e colaboradores (2021) projetam um aumento significativo na taxa de resíduos eletrônicos anualmente nos próximos anos, como ilustrado na Figura 1, com o volume total gerado podendo alcançar aproximadamente 75 Mt até 2030.

O lixo eletrônico é um dos fluxos de resíduos que mais crescem mundialmente na taxa de crescimento anual, variando de 3% a 5% (OTTONI *et al.*, 2020). As razões para esses números impressionantes estão em diversos fatores, dentre eles a dependência das cidades dos avanços tecnológicos diretamente relacionados à indústria eletrônica e a crescente obsolescência entre esses equipamentos eletrônicos (OTTONI *et al.*, 2020) acrescido a ciclos de vida mais curtos, mudanças

frequentes na tecnologia, mudanças no comportamento do consumidor e opções limitadas de reparo para EEE (MURTHY *et al.*, 2022) explicam essa recente aceleração.

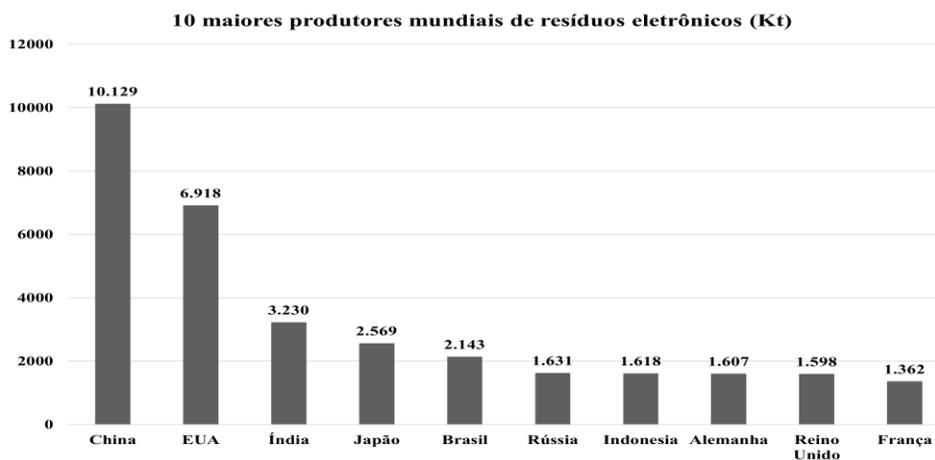
Figura 1 - Geração de resíduos elétrico-eletrônicos entre 2019 e 2030



Fonte: Adaptado de SHITTU *et al.*, 2021.

De acordo com Murthy *et al.* (2022) no ano de 2019, as estatísticas mostraram que a Ásia superou na geração de resíduos eletrônicos, com 24,9 Mt, acompanhada pelas Américas com 13,1 Mt, a Europa com 12 Mt e, por último, a África e a Oceania com 2,9 Mt e 0,7 Mt, respectivamente, como visualizado na Figura 2.

Figura 2 - 10 maiores produtores mundiais de resíduos eletrônicos



Fonte: Adaptado de MURTHY *et al.*, 2022.

O Brasil é o segundo maior produtor de resíduos eletrônicos nas Américas (2,14 Mt/ano e 10,2 Kg/habitante), atrás apenas dos EUA (6,9 Mt/ano e 21 Kg/habitante) (SANTOS *et al.*, 2022).

A nível mundial, apenas 17,4% (9,3 Mt) dos resíduos eletrônicos foram coletados e contabilizados, enquanto 82,6% (44,3 Mt) foram descartados e seu impacto ambiental e na saúde humana variou em todo o mundo. O lixo eletrônico pode conter uma variedade de componentes de metais preciosos como ouro, prata, platina e paládio, bem como metais básicos como cobre, alumínio, níquel, estanho, zinco, ferro, cobalto e tântalo, plásticos e outros não metais (XAVIER *et. al.*, 2021).

No contexto urbano, em grande parte envolvido com as mudanças tecnológicas, a valorização dos resíduos torna-se uma estratégia potencial não apenas para reduzir o impacto ambiental e os custos produtivos, mas também para otimizar os ciclos na cadeia produtiva (OTTONI *et al.*, 2020).

Os resíduos de equipamentos elétrico-eletrônicos contêm diversos metais e materiais tóxicos, como chumbo, cádmio, mercúrio e cromo, além de outros compostos potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (BEULA *et al.*, 2021). Esses materiais tóxicos podem contaminar o ambiente e ameaçar os seres vivos por meio de contaminação dos alimentos, água, ar e solo. A composição dos REEE varia significativamente, dependendo do design, funcionalidade e materiais usados nos dispositivos, como visualizado na Tabela 1 (SHITTU *et al.*, 2021).

Tabela 1 - Fontes de resíduos eletrônicos e seus constituintes

FONTE DE RESÍDUOS ELETRÔNICOS	CONSTITUINTES
Solda em placas de circuito impresso, painéis de vidro e juntas em monitores de computador	Chumbo
Resistores chip e semicondutores	Cádmio
Interruptores elétricos e placas de circuito impresso	Mercúrio
Chapas de aço galvanizado e decorador ou endurecedor para carcaça de aço	Cromo
Cabeamento e CPU	Plásticos e PVC
Equipamentos eletrônicos e placas de circuito	Retardadores de chama bromados
Monitores de computador	Bário, Fósforo e Metais Pesados
Fios de cobre, trilhas de placas de circuito impresso.	Cobre
Baterias recarregáveis de níquel-cádmio	Níquel
Baterias de íon-lítio	Lítio
Placa-mãe	Berílio

Fonte: Adaptado de BEULA *et al.*, 2021.

Esses resíduos incluem componentes como placas de circuito impresso, cabos e CPUs, monitores, baterias e placas-mãe, que contêm metais e substâncias químicas perigosas, como cobre, níquel, lítio, berílio e retardadores de chama bromados (BEULA *et al.*, 2021).

3.1.1 Reciclagem de equipamentos elétricos-eletrônicos no Brasil e no mundo

Atualmente, 71% dos países implementaram políticas de gestão de resíduos eletrônicos, que variam conforme a região. Os 29% restantes ainda estão se adaptando para se adequar às práticas legais de gestão sustentável de resíduos elétrico-eletrônicos, como ilustrado na Figura 3. Entretanto, mesmo nos países que já adotaram a legislação pertinente aos resíduos elétrico-eletrônicos, práticas ilegais ainda persistem (MURTHY *et al.*, 2022).

Figura 3 - Dados sobre geração e reciclagem de resíduos elétrico-eletrônicos em cada continente



Fonte: Adaptado de MURTHY *et al.*, 2022.

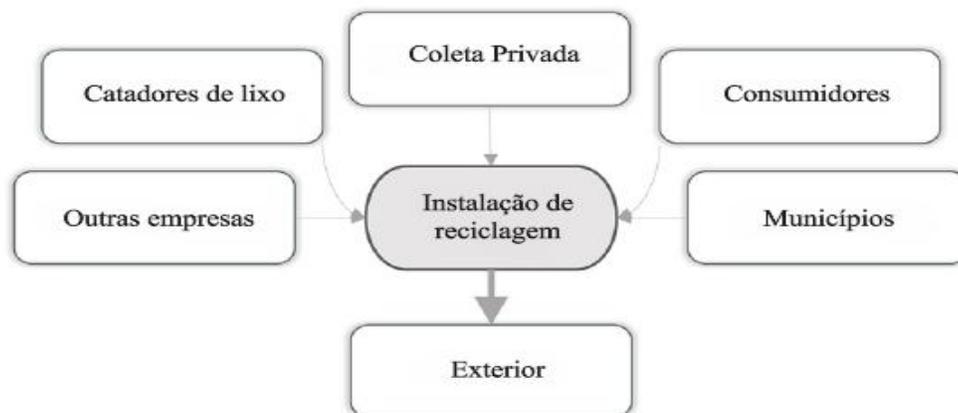
O Brasil é o maior gerador de resíduos eletrônicos da América do Sul, abrangendo diversos grupos de resíduos eletrônicos, como equipamentos de informática (computadores, notebooks, tablets), eletrodomésticos (geladeiras, máquinas de lavar), equipamentos de telecomunicação (celulares, telefones), dispositivos de iluminação (lâmpadas fluorescentes, LEDs), pilhas e baterias, entre outros. O país busca implementar mecanismos regulatórios já estabelecidos para gerenciar essas classes de resíduos eletrônicos sob sanções ambientais legais. As metas do Sistema de Logística Reversa (SLR), definidas pela Política Brasileira de Resíduos Sólidos (PBRs), foram estabelecidas para o período de 2021 a 2025, visando a coleta e descarte de todas as essas categorias, fundamentando o potencial de mineração urbana. As regulamentações

municipais e estaduais precederam a promulgação da PBRS. Em vez do habitual programa de responsabilidade estendida do produtor (EPR), foi adotado no Brasil o sistema de responsabilidade compartilhada (MURTHY et al., 2022).

Conforme Santos *et al.* (2022), no Brasil o descarte de lixo eletrônico juntamente com os resíduos recicláveis em geral é uma prática muito comum. No entanto, alguns resíduos eletrônicos também são descartados com lixo comum. Dessa forma, a maior parte dos resíduos eletrônicos têm como destino os aterros sanitários domésticos. Existem poucas unidades de reciclagem de lixo eletrônico no Brasil, a maioria delas (89%) só realiza o processo de desmontagem e recebe os resíduos das seguintes formas: (i) por meio de parcerias com outras empresas; (ii) serviço de coleta privada realizado pelo reciclador; (iii) voluntariamente entregues pelo consumidor; (iv) vendidos pelos catadores (muitas vezes, os catadores usam processos rudimentares e inseguros para desmontar produtos); e (v) parcerias com programas municipais.

Após a desmontagem, classificação e moagem, o material é exportado para instalações de reciclagem internacionais. Na Figura 4 é resumido o caminho atual de reciclagem de resíduos eletrônicos no Brasil.

Figura 4 - Ciclo de reciclagem e resíduos elétrico-eletrônicos no Brasil



Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.*, 2022.

No atual modelo de gestão, o fluxo de reciclagem de resíduos eletrônicos ocorre independentemente da ação de fabricantes, importadores e distribuidores e da inspeção do governo. Embora o PBRS esteja fortemente ligado aos princípios da EPR, não é necessário uma estrutura detalhada (partes interessadas e seus papéis, fontes de financiamento, monitoramento do

sistema) para que a logística reversa funcione. A logística reversa existente se deve a um mercado informal no qual os catadores desempenham um papel fundamental (SANTOS *et al.*, 2022).

Nesse contexto, a crescente demanda por energia, impulsionada pelo crescimento populacional global, pelas mudanças no estilo de vida e pelo esgotamento dos recursos de combustíveis fósseis, está intensificando a dependência de fontes de energia renováveis. Um desafio inerente às energias renováveis é a geração intermitente de eletricidade, exigindo o armazenamento do excedente para compensar as variações na oferta (NEUMANN *et al.*, 2022).

Como uma solução promissora para esse desafio, devido à sua alta densidade energética, elevada energia específica e excelente capacidade de recarga, as baterias de íon-lítio (LIB) destacam-se como uma tecnologia estabelecida para o armazenamento de energia no futuro (NEUMANN *et al.*, 2022). Promi *et al.* (2024) afirmam que a invenção e adoção comercial das LIBs permitiram uma miríade de novas tecnologias, tornando o mundo mais móvel do que nunca. Essa mobilidade estende-se além da eletrônica de consumo, como smartphones, computadores pessoais, smartwatches e tablets, alcançando os veículos elétricos, que são considerados uma ferramenta crucial na atual luta pela sustentabilidade ambiental. Dessa forma, a ampla disseminação das LIBs está intrinsecamente ligada à necessidade de reciclagem desses dispositivos (NEUMANN *et al.*, 2022).

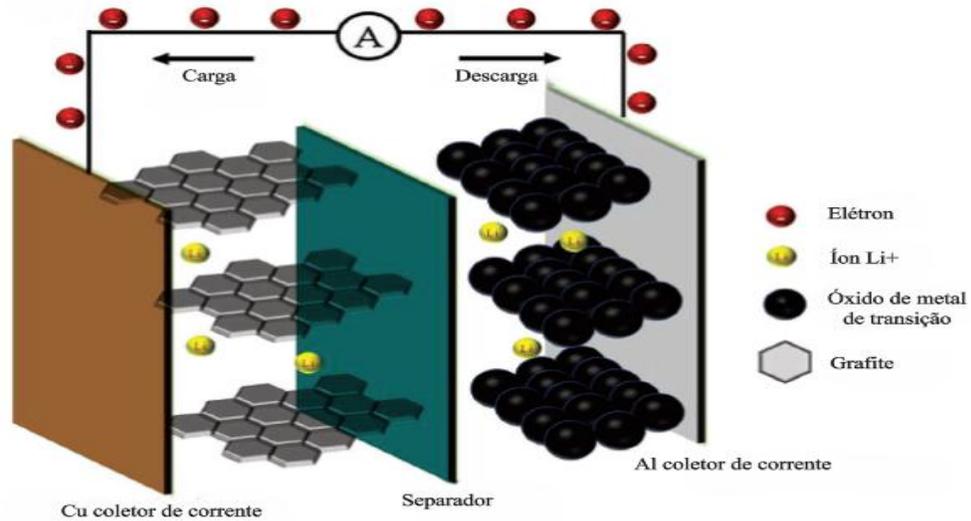
3.2 Baterias de íon-lítio

Baterias de lítio refere-se a uma família de baterias com diferentes composições químicas, compreendendo diversos tipos de cátodos e eletrólitos. As LBs são divididas em duas categorias (Martínez *et al.*, 2021):

- Primária (não recarregável): baterias de metal de lítio, baterias de metal de lítio com compostos de lítio e metal de lítio como ânodo.
- Secundária (recarregável): Baterias de íon-lítio onde o lítio está presente apenas no eletrólito.

As LIBs são constituídas principalmente de quatro componentes: cátodo, ânodo, eletrólito e separador de poliolefina, como pode ser observado na Figura 5. A porcentagem em peso dos componentes na LIB pode variar segundo os fabricantes (NATARAJAN *et al.*, 2022).

Figura 5 - Baterias íon-lítio: composição e mecanismos



Fonte: Adaptado de NATARAJAN *et al.*, 2022.

Embora as baterias de íon-lítio tiveram um expressivo crescimento na última década, é previsto para o mercado uma taxa de crescimento anual composta de 10% nos próximos 5 anos. Os principais fatores que impulsionam o crescimento do mercado incluem a crescente utilização e procura de produtos eletrônicos de consumo portáteis e a aceleração da procura de veículos elétricos em todo o mundo, entre outros. Esta tendência deve ser reforçada pela inovação e avanço tecnológico (MARTÍNEZ *et al.*, 2021).

Com a expansão do mercado para bateria recarregáveis, espera-se um aumento significativo de sua contribuição para o chamado lixo tecnológico nos próximos anos, considerando que a vida útil média dessas baterias é de aproximadamente dois anos. Isso evidencia a necessidade urgente de implementar um sistema eficiente de coleta dos resíduos e de desenvolver processos de reciclagem adequados para esse material. Projeções indicam que a geração de resíduos provenientes de baterias usadas poderá atingir de 200 a 500 toneladas por ano, contendo teores de cobalto entre 5% e 20%, além de 2% a 7% de lítio, dentre outros metais (BURNARDO *et al.*, 2007).

3.2.1 Reciclagem de baterias de íon-lítio

A reciclagem de baterias é incentivada pela legislação por meio de diferentes diretivas, principalmente por causa dos riscos à saúde humana ou ao meio ambiente decorrentes de

componentes tóxicos. Os processos de reciclagem são a única opção para reintrodução de baterias em fim de vida, do inglês *End-of-life* (EOL), e seus componentes no ciclo econômico, reduzindo a necessidade de matérias-primas primárias e promovendo uma melhor aceitação de veículos elétricos puros e híbridos (NEUMANN *et al.*, 2022).

O processamento de baterias de íon-lítio usadas é relativamente simples, principalmente devido à química distintiva de seus componentes principais: lítio, cobalto e carbono. Essas baterias são praticamente as únicas que contêm este metal alcalino e são frequentemente utilizadas em estudos de reciclagem, provavelmente por duas razões principais. Primeiramente, o mercado consumidor dessas baterias é significativamente maior do que o das pilhas primárias de Li/MnO₂, estando ainda em franca expansão. Além disso, esses produtos contêm elementos de alto valor agregado, como o cobalto, em teores consideráveis (BURNARDO *et al.*, 2007).

A composição dos resíduos de LIB varia muito dependendo do tipo de bateria e do processo de pré-tratamento utilizado (pirometalúrgico e/ou mecânico). O teor de metal é tipicamente cobalto (Co) 5-30%, níquel (Ni) 0-10%, lítio (Li) 2-12%, alumínio (Al) 3-10%, ferro (Fe) 0-25%, manganês (Mn) 5-12% e cobre (Cu) 7-17%. Geralmente, desses metais, Co, Ni e Li são vistos como valiosos e de interesse para recuperação. O restante é considerado como impurezas (VIROLAINEN *et al.*, 2021).

O cobalto destaca-se como o componente mais valioso nas baterias. Assim, o processo de reciclagem deve, necessariamente, focar na recuperação desse elemento químico. Contudo, a recuperação do eletrólito apresenta desafios significativos devido à sua fragilidade em presença de água, umidade do ar e aquecimento (T_{dec} ca. 80 °C). Uma estratégia para mitigação desse problema envolve a extração por solvente em baixas temperaturas. Ainda assim, essa abordagem enfrenta limitações práticas, pois o eletrólito é suscetível a reações de decomposição ao longo da vida útil da bateria, especialmente na superfície do ânodo (BURNARDO *et al.*, 2007).

Ademais o aspecto mais crítico no processamento de baterias de íon-lítio usadas é a abertura da bateria, devido ao risco de ignição do solvente não aquoso causado pelo aquecimento gerado pelo atrito durante a abertura da blindagem de aço, bem como pela possibilidade de curto-circuito nessa fase do processamento. Além do mais, deve-se considerar a presença de quantidades variáveis de outros elementos, os quais podem agregar dificuldades no processo de reciclagem.

Portanto, acredita-se que ainda há espaço para o desenvolvimento de novos processos de recuperação de componentes dessas baterias (BURNARDO *et al.*, 2007).

O reuso de baterias de íon-lítio (LIBs) em fim de vida pode reduzir o custo dos novos dispositivos, mas ainda não há registros desse uso na literatura. A maioria dos esforços de reciclagem de LIBs concentra-se na separação de materiais ativos catódicos, como cobalto, níquel, manganês, ferro, lítio, alumínio, entre outros, tanto na academia quanto na indústria, utilizando métodos físicos, químicos ou uma combinação de ambos. Os métodos físicos incluem separação mecânica, processos mecanoquímicos e tratamentos térmicos, enquanto os métodos químicos envolvem lixiviação de metais utilizando ácidos ou microrganismos, extração por solventes, precipitação química e processos eletroquímicos. Contudo, o desafio está na separação de componentes metálicos e não metálicos das LIBs em fim de vida (NATARAJAN *et al.*, 2022).

Após a separação dos cartuchos à base de plástico e do pré-tratamento das baterias em EOL (por meio de moagem, separações magnéticas e densimétricas), o sólido é geralmente submetido a lixiviação ácida (quanto ao processamento de recursos minerais). Podendo ser utilizado diversas técnicas para o tratamento de baterias de íons-lítio, bem como para a recuperação de metais valiosos, incluindo: precipitação, cristalização, extração por solvente, troca iônica ou resina quelante. A escolha do método de tratamento, incluindo técnicas combinadas, depende fortemente da composição dos lixiviados, das concentrações relativas dos metais valiosos e da estratégia de processamento (purificação de lixiviados de Li por remoção de cometais ou remoção direta de lítio). A complexidade dos efluentes contendo Li torna a seletividade um desafio crítico no projeto do adsorvente (HAMZA *et al.*, 2022).

A combinação de MOFs e reciclagem de LIBs representa uma solução inovadora para os desafios ambientais e econômicos associados ao descarte de baterias. A pesquisa nesse campo deve continuar a explorar novos materiais, técnicas de síntese e aplicações para maximizar a eficiência e sustentabilidade (PIATEK *et al.*, 2021).

Segundo Cognet *et al.* (2020) e PIATEK *et al.* (2021), a aplicação de MOFs na reciclagem de LIBs permite:

- Valoração de resíduos: a conversão de materiais descartados em MOFs agrega valor aos resíduos.

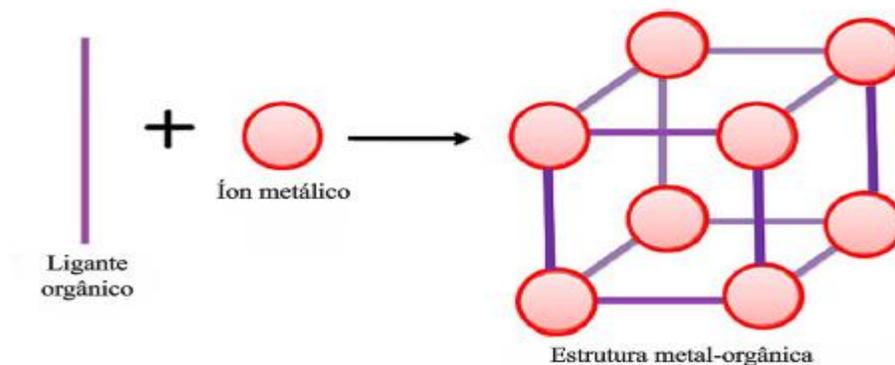
- Recuperação seletiva de metais: MOFs podem ser projetados para capturar específicos metais presentes em lixiviados.
- Redução de impactos ambientais: minimiza o descarte de resíduos tóxicos.

3.3 Estruturas metal-orgânicas

As estruturas metal-orgânicas, do inglês *Metal-Organic frameworks* (MOFs) são definidas como uma rede de coordenação de metais com ligantes orgânicos contendo poros (HONG *et al.*, 2013). A estrutura básica das MOFs é composta por clusters metálicos, que são as unidades secundárias de construção, do inglês *Secondary Building Units* (SBUs), conectados a ligantes orgânicos, formando uma rede cristalina 2D ou 3D. A funcionalização dos ligantes permite ajustar as propriedades químicas e físicas dos materiais, tornando-os altamente versáteis (CHEN *et al.*, 2020). O tipo de MOF é determinado pela escolha do íon metálico e do ligante orgânico usado (AMENAGHAWON *et al.*, 2022). Um esquema de MOF pode ser visualizado na Figura 6.

A estrutura de uma MOF é diretamente influenciada pela natureza dos ligantes, dos metais e dos solventes empregados na síntese. Além disso, as concentrações dos reagentes e os parâmetros experimentais, como temperatura, pH e tempo de reação, desempenham um papel crucial. A rota sintética adotada também é um fator determinante na obtenção dos cristais desejados (FREM *et al.*, 2018).

Figura 6 - Estrutura básica das MOFs



Fonte: Adaptado de AMENAGHAWON *et al.*, 2022.

No que concerne às MOFs, destaca-se primeiramente a capacidade de regular as dimensões de seus poros de acordo com o ligante orgânico utilizado. Adicionalmente, é

importante mencionar as modificações pós-sintéticas dos poros, que visam otimizar a interação com espécies de interesse, além de possibilitarem síntese em grandes quantidades e a obtenção de elevados rendimentos (SEABRA, 2024).

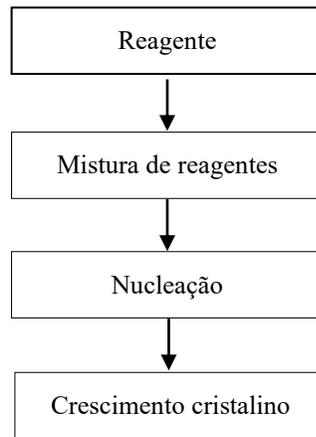
Essa capacidade de customização permite que as MOFs sejam otimizadas para uma ampla variedade de aplicações específicas, incluindo armazenamento e separação de gases, catálise heterogênea, luminescência, detecção química, imagem biológica, carreamento de medicamentos, armazenamento de energia, sensores e aplicações ambientais. A versatilidade das MOFs em termos de ajuste estrutural e funcionalidade destacam-nas como materiais promissores para enfrentar desafios tecnológicos e ambientais contemporâneos despertando crescente interesse no desenvolvimento e na síntese de novos materiais dessa natureza (ZHANG *et al.*, 2018, AMENAGHAWON *et al.*, 2022, SEABRA, 2024).

3.3.1 Síntese de estruturas metal-orgânicas

Os métodos solvotermal e hidrotermal em autoclave são os mais utilizados para a síntese de estruturas metal-orgânicas (MOFs) (AMENAGHAWON *et al.*, 2022).

Consonante com Chen *et al.* (2020), o termo hidrotérmico refere-se a qualquer reação heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizadores sob condições de alta pressão e temperatura para dissolver e recristalizar materiais que são relativamente insolúveis sob condições comuns. Não existe um limite mínimo definido para as condições de pressão e temperatura. Da mesma forma, o termo solvotérmico refere-se a qualquer reação química na presença de um solvente em condições supercríticas ou quase supercríticas. Assim sendo, sob condições hidrotérmicas, as reações ocorrem na interface sólido-líquido. Portanto, essas reações também são definidas como casos especiais de reações de transporte químico.

A síntese hidrotérmica dos MOFs é geralmente feita pela mistura de soluções de sais de íons metálicos e ligantes orgânicos no solvente e pela manutenção da mistura em altas temperaturas (superiores a 100 °C) em períodos de tempo específicos. Assim, tais métodos, sejam tradicionais ou mais recentes, desempenham papéis cruciais no desenvolvimento de MOFs com propriedades otimizadas para diversas aplicações. A síntese das MOFs envolve várias etapas, como mostrado na Figura 7 abaixo (CHEN *et al.*, 2020).

Figura 7 - Síntese das MOFs

Fonte: Adaptado de CHEN *et al.*, 2020.

O processo de síntese das MOFs ocorre em temperaturas elevadas, a fim de alcançar um alto rendimento de cristais em um tempo otimizado. As variáveis na síntese são temperatura, pH e composição química dos reagentes (CHEN *et al.*, 2020).

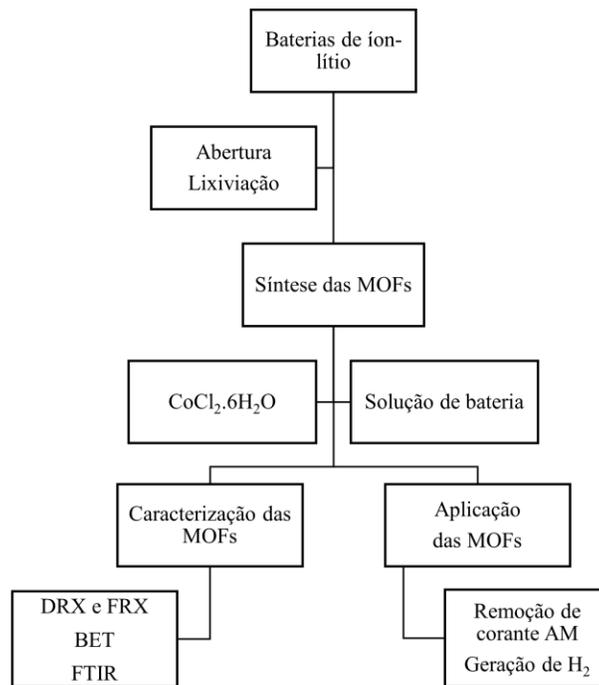
Usualmente, a síntese de MOFs é conduzida utilizando-se sais comerciais como fonte de metal constituinte do material. Desta forma, a utilização de resíduos eletrônicos, tais como baterias de íon-lítio (LIB), como fonte de metal para a síntese desses materiais, representa uma abordagem inovadora para a reciclagem de resíduos eletrônicos (CHEN *et al.*, 2020).

4 MATERIAS E MÉTODOS

Nesta seção, serão detalhados os materiais reagentes empregados para síntese das estruturas metal-orgânicas em estudo, os processos de caracterização empregados desses materiais e as aplicações empregadas.

Primeiramente, será apresentada a metodologia geral empregada neste estudo (Figura 8), em seguida a metodologia para a abertura das baterias de íon-lítio. Posteriormente, serão abordados diferentes parâmetros de síntese das MOFs. Também serão descritas as caracterizações empregadas. E por fim, serão descritos os métodos de aplicação das MOFs sintetizadas.

Figura 8 - Metodologia de síntese, caracterização e aplicação das Co-MOFs



Fonte: Próprio autor.

4.1 Materiais e reagentes

Para a síntese e aplicação das MOFs estudadas neste trabalho foram utilizados os reagentes listados a seguir.

Síntese das MOFs

- Cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 98% P.A da marca Êxodo Científica
- Ácido tereftálico 98% da marca Sigma-Aldrich

- Ácido cítrico P.A 99,5% da marca Neon Comercial Reagentes Analíticos LTDA
- N-N-Dimetilformamida (DMF) 99,8% P.A da marca Nova Cinética
- Água deionizada
- Álcool etílico absoluto P.A (EtOH) 99% da marca Êxodo Científica

Lixiviação do pó de bateria

- Ácido clorídrico (HCl) P.A 37,89% da marca Anidrol Produtos para Laboratório
- Ácido nítrico (HNO₃) P.A 65% da marca Êxodo Científica

Ajuste de pH

- Hidróxido de sódio (NaOH) P.A 98% da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda

Geração de H₂

- Borohidreto de sódio (NaBH₄) P.A 95% da marca Êxodo Científica.

Neste estudo, as baterias de telefones celulares usadas (marca: Samsung, Nokia e LG; tipo: íon-Lítio; 3 células) foram coletadas no depósito do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

4.2 Abertura das baterias de íon-lítio

As baterias de íon-lítio usadas foram cortadas com arco de serra e desmembradas mecânicamente com alicates, de forma a separar o revestimento de plástico, a carcaça, o ânodo, o cátodo e separador de polietileno (PE) do conjunto de 3 células, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Esquema de bateria de íon-lítio aberta



Fonte: ROSOLEM, M.F., 2011.

Os separadores de PE e os eletrodos, que consiste em folhas de alumínio (Al) e cobre (Cu), foram dispostos em béqueres de plásticos e levados à capela para secagem natural por 30 minutos. Em seguida, as folhas de Al e Cu foram separadas manualmente e acondicionadas separadamente em recipientes de vidro, sendo posteriormente levadas à estufa a uma temperatura de 52 °C por 30 minutos para a completa secagem das folhas. Os separadores de PE foram descartados. Este estudo focou-se no componente cátodo, devido a presença de LiCoO_2 . O cátodo consiste no pó preto que está aderido à folha de alumínio. Os eletrodos de Al foram raspados manualmente com uma espátula. Posteriormente pesou-se a massa de óxido proveniente da raspagem das folhas de Al, resultando numa massa total de 12,77 g.

4.2.1 Lixiviação das baterias de íon-lítio

Para o processo de lixiviação, em 20 mL de solução de água régia (3 HCl:1 HNO₃) foram adicionados 4,26 g de pó de bateria. Para o banho maria foi colocado cerca de 800 mL de glicerina em um béquer de 1000 mL para aquecer em uma chapa (IKA® C-MAG HS 7, 220V) a temperatura de 250 °C dentro da capela de exaustão.

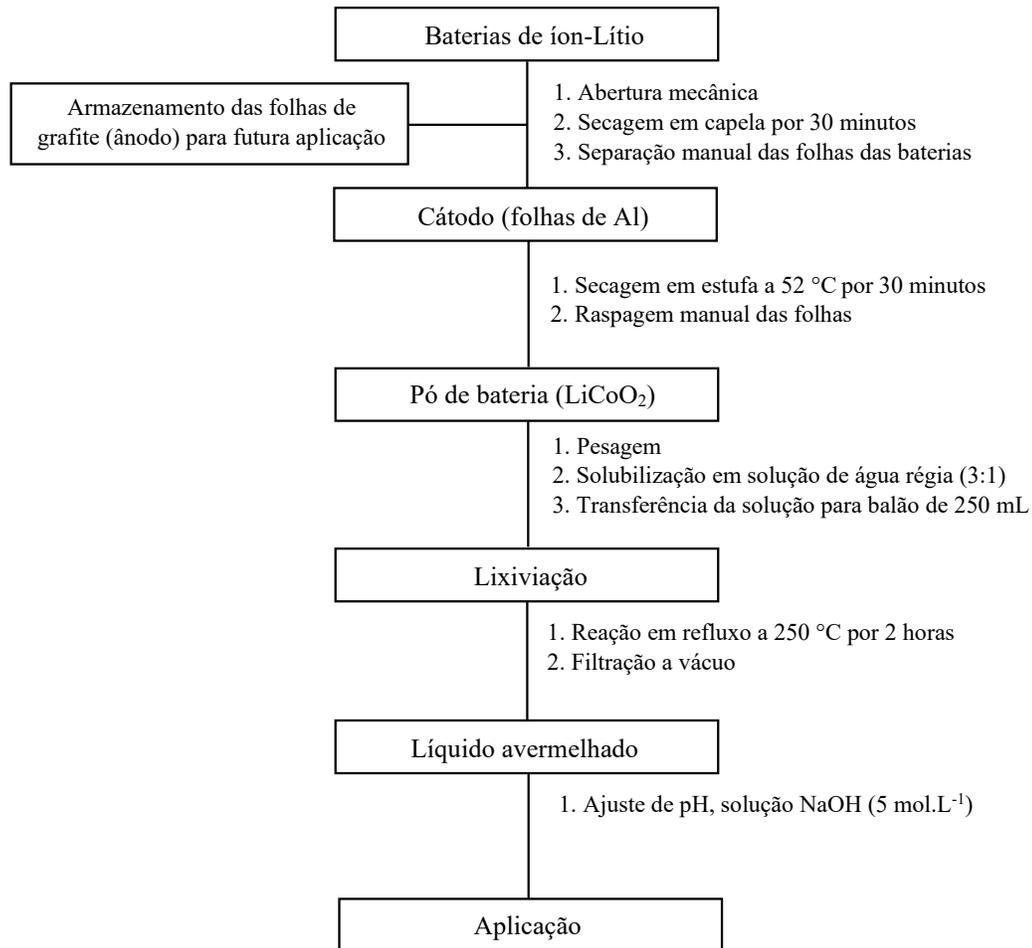
Subsequentemente, a solução foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL. Este balão foi, então, imerso no banho de glicerina, ao qual foi acoplado um condensador de bolas. A mistura foi submetida a refluxo por 2 horas a 250 °C. Após o término do período de reação, o balão foi retirado do banho de glicerina e deixado a temperatura ambiente até resfriamento completo.

Uma vez resfriada, a solução foi preparada para o processo de filtração à vácuo. Para isso, um funil de Büchner, equipado com papel de filtro, foi posicionado sobre um kitassato conectado a uma bomba de vácuo. A solução de lixiviação foi então cuidadosamente vertida sobre o papel de filtro no funil, permitindo que o lixiviado passasse através do papel de filtro, enquanto os resíduos sólidos não dissolvidos eram retidos. O lixiviado filtrado é coletado em um kitassato para posterior tratamento.

Após o processo de filtração, os sólidos retidos no papel filtro foram removidos e descartados. O lixiviado filtrado foi submetido a um ajuste de pH para ~5,5, pH indicado para que não ocorra a precipitação do cobalto, utilizando uma solução de NaOH a 5 mol/L.

Na Figura 10 está ilustrado a rota de abertura das baterias de íon-lítio, a extração do pó de bateria contendo cobalto.

Figura 10 - Abertura e lixiviação das baterias de íon-lítio



Fonte: Próprio autor.

4.3 Síntese das MOFs

Para a síntese das MOFs estudadas no presente trabalho, foram empregados dois ligantes orgânicos: ácido cítrico e ácido tereftálico, com razões molares Co/AT de 1:1 e Co/AC de 1:1. Diferentes solventes foram utilizados, sendo água e DMF empregados na síntese das MOFs derivadas do ácido tereftálico, e apenas água utilizada na síntese das MOFs derivadas do ácido cítrico. O cobalto utilizado nas sínteses foi oriundo de diferentes precursores: sal metálico e bateria de íon lítio. As MOFs sintetizadas em reatores de aço inoxidável revestido com teflon, conforme ilustrado na Figura 11, a partir do ácido tereftálico, foram denominadas Co-MOF-AT,

onde "Co" representa o metal utilizado e "AT" refere-se ao ácido tereftálico. De maneira análoga, as MOFs sintetizadas a partir do ácido cítrico foram denominadas Co-MOF-AC, onde "AC" representa o ácido cítrico.

Figura 11 - Reatores de aço inoxidável



Fonte: Próprio autor.

4.3.1 Síntese das MOFs com ácido tereftálico a 150 °C

Para a síntese do Co-MOF, foram solubilizados 0,689 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,896 mmol) em 3 mL de água destilada. Em seguida, 0,490 g de AT (2,95 mmol) foram dissolvidos em 13 mL de DMF. A solução de ácido tereftálico em DMF foi submetida ao banho ultrassônico por cerca de 15 minutos para assegurar a completa dissolução do ácido no solvente. Posteriormente, as soluções foram transferidas para um reator de aço inoxidável revestido com teflon, com capacidade de 20 mL. O reator foi selado e a solução obtida foi submetida a aquecimento em estufa a 150 °C por 24 horas.

Decorrido o período de reação, o reator foi retirado da estufa e foi deixado em resfriamento até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o reator foi aberto e o conteúdo, um sólido de coloração rosada com sobrenadante azul, foi transferido para um tubo Falcon de 50 mL, lavado com água destilada, para certificar que todo o conteúdo do reator foi transferido para o tubo, e então centrifugado em centrífuga modelo CT 6000R da marca Cientec, por 10 minutos.

Subsequentemente, o tubo Falcon contendo a solução ficou 5 minutos em banho ultrassônico, e após ser retirado do banho, o sobrenadante foi removido e 45 mL de DMF foi adicionado ao tubo para uma primeira lavagem, seguida de centrifugação por 5 minutos.

Retirado da centrífuga, o tubo Falcon contendo a solução ficou 5 minutos em banho ultrassônico, e após ser retirado do banho, o sobrenadante foi descartado e 45 mL de água destilada foram adicionados ao tubo, seguida de centrifugação por 5 minutos. Realizou-se esse mesmo procedimento 5 vezes.

Após a última lavagem o sobrenadante foi retirado e adicionaram-se 30 mL de EtOH ao tubo Falcon. O material ficou imerso em EtOH por cerca de 12 horas armazenado na geladeira.

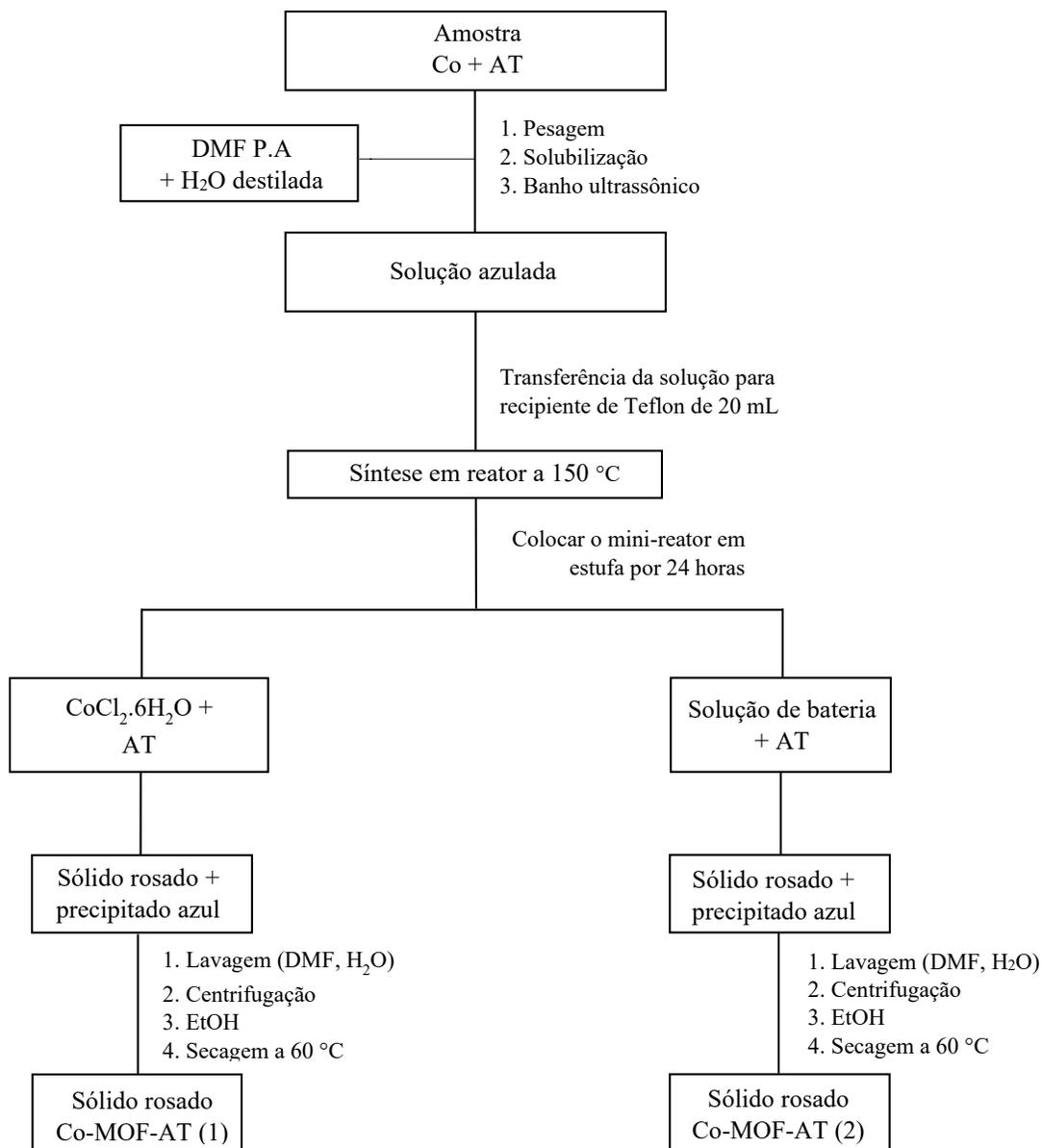
O precipitado de coloração rosada restante no tubo foi transferido para uma placa de Petri e colocado em estufa a 60 °C até secagem completa, obtendo o Co-MOF-AT (1), um sólido de coloração rosada. Posteriormente, todo o resíduo seco foi coletado da placa e acondicionado em microtubos eppendorff para posterior caracterização.

O mesmo procedimento foi adotado para a síntese da Co-MOF-AT (2), na qual 0,490 g de AT (2,95 mmol) foram solubilizados em 13 mL de DMF e a essa solução foram acrescentados 3 mL da solução de bateria com pH ajustado. Obtendo-se um sólido de coloração rosada.

O procedimento mencionado foi replicado com o intuito de verificar a formação de material sólido ao submeter o ácido tereftálico solubilizado em DMF, aos mesmos parâmetros de reação descritos anteriormente. Observou-se que não houve formação de qualquer material sólido.

Na Figura 12 está ilustrada a rota de síntese das MOFs de ácido tereftálico.

Figura 12 - Fluxograma das MOFs sintetizadas com ácido tereftálico



Fonte: Próprio autor.

4.3.2 Síntese das MOFs com ácido cítrico a 180°C

Para a síntese da Co-MOF a partir do sal, foram solubilizados 3,645 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15 mmol) em 10 mL de água destilada. Em seguida, 1,930 g de ácido cítrico (10 mmol) foram dissolvidos em 45 mL de água destilada. A solução de ácido cítrico em água foi submetida ao

banho ultrassônico por cerca de 5 minutos para assegurar a completa dissolução do ácido na água. Posteriormente, as soluções foram transferidas para um béquer de 100 mL, e então, realizou-se o ajuste de pH da solução para ~5,5 utilizando-se uma solução de NaOH 5 mol.L⁻¹.

Subsequentemente, as soluções foram transferidas para um reator autoclave de aço inoxidável revestido internamente com tubo teflon, com capacidade de 60 mL. O reator foi selado e a solução obtida foi submetida a aquecimento em estufa a 180 °C por 24 horas. Decorrido o período de incubação, o reator foi retirado da estufa e resfriado até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o reator foi aberto e o conteúdo, um sólido roxo com sobrenadante roxo foi então, transferido para 3 tubos Falcons de 50 mL, e posteriormente centrifugado por 10 minutos.

Em seguida, os tubos Falcon foram retirados da centrífuga, e o sobrenadante foi removido. Após isso, adicionaram-se 45 mL de água destilada aos tubos para realizar uma primeira lavagem, seguida de centrifugação por 5 minutos. Este procedimento foi repetido 5 vezes.

Após a última lavagem o sobrenadante foi retirado e adicionaram-se 30 mL de EtOH aos tubos Falcons. O material ficou imerso em EtOH por cerca de 12 horas armazenado na geladeira.

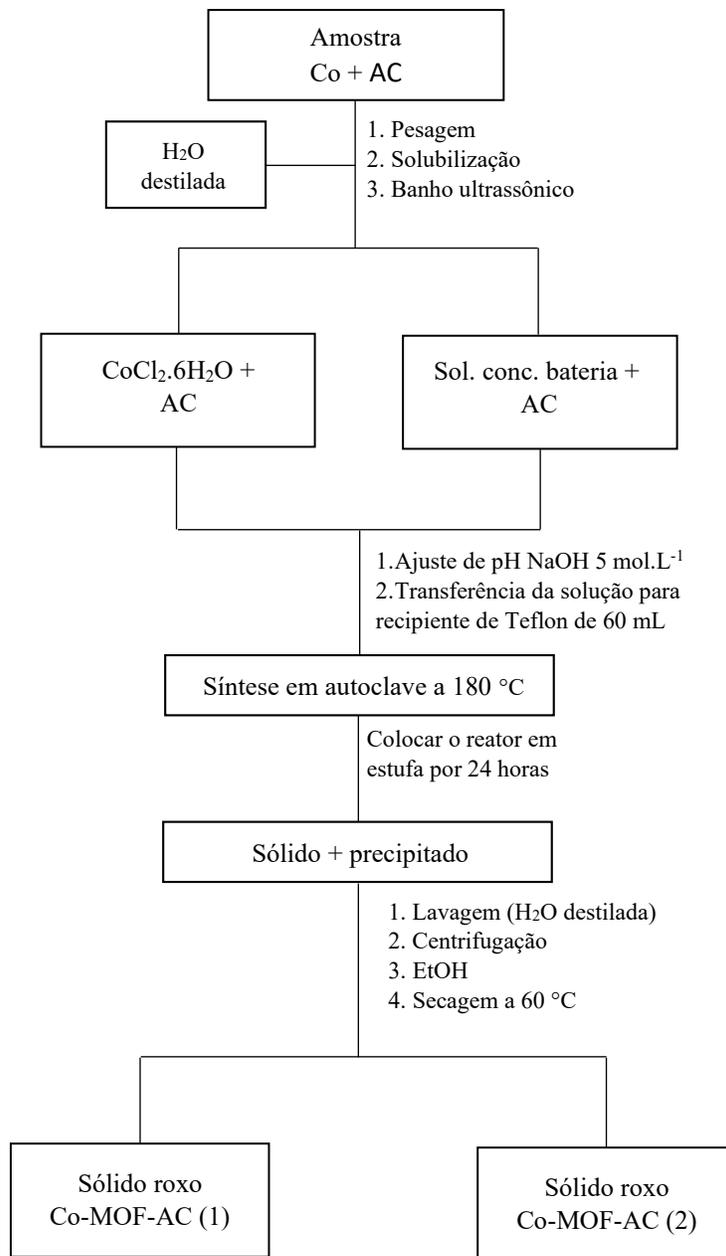
O material resultante foi então vertido numa placa de Petri e colocado em estufa a 60 °C até secagem completa, obtendo o Co-MOF-AC (1), um sólido roxo. Posteriormente, todo o material seco foi coletado da placa e acondicionado em microtubos eppendorff para posterior caracterização.

O mesmo procedimento foi adotado para a síntese da Co-MOF-AC (2) a partir da solução concentrada de bateria, em que foram solubilizados 1,930 g de ácido cítrico (10 mmol) em 10 mL de água destilada. Posteriormente, essa solução foi transferida para o recipiente de vidro contendo os 7 mL de solução concentrada de bateria. Para essa síntese foi necessário realizar o ajuste de pH da solução para 5,8 utilizando-se uma solução de NaOH 5 mol.L⁻¹. O material resultante foi um sólido de coloração roxa.

O procedimento mencionado foi replicado com o intuito de verificar a formação de material sólido ao submeter o ácido cítrico, solubilizado em água, aos mesmos parâmetros de reação descritos anteriormente. Observou-se que não houve formação de qualquer material sólido.

Na Figura 13 está ilustrada a rota de síntese das MOFs de ácido tereftálico.

Figura 13 - Fluxograma das MOFs sintetizadas com ácido cítrico



Fonte: Próprio autor.

4.4 Caracterização das MOFs

Os materiais sintetizados, descritos nas seções anteriores, foram caracterizados através de técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difractometria de Raios-X (DRX), Análise de área superficial e Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

As análises de difratometria de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000 MAXima, com tubos de raios-X de Cu, tensão do tubo de raios X de 40,0 kV, corrente de 30,0 mA e ângulo de varredura (2θ) entre 5 e 80 graus para Co-MOF-AT(1) e Co-MOF-AC(1) e entre 10 e 80 graus para Co-MOF-AT(2) e Co-MOF-AC(2), Ácido Tereftálico branco e Ácido cítrico branco, pertencente ao laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram realizadas em um equipamento NOVA 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer da Quantachrome Instruments, pertencente ao laboratório de Cerâmicas Finas do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Antes da obtenção das isotermas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 140 °C por 48 horas. As áreas específicas foram calculadas utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller), enquanto que os volumes de microporo e volumes totais de poro foram estimados pelo método BJH, respectivamente.

As análises por FTIR foram conduzidas utilizando o equipamento IRPrestige – 21 da marca Shimadzu, pertencente ao laboratório de Caracterizações de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG. Esse procedimento visou à verificação da formação das MOFs, bem como à caracterização dos grupos funcionais dos adsorventes.

4.5 Aplicações

Os materiais sintetizados foram aplicados na adsorção do corante azul de metileno (AM) e na geração de hidrogênio a partir do borohidreto de sódio.

4.5.1 Adsorção do corante azul de metileno

Para os ensaios de adsorção do corante foi utilizada uma solução de 30 mg.L⁻¹ de AM. O procedimento consistiu em adicionar 10 mg de material sintetizado em um béquer contendo 30 mL

de solução de AM (30 mg.L^{-1}). Em seguida, o sistema foi colocado sob agitação constante utilizando um agitador magnético, por um período de 30 minutos. Decorrido o tempo, a mistura foi filtrada e o filtrado foi submetido a análise em um Espectrofotômetro na região do UV-Vis (Varian modelo Cary da marca 50 Conc UV-Visible Spectrophotomer), na faixa entre 200 a 800 nm de comprimento de onda (λ) em cubeta de quartzo, para determinação da quantidade de corante adsorvida pelas Co-MOFs sintetizadas.

4.5.2 Dopagem das MOFs

Para a dopagem das Co-MOFs, inicialmente, pesou-se 0,27 g das Co-MOFs, que foram dissolvidas em 10 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi submetida a agitação constante em um agitador magnético. Durante o processo de agitação, adicionou-se gota a gota uma solução de borohidreto de sódio ($0,026 \text{ mol.L}^{-1}$) à solução das MOFs. Após a adição do NaBH_4 , o sistema permaneceu sob agitação até a completa liberação de gás e redução do excesso de cobalto presente nas Co-MOFs, com o objetivo de formar nanopartículas de cobalto.

Em seguida, transferiram-se as misturas obtidas para tubos falcons e colocaram-se na centrífuga por 10 minutos. Descartou-se o sobrenadante e adicionou-se cerca de 30 mL de água destilada aos tubos e realizou-se uma nova centrifugação de 10 minutos. Descartou-se o sobrenadante e adicionou-se cerca de 30 mL de álcool etílico P.A. ao tubo.

Após a etapa de lavagem, os materiais foram transferidos para placas de petri e, então, foram secos em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, obtendo-se assim Co-MOFs dopadas.

4.5.3 Geração de hidrogênio a partir do borohidreto de sódio

Baseando-se nos valores expressivos de energia e na redução dos riscos de segurança, tem-se tornado frequente a utilização de hidrogênio pressurizado. Os hidretos metálicos estão sendo desenvolvidos principalmente para o armazenamento de hidrogênio sólido, como por exemplo o NaBH_4 . Este composto é considerado um dos hidretos metálicos mais promissores devido não apenas às suas características atóxicas e anti-inflamáveis, mas também à sua rápida atuação, alta capacidade de geração de hidrogênio e controle facilitado (SPERANDIO *et al.*, 2024). Dessa forma, torna-se essencial avaliar o desempenho dos materiais sintetizados na catálise dessa reação, buscando compreender como a composição e a estrutura das Co-MOFs influenciam

a taxa de geração de hidrogênio.

Pesou-se 0,02 g de cada Co-MOF dopada e as transferiu para o frasco reator. Em seguida, adicionaram-se 9 mL de água destilada ao frasco reator e colocou-se uma barra magnética no frasco. Em sequência, prendeu-se o frasco reator na haste e o posicionou em cima do agitador magnético. Tampou-se e vedou-se o frasco reator.

Realizou-se o preparo da solução de NaBH_4 , no qual pesou-se 0,035 g de NaBH_4 em um béquer de 25 mL e adicionou-se 1,3 mL de água destilada com auxílio de uma pipeta. Após a completa solubilização do NaBH_4 , retirou-se toda a solução com o auxílio de uma seringa e injetou-se ao frasco reator, cronometrando-se o tempo para cada mL de gás liberado. Este ensaio foi realizado em duplicata para cada uma das Co-MOFs em estudo.

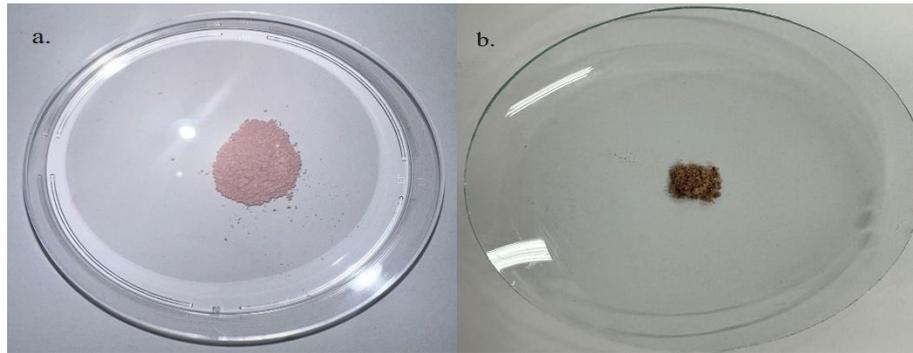
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados visuais das sínteses

Os orbitais atômicos possuem níveis energéticos distintos e representam regiões com maior probabilidade de localização dos elétrons (e^-). Dependendo do nível em que os elétrons se encontram, podem ocorrer transições eletrônicas, nas quais a matéria absorve ou emite luz. O deslocamento do elétron de um orbital com maior energia para um orbital com energia menor resulta na liberação da energia excedente na forma de luz. Quando um elétron retorna a um nível de menor energia, a luz emitida pode não ser visível. O comprimento de onda dessa luz está diretamente associado à variação de energia entre os orbitais, e cada comprimento de onda corresponde a uma cor específica, variando do violeta (cerca de 400 nm, maior taxa energética) ao vermelho (cerca de 700 nm, menor taxa energética). Se a transição eletrônica resultar na emissão de luz dentro do espectro visível, a cor percebida estará diretamente relacionada ao comprimento de onda da radiação emitida (ATKINS; PAULA; KEELER, 2018).

A diferença de coloração entre as Co-MOFs de ácido tereftálico e ácido cítrico, sugere a existência de diferentes estados estruturais ou eletrônicos, influenciados por fatores como a orientação dos ligantes, o solvente utilizado ou a oxidação do cobalto. Além disso, fica claro que as MOFs absorvem e emitem luz em comprimentos de onda distintos, fato relacionado ao espectro visível e às transições energéticas (ATKINS; PAULA; KEELER, 2018).

As Co-MOFs sintetizadas com ácido tereftálico apresentam uma coloração rosada devido à influência da estrutura eletrônica do cobalto na absorção de luz em comprimentos de onda específicos. O ácido tereftálico, ao atuar como ligante, modifica a coordenação dos íons de cobalto, alterando a distribuição eletrônica na estrutura da MOF e impactando sua resposta óptica. Além disso, o solvente utilizado na síntese, como o DMF, desempenha um papel fundamental na formação da estrutura cristalina da MOF. O DMF pode atuar como agente modulador, influenciando a organização dos íons metálicos e a estabilidade da rede coordenativa, o que afeta a absorção de luz e, conseqüentemente, a coloração do material. Dessa forma, a interação entre o ácido tereftálico, os íons metálicos e o meio reacional contendo DMF resulta na coloração rosada observada neste estudo, conforme ilustrado nas Figuras 14 (a) e (b) (HOUSECROFT; SHARPE, 2012).

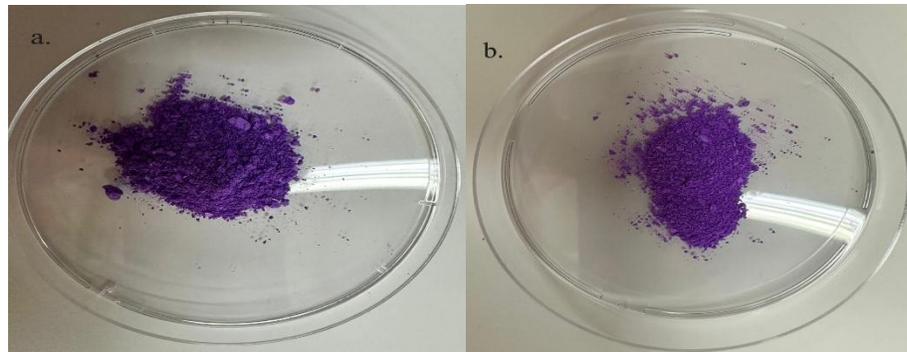
Figura 14 - Co-MOFs de ácido tereftálico sintetizadas

a. Co-MOF-AT (1)

b. Co-MOF-AT (2)

Fonte: Próprio autor.

As Co-MOFs sintetizadas com ácido cítrico geralmente apresentam uma coloração roxa. Essa coloração resulta da estrutura eletrônica do cobalto, que permite a absorção de luz em comprimentos de onda específicos. O ácido cítrico influencia a distribuição eletrônica e a coordenação dos íons de cobalto na estrutura da MOF, ocasionando variações de cor. Além disso, o uso de água como solvente pode impactar a formação da estrutura cristalina da MOF e, conseqüentemente, sua coloração. A interação entre as moléculas de água e os componentes da MOF pode alterar a absorção de luz e a aparência visual do material. Todos esses fatores contribuem para a coloração roxa observada nas Co-MOFs sintetizadas com ácido cítrico neste estudo, conforme visualizado nas Figuras 15 (a) e (b) (HOUSECROFT; SHARPE, 2012).

Figura 15 - Co-MOFs de ácido cítrico sintetizadas

a. Co-MOF-AC (1)

b. Co-MOF-AC (2)

Fonte: Próprio autor.

5.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 2 mostra as composições das Co-MOFs sintetizadas nesse estudo.

Tabela 2 - Composição das Co-MOFs

Co-MOF	Elementar	
	Analito	Resultado (%)
Co-MOF-AT(1)	Co	99,848
	Fe	0,152
Co-MOF-AT(2)	Co	95,698
	Fe	3,061
	Ni	0,719
	Mn	0,341
	Nb	0,111
	Ca	0,070
Co-MOF-AC(1)	Co	95,036
	Na	4,494
	Ca	0,239
	Fe	0,112
	S	0,062
	Nb	0,058
Co-MOF-AC(2)	Co	92,065
	Na	3,982
	Ni	2,376
	Mn	1,018
	Ca	0,249
	Fe	0,124
	P	0,083
	Nb	0,059
	S	0,046

Fonte: Próprio autor.

A análise dos ensaios de Fluorescência de raios-X revelou a composição elementar e dos óxidos presentes nas Co-MOFs sintetizadas e dopadas. De acordo com as tabelas 3 e 4, todas as amostras apresentam cobalto como o principal constituinte. Além disso, as amostras apresentam traços de outros elementos com concentrações variáveis.

A Tabela 3 mostra a composição das Co-MOFs dopadas com borohidreto de sódio.

Tabela 3 - Composição das Co-MOFs dopadas

Co-MOF	Elementar	
	Analito	Resultado (%)
Co-MOF-AT(1)	Co	99,731
	Fe	0,151
	S	0,084
	Nb	0,034
Co-MOF-AT(2)	Co	95,252
	Ni	2,881
	Mn	0,740
	Nb	0,529
	Al	0,226
	S	0,132
	Fe	0,124
	Ca	0,115
Co-MOF-AC(1)	Co	99,223
	Ca	0,256
	Fe	0,184
	Si	0,142
	S	0,096
	Nb	0,077
	Sc	0,022
Co-MOF-AC(2)	Co	93,559
	Ni	3,548
	Mn	1,613
	Si	0,444
	Ca	0,250
	Fe	0,175
	Nb	0,171
	P	0,114
	Ti	0,068
	S	0,059

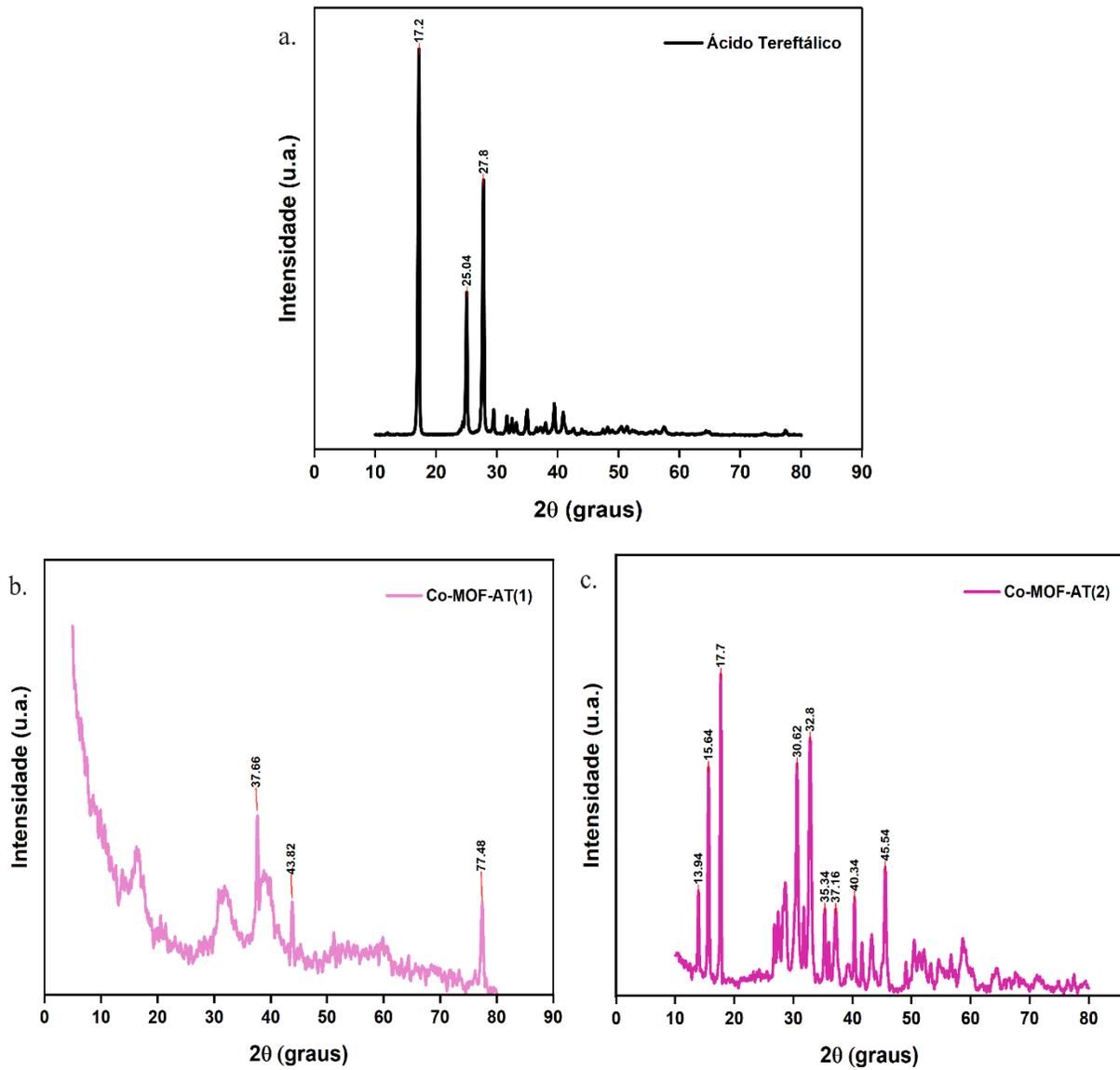
Fonte: Próprio autor.

5.3 Difractometria de raios-X (DRX)

A Figura 16 exibe os difratogramas das Co-MOFs sintetizadas nesse trabalho a partir do ácido tereftálico.

Analisando o difratograma do ácido tereftálico (Figura 16 (a)), observa-se a presença de picos característicos em regiões específicas de 2θ , entre 17° e 30° , associados à sua estrutura cristalina, indicando uma estrutura bem ordenada.

Figura 16 - Difratogramas das Co-MOFs de ácido tereftálico



a. Ácido tereftálico branco

b. Co-MOF-AT (1)

c. Co-MOF-AT (2)

Fonte: Próprio autor.

O difratograma da Co-MOF-AT(1) (Figura 16 (b)) revela uma menor quantidade de picos cristalinos, o que pode ser atribuído à presença de menor quantidade de elementos metálicos na amostra. Isso sugere que a estrutura cristalina foi formada, mas a amostra apresenta menor cristalinidade e maior presença de fases amorfas. A ocorrência de picos em posições distintas das do ácido tereftálico indica que a estrutura da MOF foi formada, com a coordenação do cobalto ao

ligante orgânico.

Por outro lado, o difratograma da Co-MOF-AT(2) (Figura 16 (c)) mostra uma maior quantidade de picos cristalinos. Isso pode indicar a presença aumentada de outros elementos metálicos na amostra, possivelmente devido ao uso de cobalto recuperado de baterias. A presença de picos em posições diferentes das do ácido tereftálico sugere que a estrutura da MOF foi formada, com a coordenação do cobalto ao ligante orgânico.

A Figura 17 exibe os difratogramas das Co-MOFs sintetizadas nesse trabalho a partir do ácido cítrico.

Analisando o difratograma do ácido tereftálico (Figura 17 (a)), é possível observar picos característicos do ácido cítrico em regiões específicas de 2θ , entre 14° e 60° , que estão associados à sua estrutura cristalina. Esses picos indicam uma estrutura cristalina bem ordenada.

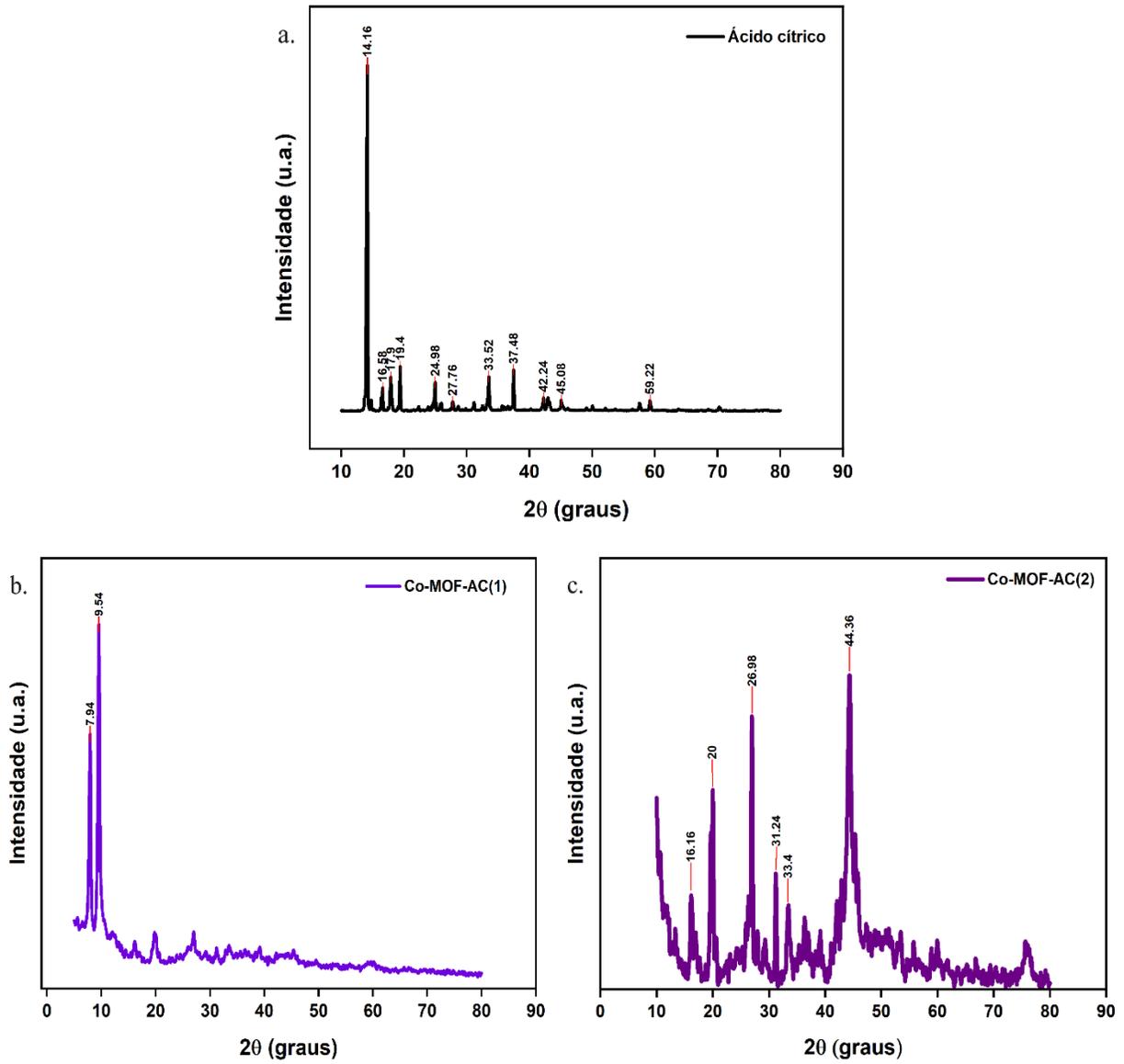
O difratograma da Co-MOF-AC(1) (Figura 17 (b)), exibe a formação de uma quantidade menor de picos cristalinos, comparada à Co-MOF-AT(2), o que se justifica pela presença reduzida de analitos na amostra. Esses picos sugerem a formação de uma estrutura cristalina. No entanto, a amostra apresenta menor cristalinidade e maior quantidade de fases amorfas. A presença de picos em posições distintas das do ácido cítrico indica que a estrutura da MOF foi formada, com a coordenação do cobalto ao ligante orgânico.

Ademais, o difratograma da Co-MOF-AC(2) (Figura 17 (c)) revela uma quantidade maior de picos cristalinos. Isso pode sugerir uma presença aumentada de outros elementos metálicos na amostra, possivelmente devido ao uso de cobalto recuperado de baterias. A ocorrência de picos em posições diferentes das do ácido cítrico sugere a formação da estrutura da MOF, com a coordenação do cobalto ao ligante orgânico.

Essas modificações estruturais foram confirmadas pelo FRX, que revelou a presença de outros elementos metálicos na composição das MOFs, o que pode ter contribuído para as variações na organização estrutural do material. Portanto, a análise conjunta dos ensaios de DRX e FRX sugere a formação das Co-MOFs e que a pureza do cobalto influencia diretamente na cristalinidade e estrutura dos materiais sintetizados. As amostras sintetizadas com a solução de bateria apresentaram maior diversidade de elementos em comparação com a MOF equivalente

synthesized with the metallic salt, which can impact the structural and functional properties of these MOFs.

Figura 17 - Difratomogramas das Co-MOFs de ácido cítrico



a. Ácido cítrico branco

b. Co-MOF-AC (1)

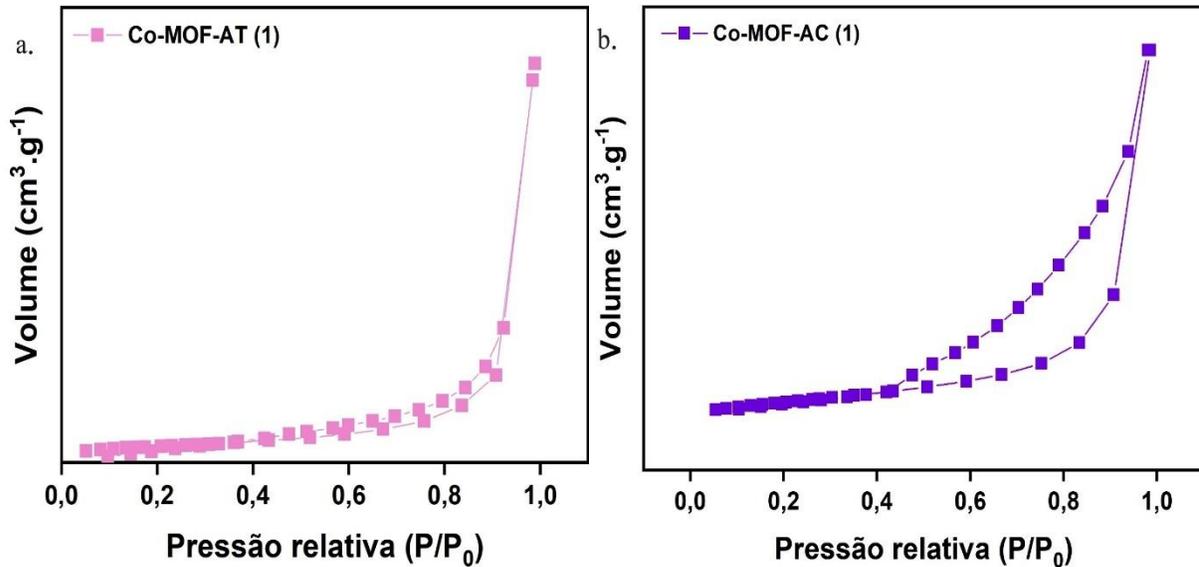
c. Co-MOF-AT (2)

Fonte: Próprio autor.

5.4 Análise de área superficial

As características microscópicas das amostras foram determinadas em um experimento de análise de área superficial. O processo isotérmico de adsorção/dessorção é mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Espectro de adsorção/dessorção das Co-MOFs



a. Co-MOF-AT (1)

b. Co-MOF-AC (1)

Fonte: Próprio autor.

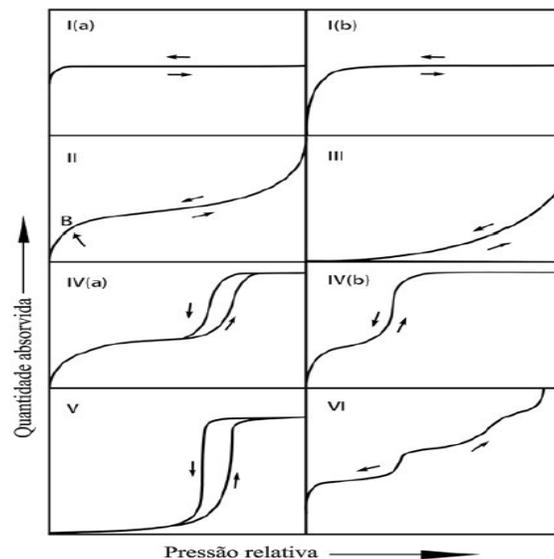
A área superficial específica é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de materiais porosos, pois influencia diretamente sua capacidade de adsorção e reatividade superficial. A presença de solventes residuais pode bloquear a acessibilidade dos poros, e uma síntese inadequada pode resultar em uma menor área superficial (THOMMES *et al.*, 2015).

No caso da Co-MOF-AT(1) estudada, a área específica foi determinada pelo método BET, do inglês *Brunauer-Emmett-Teller*, e apresentou um valor de 2,124 m².g⁻¹, esse valor indica uma área superficial relativamente baixa para um material poroso. O volume total de poros, obtido pelo método BJH, do inglês *Barrett-Joyner-Halenda*, foi 0,022 cm³.g⁻¹, esse valor indica que o material possui um volume de poros moderadamente pequeno, o que pode estar relacionado à obstrução dos poros por excesso de cobalto.

Essa MOF apresenta o formato da curva de histerese, tipo H4, típica de materiais com porosidade mista (microporos e mesoporos). Esse tipo de histerese é caracterizado por uma curva de dessorção que não coincide com a curva de adsorção, formando um loop fechado. Esse tipo de histerese é frequentemente associada a materiais com poros estreitos e/ou estruturas de poros complexas. A análise indicou a presença de poros com aproximadamente 5,4 nm de diâmetro, confirmando a predominância de mesoporos na estrutura da MOF (THOMMES *et al.*, 2015).

Com base na classificação da IUPAC, a Co-MOF-AT(1) apresenta isoterma do tipo IV, como visualizado na Figura 19, essa isoterma de adsorção apresenta um comportamento característico de materiais mesoporosos, com baixa adsorção em baixas pressões relativas. A baixa adsorção inicial reforça a ideia de que há poucos microporos ativos na estrutura (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 19. Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC



Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.*, 2015.

Com base nesses dados, a Co-MOF-AT(1) apresenta baixa área superficial, pequeno volume de poros e predominância de mesoporos, o que a torna inadequada para aplicações que exigem alta porosidade.

Em relação a Co-MOF-AC(1), a análise exibiu uma área superficial de 23,073 m².g⁻¹, o que é maior em comparação com a MOF descrita anteriormente, mas ainda é relativamente baixa quando comparada a materiais altamente poroso. A área superficial específica é um parâmetro

crucial na caracterização de materiais porosos, pois influencia diretamente sua capacidade de adsorção e reatividade superficial (THOMMES *et al.*, 2015).

A histerese observada no gráfico é do tipo H3, que é típica de materiais com porosidade em forma de fendas ou placas. Esse tipo de histerese é caracterizado por uma curva de desorção que não coincide com a curva de adsorção, formando um loop que não fecha completamente em pressões relativas mais baixas. A histerese H3 é frequentemente associada a materiais com poros não rígidos ou com estruturas de poros complexas (THOMMES *et al.*, 2015).

O volume de poros da MOF apresentou um valor de $0,150 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, o que sugere uma predominância de mesoporos, com uma contribuição menor de macroporos. Esse volume de poros é consistente com a presença de poros de aproximadamente 8,79 nm, confirmando a predominância mesoporosa do material (THOMMES *et al.*, 2015).

A análise da isoterma de adsorção revelou que a Co-MOF-AC(1) apresenta, de acordo com a classificação da IUPAC, uma isoterma do tipo IV, com histerese mais acentuada em comparação com a isoterma da Co-MOF-AT(1) analisada anteriormente (THOMMES *et al.*, 2015).

Com base nessa análise, verifica-se que a Co-MOF-AC(1) apresenta uma combinação de mesoporos e macroporos. Embora apresente uma baixa área superficial em comparação com materiais altamente porosos, o que impacta seu desempenho na capacidade de adsorção, o volume de poros e o tamanho médio dos poros (8,79 nm) sugerem uma aplicabilidade efetiva em situações em que a difusão de moléculas maiores é necessária (THOMMES *et al.*, 2015).

Por uma indisponibilidade no equipamento, não foi possível realizar a análise para as amostras Co-MOF-AT(2) e Co-MOF-AC(2).

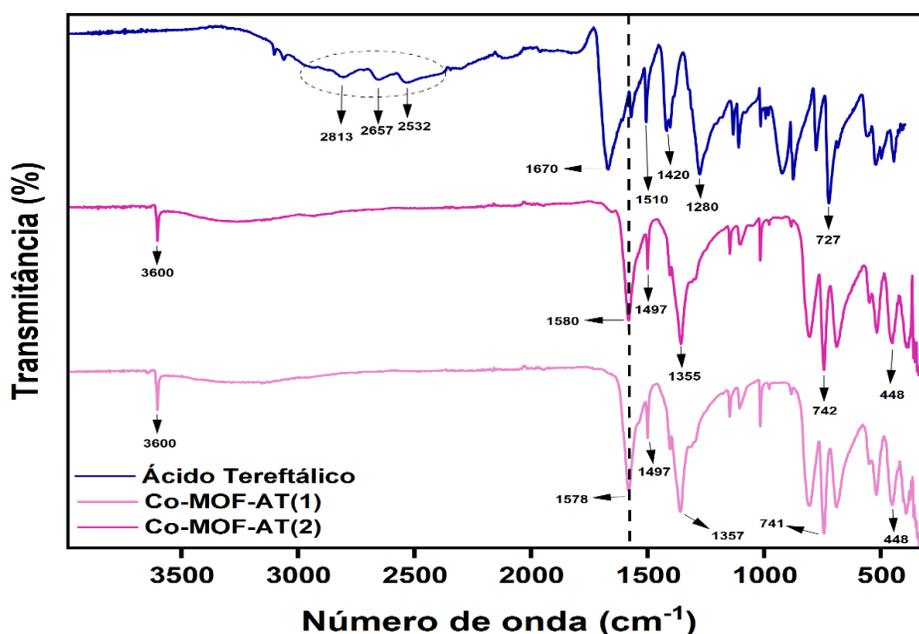
5.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho do ácido tereftálico e das Co-MOFs (Figura 20) foram analisados, e os números de onda de transmitância observadas foram associadas aos modos vibracionais característicos.

Nota-se, primeiramente que no espectro do ácido tereftálico as bandas entre 3000 a 2500

cm^{-1} referentes ao O–H ácido, na qual, o alongamento se dá em função da ligação de hidrogênio entre as carbonilas dos ácidos, também há a banda de deformação angular das carbonilas na posição 1,4-dissubstituídas em 1670 cm^{-1} . Além disso observa-se em 1510 cm^{-1} uma banda de estiramento C=C do anel aromático. Há também as bandas associadas a deformação (no plano) C–OH acoplado com o estiramento O–H, em 1420 e 1280 cm^{-1} decorrentes a presença de duas carbonilas no ácido tereftálico. E por fim, nota-se em 727 cm^{-1} a formação de uma banda relacionada a deformação C–H do anel 1,4-dissubstituído (FONSECA *et al.*, 2014).

Figura 20 - Espectro da região do infravermelho do ácido tereftálico e das Co-MOFs



Fonte: Próprio autor.

Já em relação as Co-MOFs sintetizadas à partir do ácido tereftálico, percebe-se uma grande similaridade das bandas vibracionais dos espectros das MOFs Co-MOF-AT(1) e (2). Ambos os espectros apresentam uma banda em 3600 cm^{-1} , atribuída a hidroxila proveniente de água de hidratação.

Além disso, verifica-se para as Co-MOFs a formação de bandas 1578 e 1355 cm^{-1} para Co-MOF-AT(1) e 1580 e 1357 cm^{-1} para Co-MOF-AT(2) que representam bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato (COO^-), evidenciando a desprotonação do ácido e sua coordenação com o centro metálico (Co^{2+}) (FONSECA *et al.*, 2014).

A banda formada em 1497 cm^{-1} em ambos as MOFs pode ser atribuída ao estiramento C=C do anel aromático, na qual houve um deslocamento da banda em relação a banda do ácido tereftálico puro, indicando a interação do anel aromático com o metal (FONSECA *et al.*, 2014).

As bandas 741 cm^{-1} correspondente a Co-MOF- AT (1) e 742 cm^{-1} correspondente a Co-MOF-AT(2) são correspondentes as deformações C-H do anel 1,4-dissubstituído, levemente deslocadas, sugerindo mudanças na simetria do anel devido à coordenação. Essas evidências confirmam a formação das Co-MOFs a partir do ácido tereftálico (FONSECA *et al.*, 2014).

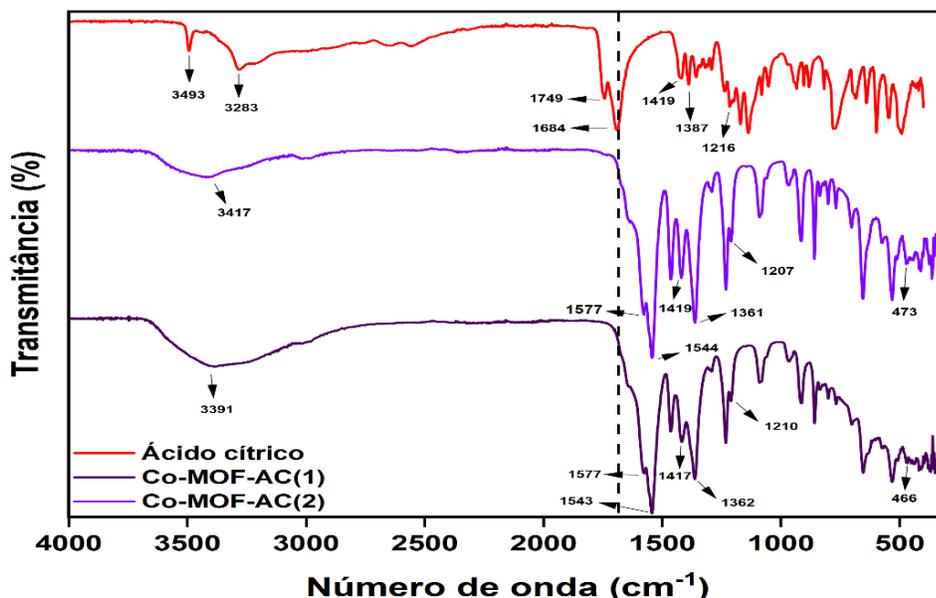
Por fim, o sinal em 448 cm^{-1} em ambas as Co-MOFs correspondente às vibrações de estiramento da ligação Co-O (CUNHA *et al.*, 2012), comprovando assim a formação das Co-MOFs à base de ácido tereftálico.

Analogamente, os espectros na região do infravermelho do ácido cítrico e das Co-MOFs (Figura 21) também foram analisados, e os números de onda de transmitância observadas foram associadas aos modos vibracionais característicos. Também em relação as Co-MOFs sintetizadas a partir do ácido cítrico, percebe-se uma grande similaridade das bandas vibracionais dos espectros das MOFs Co-MOF-AC(1) e (2).

Nota-se, inicialmente, que no espectro do ácido cítrico, a banda em 3493 cm^{-1} refere-se ao estiramento de OH de álcool 3° livre, à banda larga de $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, atribuída à vibração de estiramento das ligações O-H de ácido carboxílico (BICHARA *et al.*, 2014). Nos espectros das Co-MOFs, observa-se uma banda O-H, larga característica de álcool centrada em 3417 cm^{-1} para a Co-MOF-AC(2) e 3391 cm^{-1} para a Co-MOF-AC(1), e o desaparecimento da banda OH de ácido sugerindo sua coordenação com o centro metálico (cobalto).

Além disso, a banda referente ao estiramento da ligação C-H não foi observada nem no espectro do ácido cítrico nem nos das Co-MOFs, possivelmente devido à sobreposição da banda larga referente ao estiramento da ligação OH de ácido referente ao ácido cítrico e do estiramento OH de álcool nas Co-MOFs.

Figura 21 - Espectro na região do infravermelho do ácido cítrico e das Co-MOFs



Fonte: Próprio autor.

Observa-se também a presença de bandas intensas em 1749 e 1684 cm^{-1} no espectro do ácido cítrico, atribuídas à vibração de estiramento das ligações (C=O) do grupo carbonila dos ácidos carboxílicos (BICHARA *et al.*, 2014). Nos espectros das Co-MOFs, essas bandas aparecem deslocadas para 1577 e 1544 cm^{-1} para a Co-MOF-AC (2) e 1577 e 1543 cm^{-1} para a Co-MOF-AC(1), possivelmente devido a interação entre o íon cobalto e o ácido cítrico.

Nos espectros das Co-MOFs, detecta-se a presença de bandas referentes ao estiramento da ligação –COO– que aparecem em 1544 e 1361 cm^{-1} para a Co-MOF-AC (2) e 1543 e 1362 cm^{-1} para a Co-MOF-AC(1). A presença dessas bandas indica a presença do grupo carboxilato nas MOFs, reforçando que a estrutura do ligante orgânico se manteve intacta.

É importante salientar que o deslocamento de algumas dessas bandas para números de onda distintos reforça a formação das Co-MOFs, e não apenas a formação de uma mistura dos reagentes.

Por fim, o sinal em 473 cm^{-1} na Co-MOF-AC(2) e em 466 cm^{-1} na Co-MOF-AC(1) corresponde às vibrações de estiramento da ligação Co–O (CUNHA *et al.*, 2012), comprovando assim a formação das Co-MOFs à base de ácido cítrico.

5.6 Comportamento da absorção do azul de metileno pelas Co-MOFs

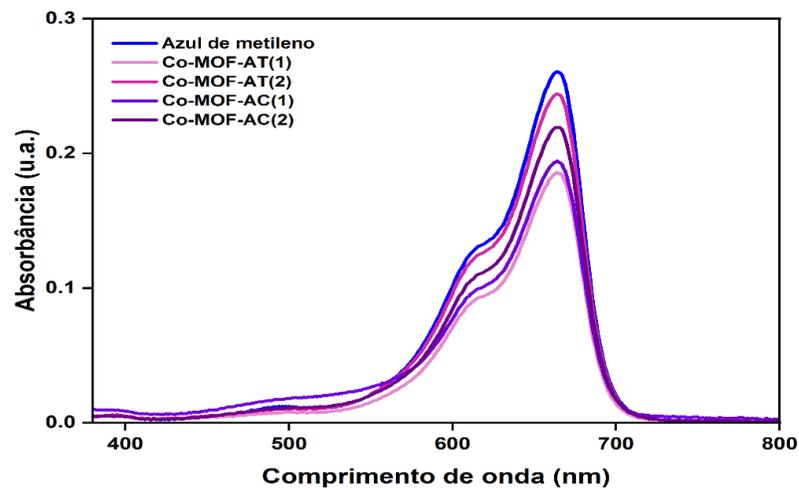
O espectro de absorção no UV-Vis, mostrado na Figura 22, mostra a absorção do azul de metileno pelas Co-MOFs sintetizadas, na região do visível.

As concentrações das soluções das Co-MOFs foram calculadas de acordo com a equação (1).

$$\frac{C_x}{C_p} = \frac{A_x}{A_p} \quad (1)$$

Onde C_p é a concentração do padrão, C_x corresponde a concentração da amostra, A_x é a absorbância da amostra e A_p é a absorbância do padrão.

Figura 22 - Espectro UV-Vis azul de metileno e Co-MOFs



Fonte: Próprio autor.

Os resultados podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Absorbância e concentração das MOFs

Amostra	Absorbância (u.a)	Concentração (mg/L)
Padrão azul de metileno	0,26	30
Co-MOF-AT (1)	0,186	21,46
Co-MOF-AT (2)	0,244	28,15
Co-MOF-AC (1)	0,194	22,38
Co-MOF-AC (2)	0,219	25,27

Fonte: Próprio autor.

O efeito da dosagem das Co-MOFs na taxa de remoção do azul de metileno foi investigado, com o objetivo de obter uma visão mais aprofundada a respeito da capacidade adsorptiva das Co-MOFs.

Levando em consideração os dados do padrão e das MOFs, determinou-se a capacidade de adsorção de cada uma individualmente. Para todas as Co-MOFs sintetizadas foi fixada a massa de 0,01g. Dessa forma, determinou-se a taxa de adsorção das Co-MOFs, em que a concentração do padrão de AM foi considerada como 100% e a concentração da MOFs calculadas anteriormente foram determinadas em comparação a concentração da solução padrão de AM, bem como a concentração de corante nas MOFs, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Taxa de adsorção e concentração de corante nas Co-MOFs

Amostra	Taxa de adsorção da MOF (%)	Capacidade de adsorção da MOF (q_m) (mg.g^{-1})
Co-MOF-AT (1)	28,5	25,65
Co-MOF-AT (2)	6,2	5,58
Co-MOF-AC (1)	25,4	22,86
Co-MOF-AC (2)	15,8	14,22

Fonte: Próprio autor.

De acordo com os dados da tabela 4, a taxa de remoção de azul de metileno se mostrou mais eficiente nas Co-MOFs sintetizadas com o sal CoCl_2 . A eficiência de remoção de azul de metileno se apresentou baixa nas MOFs sintetizadas com solução de bateria, onde 6,2% e 15,8% das MOFs à base de ácido tereftálico e cítrico respectivamente. Isso é devido à baixa disponibilidade de uma área de superfície abundante com sítios de adsorção ativos.

Huanxuan e colaboradores (2019) utilizaram MOFs de Cu-Co com ácido tereftálico para remoção do corante AM e obtiveram uma capacidade de remoção de 100%. Eles investigaram diversos parâmetros, como a proporção molar de cobalto e cobre, a concentração de peroximonossulfato, do inglês *peroxymonosulfate* (PMS), o pH inicial e a temperatura, que influenciaram diretamente a eficiência da remoção do AM.

Entretanto, no presente estudo não foram exploradas otimizações nos parâmetros de sínteses das Co-MOFs, como temperatura, tempo de reação ou concentração dos reagentes, nem como uma investigação sobre a influência do pH e/ou concentração do catalisador na remoção do

corante. Dessa forma, acredita-se que a implementação de alguns parâmetros utilizados por Huanxuan e colaboradores (2019), poderiam aumentar a eficiência das Co-MOFs na remoção do AM, tornando-as mais adequadas para aplicações práticas em tratamento de efluentes.

5.7 Liberação de hidrogênio via hidrólise do borohidreto de sódio

A taxa de geração de hidrogênio, do inglês *Hydrogen Generation Rate* (HGR), pela hidrólise do NaBH_4 pode ser descrita conforme a Equação 2. A HGR, que representa a Taxa de Geração de Hidrogênio, é calculada pelo volume de hidrogênio gerado (V_{H_2}) na porção linear do gráfico, dividido pelo tempo (t) e pela massa do catalisador (m_{cat}) sob as condições de reação específicas (SPERANDIO *et al.*, 2024).

$$HGR = \frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t \times m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

A hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH_4) é um método amplamente investigado para a produção controlada de hidrogênio devido à sua alta eficiência e segurança operacional. No presente estudo, avaliou-se a taxa de geração de hidrogênio (HGR) utilizando diferentes amostras de estruturas metal-orgânicas de cobalto (Co-MOFs) sintetizadas a partir de precursores distintos. Na Figura 23 são apresentados os resultados da produção de hidrogênio em função do volume gerado (mL), permitindo uma comparação direta entre as Co-MOFs de ácido cítrico e tereftálico. A análise desses dados possibilita identificar a influência dos ligantes utilizados e da origem do cobalto na eficiência da reação de hidrólise.

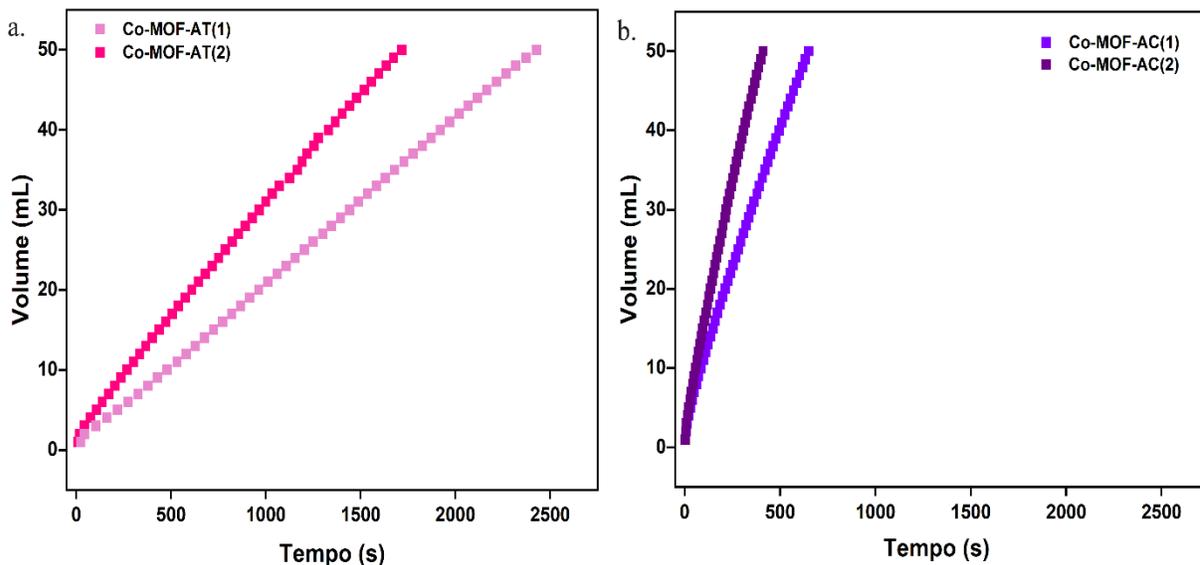
Os valores de HGR gerados pelas Co-MOFs podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Taxa de geração de hidrogênio

Amostra	ΔV_{H_2} (mL)	Δt (min.)	m_{cat} (g)	HGR (mL.min ⁻¹ .g ⁻¹)
Co-MOF-AT (1)	50	40,5	0,035	35,31
Co-MOF-AT (2)	50	28,6	0,035	49,92
Co-MOF-AC (1)	50	10,8	0,035	131,79
Co-MOF-AC (2)	50	6,9	0,035	208,55

Fonte: Próprio autor.

Figura 23 - Produção de hidrogênio por mL utilizando as Co-MOFs



a. Co-MOF-AT (1) e (2)

b. Co-MOF-AC (1) e (2)

Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os dados obtidos, observa-se que a variação do tempo exerce uma influência significativa no controle da liberação de H_2 pelo material (Figura 23). A Co-MOF-AT(2), sintetizada com cobalto recuperado de baterias, apresentou uma HGR maior ($49,92 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) em comparação com a Co-MOF-AT(1), que foi sintetizada com sal de cobalto ($35,31 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). Isso sugere que o cobalto recuperado de baterias pode ter uma atividade catalítica superior na geração de hidrogênio em comparação com o cobalto proveniente de sal comercial.

Em relação as MOFs de ácido cítrico a Co-MOF-AC(2), também sintetizada com cobalto recuperado de baterias, apresentou uma HGR significativamente maior ($208,55 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) em comparação com a Co-MOF-AC(1), que foi sintetizada com sal de cobalto ($131,79 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). Isso reforça a ideia de que o cobalto recuperado de baterias pode ser mais eficiente na geração de hidrogênio.

Se compararmos as 4 MOFs sintetizadas neste estudo, observa-se que, as Co-MOFs sintetizadas com ácido cítrico (Co-MOF-AC(1) e Co-MOF-AC(2)) apresentaram HGRs muito superiores às Co-MOFs sintetizadas com ácido tereftálico (Co-MOF-AT(1) e Co-MOF-AT(2)). Isso indica que o ligante orgânico (ácido cítrico) pode proporcionar uma estrutura mais favorável

para a catálise da reação de hidrólise do NaBH_4 , resultando em uma maior taxa de geração de hidrogênio.

Os resultados indicam que a origem do cobalto (sal comercial e cobalto recuperado de baterias) e o tipo de ligante orgânico (ácido tereftálico e ácido cítrico) têm um impacto significativo na eficiência das Co-MOFs na geração de hidrogênio. Assim sendo, as Co-MOFs sintetizadas com cobalto recuperado de baterias (Co-MOF-AT(2) e Co-MOF-AC(2)) apresentaram HGRs superiores às suas contrapartes sintetizadas com sal de cobalto (Co-MOF-AT(1) e Co-MOF-AC(1)). Isso sugere que o cobalto recuperado de baterias pode ter propriedades catalíticas mais eficientes, possivelmente devido à presença de outros elementos metálicos que atuam sinergicamente.

Além disso, as Co-MOFs sintetizadas com ácido cítrico (Co-MOF-AC(1) e Co-MOF-AC(2)) apresentaram HGRs muito superiores às Co-MOFs sintetizadas com ácido tereftálico (Co-MOF-AT(1) e Co-MOF-AT(2)). Isso indica que o ácido cítrico pode proporcionar uma estrutura mais favorável para a catálise da reação de hidrólise do NaBH_4 , possivelmente devido a uma maior acessibilidade dos sítios ativos ou a uma melhor estabilização do catalisador.

E por fim, a Co-MOF-AC(2), sintetizada com cobalto recuperado de baterias e ácido cítrico, apresentou a maior taxa de geração de hidrogênio ($208,55 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), demonstrando ser a mais promissora para aplicações práticas na geração de hidrogênio. Isso reforça a viabilidade da reciclagem de baterias de íon-lítio para a produção de materiais catalíticos.

No presente estudo, não foram realizadas otimizações das sínteses das Co-MOFs e nem nos parâmetros da reação para essa aplicação. Acredita-se que esses resultados poderiam ser otimizados ao considerar estratégias de aprimoramento observadas em outros estudos.

Como no estudo de Sperandio e colaboradores (2024), que utilizou um nanocompósito de nióbio dopado com partículas de Ni/Pt na hidrólise do NaBH_4 , atingindo uma HGR de $1782 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, um valor cerca de 8,5 vezes superior ao melhor resultado obtido com as Co-MOFs. A elevada eficiência desse material pode ser atribuída a fatores como a composição das nanopartículas bimetálicas e a dosagem de Ni/Pt, que promovem maior atividade catalítica; a concentração de NaBH_4 , a concentração ideal de NaOH para estabilização do NaBH_4 , a influência da temperatura, e a reutilização do material sintetizado no estudo.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo investigou a síntese de estruturas metal-orgânicas de cobalto (Co-MOFs) utilizando cobalto proveniente de sal de cobalto e de baterias de íon-lítio em fim de vida, com o objetivo de avaliar suas aplicações na remoção de corantes e na geração de hidrogênio. Os resultados indicaram que a pureza do cobalto exerce influência direta na estrutura e na cristalinidade das Co-MOFs sintetizadas, impactando, assim, o desempenho dos materiais.

Os dados experimentais confirmaram a formação de Co-MOFs por meio do método solvotermal. No entanto, destaca-se a necessidade de otimização das sínteses para alcançar maior eficiência na formação dos produtos. Estratégias essenciais incluem a determinação da concentração ideal dos reagentes, a definição da temperatura e do tempo de reação ótimos.

A análise da área superficial das Co-MOFs revelou que estas não apresentaram alta área superficial, sugerindo a obstrução dos poros pelo excesso de cobalto. Para futuras pesquisas, recomenda-se a síntese de novas MOFs com diferentes proporções de cobalto/ácido tereftálico e cobalto/ácido cítrico, a utilização de solventes alternativos, a introdução de agentes estruturantes para aumentar a porosidade e a acessibilidade dos sítios ativos, além do ajuste da temperatura e do tempo de síntese para otimizar a formação e melhorar a eficiência adsortiva.

Nos ensaios de adsorção do corante azul de metileno, as MOFs sintetizadas a partir do sal de CoCl_2 exibiram uma maior taxa de remoção do corante, atribuída à maior área superficial e à presença de sítios ativos mais acessíveis. Em contraste, as MOFs obtidas da solução de bateria apresentaram desempenho inferior, sugerindo a necessidade de otimização estrutural para esse tipo de material. Recomenda-se a funcionalização da superfície das MOFs com grupos químicos para aumentar a afinidade com os poluentes e o controle do tamanho dos poros para adsorver uma gama mais ampla de contaminantes.

Os resultados sugerem que a combinação de cobalto recuperado de baterias e ácido cítrico como ligante orgânico pode ser uma estratégia para a síntese de Co-MOFs com atividade catalítica na geração de hidrogênio. Isto evidencia o potencial dessas estruturas na conversão e no armazenamento de energia. Sugere-se que melhorias, tais como a dopagem com nanopartículas metálicas (por ex., Ni e Pt) para aumentar a taxa de liberação de hidrogênio, bem como o ajuste do

pH reacional para estabilização do borohidreto de sódio a fim de reduzir sua decomposição prematura, poderiam aumentar tanto a estabilidade quanto a eficiência da reação.

Conclui-se que a implementação dessas estratégias contribuirá para a melhoria da eficiência das Co-MOFs, ampliando suas possibilidades de aplicação e consolidando-as como soluções inovadoras e sustentáveis para a reciclagem de metais provenientes de baterias em fim de vida.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, diversas direções futuras podem ser exploradas para otimizar a síntese e caracterização das Co-MOFs, além de ampliar suas aplicações. Primeiramente, realizar a quantificação do cobalto extraído das baterias utilizando técnicas como espectrometria de absorção atômica. Além disso, ajustar a síntese para que a concentração de cobalto seja equivalente em todas as amostras, o que permitirá comparações mais precisas entre as Co-MOFs sintetizadas a partir de diferentes fontes.

Outro aspecto a ser considerado é a avaliação da estrutura cristalina das Co-MOFs dopadas por meio de difratometria de raios-X. Dessa forma, será possível confirmar a incorporação do cobalto metálico e verificar possíveis mudanças estruturais e na cristalinidade das MOFs.

Além disso, caracterizar a morfologia das amostras de Co-MOFs com microscopia eletrônica de varredura ajudará a entender a influência da concentração de cobalto, avaliando o tamanho e a uniformidade dos cristais formados. Utilizar microscopia eletrônica de transmissão permitirá confirmar a presença e o tamanho das nanopartículas de cobalto metálico aderidas à superfície das MOFs, além de analisar a distribuição das nanopartículas e sua interação com a estrutura metal-orgânica.

Explorar diferentes temperaturas e tempos de reação pode maximizar a formação de MOFs com maior cristalinidade e estabilidade estrutural. Paralelamente, avaliar a influência de diferentes solventes e agentes estruturantes na formação dos poros também é uma abordagem relevante.

Outra linha de investigação importante é a estabilidade térmica das MOFs, que pode ser estudada utilizando termogravimetria. Também é essencial testar a resistência química das Co-MOFs em diferentes condições de pH e meios reacionais para entender a durabilidade dos materiais.

Ampliar os estudos para avaliar a aplicabilidade das Co-MOFs em processos de fotocatalise para degradação de poluentes orgânicos é uma estratégia valiosa. Além disso, investigar seu potencial em sensores químicos e armazenamento de gás hidrogênio pode expandir ainda mais as aplicações dos materiais sintetizados.

REFERÊNCIAS

AMENAGHAWON, A. N. *et al.* **A comprehensive review of recent advances in the synthesis and application of metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive sequestration of pollutants from wastewater.** *Separation and Purification Technology*, v. 311, Jan 2023. Elsevier B.V. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123246>.

AKIN, M. B. **Geração de hidrogênio a partir da metanólise de borohidreto de sódio usando ácido bórico como catalisador.** *Fontes de energia, Parte A: Recuperação, Utilização e Efeitos Ambientais*, v. 46, n. 1, p. 5994–6004, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2024.2344610>.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de; KEELER, James. **Physical Chemistry.** 11. ed. New York: Oxford University Press, 2018. 940 p.

BALDÉ, Cornelis P. *et al* (ed.). **The global e-waste monitor 2024.** Geneva: Unitar, 2024.

BEULA, D.; SURESHKUMAR, M. **A review on the toxic E-waste killing health and environment-Today's global scenario.** *Materials Today: Proceedings*, v. 47, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.516>.

BICHARA, L. C.; LANÕS, H. E.; BRANDÁN, S. A. **Stabilities of aqueous solutions of sucrose containing ascorbic and citric acids by using FTIR spectroscopy and physicochemical studies.** *Journal of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 200, p. 448-459, dez. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.10.038>.

BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. **Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon-lítio usadas.** *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 995–1000, 2007.

CHEN, W.; Du, L.; WU, C. **Hydrothermal synthesis of MOFs.** *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications.* 1. ed., Woodhead Publishing, 2020. p. 141-157. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00009-3>.

COGNET, M. *et al.* **An original recycling method for Li-ion batteries through large scale production of Metal Organic Frameworks.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 385, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121603>.

CUNHA, T. T. *et al.* **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de um polímero de coordenação contendo cobalto (II) e cobre (II).** *Química Nova*, v. 35, p. 1776-1781, 2012.

FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B. de; VINHAS, G. M. **Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura.** *Polímeros*, [S.L.], v. 24, n. 5, p. 567-571, 12 set. 2014. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1583>.

FREM, R. C. G *et al.* **MOFs (Metal-Organic Frameworks): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos.** *Química Nova*, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018. Disponível

em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>.

HERRERAS-MARTÍNEZ, L. *et al.* **Recommendations for tackling fires caused by lithium batteries in WEEE - A report of the Batteries Roundtable.** Jul 2021. Disponível em: <https://weee-forum.org/wp-content/uploads/2021/07/Tackling-fires-caused-by-batteries-in-e-waste.pdf>.

HONG, J.; CHENG, M.; LIU, Q.; HAN, W.; ZHANG, Y.; JI, Y.; LI, Z. **Two cobalt (II) coordination polymers constructed from tetrafluoroterephthalate and hexamethylenetetramine ligands.** *Transition Metal Chemistry*, Dordrecht, v. 38, n. 4, p. 385–392, 2013.

HOUSECROFT, Catherine; SHARPE, Alan G. **Inorganic Chemistry.** 4. ed. Londres: Pearson Prentice Hall, 2012. 1256 p.

HUANXUAN, L. *et al.* **Cu@Co-MOFs as a novel catalyst of peroxymonosulfate for the efficient removal of methylene blue.** *Rsc Advances*, [S.L.], v. 9, n. 17, p. 9410-9420, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c9ra01143a>.

LAGAE-CAPELLE, E. *et al.* **Combining organic and inorganic wastes to form metal-organic frameworks.** *Materials*, v. 13, n. 441, Jan 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13020441>.

MURTHY, V.; RAMAKRISHNA, S. **A Review on Global E-Waste Management: Urban Mining towards a Sustainable Future and Circular Economy.** *Sustainability (Switzerland)*, v. 14, n. 647, Jan 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su14020647>.

NATARAJAN, S.; AKSHAY, M.; ARAVINDAN, V. **Recycling/Reuse of Current Collectors from Spent Lithium-Ion Batteries: Benefits and Issues.** *Advanced Sustainable Systems*, v. 6, n. 2100432, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adsu.202100432>.

NEUMANN, J. *et al.* **Recycling of Lithium-Ion Batteries - Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling.** *Advanced Energy Materials*, v. 12, n. 2102917, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>.

OTTONI, M., Dias, P.; XAVIER, L. H. **A circular approach to the e-waste valorization through urban mining in Rio de Janeiro, Brazil.** *Journal of Cleaner Production*, v. 261, Mar 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120990>.

PIATEK, J. *et al.* **Toward Sustainable Li-Ion Battery Recycling: Green Metal–Organic Framework as a Molecular Sieve for the Selective Separation of Cobalt and Nickel.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9, 9770–9778. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02146>.

PROMI, A. *et al.* **Advancing electric mobility with lithium-ion batteries: A materials and sustainability perspective.** *MRS Bulletin*, v. 49, p. 697-707, Jul 2024. Disponível em: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

ROSOLEM, M. F. N. C. **Materiais dos eletrodos para baterias de lítio-íon aspectos gerais de processamento.** Lisboa: Cpqd Brazil, 2011.

SANTOS, S. M.; OGUNSEITAN, O. A. **E-waste management in Brazil: Challenges and opportunities of a reverse logistics model.** *Environmental Technology & Innovation*, v. 28, n. 102671, Mai 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2022.102671>.

SEABRA, V. **Síntese de Redes Metal-orgânicas (MOFs) de cobalto e ácido tereftálico reciclado de garrafas PET.** São Carlos, 2024. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-16072024-172119/pt-br.php>.

SHITTU, O. S.; WILLIAMS, I. D.; SHAW, P. J. **Global E-waste management: Can WEEE make a difference?** A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues, and future challenges. *Waste Management*, v. 120, p. 549–563, Out 2021. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.016>.

SPERANDIO, G. H. *et al.* **Hydrogen evolution from NaBH₄ using novel Ni/Pt nanoparticles decorated on a niobium-based composite.** *International Journal of Hydrogen Energy*, [S.L.], v. 83, p. 774-783, set. 2024. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.022>.

TAO, Y. R.; XU, H. J. **A critical review on potential applications of Metal-Organic frameworks (MOFs) in adsorptive carbon capture technologies.** *Applied Thermal Engineering*, n. 236, v. 121504, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2023.121504>.

THOMMES, M. *et al.* **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

VIROLAINEN, S. *et al.* **Removal of iron, aluminum, manganese, and copper from leach solutions of lithium-ion battery waste using ion exchange.** *Hydrometallurgy*, n. 202, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105602>.

XAVIER, L. H. *et al.* **Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining.** *Resources Policy*, v. 74, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101467>.

XAVIER, L. H.; OTTONI, M.; ABREU, L. P. P. **A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 190, Jan 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106840>.

XIAO, J.; LI, J.; XU, Z. **Challenges to Future Development of Spent Lithium-Ion Batteries Recovery from Environmental and Technological Perspectives.** *Environmental Science and Technology*, Dez 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03725>.

ZHANG, Y., Yang, X.; ZHOU, H. C. **Synthesis of MOFs for heterogeneous catalysis via linker design.** *Polyhedron*, n. 154, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.021>.