

MARIANE SANTOS ANHOLETI

**FOTOCATALISADOR A BASE DE ZnO A PARTIR DE RESÍDUOS DE
PILHAS ALCALINAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA
REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Renata Pereira Lopes
Moreira

Coorientadora: Mayra Aparecida
Nascimento

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

A596f
2020 Anholeti, Mariane Santos, 1996-
Fotocatalisador a base de ZnO a partir de resíduos de pilhas
alcalinas : síntese, caracterização e aplicação na remoção de
corante têxtil / Mariane Santos Anholeti. – Viçosa, MG, 2020.
99 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 83-99.

1. Corantes. 2. Biodegradação. 3. Metais
- Reaproveitamento. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547.86

MARIANE SANTOS ANHOLETI

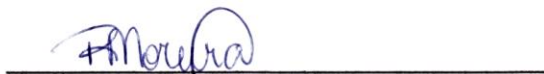
**FOTOCATALISADOR A BASE DE ZnO A PARTIR DE RESÍDUOS DE PILHAS
ALCALINAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CORANTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica,
para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de outubro de 2020.

Assentimento:


Mariane Santos Anholeti
Autora


Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

DEDICATÓRIA

A Deus e aos meus pais, Mário e Elenice, por me incentivarem a todo tempo e serem o meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

A Deus porque em todo o tempo Ele é bom e tem cuidado de mim.

Agradeço e dedico este trabalho aos meus pais, Mário Anholeti e Elenice Santos por serem a minha base, o meu espelho e a razão de tudo que sou e faço. Aos meus irmãos Tatiane e Diego por serem os meus melhores amigos e estarem sempre presentes.

Aos meus avós, tios, primos e a toda minha família pelas palavras de apoio, carinho, amor, paciência e por sempre orarem por mim.

Ao meu amor, Renzo, por estar ao meu lado, incentivar e sempre buscar fazer o melhor por mim. Obrigada por sonhar meus sonhos juntinho comigo e por ter me tranquilizado tanto nessa reta final.

A todos os meus amigos pelo apoio, companheirismo e pelos momentos de descontração. Em especial à minha amiga-irmã Caroline Borges, por sempre acreditar em mim, incentivar e se fazer presente mesmo com a distância.

Às minhas queridas amigas e companheiras de república Clarissa, Mayrla, Nayara e Thayna, por serem a minha família em Viçosa e compartilharem ao meu lado tantos momentos bons e serem colo nos dias ruins. Vocês são parte fundamental dessa conquista e eu sou extremamente grata pela amizade que temos.

Agradeço à minha querida orientadora Renata que é um exemplo de pesquisadora para mim. Agradeço imensamente por ter aceitado me orientar e por me auxiliar a crescer profissionalmente, pessoalmente e me apresentar/inserir em um grupo de pesquisa tão competente quanto o LANAQUA.

À Mayra por aceitar me coorientar, pela amizade e por todo auxílio e acolhimento durante esses dois anos.

Ao melhor grupo de pesquisa que eu já conheci, LANAQUA, por terem me acolhido, pelas conversas, conselhos, cafezinhos e todo conhecimento adquirido e compartilhado ao longo desses anos. Sempre fomos um time, e eu tenho certeza que essa conquista é nossa! Agradeço em especial aos meus inseparáveis companheiros do subgrupo Lado A: Gio, Di, Marina, Jean, Thur, Sthe, Gus, Anninha, Lucas, Esteffany, Andressa, Yuri e Mayra, com os

quais vivi momentos únicos e que certamente, levarei comigo por toda vida. Cada um tem um de vocês tem um espaço reservado no meu coração.

Agradeço carinhosamente ao meu apoio diário e companheiro de laboratório Arthur, por ser um amigo incrível, sempre disposto a ajudar e por estar comigo em tantos momentos. Você sempre será importante pra mim, “viu flor?!”.

Ao meu querido amigo Jean, por estar ao meu lado mesmo de longe, por todo auxílio e carinho.

Ao Gustavo (Gus), por quem tenho um imenso carinho e admiração, por todo auxílio e paciência nessa reta final.

À minha amiga e estagiária Andressa, por toda sua competência, dedicação e auxílio ao longo desses anos. “Dessa”, você foi fundamental para a realização desse trabalho e eu sou muito grata por termos aprendido juntas nesse tempo. Obrigada por ser quem é e por tudo aquilo que sempre fez por mim.

Aos professores Guilherme e Maria Eliana por disponibilizarem um pouco do seu tempo para contribuir com meu trabalho.

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES e Fapemig, pelo financiamento de projeto. E em especial a CAPES, pela concessão da bolsa.

RESUMO

ANHOLETI, Mariane Santos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2020. **Fotocatalisador a base de ZnO a partir de resíduos de pilhas alcalinas: síntese, caracterização e aplicação na remoção de corante têxtil.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadora: Mayra Aparecida Nascimento.

Neste trabalho, um fotocatalisador à base de ZnO foi sintetizado a partir de resíduos de pilhas alcalinas (PAs), utilizando o método de calcinação nas temperaturas de: 600 (PA_600), 700 (PA_700) e 800 °C (PA_800). Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas. Por Difração de Raios X (DRX), observou-se a predominância de ZnO com estrutura hexagonal de wurtzita nos três materiais. No PA_600, além de ZnO, foram observados picos de Zn metálico, fornecendo indícios da formação de uma heteroestrutura Zn/ZnO. Por Espectroscopia Raman, foi comprovada a formação de ZnO, sendo observado indício da existência de vacâncias de oxigênio no PA_600. Todos os materiais apresentaram estabilidade térmica por Análise termogravimétrica (TGA), com perda de aproximadamente 5% de massa entre 0-900 °C. A energia de *band gap* ficou entre 3,14-3,19 eV, determinada por Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD). Devido às diferenças estruturais indicadas por DRX e Raman, a morfologia do PA_600 foi investigada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em que se observou um formato, predominantemente, de nanobastões e a presença de nanopartículas de Zn metálico. O Ponto de Carga Zero (PCZ) do PA_600 foi determinado em 6,53. Após caracterização, os materiais foram aplicados na remoção do corante Vermelho Direto 80 (VD80) via processo fotocatalítico. O PA_600 apresentou maior eficiência, apresentando 30% ± 3,6 de remoção frente a 20% ± 0,4 dos demais materiais. Estudos cinéticos empregando PA_600 foram realizados, nos quais se observou que a remoção é favorecida em pH 2, [VD80]_{inicial} de 20 mg L⁻¹ e 40 mg de PA_600. Experimentos com inibidores de radicais mostrou que o mecanismo de remoção ocorre, principalmente, por oxidação direta nas vacâncias fotogeradas (h⁺_{BV}) e indireta por radicais •OH. Remoções de aproximadamente 75% ± 4,2 e 60% ± 8,5 foram obtidas sob radiação UV e visível, respectivamente, em 48 h de reação, demonstrando a vantagem do material que pode ser ativado por radiação solar. O material foi submetido a ensaios de reuso, em que observou-se uma perda de 51% de eficiência a partir do 2º ciclo reacional.

Palavras-Chave: Degradação. Corantes Têxteis. Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

ANHOLETI, Mariane Santos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2020. **Photocatalyst composed by de ZnO from alkaline batteries waste: synthesis, characterization and application in the removal of textile dye.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-adviser: Mayra Aparecida Nascimento.

In this work, a photocatalyst composed by ZnO was synthesized from alkaline batteries (PAs) wastes, using the calcination method at temperatures of: 600 (PA_600), 700 (PA_700) and 800 °C (PA_800). The materials were characterized by different techniques. By X-Ray Diffraction (XRD), the predominance of ZnO with hexagonal wurtzite structure was observed in the three materials. In PA_600, in addition to ZnO, peaks of metallic Zn were observed, providing evidence of the formation of a Zn / ZnO heterostructure. By Raman Spectroscopy, the formation of ZnO was proven, with evidence of the existence of oxygen vacancies in the PA_600. All materials showed thermal stability by Thermogravimetric Analysis (TGA), with a loss of approximately 5% of mass between 0-900 C°. The band gap energy was between 3.14-3.19 eV, determined by Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). Due to the structural differences indicated by XRD and Raman, the morphology of the PA_600 was investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), in which a predominantly nanorods format and nanoparticles of metallic Zn were observed. The Zero Charge Point (ZCP) of the PA_600 was determined to be 6,53. After characterization, the materials were applied to remove the Direct Red Dye 80 (VD80) via a photocatalytic process. PA_600 showed greater efficiency, with 30% ± 3,6 removal compared to 20% ± 0,4 of other materials. Kinetic studies using PA_600 were performed, in which it was observed that the removal is favored at an initial pH 2, [VD80]_{initial} of 20 mg L⁻¹ and 40 mg of PA_600. Experiments with radical inhibitors showed that the removal mechanism occurs mainly by direct oxidation in photogenerated vacancies (h_{BV}⁺) and indirectly by radicals •OH⁻. Removals of approximately 75% ± 4,2 and 60% ± 8,5 were obtained under UV radiation and visible light, respectively, in 48 h of reaction, demonstrating the advantage of the material that can be activated by solar radiation. The material was subjected to reuse tests, in which the loss of 51% of efficiency was observed after the second reactional cycle.

Keywords: Degradation. Textile Dyes. Advanced Oxidative Processes.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1- Justificativa, revisão bibliográfica e objetivos

- Figura 1.1. Principais países produtores de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos das Américas. Fonte: Adaptado de Forti et al.¹⁶. 19
- Figura 1.2. Esquema ilustrativo de uma pilha alcalina comercial. Fonte: Autora, 2020. 23
- Figura 1.3. Esquema do princípio de fotocatalise utilizando um semicondutor. Adaptado de Nogueira et al.⁵⁰. 26
- Figura 1.4. Potencial relativo de diferentes semicondutores em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) e suas respectivas energias de *band gap* . Adaptado de Bueno et al.⁴⁹ e Baccaro et al.⁵⁴. 27
- Figura 1.5. Célula unitária da wurtzita de ZnO. Adaptado de Marana et al.⁶¹. 29
- Figura 1.6. Resíduos gerados em algumas etapas de processo da indústria têxtil. Adaptado de Verma et al.⁸¹. 32
- Figura 1.7. Estrutura genérica para um corante azo em conformações (a) cis e (b) trans. Fonte: Autora, 2020. 33
- Figura 1.8. Estrutural do Corante Vermelho Direto 80. 36

CAPÍTULO 2- Materiais e métodos

- Figura 2.1. Reator fotocatalítico para realização das reações de fotocatalise, sendo 1- revestimento com folha de alumínio, 2- Lâmpadas UV, 3-Agitador magnético, 4-Béquer acoplado a mangueiras para controle de temperatura, 5- Extensor de tomada e 6- Cooler para ventilação. 46

CAPÍTULO 3- Resultados e Discussão: caracterização dos materiais

- Figura 3.1. Difractogramas obtidos para os materiais obtidos a partir de resíduos de pilhas alcalinas: sem calcinar e calcinados nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C. 53

Figura 3.2. Espectros Raman obtidos pela análise dos materiais obtidos a partir de resíduos de pilhas alcalinas: sem calcinar e calcinados nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C.	54
Figura 3.3. Análise termogravimétrica dos materiais obtidos a partir de resíduos de pilhas alcalinas sem calcinar (—) e calcinados nas temperaturas de 600 (—), 700 (—) e 800 (—) °C... ..	56
Figura 3.4. Espectro de absorção UV/Vis (A) e gráfico de $[F(R)*hv]^{1/2}$ versus Energia (B) dos materiais obtidos a partir de resíduos de pilhas alcalinas calcinados nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C.	57
Figura 3.5. Imagens de MET do material sintetizado a partir de resíduos de pilhas alcalinas na temperatura de 600°C. As micrografias apresentam diferentes escalas (a) 5µm b) 500 nm (c) 200 nm e (d) 100nm.	59
Figura 3.6. Imagens MEV do material sintetizado a partir de resíduos de pilhas alcalinas na temperatura de 600°C. As micrografias apresentam diferentes escalas (a) 1µm (b) 3µm.	60
Figura 3. 7. Espectro EDS (A) e mapeamento químico de superfície para os elementos (B) Zn, (C) O e (D) Zn e O do material sintetizado a partir de resíduos de pilhas alcalinas à temperatura de 600 °C.	61
Figura 3.8. Ponto de carga zero do material sintetizado a partir de resíduos de pilhas alcalinas à temperatura de 600°C.	62

CAPÍTULO 4- Resultados e Discussão: remoção do corante VD80

Figura 4.1. Espectros do corante VD80 por EAM-UV/Vis em diferentes concentrações: 5,0 (—); 10,0 (—); 15,0 (—); 20,0 (—); 25,0 (—); 30,0 (—); 35,0 (—); 40,0 (—); 45,0 (—) e 50,0 mg L ⁻¹ (—) em pH = 6,53.	65
Figura 4.2. (A) Curva analítica preparada a partir das soluções do corante VD80 na faixa de 5,0 a 50,0 mg L ⁻¹ ; (B) Gráfico de resíduos.	66
Figura 4. 3. Remoção do corante VD80 em solução aquosa na ausência de luz (A) na presença de luz (B) pelos materiais obtidos de resíduos de pilhas alcalinas sem calcinar e calcinados nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C. Condições experimentais: Massa de material = 20 mg,	

CVD80 = 100 mg L⁻¹, Lâmpada UV= 60W, pH= sem ajuste, Volume da solução = 100 mL, T = 25 °C..... 67

Figura 4.4. Porcentagem de remoção do corante VD80 (A) e curvas cinéticas ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem (B) em diferentes pHs pelo PA_600. Condições experimentais: C_{VD80} = 100 mg L⁻¹, Massa de PA_600 = 20 mg, Volume da solução = 100 mL, T = 25 °C..... 69

Figura 4.5. Porcentagem de remoção do corante VD80 (A) e curvas cinéticas ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem (B) em diferentes concentrações pelo PA_600. Condições experimentais: pH = 2, Massa de PA_600 = 20 mg, Volume da solução = 100mL, T = 25 °C. 71

Figura 4. 6. Remoção do corante VD80 (A) e curvas cinéticas linearizadas ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem (B) em diferentes concentrações pelo PA_600. Condições experimentais: pH = 2, C_{VD80}= 20 mg L⁻¹, Volume da solução = 100 mL, T = 25 °C. 73

Figura 4. 7. Remoção do corante VD80 em solução aquosa por PA_600 na presença de TBA, AgNO₃ e Na₂C₂O₄ à 10 mmol L⁻¹. Condições experimentais: pH = 2, C_{VD80}= 20 mg L⁻¹, Volume da solução = 100 mL, T = 25 °C..... 75

Figura 4. 8. Espectro de dessorção do PA_600 na presença dos dessorvente HCl, NaOH e ácido cítrico (C₆H₈O₇), na concentração de 0,05 mol L⁻¹. Condições experimentais: Volume= 50 mL, T= 25 °C, tempo de remoção= 6h..... 76

Figura 4. 9. Remoção do corante VD80 por PA_600 por fotodegradação sob irradiação UV e luz visível. Condições experimentais: pH = 2, C_{VD80}= 20 mg L⁻¹, Massa de fotocatalisador= 40 mg, Volume da solução = 100 mL, Potência das lâmpadas= 60W, T = 25 °C. 77

Figura 4. 10. Aplicação do PA_600 na fotodegradação do VD80. Condições experimentais: pH = 2, C_{VD80}= 20 mg L⁻¹, Massa de fotocatalisador= 40mg, Volume da solução = 100 mL, T = 25 °C. 78

Figura 4. 11. Proposta de mecanismo remoção do corante VD80 via fotocatalise utilizando-se o PA_600 como fotocatalisador. Fonte: Autora, 2020. 79

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1- Justificativa, revisão bibliográfica e objetivos

Tabela 1.1 Materiais sintetizados por diferentes processos a partir de resíduos de pilhas e baterias.....	21
Tabela 1.4. Fundamentos e vantagens de diferentes processos químicos de síntese para obtenção de ZnO. Adaptado de Kolodziejczak-Radzimska et al. ⁵⁷	29
Tabela 1.5. Exemplos de corantes têxteis e suas características. Adaptado de Verma et al. ⁷⁸ e Van der Zee et al. ⁸³	33
Tabela 1.6. Aplicações do ZnO na remoção de corantes.....	35
Tabela 1.7. Trabalhos envolvendo a remoção do corante vermelho direto 80 por fotocatalise.	36

CAPÍTULO 2- Materiais e métodos

Tabela 2.1. Reagentes utilizados.	40
Tabela 2.2. Equipamentos de bancada utilizados.	40
Tabela 2.3. Código nominal dos materiais sintetizados a partir de resíduos de PAs.	41

CAPÍTULO 3- Resultados e Discussão: caracterização dos materiais

Tabela 3.1.Tamanho médio do cristalito dos materiais obtidos a partir de resíduos de pilhas alcalinas sem calcinar e calcinado a 600 °C.	54
Tabela 3.2. Energias de <i>band gap</i> obtidas por reflectância difusa dos materiais sintetizados a partir de resíduos de pilhas alcalinas em diferentes temperaturas.	58

CAPÍTULO 4- Resultados e Discussão: remoção do corante VD80

Tabela 4. 2. Parâmetros analíticos avaliados pelo método de EAM-UV/Vis para o corante VD80.	66
--	----

Tabela 4.3. Constantes de velocidade observada (k_{obs}) para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem ajustado aos dados de remoção do corante VD80 em função do pH. Condições experimentais: $C_{VD80} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, Massa de PA_600 = 20 mg, Volume da solução = 100mL, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$70

Tabela 4.4. Constantes de velocidade observada (k_{obs}) para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem ajustado aos dados de degradação do corante VD80 em função da concentração inicial do corante. Condições experimentais: pH = 2, Massa de PA_600 = 20 mg, Volume da solução = 100 mL, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$72

Tabela 4.5. Constantes de velocidade observada (k_{obs}) para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem ajustado aos dados de degradação do corante VD80 em função da massa de PA_600.73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT-** Associação Brasileira de Normas Técnica
- BC**–Banda de Condução
- BV**–Banda de Valência
- CONAMA-** Conselho Nacional de Meio Ambiente
- DRX** –Difração de Raios X
- EAM-UV/Vis-** Espectrometria de Absorção Molecular na região do Ultravioleta/Visível
- EPH-** Eletrodo Padrão de Hidrogênio
- ERD-** Espectroscopia de Reflectância Difusa
- FLT-** Faixa Linear de Trabalho
- h+**- Vacâncias positivas
- k_{obs}**- Constante de velocidade observada
- LD-** Limite de Detecção
- LQ-** Limite de Quantificação
- MET-** Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV-** Microscopia Eletrônica de Varredura
- NBR-** Norma Brasileira
- NpsZn-** Nanopartículas de zinco metálico
- PAs-** Pilhas Alcalinas
- PCZ-** Ponto de Carga Zero
- REEE-** Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
- TBA-** Álcool *Terc*- Butílico
- TGA-** Análise Termogravimétrica
- UV-** Ultravioleta
- VD80-** Corante Vermelho Direto

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- Justificativa, revisão bibliográfica e objetivos	17
1.1 Justificativa	18
1.2 Revisão Bibliográfica	19
1.2.1 Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE)	19
1.2.2 Pilhas Alcalinas	23
1.2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	24
1.2.4 Fotocatálise heterogênea	25
1.2.5 Óxido de Zinco	28
1.2.6 Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)	31
1.2.6.1 Corantes	32
1.2.6.2 Vermelho Direto 80 (VD80)	35
1.3 Objetivos	38
1.3.1 Objetivo geral	38
1.3.2 Objetivos específicos	38
CAPÍTULO 2- Materiais e métodos	39
2.1 Reagentes	40
2.2 Equipamentos	40
2.3 Preparo das soluções	40
2.4 Obtenção do semicondutor ZnO a partir de pilhas alcalinas	41
2.4.1 Extração do Zn a partir das pilhas alcalinas	41
2.4.2 Síntese de ZnO	41
2.5 Caracterização dos materiais	42
2.5.1 Difração de raios X	42

2.5.2	Espectroscopia Raman	42
2.5.3	Análise Termogravimétrica	42
2.5.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	43
2.5.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
2.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
2.5.7	Ponto de Carga Zero (PCZ)	44
2.6	Aplicação do material	44
2.6.1	Monitoramento da remoção do corante VD80	44
2.6.2	Determinação dos parâmetros analíticos	45
2.6.3	Ensaio de remoção do VD80	45
2.6.4	Estudo cinético	47
2.6.5	Investigação das espécies participantes da remoção fotocatalítica do VD80	49
2.6.6	Ensaio de Dessorção do VD80	49
2.6.7	Reuso	50
2.6.8	Eficiência de remoção na presença de luz visível	50
CAPÍTULO 3- Resultados e Discussão: caracterização dos materiais		51
3.1	Difratometria de Raios X	52
3.2	Espectroscopia Raman	54
3.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	56
3.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)	57
3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	58
3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
3.7	Ponto de Carga Zero (PCZ)	62
3.8	Conclusão parcial	63
CAPÍTULO 4- Resultados e Discussão: remoção do corante VD80		64

4.1	Curva analítica e determinação de parâmetros quantitativos _____	65
4.2	Ensaio de remoção do corante VD80 _____	67
4.3	Estudo Cinético _____	68
4.3.1	Influência do pH inicial _____	68
4.3.2	Influência da concentração da solução de corante _____	71
4.3.3	Influência da massa inicial do PA_600 _____	72
4.4	Investigação de espécies responsáveis pelo mecanismo de remoção _____	74
4.5	Dessorção _____	75
4.6	Eficiência do fotocatalisador de Zn/ZnO sob luz visível _____	76
4.7	Reuso do fotocatalisador _____	77
4.8	Proposta de mecanismo _____	78
4.9	Conclusão Parcial _____	79
	CAPÍTULO 5- Considerações finais e perspectivas _____	81
5.1	Conclusão _____	82
5.2	Perspectivas Futuras _____	82
	6. Referências Bibliográficas _____	83

CAPÍTULO 1

JUSTIFICATIVA, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS.

1.1 Justificativa

As pilhas alcalinas (PAs) têm sido utilizadas como fonte prioritária de equipamentos de uso doméstico como computadores, máquinas fotográficas, brinquedos e eletrônicos portáteis, uma vez que fornece uma fonte de energia eficaz, segura e de baixo custo¹. Entretanto, o aumento do uso das PAs coloca em pauta uma questão importante, que consiste na responsabilidade ambiental relacionada ao descarte desses dispositivos ao final de sua vida útil. Isso porque, o descarte incorreto pode acarretar a contaminação do ambiente e provocar efeitos adversos a saúde humana^{2,3}.

Práticas como reciclagem, utilizadas para a recuperação de metais e óxidos a partir de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), têm se tornado uma alternativa promissora, uma vez que fornecem um processo seguro de destinação dos resíduos^{4,5}. Nesse contexto, é possível destacar o óxido de zinco (ZnO), que pode ser recuperado a partir de resíduos de PAs⁶⁻⁸. Esse composto é um semicondutor, que absorve radiação ultravioleta (UV), e pode apresentar diversas propriedades de acordo com o tamanho e morfologia do material sintetizado^{9,10}. Essa característica faz com que o material, ao ser irradiado por uma fonte de luz com energia suficiente, proporcione a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Nesse processo, são formados os pares elétron (e⁻)/vacância positiva (h⁺), responsáveis pela formação de radicais¹¹. Dessa forma, o ZnO têm sido amplamente aplicado em sistemas de proteção contra a radiação UV como, por exemplo, em filtros solares e também como fotocatalisador para o tratamento de efluentes orgânicos¹².

Diante do exposto, a proposta deste trabalho consiste no reaproveitamento de resíduos de PAs para a produção de materiais à base de ZnO e aplicação em reações de fotocatalise. Os novos materiais foram caracterizados e aplicados na degradação do corante têxtil Vermelho Direto 80 (VD80), usado como molécula modelo, em sistemas aquosos.

1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE)

A crescente inovação tecnológica, aliada à redução do período de vida útil de muitos produtos elétricos e eletrônicos, tem despertado a atenção de diversos países no que diz respeito ao descarte desses dispositivos no mundo atual ¹³. Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) incluem uma variedade de produtos, abrangendo não somente os equipamentos obsoletos, como também fios e conectores elétricos, placas de circuito impresso, pilhas e baterias ¹⁴. Segundo o relatório The Global E-Waste Monitor, divulgado este ano, a estatística global de produção de resíduos eletrônicos em 2019 são alarmantes ¹⁵. O Brasil ocupa a segunda posição entre os principais países produtores de REEE das Américas, perdendo apenas para os Estados Unidos, como mostrado na Figura 1.1.

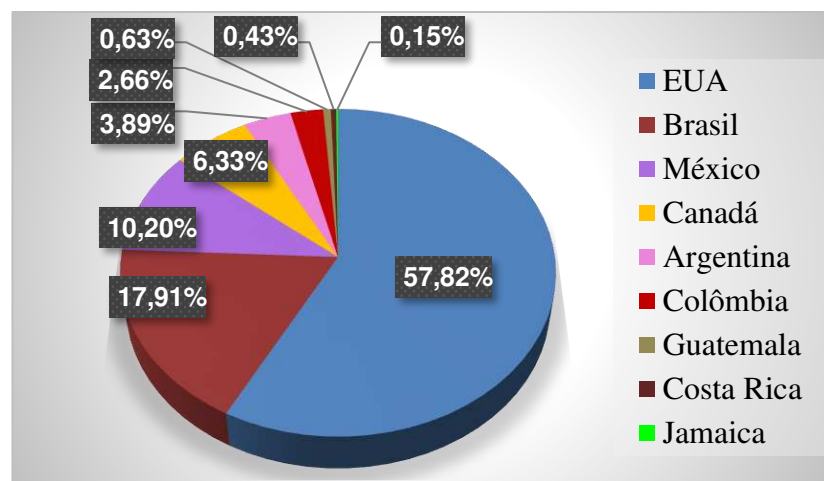


Figura 1.1. Principais países produtores de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos das Américas. Fonte: Adaptado de Forti et al.¹⁶.

Pilhas e baterias em desuso são exemplos de REEE, frequentemente encontradas junto aos resíduos sólidos urbanos ¹⁷. Segundo a Norma Brasileira (NBR) 10004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), esse tipo de resíduo pode ser classificado como perigoso, uma vez que possuem em sua composição metais potencialmente tóxicos, como chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), arsênio (As) e mercúrio (Hg). Esses contaminantes são passíveis de bioacumulação, que podem levar a contaminação das água subterrâneas, plantas e

intoxicação de organismos vivos por inalação se descartado em locais de lixões, aterros ou submetidos ao processo de incineração ^{17,19}.

O descarte de pilhas e baterias no Brasil é regulamentado pela Resolução CONAMA 401/2008, que estabelece limites percentuais, em peso, da quantidade máxima de metais, como Pb, Cd e Hg, presentes em pilhas e baterias comercializadas no país ²⁰. Há também a Lei Federal nº 12.305/2010, que delimita padrões de gerenciamento e disposição final dos resíduos, tornando obrigatória a implementação de um sistema de logística reversa, em que os fabricantes se responsabilizam pela devolução e tratamento adequado dos resíduos ²¹.

Entretanto, apesar da existência de uma legislação específica para gerenciamento de resíduos eletrônicos, a presença destes no ambiente tem se tornado frequente ^{20,21}. Por essa razão, desenvolver estratégias de gestão para reciclagem dos produtos ao final de sua vida útil torna-se importante ¹⁷. Nesse contexto, diferentes processos podem ser utilizados na recuperação de metais de REEE, como pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Os processos pirometalúrgicos baseiam-se no uso de aquecimento para promover transformações físicas e químicas nos materiais, enquanto os hidrometalúrgicos empregam etapas de separação e extração por meio de reações químicas em meio aquoso ²².

Os tipos de pilhas e baterias mais comumente utilizados em equipamentos eletrônicos domésticos são as baterias íon-lítio (íon-Li), pilhas zinco-carbono (Zn-C), pilhas de níquel hidreto metálico (NiHM) e pilhas alcalinas (PAs) ²³. Em geral, a composição desses dispositivos apresenta diversos íons metálicos como Co^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} e Zn^{2+} , que podem ser recuperados por diferentes processos químicos. Na Tabela 1.1 são apresentados materiais recuperados a partir de resíduos de diferentes pilhas ou baterias por processos piro e hidrometalúrgicos ²⁴.

Tabela 1.1 Materiais sintetizados por diferentes processos a partir de resíduos de pilhas e baterias.

Pilha/bateria	Processo de recuperação	Etapas	Material obtido	Referência
Íon- Li	Hidrometalúrgico	(1) Desmontagem das baterias. (2) Tratamento térmico do pó catódico 80° C 24 h (3) Digestão com água regia (1:20, g/mL) por 2 h a 80 °C. (4) Adição de 2,5 mL de H ₂ O ₂ 30% e agitação por 1 h a 80 °C. (5) Lixiviação com 50 mL de HCl 4 mol L ⁻¹ a 80 °C por 1 h, obtendo-se o licor BL. (6) Síntese de MnO₂ : BL remoção do Fe por precipitação com NaOH e solução restante tratada com (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 10% em pH=4; obtenção do precipitado de MnO ₂ ; lavagem e secagem a 80 °C. Solução remanescente, foi usada em pH=5,5 para remover Cu ²⁺ e Al ³⁺ por precipitação com NaOH. O filtrado remanescente foi designado BL ₁ . (7) Síntese do Co₃O₄ : a acidez do licor BL ₁ foi ajustada para 5 mol L ⁻¹ HCl, originando BL ₂ ; Extração líquido-líquido usando 0,2 mol L ⁻¹ de Cyphos IL 102*; “FA” remanescente foi denominado BL ₃ ; “FO” tratada com H ₂ C ₂ O ₄ 0,04 mol L ⁻¹ e agitação por 2h a 25 °C; centrifugação; obtenção do precipitado; lavagem com CH ₃ OH; secagem 80 °C por 4 h; calcinação 600 °C por 2 h. (9) Síntese de Li₂CO₃ : BL ₃ remoção do Ni por precipitação com DMG*; solução restante tratada com Na ₂ CO ₃ a 100 °C; precipitado filtrado, lavado e seco a 60 °C por 24h.	Co ₃ O ₄ , MnO ₂ e Li ₂ CO ₃	[25]
Zn-C	Pirometalúrgico	(1) Obtenção da pó processo industrial realizado por trituração e separação magnética. (2) Lavagem com água ultrapura (2 mL/g de pó). (3) Pirólise 3 g de pó a 950 °C por 1 h sob taxas de fluxo de N ₂ 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 L / min N ₂ .	MnO	[26]
NiHM	Hidrometalúrgico	(1) Desmontagem : separação do pó, secagem 60 °C 24 h, moagem. (2) Lixiviação ácida com 50 mL de H ₂ SO ₄ 8% v/v e H ₂ O ₂ 4% v/v, 1 h, 50 °C. (3) Extração líquido-líquido : Licor 0,1 mol L ⁻¹ e 0,3 mol L ⁻¹ de Cyanex 212* dissolvido em Escaid 110*, extração em reator de 400 mL a 50 °C por 20 min.	Ni ²⁺ , Co ²⁺ e Mn ²⁺	[27]
PAs	Pirometalúrgico	(1) Obtenção da pó processo industrial. (2) Lixiviação amoniacal 1,72 mol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ CO ₃ e 0,1 mol L ⁻¹ NH ₃ . (3) Evaporação do lixiviado. (4) Calcinação a 800 °C por 5 h.	ZnO	[28]

PA	Pirometalúrgico	<p>3 g de pó a 850, 900 e 950 °C por 15, 30, 45 e 60 min. (1) Desmontagem: manual; separação do pó catódico M₁. (2) Lavagem: água ultrapura. (3) Secagem: 120 °C por 24h, material M₂. (4) Lixiviação ácida: 20 g de M₂ com 200 mL HNO₃ 5 mol L⁻¹ por 1 h a 200 °C. (5) Lavagem 50 mL água ultrapura. (6) Precipitação com NaOH 1,0 mol L⁻¹ em 50 mL de lixiviado; secagem do precipitado 1h no ar e 2h a 50°C. (7) Separação da “FA “contendo Zn²⁺.</p>	ZnO, MnO ₂ e	[29]
PA	Hidrometalúrgico	<p>(1) Obtenção do pó residual: descarga, desmontagem. (2) Secagem do material interno 24 h 105 °C. (3) Moagem. (4) Lixiviação com H₂SO₄ a 5% v/v e H₂O₂ a 4% v/v na proporção 1 g de pó para cada 30 mL de solução, por 2 h a 60 °C. (5) Filtração. (6) Extração líquido-líquido em sistema aquoso bifásico (SAB) usando 2,0 g de copolímero com 2,0 g de solução estoque de sal (Na₂SO₄, C₆H₅Na₃O₇ ou C₄H₄Na₂O₆) contendo o extratante (Cyanex 272*, PAN*, D₂EPHA* e ditizona*) em diferentes concentrações. (6) Agitação manual 3 min; centrifugação 20 min 2500 rpm (7) Equilíbrio em banho ultratermostático a 25 °C por 12 h.</p>	Zn ²⁺	[30]
PA	Pirometalúrgico	<p>(1) Obtenção do pó residual: descarga, desmontagem. (2) Secagem do material interno 24 h 105 °C. (3) Moagem. (4) Lixiviação com H₂SO₄ a 5% v/v e H₂O₂ a 4% v/v na proporção 1 g de pó para cada 30 mL de solução, por 2 h a 60 °C. (5) Filtração. (6) Extração líquido-líquido em sistema aquoso bifásico (SAB) usando 2,0 g de copolímero com 2,0 g de solução estoque de sal (Na₂SO₄, C₆H₅Na₃O₇ ou C₄H₄Na₂O₆) contendo o extratante (Cyanex 272*, PAN*, D₂EPHA* e ditizona*) em diferentes concentrações. (6) Agitação manual 3 min; centrifugação 20 min 2500 rpm (7) Equilíbrio em banho ultratermostático a 25 °C por 12 h.</p>	ZnO	[31]
PA	Hidrometalúrgico	<p>(1) Desmontagem manual das pilhas; separação da pasta anódica. (2) Lavagem água destilada (3) Secagem 120 °C 12h. (4) Lixiviação em ácido biogerado de bactéria <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> 2h por 2 h a 60 °C usando um sólido/ líquido proporção de 0,04 g mL⁻¹. (5) Precipitação e obtenção da solução contendo Zn²⁺; adição de 100mL de H₂C₂O₄ 0,100 mol L⁻¹ a 100 mL de solução; agitação 30°C 1h. (6) Calcinação 500°C 2h.</p>	Zn ²⁺ , Mn ²⁺	[32]
PA	Biohidrometalúrgico e Pirometalúrgico		ZnO	[33]

* **Cyphos IL 102**= Brometo de trihexil tetradecil fosfônio; **Cyanex 212**= Ácido (bis-2,4,4-trimetilpentil) fosfínico; **D₂EPHA**= Ácido di- (2-etil-hexil) fosfórico; **Ditizona**= Difeniltiocarbazona; **DMG**= Dimetilglioxima; **Escaid 110**= Querosene comercial usado como diluente; **PAN**= 1-(2-Piridilazo)-2-naftol.

“FA”= Fase Aquosa; “FO”= Fase Orgânica

1.2.2 Pilhas Alcalinas

O uso de pilhas e baterias à base de Zn, como fonte de energia portátil, tem aumentado de forma considerável nos últimos anos, com destaque, principalmente, para as PAs³⁴. No Brasil, essas pilhas são produzidas em escala de bilhões de unidades anualmente³⁵. O sucesso comercial que possuem em relação a outros tipos de pilhas não recarregáveis, denominadas primárias, está associado às suas características, como menor impacto ambiental e pouca perda de carga durante o armazenamento, fazendo com que tenham vida útil maior^{35,36}.

As PAs são compostas por um ânodo de zinco em pó (Zn), contendo uma pasta eletrolítica de KOH, e um cátodo de dióxido de manganês (MnO₂), misturado ao grafite em pó. A presença do Zn em pó confere às pilhas uma maior área superficial. Além disso, quando em contato com o eletrólito alcalino, é gerada uma região de alta tensão, que permite a liberação de maior quantidade de corrente elétrica, quando comparado às pilhas Zn-C, por exemplo^{23,24}. Além disso, as PAs podem também conter componentes de plástico, metal e papel como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 1.2. Cada um desses materiais é de suma importância para a construção das pilhas, sendo o plástico utilizado como proteção externa das pilhas, o envoltório de aço inoxidável, que envolve o cátodo, atua como coletor de corrente catódica, enquanto o separador interno de papel separa o cátodo do ânodo, que fica no centro da pilha e abriga o coletor de corrente anódica em seu interior³⁷.

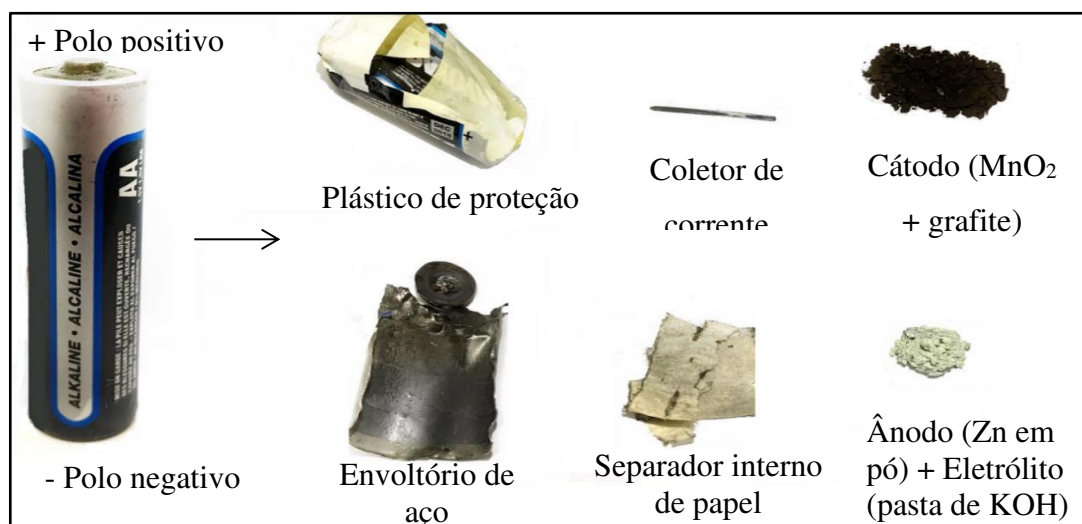


Figura 1.2. Esquema ilustrativo de uma pilha alcalina comercial. Fonte: Autora, 2020.

O funcionamento da PAs envolve reações de oxirredução. No cátodo da célula, os íons manganês Mn^{4+} são reduzidos a Mn^{3+} , conforme descrito na Equação 1. No ânodo ocorre a oxidação do Zn em Zn^{2+} . Em meio alcalino, devido à presença do eletrólito de KOH, o Zn^{2+} reage com os íons OH^- para formação de hidróxido de zinco, $Zn(OH)_2$, conforme apresentado na Equação 2. Devido à existência de baixas quantidades de água no ânodo das PAs, o $Zn(OH)_2$ desidrata formando ZnO, Equação 3 ^{38,39}.

Cátodo: $2MnO_2$

a conversão de diversas moléculas orgânicas recalcitrantes em sub-produtos de menor toxicidade e persistência no ambiente ⁴⁵.

Dentre os POAs, a fotocatalise empregando semicondutores é um processo que possui grande potencial como tecnologia ambientalmente segura⁴⁶. Isso porque pode utilizar a radiação a partir de fonte solar para obtenção de energia, em alternativa a fontes artificiais de radiação ultravioleta (UV) e gama (γ), para ativação do fotocatalisador. Assim, a alta eficiência e boa reprodutibilidade desse processo tem merecido destaque na degradação de poluentes orgânicos ^{47,48}.

1.2.4 Fotocatálise heterogênea

Os sistemas homogêneo e heterogêneo de fotocatalise diferenciam-se pelo estado físico em que o fotocatalisador se encontra. O homogêneo caracteriza-se pela presença de um catalisador miscível em solução, formando um sistema de uma única fase. Enquanto o heterogêneo utiliza um catalisador sólido, que pode ser recuperado ao final da reação ⁴³. A fotocatalise heterogênea possui algumas características que tornam esse sistema interessante, como (1) baixa seletividade, que permite o tratamento de diversas moléculas de poluentes; (2) o processo ocorre à temperatura ambiente; e (3) o catalisador utilizado, em geral, é de baixo custo e pode ser reutilizado ^{49,11}.

Os semicondutores são materiais que possuem características intermediárias entre condutores e isolantes, os quais podem ser ativados por meio da luz solar ou UV artificial ⁵⁰. O mecanismo de fotocatalise heterogênea é baseado na excitação dos elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) de um semicondutor. Essa fotoativação ocorre por meio da absorção de energia dos fótons ($h\nu$) incididos por uma fonte de radiação, com valor igual ou superior à energia de *band gap* (E_g) do fotocatalisador ⁵¹, como mostra o esquema apresentado na Figura 1.3. A eficiência desse sistema, principalmente na degradação de contaminantes, é dependente da competição entre os mecanismos de promoção do elétron para a BC e o processo de recombinação das cargas foto geradas elétron/ vacâncias positivas ⁵⁰.

Figura 1.3. Esquema do princípio de fotocatalise utilizando um semiconductor. Adaptado de Nogueira et al. ⁵⁰.

A energia de *band gap* representa a quantidade mínima de energia necessária para que a absorção de fótons cause a excitação e transferência de elétrons para a BC. A promoção do elétron proporciona a formação de uma vacância positiva na BV (

de moléculas orgânicas⁵². Tais fenômenos podem ocorrer de forma direta, em que as moléculas do contaminante, adsorvidas na superfície do fotocatalisador, reagem com as h_{BV}^+ , formando subprodutos que são facilmente degradados⁴⁹; ou de forma indireta, por meio da formação de radicais (Eq. 8-9)⁵³.

Nesse contexto, a posição das BV e BC dos semicondutores, assim como a separação das cargas fotogeradas, desempenham um importante papel na ocorrência das reações redox e formação de radicais⁴⁹. Quanto maior a diferença de energia entre BV e BC, maior é o *band gap* do material e mais separadas encontram-se as cargas, o que favorece a ocorrência das reações na superfície do semicondutor, desde que os potenciais energéticos do par

Dentre esses semicondutores, o TiO_2 e ZnO possuem grande estabilidade térmica^{55,56} e química⁵⁷, podendo ser amplamente utilizados em reações de fotocatalise. Esses semicondutores possuem valores de *band gap* próximos, de forma que o ZnO se torna uma alternativa viável em substituição ao TiO_2 , comumente utilizado. O ZnO , além de possuir baixa toxicidade, é um composto abundante na natureza, podendo ser obtido por diferentes rotas a baixo custo⁵⁸. Além disso, o ZnO possui maior potencial de fotoatividade por irradiação no visível, quando comparado ao TiO_2 para remoção de contaminantes⁵⁹. Portanto, o ZnO apresenta-se como um material promissor, que pode ter seu potencial maximizado por diferentes processos de síntese. Tais processos podem produzir materiais com diferentes morfologias, os quais podem empregar reagentes cujos precursores possuam grau analítico ou também resíduos eletrônicos, como por exemplo, pilhas alcalinas⁶⁰.

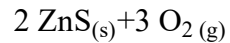
1.2.5 Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um sólido branco, encontrado naturalmente no mineral zincita, e possui grande interesse tecnológico devido à sua versatilidade⁶¹. Este composto pode ser aplicado em diferentes setores industriais como de tintas⁶², farmacêuticos⁶³, cosméticos⁶⁴, entre outros. O valor de mercado desse insumo em grau analítico em tamanho macro gira torno de R\$ 70,00/ kg, o que pode encarecer alguns processos em larga escala⁶⁵. Ademais, ZnO pode exibir propriedades específicas se sintetizado em diferentes morfologias, sendo possível forma simples e barata a partir de fontes alternativas, tais como resíduos eletrônicos^{66,28}.

ZnO é um semicondutor do tipo n e caracteriza-se pela larga energia de *band gap* (3,3 eV), apresentando atividade óptica e luminescente⁶⁷. Grande parte desses materiais cristalizam-se na forma cúbica ou em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita, que é a única termodinamicamente estável a temperatura ambiente. A célula unitária da wurtzita é mostrada na Figura 1.5, em que cada átomo de zinco se encontra no centro de um tetraedro distorcido, sendo coordenado por quatro átomos de oxigênio. Esse modelo possui ainda dois parâmetros de rede externos

Figura 1.5. Célula unitária da wurtzita de ZnO. Adaptado de Marana et al. ⁶¹.

Um meio interessante de explorar as diferentes propriedades de um semicondutor é sintetizá-lo em diferentes tamanhos ⁶⁹. Existem vários processos utilizados para a síntese de micro e nano estruturas de ZnO. Em escala industrial, o processo metalúrgico é uma das principais rotas de produção de ZnO a partir do minério de Zn. Tal processo baseia-se na torrefação, que pode ocorrer, principalmente, por meio do aquecimento de sulfetos metálicos na presença de oxigênio (Eq.10) ⁵⁸.



Sol-gel	Baseado na transição de um sistema de dispersão de partículas coloidais estável (sol), para um sistema formado por partículas coloidais ou de cadeias poliméricas (gel), que formam uma estrutura rígida.	Possibilidade da modificação superficial do ZnO com compostos orgânicos selecionados. É um método simples, confiável e reproduzível.
Hidrotérmico	Envolve a utilização de uma autoclave para realização das reações químicas, que mantem a temperatura e pressão acima da ambiente. A síntese do produto baseia-se na diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel.	Não necessita do uso de solventes orgânicos ou de processos adicionais de moagem, de calcinação ou calcinação do produto obtido. É um método simples e ambientalmente promissor.
Emulsão/ Microemulsão	Envolve a formação de gotículas de um líquido disperso em outro de natureza química diferente. Assim são formados sistemas do tipo óleo/água (O/A) ou água/óleo (A/O), a partir de uma fase óleo dispersa em uma fase aquosa.	Pode efetivamente controlar o tamanho das partículas e proteger as de tamanho nano do excesso de agregação.

Os processos de síntese listados na Tabela 1.4, no entanto, apresentam como grande desvantagem o longo tempo de reação, a necessidade de diversas etapas de síntese e o uso de reagentes analiticamente puros como precursores, o que pode tornar o processo economicamente inviável⁵⁸. Assim, a demanda por estudos que visem a síntese de ZnO a partir de matéria-prima renovável tem tido seu interesse ampliado. Diversos processos de reciclagem do Zn utilizando-se excedentes provenientes da indústria de chumbo, forno de cubilô, resíduos oxidados, borras do processo de galvanização e outros diferentes precursores, podem ser realizados sem alterar as propriedades físico-químicas do material⁷⁰.

Outro tipo de material também promissor para a síntese de ZnO são as pilhas alcalinas com vida útil findada. A problemática ambiental envolvendo esses materiais e seu descarte incorreto na natureza sugere a reciclagem como uma alternativa viável, uma vez que o ânodo dessas pilhas é composto por Zn, ZnO e KOH³³. Várias abordagens utilizando processos piro e hidrometalúrgicos foram propostas para a síntese de ZnO a partir de resíduos de pilhas alcalinas, sendo eles, a lixiviação ácida e separação por eletrodeposição⁷¹, separação por precipitação com base forte (NaOH/KOH)⁷², bem como metodologias de pirólise para a

recuperação de Zn/ZnO utilizando altas temperaturas ²⁹. Em geral, esses processos são de baixo custo, ambientalmente seguros e boa aplicabilidade ^{71,72,29}.

O interesse no ZnO sintetizado por diferentes processos e em diferentes morfologias está relacionado, principalmente, ao potencial de aplicação desse semicondutor em reações de fotocatalise para o tratamento de poluentes considerados não biodegradáveis, tais como águas residuais contendo agroquímicos⁷³ e moléculas de corantes⁷⁴.

1.2.6 Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)

Os Poluentes Orgânicos Persistentes são uma classe de contaminantes caracterizados por uma elevada toxicidade, capacidade de bioacumulação em organismos vivos ⁷⁵. A presença dos POPs no ambiente torna-se um fator extremamente preocupante, visto que devido à sua elevada estabilidade, podem ser transportados a longas distâncias e acarretar problemas de dimensão global ⁷⁶.

A Convenção de Estocolmo (2001) foi elaborada com o objetivo de diminuir, a nível global, a produção e presença de resíduos tóxicos no ambiente. Os POPs listados na convenção incluem substâncias químicas provenientes, principalmente, da aplicação de agroquímicos, especialmente inseticidas organoclorados e subprodutos de processos industriais, que produzem moléculas recalcitrantes, responsáveis por produzir efluentes e águas residuais com elevada toxicidade ^{77,78}.

A atividade industrial é responsável por gerar resíduos de diferentes naturezas durante o processo de transformação da matéria-prima, sendo o setor têxtil um dos maiores produtores de águas residuais altamente tóxicas ⁷⁹. Isso ocorre porque esse tipo de indústria emprega diversos processos na linha de produção, como lavagem, branqueamento, tingimento e acabamento. Esses processos são responsáveis por produzir efluentes contendo grande quantidade de substâncias químicas, como se pode observar na Figura 1.6, que elevam a toxicidade dos resíduos produzidos, uma vez que possuem baixa taxa de degradação ⁸⁰.

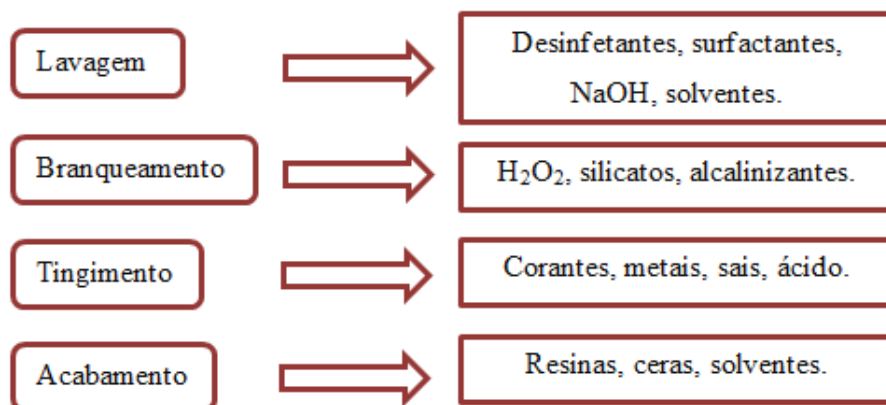


Figura 1.6. Resíduos gerados em algumas etapas de processo da indústria têxtil. Adaptado de Verma et al. ⁸¹.

A etapa final do processo de tingimento dos tecidos é responsável por gerar grande quantidade de resíduos altamente coloridos, com elevado potencial de contaminação dos corpos hídricos. Esse fator relaciona-se diretamente às estruturas químicas do corante que, em sua maioria, possuem cadeias longas e grupos que tornam o composto persistente no ambiente, os quais podem formar subprodutos mutagênicos⁸².

1.2.6.1 Corantes

Os corantes são substâncias que, ao serem aplicadas a um determinado substrato, como papel, couro ou tecido, conferem a esta coloração característica. Podem ser obtidos de maneira natural ou sintética e são comumente utilizados dispersos em um solvente ⁸³. As moléculas dos corantes são estruturalmente divididas em duas importantes partes: um grupo cromóforo e um auxocromo. O grupo cromóforo é responsável por determinar a cor do substrato ao qual o corante será aplicado. Enquanto o grupo auxocromo representa os grupos auxiliares, doadores ou aceptores de elétrons, responsáveis pela interação do corante com o substrato, facilitando o processo de tingimento e fixação⁸¹. Dentre os cromóforos presentes nos corantes, o grupo azo representa aproximadamente 60% dos corantes utilizados na indústria têxtil ⁸⁴. Essa classe de corantes apresenta um grupo funcional do tipo -N=N- unindo dois radicais aril, como mostrado na Figura 1.7.