

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

STHEFANY DOS SANTOS SENA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS (Cu/Co)  
OBTIDAS A PARTIR DE BATERIAS ÍON-Li: aplicação na remoção de Cr(VI)

Fevereiro/2019  
Viçosa, MG

STHEFANY DOS SANTOS SENA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS  
(Cu/Co) OBTIDAS A PARTIR DE BATERIAS ÍON-Li: aplicação na remoção de  
Cr(VI)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S474s  
2019 Sena, Sthefany dos Santos, 1995-  
Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas  
(Cu/Co) obtidas a partir de baterias íon-li : aplicação na remoção  
de Cr(VI) / Sthefany dos Santos Sena. – Viçosa, MG, 2019.  
xvii, 75 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Lopes Moreira Pereira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 63-75.

1. Cromo. 2. Nanopartículas. 3. Lixo eletrônico.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.  
Programa de Pós-Graduação em Química. II. Título.

CDD 22 ed. 620.18934

STHEFANY DOS SANTOS SENA

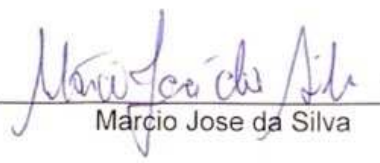
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS  
(Cu/Co) OBTIDAS A PARTIR DE BATERIAS ÍON-Li: aplicação na  
remoção de Cr(VI)**

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

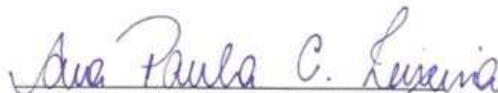
APROVADA: 22 de fevereiro de 2019.



Sukarno Olavo Ferreira



Márcio José da Silva



Ana Paula de Carvalho Teixeira  
(Coorientadora)



Renata Pereira Lopes Moreira  
(Orientadora)

Para os meus pais, família e amigos que suportaram a saudade em meio a tantas ausências.

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela oportunidade dada e por ter cuidado de mim.

Agradeço à minha família, em especial meus pais, Adriana e Ronildo, por todo apoio mesmo com a saudade apertada de casa. Obrigada pelo amor, carinho e palavras de incentivo que sempre me ofereceram. Mais uma vez agradeço por me ensinarem o valor da perseverança.

Ao Antônio, por ter sido minha primeira amizade em Viçosa e ter ficado comigo desde então, ao meu lado, me ajudando nessa nova etapa da vida de morar sozinha e por ter me ensinado muita coisa. Você é meu físico preferido.

Às minhas amigas de Vila Velha: Laiany, Layla e Tati, que sempre me deram suporte de longe e incentivo pra continuar. Amo vocês, minhas delícias.

Aos amigos que fiz no LANAQUA, pela convivência e discussões sobre teorias que deixaram os dias mais leves. Em especial à Mayra por ter me ajudado no início deste desafio e ao Jean por todas as manhãs, tardes e noites que passamos discutindo sobre todas as partes desse trabalho, vocês dois me ensinaram, praticamente, tudo que sei sobre a área.

À Vivian Andrade, agradeço por me dar um abrigo nas minhas idas à Belo Horizonte e por me ajudar com as análises de caracterização que precisei realizar, sempre me salvando.

À minha orientadora Renata por ter aceito o desafio de me orientar restando apenas um ano de mestrado e ensinar tudo do zero sobre uma nova área. Seu jeito mãe e o fato do laboratório ter um clima super família, me ajudaram a continuar mesmo quando pensava em desistir por não estar entendendo nada. Obrigada por não desistir de mim.

À minha co-orientadora Ana Paula por ter aceito esse desafio também e pela confiança depositada no meu trabalho. Agradeço também por ter disponibilizado os equipamentos do laboratório GruTam para contribuir com o trabalho.

Aos membros da banca por aceitarem o convite de participar e fazer contri-

buições com o trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química e à Universidade Federal de Minas Gerais e ao Centro de Microscopia da UFMG.

À CAPES por ter me concedido uma bolsa e ao CNPq e FAPEMIG pelos recursos oferecidos.

# Sumário

<b>Lista de abreviaturas</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>Resumo</b>	<b>xiv</b>
<b>Abstract</b>	<b>xvi</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
1.1 Resíduos Eletrônicos . . . . .	3
1.2 Nanopartículas Metálicas . . . . .	5
1.2.1 Cobre . . . . .	6
1.2.2 Cobalto . . . . .	7
1.2.3 Nanopartículas Bimetálicas . . . . .	9
1.3 Cromo . . . . .	11
1.4 Objetivo Geral . . . . .	15
1.5 Objetivos Específicos . . . . .	15
<b>2 Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas a partir de baterias de íon-Li</b>	<b>17</b>
2.1 Padrões, reagentes e equipamentos . . . . .	17
2.2 Preparo das Nanopartículas a partir de baterias de íon-Li (NPBIL) . .	18
2.2.1 Obtenção do licor ácido . . . . .	18
2.2.2 Síntese das NPBIL a partir do licor ácido . . . . .	18
2.3 Caracterização do material . . . . .	19
2.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAAC) . .	19

2.3.2	Difratometria de raios X (DRX)	20
2.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)	20
2.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	20
2.3.5	Microscopia de Força Atômica (MFA)	20
2.3.6	Análise Termogravimétrica (TG)	21
2.3.7	Espectroscopia Raman	21
2.3.8	Ponto de Carga Zero (PCZ)	21
2.4	Resultados e Discussão	22
2.4.1	Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (EAAC)	22
2.4.2	Difração de raios X (DRX)	24
2.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (MEV-EDS)	26
2.4.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	29
2.4.5	Microscopia de Força Atômica (AFM)	32
2.4.6	Espectroscopia Raman	32
2.4.7	Termogravimetria (TG)	33
2.4.8	Ponto de Carga Zero (PCZ)	34
2.5	Conclusão Parcial	36
<b>3</b>	<b>Remoção de Cr(VI) por nanopartículas bimetálicas</b>	<b>37</b>
3.1	Padrões, reagentes e equipamentos	37
3.2	Preparo de soluções	38
3.2.1	Monitoramento da remoção de Cr(III)	38
3.2.2	Monitoramento da remoção de Cr(VI)	39
3.2.3	Determinação dos parâmetros analíticos do método EAM-UV/Vis	39
3.3	Métodos	40
3.3.1	Síntese das nanopartículas	40
3.3.2	Otimização de parâmetros de remoção de Cr(VI)	40
3.3.3	Dose	41
3.3.4	pH	41
3.3.5	Cinética de reação	41
3.3.6	Difração de raios X	42
3.3.7	Dessorção	42
3.3.8	Espectroscopia Raman	42
3.3.9	Reuso	43
3.4	Resultados e Discussão	44

---

3.4.1	Estudo de alguns parâmetros de reação . . . . .	44
3.4.2	Tempo de equilíbrio . . . . .	46
3.4.3	Investigação da remoção de Cr(VI) por NPs monometálicas de Co e Cu . . . . .	47
3.4.4	Investigação da influência da dose na remoção de Cr(VI) . . . .	48
3.4.5	Investigação da influência do pH na remoção de Cr(VI) . . . .	49
3.4.6	Cinética de reação . . . . .	51
3.4.7	Teste de lixiviação de Cr(III) para o meio reacional . . . . .	53
3.4.8	Difração de raios X . . . . .	54
3.4.9	Dessorção . . . . .	55
3.4.10	Espectroscopia Raman . . . . .	56
3.4.11	Reuso . . . . .	58
3.5	Conclusão parcial . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Conclusão Geral</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>Perspectivas Futuras</b>	<b>62</b>
	<b>Conclusão</b>	<b>61</b>
	<b>Referências</b>	<b>63</b>

# Lista de abreviaturas

**BIL** - Baterias de íon-Li

**DRX** - Difração de raios X

**EAAC** - Espectrometria de Absorção Atômica de Chama

**EAM-UV/Vis** - Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do UV/Vis

**FLT** - Faixa Linear de Trabalho

**LD** - Limite de detecção

**LQ** - Limite de quantificação

**MEV-EDS** - Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de raios X

**MET** - Microscopia Eletrônica de Transmissão

**MFA** - Microscopia de Força Atômica

**NB** - Nitrobenzeno

**NP** - Nanopartículas

**NPBIL** - Nanopartículas da Bateria Íon-Li

**NPCalc** - Nanopartículas da Bateria Íon-Li calcinadas

**NPCo** - Nanopartículas de cobalto

**NPCu** - Nanopartículas de cobre

**PCZ** - Ponto de Carga Zero

**TG** - Termogravimetria

# Lista de Figuras

1.1	As partes constituintes da bateria íon-Li. (A) Lâmina de alumínio contendo o ânodo - $\text{LiC}_y$ , (B) Lâmina de cobre contendo o cátodo - $\text{LiCoO}_2$ e (C) separador polimérico que se interpõe entre A e B. . . . .	4
1.2	Estrutura core-shell de uma nanopartícula. Adaptado de [1]. . . . .	9
1.3	Diagrama de espécies de Cr(III). Adaptado de [2]. . . . .	12
1.4	Diagrama de espécies de Cr(VI) [3] . . . . .	13
2.1	Imagem das nanopartículas bimetálicas sintetizadas a partir de baterias íon-Li. . . . .	23
2.2	Difratogramas de raios X das NPBIL e padrões de Co e Cu metálico. . . . .	24
2.3	Visão ampliada do pico de DR-X correspondente ao plano (111) das NPBIL e padrões de referência. Co (em vermelho) e Cu (em azul). . . . .	25
2.4	Imagem de MEV das NPs sintetizadas com magnificação de 50x(A), 1.000x(B), 25.000x(C) e 50.000x(D). . . . .	27
2.5	Espectro de raios X por Dispersão de Energia de um ponto da imagem de MEV das NPBIL. . . . .	28
2.6	Imagens de mapeamento químico por EDS das NPs sintetizadas. Em vermelho, Co; em amarelo, Cu; em verde, O. . . . .	28
2.7	Imagens de MET das NPBIL sintetizadas com magnificação de 8.200x(A) e 60.000x(B). . . . .	30
2.8	Imagens de MET das NPBIL sintetizadas com escala de magnificação (160.000x). Estrutura mais densa (A) e menos densa (B). . . . .	30
2.9	Imagem de MET das NPs com magnificação de 60.000x. . . . .	31
2.10	Micrografia adquirida do Microscópio de Força Atômica para a NPBIL. . . . .	32
2.11	Espectro Raman utilizando o laser 785 nm das NPBIL sintetizadas pelo método de redução química com borohidreto. . . . .	33
2.12	Curva de variação de massa em função da temperatura efetuada em atmosfera óxica a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . . . . .	34

2.13 Gráfico de valores de pH final em função do pH inicial nos ensaios de remoção de Cr(VI) pelas NPBIL(A) e gráfico de PCZ das NPBIL(B).	35
3.1 Reação de complexação de Cr(III) com EDTA formando complexo solúvel. . . . .	44
3.2 Curva analítica para determinação de Cr(III) empregando EAM-UV/Vis. $\lambda$ monitorado = 542 nm. . . . .	45
3.3 Reação de complexação de Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida formando complexo solúvel. . . . .	45
3.4 Curva de calibração para Cr(VI). . . . .	46
3.5 Tempo de equilíbrio de remoção de Cr(VI) pelas NPBIL. Condições: Dose das NPBIL: 0,2 g L <sup>-1</sup> ; Volume: 50,00 mL; [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Temperatura: 25 °C; pH=5,04. . . . .	46
3.6 Espectro UV/Vis de uma alíquota do sistema de remoção de Cr(VI) pelas NPCo pura (A) e NPCu pura (B). Condições: Dose do material: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Temperatura: 25 °C; pH=5,04, tempo de remoção: 60 min. . . . .	47
3.7 Influência da dose na remoção de Cr (VI) para NPBIL. Condições: Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Temperatura: 25 °C; pH=5,04, tempo de reação: 60 min. . . . .	48
3.8 Influência do pH na remoção de Cr (VI) para NPBIL calcinada. Condições: Dose das NPBIL: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Temperatura: 25 °C; tempo de reação: 60 min. . . . .	49
3.9 Influência do pH utilizando padrões de NPCo e NPCu para comparação na tendência para NPBIL. Condições: Dose das NPBIL: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Temperatura: 25 °C; tempo de reação: 60 min. . . . .	50
3.10 Cinética de adsorção de Cr(VI) pela NPBIL. (A) Modelo de pseudo primeira ordem e (B) Modelo de pseudo segunda ordem. Condições: Dose das NPBIL: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Temperatura: 25 °C; pH=5,04, tempo de reação: 60 min. Reta vermelha (fase 1); Reta azul (fase 2). . . . .	51
3.11 Espectro de monitoramento de Cr (III) na solução após reação de remoção de Cr(VI). . . . .	53
3.12 Difratogramas de raios X das NPBIL antes e pós reação com Cr(VI). . . . .	54

---

3.13 (A) Espectro de monitoramento de Cr(VI) na solução após dessorção, (B) Espectro de monitoramento de Cr(VI) na solução após remoção e de monitoramento de Cr(III) e Cr(VI) após dessorção. . . . .	55
3.14 Espectros Raman utilizando o laser 785 nm das NPBIL antes da re- moção (em preto), após a remoção de Cr(VI) (em vermelho) e após a dessorção de Cr(VI) (em azul). . . . .	57
3.15 Proposta de mecanismo da reação de remoção de Cr(VI) pelas NPBIL.	58
3.16 Reuso das NPBIL. Condições: Dose das NPBIL: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)] <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Temperatura: 25 °C; pH=5,04, tempo de reação: 60 min. . . . .	59

# Lista de Tabelas

1.1	Composição (%m/m) das Baterias de Íon-Lítio (BIL). Adaptado de [4]	4
1.2	Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de alguns poluentes por nanopartículas metálicas. . . . .	5
1.3	Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de alguns poluentes por nanopartículas de cobre de valência zero. . . . .	7
1.4	Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de alguns poluentes por nanopartículas de cobalto. . . . .	8
1.5	Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de alguns poluentes por nanopartículas bimetálicas. . . . .	10
1.6	Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de Cr(VI) por nanopartículas metálicas. . . . .	14
2.1	Reagentes utilizados. . . . .	17
2.2	Equipamentos utilizados. . . . .	18
2.3	Parâmetros instrumentais da Espectrometria de absorção atômica com chama. . . . .	19
2.4	Resultados de EAAC para as espécies de Co e Cu no licor obtido por meio da digestão ácida das baterias de íon-Li e NPs digeridas. . . . .	23
2.5	Parâmetros de rede para Co e Cu puros e nanopartículas sintetizadas a partir das baterias de íon-Li. . . . .	26
2.6	Equilíbrios ácido-base do sistema cobre e cobalto. . . . .	35
3.1	Reagentes utilizados. . . . .	37
3.2	Equipamentos utilizados. . . . .	38
3.3	Parâmetros analíticos do método de determinação de Cr(III) por EAM UV/Vis). . . . .	44
3.4	Parâmetros analíticos do método de determinação de Cr(VI) por EAM UV/Vis). . . . .	45

---

3.5	Porcentagens de remoção de Cr(VI) em relação ao pH para NPCo, NPCu e NPBiL. . . . .	51
3.6	Parâmetros cinéticos para a primeira fase de reação de remoção de Cr(VI) pela NPBiL. . . . .	52
3.7	Parâmetros cinéticos para a segunda fase de reação de remoção de Cr(VI) pela NPBiL. . . . .	52

# Resumo

SENA, Sthefany dos Santos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas (Cu/Co) obtidas a partir de baterias íon-Li: aplicação na remoção de Cr(VI)**. Orientador: Renata Lopes Moreira Pereira. Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas bimetálicas de cobalto e cobre (NPBIL) pelo método de redução, via borohidreto, a partir de baterias íon-Li obsoletas de celulares. As NPBIL possuem um teor de 48,52 % de Co e 39,65 % de Cu, quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Os resultados de Difração de Raios X indicaram a presença de  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Co}^0$  na composição do material. Os resultados de Espectroscopia Raman mostraram que a superfície do material apresentava óxidos desses metais. As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia mostraram que as nanopartículas possuem morfologia esférica e uma alta capacidade de aglomeração, sendo possível identificar a presença de Co e Cu em sua composição. Também foi possível observar pelo mapeamento químico da superfície da NPBIL que o cobalto estava melhor distribuído na superfície, enquanto o cobre estava presente em pequenos aglomerados espalhados. As NPBIL possuem um diâmetro médio de 13,5 nm, confirmada pela Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Força Atômica, sendo confirmada a formação da estrutura core-shell. O Ponto de Carga Zero da NPBIL foi calculado como sendo 8,3. As NPBIL foram utilizadas no processo de remoção de Cr(VI) em solução aquosa, apresentando uma eficiência de 87 % de remoção em 60 minutos de reação, apresentando uma capacidade máxima de remoção de  $43,5 \text{ mg g}^{-1}$ . Os resultados do estudo de cinética da reação melhor se ajustaram ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, apresentando um mecanismo composto por duas fases, a primeira acontecendo de forma rápida e a segunda de forma mais lenta. Pode-se observar picos referentes à oxidação de Co e Cu nas NPBIL pós reação por análise de Difração de Raios X, sugerindo a modificação do material. A Espectroscopia Raman comprovou que o

Cr(VI) é reduzido a Cr(III) e permanece ligado à superfície da nanopartícula, mesmo após processo de dessorção, diminuindo sua eficiência de remoção em novos ciclos. Assim, a síntese de nanopartículas bimetálicas de baterias de íon-Li pode ser uma ótima alternativa para a remoção de Cr(VI) de sistemas aquosos.

# Abstract

SENA, Sthefany dos Santos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Synthesis and characterization of bimetallic nanoparticles (Cu/Co) from Li-ion batteries: application in Cr(VI) removal.** Adviser: Renata Lopes Moreira Pereira. Co-adviser: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

In this work, bimetallic nanoparticles of cobalt and copper (NPLIB) were synthesized by borohydride reduction method, from obsolete Li-ion batteries cellphones. NPLIB has a 48.52 % and 39.65 % of Co and Cu content, respectively, measured by Flame Atomic Absorption Spectrometry. The results of X-ray Diffraction indicated the presence of  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Co}^0$  in the composition of the material. The results of Raman Spectroscopy showed that the material surface exhibited these metal oxides. The images obtained by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy displayed that nanoparticles have spherical morphology and a high agglomeration capacity, being possible the identification of Co and Cu in its composition. It was also possible observe by chemical mapping the NPLIB surface that cobalt was better distributed on the surface, while copper was present in small scattered clusters. The NPLIB have an average diameter of 13.5 nm, confirmed by Transmission Electron Microscopy and Atomic Force, being confirmed the formation of the core-shell structure. The Point of Zero Charge was calculated as 8.3. The NPLIB were used in the Cr(VI) removal process in aqueous solution, exhibiting a removal efficiency of 87 % in 60 minutes of reaction, resulting a maximum removal capacity of  $43.5 \text{ mg g}^{-1}$ . The results of the study of kinetics of the reaction better fit the kinetic model of pseudo second order, presenting a mechanism consisting of two phases, the first happening faster than the second. It is possible to observe peaks related to the oxidation of Co and Cu in the post reaction NPLIB by X-ray Diffraction analysis, suggesting the modification of the material. Raman Spectroscopy has shown that Cr(VI) is reduced to Cr(III) and remains bound to the surface of the nanoparticle, even after the desorption process, reducing its removal efficiency in new cycles. Thus, the synthesis of bimetallic nanoparticles of Li-ion batteries can be

a great alternative for the Cr(VI) removal from aqueous systems.



# Introdução

Com o avanço da tecnologia, a procura por produtos mais avançados, com mais ferramentas e facilidades, tem tornado a vida útil dos equipamentos cada vez mais curta. Assim, consumidores e indústrias estão aumentando o percentual de descarte de itens obsoletos. Estes dispositivos, como celulares e computadores, muitas vezes são descartados com as baterias, como as baterias de íon-lítio (íon-Li). Esse cenário implica em amontoaões cada vez maiores do chamado "lixo eletrônico" nos aterros sanitários, trazendo implicações ao ambiente a curto, médio e longo prazo.

Em geral, o lixo eletrônico é composto, dentre outros componentes, de metais pesados que, em sua maioria, são expostos ao solo, contaminando-o, podendo chegar à aquíferos, afetando toda uma cadeia do ecossistema. Portanto, a reciclagem destes materiais consiste em uma alternativa atraente que, além de minimizar os impactos no ambiente, promove a produção de novos materiais com valor agregado.

Uma destinação promissora para os dispositivos obsoletos seria a digestão desses materiais para usos posteriores como precursores de nanopartículas mono, bi e polimetálicas, visto que nanopartículas metálicas têm tido bastante visibilidade em pesquisas ao longos dos anos, com diversas aplicações como remediação de metais, fármacos, corantes têxteis, entre outros. Possuem também aplicações em dopagem de materiais e podem auxiliar em modificações de propriedades químicas e físicas de materias, como  $\text{SiO}_2$ , bentonita, quitosana, entre outros.

Diante do exposto, este trabalho visa reutilizar baterias de íon-Li como precursores para a síntese de nanopartículas, constituídas de cobalto e cobre, com a posterior aplicação em remediação de Cr(VI) em sistemas aquosos. O Cr(VI) tem sido alvo de grande preocupação dos órgãos ambientais, sendo considerado um poluente altamente tóxico.

O Cr(VI) possui potencial carcinogênico e o alto teor desse metal em efluentes de indústrias de curtição de couro e galvanoplastia tem sido alvo de muitos

estudos. Alguns têm sido realizados na tentativa de se produzir novas formas de retirar esse íon do meio aquoso, seja por redução do Cr(VI) a Cr(III) ou simplesmente adsorvendo-o.

Para alcançar o objetivo proposto, o trabalho foi dividido em duas fases. A primeira consistiu na síntese e caracterização do material e a segunda consistiu na aplicação do material na remoção de Cr(VI).

# Capítulo 1

## Revisão Bibliográfica

### 1.1 Resíduos Eletrônicos

Resíduos eletrônicos são os aparelhos eletrônicos que atingiram o fim da sua vida útil. Com o avanço tecnológico, as políticas de tratamento de resíduos sólidos não têm sido suficientes para liquidar o montante de lixo gerado em decorrência da diminuição da vida útil desses aparelhos. Por exemplo, há alguns anos a vida útil de um celular era de 2-3 anos, enquanto que na atualidade esse prazo pode ser diminuído até para menos de 6 meses. Dentre esses resíduos, o maior destaque tem sido para as baterias descartadas, por essas conterem metais consideravelmente tóxicos ao meio ambiente, como Cd, Ni, Mn, Co, etc. Baterias de íon-Li (BIL), Níquel-Cádmio (Ni-Cd) e Metal hidreto de Níquel (Ni-HM) são alguns exemplos encontrados em laptops, celulares, câmeras de vídeo, entre outros, que podem ser facilmente encontradas em aterros sanitários não tendo um descarte correto desse material [5–7].

Em 2016, os países com maior índice de produção de resíduos eletrônicos foram China, EUA e Japão, com 7,2, 6,3 e 2,1 milhões de toneladas de lixo eletrônico, respectivamente. O Brasil ocupou o sexto lugar nesse ranking produzido pela The Global E-waste Monitor 2017 [8].

As BIL possuem características que as colocam em uma posição de melhor performance em relação às outras, como baixa taxa de auto-descarga, alta voltagem de trabalho, não possuem efeito de memória, além de serem menores e mais leves [6]. As BIL são compostas de diferentes metais, plásticos e compostos orgânicos [9], como mostrados na Tabela 1.1. Nessa tabela são mostradas as faixas de porcentagem, em massa, de cada composto em uma bateria de íon-Lítio.

Tabela 1.1: Composição (%m/m) das Baterias de Íon-Lítio (BIL). Adaptado de [4]

Componente	Massa (%)
Blindagem metálica	~20-25
Cátodo ( $\text{LiCoO}_2$ )	~25-30
Ânodo ( $\text{LiC}_y$ )	~14-19
Eletrólito	~10-15
Folha de cobre	~5-9
Folha de alumínio	~5-7
Separador polimérico <sup>a</sup>	~4

<sup>a</sup>poliamida ou polietileno

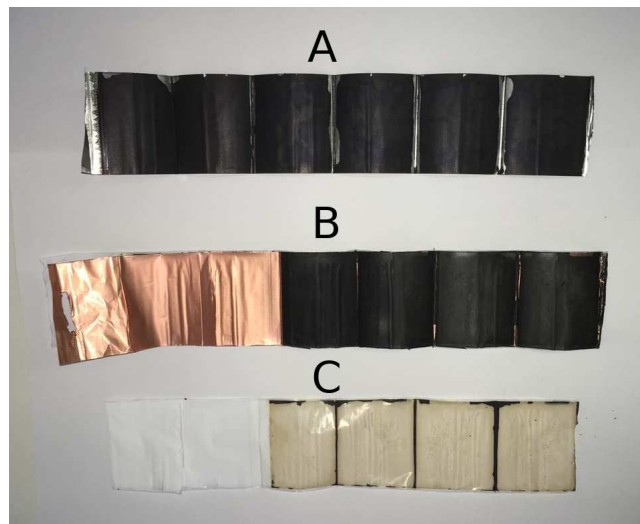


Figura 1.1: As partes constituintes da bateria íon-Li. (A) Lâmina de alumínio contendo o ânodo -  $\text{LiC}_y$ , (B) Lâmina de cobre contendo o cátodo -  $\text{LiCoO}_2$  e (C) separador polimérico que se interpõe entre A e B.

Como pode ser visto na Tabela 1.1, os componentes das baterias encontram-se em elevados teores, e, desta forma, o desenvolvimento de processos de coleta e reutilização desses resíduos possui grande importância do ponto de vista financeiro e conservação ambiental [10]. Uma alternativa de destino a esse material seria o seu reaproveitamento com a finalidade de receber novas aplicações, gerando assim materiais com valor agregado. Um uso que tem sido estudado é a destinação desses materiais para a produção de nanopartículas metálicas, substituindo assim as geradas a partir de sais puros. Sendo assim, essa aplicação seria uma alternativa para o tratamento desse resíduo e uma diminuição nos custos de produção de

nanopartículas.

## 1.2 Nanopartículas Metálicas

O uso de materiais metálicos de valência zero na remoção de contaminantes orgânicos/inorgânicos vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores nas últimas décadas (Tabela 2.1). Em geral, o ferro é o metal mais amplamente empregado devido ao seu potencial de redução (-0,44V) que é suficiente para degradar diferentes contaminantes com centros deficientes de elétrons [11]. Entre as moléculas que podem ser degradadas, destacam-se os nitrocompostos [12], corantes azo [13], organoclorados [14], entre outros. Além disso, o ferro é abundante na Terra, portanto, de fácil obtenção e não é tóxico nas condições de uso. Outros metais também podem ser utilizados, como zinco [15], estanho [15], entre outros.

A eficiência dos materiais pode ser melhorada em escala nanométrica. Partículas metálicas que contenham comprimento, largura e espessura entre 1-100 nm são chamadas de nanopartículas metálicas (NP) [16]. Nessa escala, as propriedades química, elétrica, mecânica e óptica, de um determinado material, são alteradas [17–20]. Assim como essas características, a morfologia das NPs pode ser modificada de acordo com a aplicação final do composto. A rota de síntese, o agente redutor utilizado, a concentração desse agente, agitação, temperatura, pH, são alguns exemplos de variáveis que podem ser modificadas e otimizadas para que a síntese resulte em uma NP com características específicas para uma determinada aplicação.

Alguns exemplos de utilização de nanopartículas metálicas podem ser encontrados na Tabela 2.1, bem como suas utilizações.

Tabela 1.2: Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de alguns poluentes por nanopartículas metálicas.

NPs	Poluente	Referência
Cu	Alaranjado de metila	Liú <i>et al.</i> [21]
Zn	Bromato	Lin, Lin e Lin [22]
Al	Cr(VI)	Yang <i>et al.</i> [12]
Al	Nitrobenzeno	Yang <i>et al.</i> [12]
Ag	Azul de metileno	Veisi, Azizi e Mohammadi [23]
Ag	4-nitrofenol	Veisi, Azizi e Mohammadi [23]
Fe	Pb(II)	Ponder, Darab e Mallouk [24]
Fe	Cr(II)	Ponder, Darab e Mallouk [24]

Yang e colaboradores (2017) [12] aplicaram nanopartículas de alumínio de valência zero na remoção de Cr(VI) e Nitrobenzeno (NB). Os resultados obtidos indicaram que as nanopartículas de alumínio são aplicáveis em uma larga escala de pH (2 a 12) possuindo as mesmas características. Ambas as espécies são removidas por meio de processos de redução. O mecanismo de remoção de NB é descrito como sendo uma redução do nitrobenzeno a nitrosobenzeno e, então à anilina, com uma redução adicional.

Foi observado também que a eficiência de remoção de NB foi aumentada com a dose das nanopartículas, bem como com a diminuição do diâmetro delas. Comprovando, assim, a informação apresentada anteriormente de que a eficiência dos materiais pode ser melhorada em escala nanométrica e até em comparação com dois tamanhos diferentes que também são nanométricos.

### 1.2.1 Cobre

O Cobre (Cu) possui número atômico 29 e é considerado um metal de transição, estando na família 1B, linha 4 da tabela periódica. Possui coloração marrom avermelhada, é dúctil, maleável, além de ser um ótimo condutor [25]. Possui 2 isótopos estáveis,  $^{63}\text{Cu}$  (69,2 %) e  $^{65}\text{Cu}$  (30,8 %) [26]. Existem quatro estados de oxidação possíveis para o cobre: 0, +1, +2 e +3, sendo o último raríssimo devido a sua instabilidade [26]. Sua forma elementar (0) é muito estável e pode ser digerida em ácidos fortes, enquanto que a forma iônica mais estável (+2) permanece nos mais variados meios. O íon cuproso (+1) é instável em meios oxidantes [27].

O cobre é muito utilizado na indústria devido ao seu baixo custo, sendo aplicado em tubulações, fios, conservantes de madeira, pigmentos, indústria tintureira, entre outros [25]. Também tem tido grande aplicação em dispositivos ópticos na forma de nanofios, eletrodos alternativos substituindo óxido de estanho [17] e produção de nanopartículas devido a sua bioatividade [28]. Na área médica é usado como contraceptivo intra-uterino e ligas na odontologia [29].

As nanopartículas de cobre zero (NPs Cu) também vem sendo empregadas na degradação/remoção de diferentes contaminantes orgânicos. Dong *et al.* (2014) [30] utilizaram para degradar contaminantes azo (alaranjado de metila, azul de metileno, vermelho Congo, entre outros). Sob condições óxicas, pode-se haver a formação de radicais hidroxil altamente oxidantes, sendo o processo denominado Fenton-*like*. Esses radicais, juntamente com a espécie Cu(I) decompõe os corantes azo por meio de ruptura da ligação N=N gerando centros de carbono radicalares

que são rapidamente decompostos pelo radical hidroxila.

Oliveira *et al.* (2018) [31] utilizaram NPs Cu para degradar antibióticos da classe dos beta-lactâmicos, como ceftriaxona e cefadroxil. Os resultados obtidos mostraram que a remoção desses fármacos acontece em duas etapas, em que na primeira, espécies de  $\text{Cu}^+$  degradam esses compostos com a posterior adsorção dos produtos de degradação pelos óxidos/hidróxidos de  $\text{Cu}^{2+}$ . O método mostrou-se eficaz e promissor para o tratamento desses fármacos, visto que cerca de 70 % dos mesmos foi removido com apenas 10 min de reação.

Sousa *et al.* (2018) [32] utilizaram NPs Cu para degradar a ciprofloxacina. Foi observado que o processo de remoção pelas NPs Cu envolvia a atuação de diferentes mecanismos, dependendo do pH do meio em que se encontravam. Em meio ácido, aproximadamente todo o fármaco era degradado, tendo sua melhor condição em pH 3,5, concentração de ciprofloxacina igual a  $20 \text{ mg L}^{-1}$  e dose de NP de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ . Além da reação ocorrer por via radicalar de espécies de oxigênio. Já em meio básico, o mecanismo de atuação da NP Cu é de adsorção, apenas.

Na Tabela 1.3 são mostradas outras aplicações para nanopartículas desse metal.

Tabela 1.3: Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de alguns poluentes por nanopartículas de cobre de valência zero.

NPs	Poluente	Referência
Cu	Diclorometano	Huang, Lo e Lien [14]
Cu	Preto Direto	Ourique <i>et al.</i> [33]
Cu	$\text{CCl}_4$	Liou, Lo e Lin [34]
Cu	Azul Reativo 4	Marcelo <i>et al.</i> [35]
Cu	Ftalato de dietila	Wen <i>et al.</i> [36]

Embora o uso de NPs Cu para remoção/degradação de moléculas orgânicas seja difundido, a sua aplicação é escassa para compostos inorgânicos. Vale destacar que o uso de NPs Fe para remoção de inorgânicos, como arsênio [37], cádmio [38, 39], chumbo [39], cromo [24] e mercúrio [39], é bastante comum.

### 1.2.2 Cobalto

O Cobalto (Co) situa-se na família 9B, linha 4 da tabela periódica. É considerado um metal de transição com número atômico 27, possui coloração cinza, é frágil, dúctil, magnético. É composto de 4 isótopos naturais ( $^{57}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Co}$  e  $^{60}\text{Co}$ ), sendo que há praticamente 100 % de  $^{59}\text{Co}$  devido a instabilidade dos outros.

A nível macroscópico, o cobalto não é um metal reativo e não oxida em temperatura ambiente (25 °C). Entretanto, as nanopartículas de cobalto são facilmente oxidáveis a qualquer temperatura em contato com o ar [40,41]. Um dos usos mais conhecidos e importantes do cobalto é na forma de complexo com quatro núcleos de pirrol, a cobalamina, de fórmula química  $C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$ , mais conhecida como vitamina B12 [25, 42].

Esse elemento possui três estados de valência possíveis, 0, +2 e +3 e são facilmente obtidos sob aquecimento, em que o composto  $Co_3O_4$  (mistura de  $CoO$  e  $Co_2O_3$ ) é obtido a partir de, aproximadamente, 165 °C e é totalmente convertido a  $CoO$  entre 935 e 948 °C. O composto  $HCoO_2$  é formado juntamente com  $Co_2O_3$  em temperaturas mais brandas mas é decomposto em torno de 270 °C [43]. O cobalto é encontrado na natureza em forma de óxidos, arsenetos e sulfetos e em minerais como Cobaltita ( $CoAsS$ ) e Eritrita ( $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ), por exemplo. Normalmente, o cobalto é um subproduto das produções de níquel e cobre, por estarem sempre em conjunto nos minérios usados como matéria-prima, sendo sua porcentagem <1 % [25]. Na Tabela 1.4 são mostradas outras aplicações para nanopartículas desse metal.

Tabela 1.4: Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de alguns poluentes por nanopartículas de cobalto.

NPs	Poluente	Referência
Co	Alaranjado de metila	Sha <i>et al.</i> [44]
$CoFe_2O_4$	Vermelho Direto 80	Yavari <i>et al.</i> [45]
$CoFe_2O_4$	Verde Direto 6	Yavari <i>et al.</i> [45]
$CoFe_2O_4$	Azul Ácido 92	Yavari <i>et al.</i> [45]
$Co_3O_4$	Rodamina B	Dhas <i>et al.</i> [46]
$Co_3O_4$	Vermelho Direto	Dhas <i>et al.</i> [46]
Co	Vermelho Congo	Liang e Zhao [47]

Wang *et al.* (2012) [48] sintetizaram um carvão a partir de bambu impregnado com nanopartículas de cobalto com a finalidade de remover  $Cr(VI)$  de sistemas aquosos. Foi descoberto que na parte de síntese, o uso de  $Co(NO_3)_2$  e  $HNO_3$  sob um curto tempo em microondas tem a capacidade de melhorar a porosidade do material. O material possui capacidade máxima de adsorção de 45,45  $mg\ g^{-1}$  e melhora a remoção com o decréscimo do pH. A remoção de  $Cr(VI)$  se dá apenas por via adsortiva, visto que pouco mais de 98 % foi dessorvido no teste de dessorção com  $NaOH$ . Outro resultado interessante foi o fato do material possuir a capacidade de ser usado em até 5 ciclos de reuso, mostrando-se um material promissor e um

adsorvente efetivo.

### 1.2.3 Nanopartículas Bimetálicas

Muitas vezes é descrito na literatura a síntese de nanopartículas que possuem mais de um metal em sua composição, chamadas bimetalicas ou até polimetálicas (constituídas por mais de dois metais). A utilização desse tipo de nanopartícula tem sido estudada devido à mudança nas características (químicas, físicas, entre outras) que pode haver nos metais envolvidos, podendo levar a uma melhora significativa em termos reacionais.

A síntese de nanopartículas bimetalicas pode ser feita de dois modos, uma é pelo método de co-redução e a outra por redução sucessiva. O método de co-redução consiste numa preparação similar a partículas monometálicas, em que os íons precursores são reduzidos simultaneamente. Por sua vez, a redução sucessiva é mais utilizada para síntese de estruturas chamadas core-shell, onde um metal é reduzido primeiro formando um cerne metálico de um elemento, sendo recoberto por outro metal, que é reduzido na superfície, formando uma espécie de casca [49].

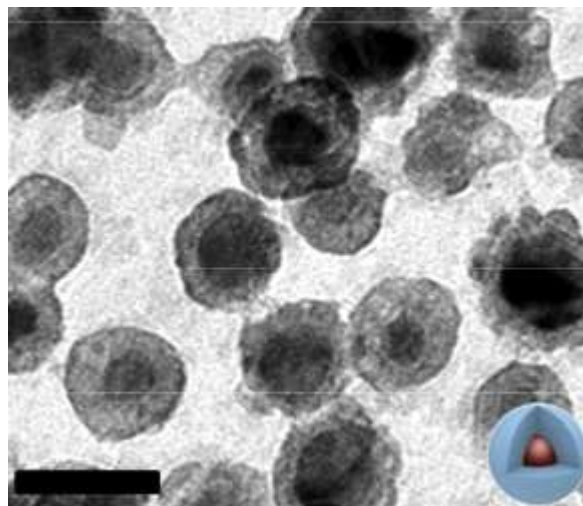


Figura 1.2: Estrutura core-shell de uma nanopartícula. Adaptado de [1].

O modo que um metal é depositado sobre outro possibilita a formação de nanomateriais com propriedades físico-químicas únicas, podendo acrescentar um efeito sinérgico ou não para as nanopartículas formadas [18, 50]. Dessa forma, o formato das NPs que se deseja sintetizar depende da rota de síntese selecionada. Deve-se ressaltar que a deposição de um segundo metal sobre a superfície da NP

tem sido utilizado para aumentar a sua reatividade, bem como melhorar propriedades catalíticas [49, 51, 52].

Na Tabela 1.5 são mostradas algumas aplicações para nanopartículas bimetálicas.

Tabela 1.5: Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de alguns poluentes por nanopartículas bimetálicas.

NPs	Poluente	Referência
Fe-Ni	Acetamiprido	Marcelo <i>et al.</i> [53]
Cu-Fe-Zn	Corante têxtil	Nascimento <i>et al.</i> [54]
Fe-Al	As(III)	Cheng <i>et al.</i> [55]
Fe-Ni	Sulfentrazona	Nascimento <i>et al.</i> [56]
Fe-Ni	Laranja Ácido 10	Bokare <i>et al.</i> [57]
Fe-Cu	$\gamma$ -HCH	Chang, Lian e Zhu [58]
Ni-Fe	Pb(II)	Saberi [59]
Au-Ag	CO	Wang, Chang e Mou [60]
Al-Fe	As(V)	Kumar <i>et al.</i> [61]
Au-Cu	CO	Kim <i>et al.</i> [62]

Saberi (2012) [59] comparou a eficiência de nanopartículas monometálicas de ferro com nanopartículas bimetálicas de ferro-níquel e percebeu que elas agiam de forma semelhante quando empregadas na remoção de Pb(II). Ambas apresentavam aumento de remoção com o aumento de pH, atingindo sua remoção máxima em pH 5. O estudo também revelou que era necessária uma quantidade maior da bimetálica para remover a mesma quantidade de chumbo em uma solução que somente com a nanopartículas de ferro. Em contrapartida, as nanopartículas bimetálicas eram bem mais estáveis à oxidação quando em contato com o oxigênio do ar, tendo assim um rendimento de síntese maior.

Cheng e colaboradores (2016) [55], por sua vez, estudaram os mecanismos de remoção de As(III) de meio aquoso por intermédio de nanopartículas bimetálicas compostas de ferro e alumínio. O mecanismo proposto pelos autores continha três etapas: adsorção superficial, oxidação e redução intrapartícula. Eles concluíram que o As(III) contido no meio era adsorvido na superfície da nanopartícula e oxidado a As(V) que também ficava adsorvido até ser reduzido novamente a As(III), sendo que esta última etapa ocorre intrapartícula. As nanopartículas também apresentaram estabilidade quando adicionadas a soluções com pH entre 5 e 9, onde a lixiviação de Fe e Al ficou abaixo de 0,65 mg L<sup>-1</sup>, mostrando um grande potencial como agente para reações de remediação.

Com base no que foi mencionado anteriormente, uma interessante aplica-

ção de nanopartículas bimetálicas seria na remoção de contaminantes ambientais, como, por exemplo, o cromo que será estudado nesse trabalho.

## 1.3 Cromo

O cromo (Cr) situa-se na família 6B, linha 4 da tabela periódica. É considerado um metal de transição com número atômico 24, possui uma coloração cinza. Possui propriedades mecânicas e químicas, como por exemplo dureza e resistência a corrosão, respectivamente. É o sexto elemento mais abundante na crosta terrestre. É composto de 4 isótopos naturais:  $^{50}\text{Cr}$  (4,34 %),  $^{52}\text{Cr}$  (83,79 %),  $^{53}\text{Cr}$  (9,50 %) e  $^{54}\text{Cr}$  (2,37 %) e um sintético ( $^{51}\text{Cr}$ ), sendo este último utilizado em estudos biomédicos, inclusive usado para elucidação do mecanismo de absorção do cromo pelo intestino [63, 64]

O cromo foi descoberto em 1798 pelo químico francês Louis Nicolas Vauquelin durante experimentos com o mineral crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ) [63]. O cromo é encontrado com número de oxidação variando de -2 até +6, mas os estados mais comuns são 0 (metal elementar), +2 (divalente), +3 (trivalente) e +6 (hexavalente) [65]. A forma trivalente é encontrada no minério cromita enquanto que as formas elementares e hexavalentes são advindas de processos industriais. A grande maioria dos compostos de cromo encontra-se no formato de halogenetos, óxidos e sulfetos. A forma divalente é instável e, por ser um agente redutor forte, é decomposto pelo ar ou água para a forma trivalente, que é a mais estável.

A forma trivalente é utilizada em dietas na forma de complexos orgânicos e compostos inorgânicos, variando entre 50 e 200  $\mu\text{g}/\text{dia}$  segundo a Academia Nacional de Ciência [66]. A sua baixa reatividade e baixa absorção pelo sistema gastrointestinal, possibilita seu uso como marcador em estudos relacionados com a digestão na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [67]. Entre os alimentos que possuem cromo destacam-se: pães, vegetais frescos, carnes, peixe e cerveja. A falta desse elemento na dieta pode causar elevações do percentual de gordura corporal, doenças cardiovasculares, diminuição da contagem de espermatozóides, comprometimento da fertilidade, entre outros. O Cr(III) também atua no metabolismo da glicose e potencializa as ações da insulina [66].

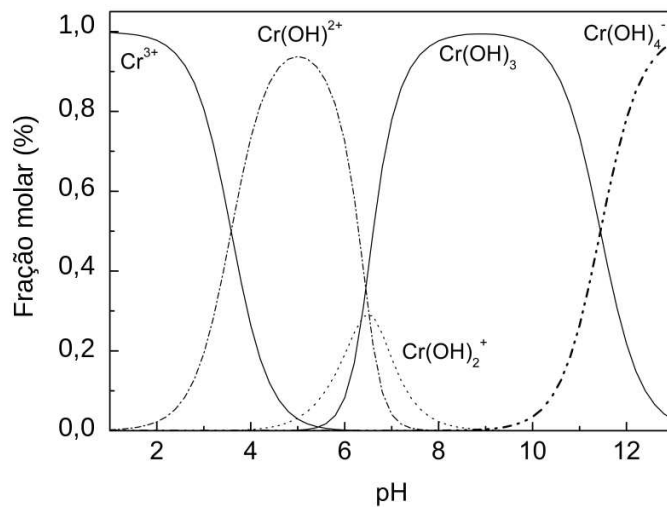


Figura 1.3: Diagrama de espécies de Cr(III). Adaptado de [2].

A forma trivalente do cromo possui espécies variadas dependentes do pH em que o meio se encontra. Em  $\text{pH} < 4,0$  a forma predominante é a  $\text{Cr}^{3+}$ , enquanto que em  $\text{pH}$  entre 4,0 e 6,0, encontra-se a forma  $\text{Cr(OH)}^{2+}$ . Em uma faixa estreita entre 6,0 e 6,5, aproximadamente, a espécie  $\text{Cr(OH)}_2^+$  é encontrada. Entre 6,5 e 11,5 há a predominância da espécie  $\text{Cr(OH)}_3$  que é caracterizado por um precipitado amorfo. Acima desse valor de  $\text{pH}$ , a forma predominante é  $\text{Cr(OH)}_4^-$ , podendo formar espécies cada vez mais hidroxiladas [3, 68].

A forma hexavalente é a segunda mais estável, sendo considerado um agente oxidante muito forte, principalmente em meio ácido. Além disso, é considerado 1.000 vezes mais tóxico que sua forma trivalente. A redução de dicromatos ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) à espécie trivalente é potencializada com a diminuição do  $\text{pH}$  [63, 66]. As formas em que o Cr(VI) pode ser encontrado no ambiente são  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  e estão relacionados com o  $\text{pH}$  do meio em que se encontram. Sob condições extremamente ácidas ( $\text{pH} < 1$ ), a forma  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  predomina, com  $\text{pH}$  entre 2 e 6 a espécie encontrada é o  $\text{HCrO}_4^-$ , mas em concentrações de cromo acima de  $1 \text{ g L}^{-1}$  há a coexistência de  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , e acima de  $\text{pH}$  6 há a predominância de  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

O íon hexavalente é majoritariamente utilizado para fins industriais, entre os ramos de utilização estão a galvanização, inibição de corrosão, preservativos de madeira, cromagem, pigmentos, soluções de limpeza de vidros [63]. No século 19, as propriedades carcinogênicas do íon hexavalente foram reconhecidas pela primeira vez por meio de trabalhadores que produziam um pigmento de cromo e

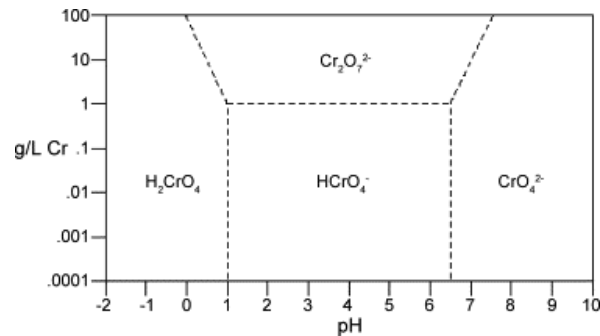


Figura 1.4: Diagrama de espécies de Cr(VI) [3]

foram detectados com tumores nasais [69].

Na década de 30 houveram casos ligando câncer no pulmão, reportados em trabalhadores, com o uso de cromato em suas linhas de produção [70]. Estudos epidemiológicos de trabalhadores expostos ao cromo indicaram que existe um risco muito maior de morte de câncer no pulmão em trabalhadores que manipulavam compostos de cromo em seu estado hexavalente [69, 71]. Devido a esses estudos, os Estados Unidos proibiram toda e qualquer atividade de mineração para obtenção do minério cromita a partir de 1961, ficando totalmente dependente de fontes externas de cromo a partir de 1985 [66]. Um estudo com trabalhadores de indústria de cromagem foi realizado para se entender as complicações respiratórias consequentes da exposição aos compostos de cromo hexavalente. A conclusão foi que ao se expor a uma taxa desse íon maior que  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  por período de 8 horas, detectou-se diminuição da função pulmonar, enquanto que exposições rápidas a uma concentração de  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$  pode resultar em ulceração na mucosa nasal e perfuração septal [72]. Os jogadores de Blackjack, por exemplo, possuem dermatite de contato devido ao contato frequente com o feltro verde das mesas [73].

Devido a sua característica tóxica na forma hexavalente, formas de remediação de solos, corpos hídricos e efluentes são requeridos na tentativa de retirar poluentes como o cromo de ecossistemas contaminados. Na Tabela 1.6 são mostradas algumas aplicações de nanopartículas na remoção de Cr(VI).

Portanto, formas baratas e advindas de reaproveitamento de resíduos, com a finalidade de gerar novos produtos de valor agregado, são ainda mais interessantes para tal finalidade. Com base nisso, este trabalho visa reaproveitar baterias íon-Li descartadas para produção de nanopartículas, as quais serão avaliadas na remoção de Cr(VI) em sistemas aquosos.

Tabela 1.6: Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de Cr(VI) por nanopartículas metálicas.

NPs	Referência
Fe-Ag	Singh <i>et al.</i> [74]
Maghemita	Hu, Chen e Lo [75]
Fe suportado em folhas de grafeno	Jabeen <i>et al.</i> [76]
Magnetita suportada em Montmorillonita	Yuan <i>et al.</i> [77]
Fe suportado em bentonita	Shi, Zhang e Chen [78]
Fe-Ag suportado em carvão ativado	Kakavandi <i>et al.</i> [79]
Hematita	Kretschmer <i>et al.</i> [80]
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hu, Lo e Chen [81]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hu, Lo e Chen [81]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hu, Lo e Chen [81]

# Objetivos

## 1.4 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de Co/Cu (NPBIL) a partir de baterias de íon-Li e aplicá-las na remoção de Cr (VI) em sistema aquoso.

## 1.5 Objetivos Específicos

- Sintetizar as NPBIL a partir das baterias de íon-Li;
- Caracterizar as NPBIL sintetizadas pelas seguintes técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAAC); Difratomia de raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Microscopia de Força Atômica (MFA); Análise Termogravimétrica; Espectroscopia Raman; e determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Aplicar as NPs obtidas na remoção de Cr(VI);
- Avaliar o efeito dos seguintes parâmetros: tempo de equilíbrio, pH inicial da solução e massa do material (dose) no processo de remoção de Cr (VI);
- Comparar a NPBIL com as NPs sintetizadas a partir dos reagentes puros dos metais precursores;
- Estudar o mecanismo de atuação das NPs para remoção de Cr (VI);
- Realizar o estudo de dessorção do Cr(VI) das NPBIL;

- Avaliar a capacidade do material com reutilizações sucessivas.

## Capítulo 2

# Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas a partir de baterias de íon-Li

### 2.1 Padrões, reagentes e equipamentos

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 2.1: Reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Marca
Borohidreto de sódio	98,0	Vetec
Hidróxido de sódio	99,0	Impex
Álcool etílico	95,0	Vetec
Ácido nítrico	65,0	Neon
Ácido clorídrico	37,0	Alphatec
Acetona	99,0	Vetec

As soluções usadas neste trabalho foram preparadas a partir da dissolução dos reagentes puros e diluídas em água Tipo 1, obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation). As soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico (ambas a concentração de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram armazenadas a temperatura ambiente, enquanto que a solução de borohidreto foi preparada na hora do uso.

As baterias de íon-Li obsoletas foram adquiridas em um estabelecimento de consertos de telefone celular, na cidade de Viçosa

Os equipamentos utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 2.2: Equipamentos utilizados.

Equipamentos	Modelo	Marca
Agitador magnético	SL-91	Solab
Balança analítica	ATX-224	Shimadzu
Banho termocriostático	MQBTC 99-20	Microquímica
Mesa agitadora	SL 180/D	Solab
pHmetro	Mpa-210	Lab1000

## 2.2 Preparo das Nanopartículas a partir de baterias de íon-Li (NPBIL)

### 2.2.1 Obtenção do licor ácido

Primeiramente, as baterias foram abertas com o auxílio de um alicate de corte diagonal. As células, retiradas da blindagem, foram então cortadas em partes menores com o auxílio de uma tesoura. A partir disso, 10,0000 g das células das baterias foram lixiviadas por meio de reação em refluxo com 100,00 mL de água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1 v/v) por 1 h, sob agitação constante e temperatura de 65 °C. Após a abertura da amostra, o licor ácido, juntamente com resíduos sólidos que não foram digeridos, foram filtrados à vácuo. O licor foi transferido para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume completado com água Tipo 1. O licor ácido foi estocado e armazenado sob refrigeração (4 °C) para posterior síntese da NPBIL.

### 2.2.2 Síntese das NPBIL a partir do licor ácido

Para a síntese da NPBIL, 200,00 mL de NaBH<sub>4</sub> (0,45 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados a uma taxa de 100 μL s<sup>-1</sup>, com o auxílio de uma bureta, a 100 mL do licor. Após a reação de redução dos metais de interesse presentes no licor, o sistema foi submetido à filtração a vácuo e as nanopartículas foram então lavadas com água Milli-Q e etanol numa proporção 1:3 v/v. As nanopartículas foram então secas em dessecador à vácuo e posteriormente armazenadas à -20 °C para evitar a sua oxidação.

## 2.3 Caracterização do material

A caracterização das NPBIL consistiu na utilização das seguintes técnicas: Absorção Atômica por Chama (EAAC), Difratomia de Raios X (DR-X), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV-EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia de Força Atômica (MFA), Análise Termogravimétrica (TG), Espectroscopia Raman e Ponto de Carga Zero (PCZ). As condições de cada procedimento técnico são descritas a seguir.

### 2.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAAC)

Após a digestão das baterias (Item 2.2.1), o licor ácido obtido foi submetido à análise de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. As NPBIL também foram analisadas, sendo previamente submetidas à digestão ácida. Para isso, 0,010 g do material foi pesado em um béquer, com a posterior adição de cerca de 50 mL de água deionizada e 4 mL de ácido nítrico concentrado. O sistema foi aquecido a 200 °C, aproximadamente. Após a total dissolução do particulado, o sistema foi mantido em repouso para resfriamento da solução. Na sequência, a mistura foi transferida para um balão de 500,00 mL e o volume aferido com água Tipo 1. Uma alíquota dessa solução foi retirada e diluída para 1,00 mg L<sup>-1</sup> em um balão volumétrico de 25,00 mL.

A análise foi realizada em um espectrômetro VARIAN do modelo AA240FS com atomizador de chama do Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química, UFMG. Os parâmetros instrumentais utilizados na análise se encontram-se descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Parâmetros instrumentais da Espectrometria de absorção atômica com chama.

Parâmetro	Cobalto	Cobre
Corrente de lâmpada	5 mA	3 mA
Oxidante	Ar	Ar
Combustível	Acetileno	Acetileno
Comprimento de onda	240,7	324,7 nm
Largura da fenda	0,1 nm	0,2 nm
Faixa linear de trabalho	0 - 2,5 mg L <sup>-1</sup>	0 - 4 mg L <sup>-1</sup>

### 2.3.2 Difratomia de raios X (DRX)

A análise de Difração de Raios X foi realizada em um equipamento Bruker modelo D8 Discover, usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1541$  nm) com variação angular  $2\theta$  de 5 a 95 °. As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas utilizando o programa Search Match e o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD). Esta análise foi realizada no laboratório de difração de raios X do Departamento de Física da UFV.

### 2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

Os materiais obtidos no item 2.2.2 foram submetidos a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS). O preparo de amostra foi feito com a aderência das NPs sobre uma fita de carbono. A análise foi feita no Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI com uma voltagem de aceleração de 200 kV. Essa análise foi realizada no Centro de Microscopia da UFMG.

### 2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Além das análises por MEV-EDS, os materiais foram submetidos à análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O preparo de amostra foi feito dispersando uma pequena quantidade das NPs em duas gotas de álcool isopropílico. A dispersão foi colocada em um banho ultrassom por 15 min. Após esse tempo, foi retirada uma gota da mistura contendo as NPs dispersas, as quais foram adicionadas à grid (grade de cobre). Após a total secagem do solvente, a análise foi efetuada. A análise foi realizada no Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI com uma voltagem de aceleração de 120 kV. Essa análise foi realizada no Centro de Microscopia da UFMG.

### 2.3.5 Microscopia de Força Atômica (MFA)

As medidas foram realizadas utilizando o microscópio de força atômica Ntegra Prima, fabricante NT-MDT, no modo de contato intermitente com sonda de Silício (NSG30) com raio de curvatura típico de 10 nm, frequência de ressonância de

300 kHz e constante de força 30 N/m. Essa análise foi realizada no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFV.

### **2.3.6 Análise Termogravimétrica (TG)**

Os materiais obtidos no item 2.2.2 foram submetidos à análise termogravimétrica. O equipamento utilizado consiste em uma termobalança da NETZSCH do modelo STA 449 F3. O material, aproximadamente 10 mg, foi aquecido a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura final de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  em fluxo de ar sintético ( $20\text{ mL min}^{-1}$ ). As análises foram realizadas no Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAM) do Departamento de Química, UFMG.

### **2.3.7 Espectroscopia Raman**

A análise foi realizada em um espectrômetro micro-Raman Renishaw inVia. Foi utilizado um laser de comprimento de onda 785 nm com uma potência de 6 mW, 10 co-adições e tempo de integração de 20 segundos, com lentes objetivas de 5x ( $\text{NA}=0,12$ ). As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman no Departamento de Física da UFV.

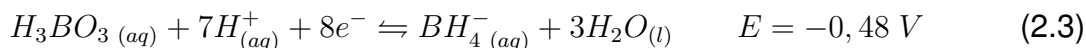
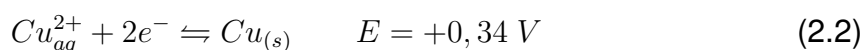
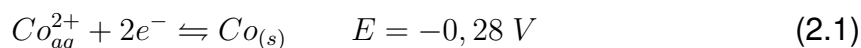
### **2.3.8 Ponto de Carga Zero (PCZ)**

A análise para determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada com a adição de 20,00 mL de solução de NaCl  $0,05\text{ mol L}^{-1}$  a seis erlenmeyers com posterior aferição do pH para os valores de 2, 4, 6, 8 e 10 e 12. As soluções utilizadas para aferir o pH foram de NaOH e HCl, ambas a  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . Posteriormente, foi adicionado 10,0 mg de NPBiL em cada erlenmeyer que permaneceram sob agitação por 48 h a temperatura ambiente. Após esse tempo, as soluções de NaCl+NPBiL foram centrifugadas e os valores finais de pH do sobrenadante foram medidos. O valor de PCZ do material foi calculado pela média aritmética dos valores finais de pH [82] e comparado com o método descrito por Ofomaja e Ho [83].

## 2.4 Resultados e Discussão

As NPs (de cobre, cobalto e bimetálica) foram sintetizadas via processo de redução química a partir do licor obtido por meio de digestão ácida das baterias íon-Li. O método de redução química mais utilizado é por meio da adição de borohidreto ( $\text{NaBH}_4$ ) por ser um agente redutor forte e conseguir reduzir metais em meio aquoso e não-aquoso em qualquer pH [78, 84, 85]. De acordo com a Figura 2.1, as nanopartículas consistem em um fino material sólido de coloração preta.

A seguir são mostradas as equações que representam as semi-reações de redução dos metais (2.1-2.3) constituintes dos materiais usados neste trabalho com seus respectivos potenciais.



Como pode ser observado, os potenciais de redução dos metais são maiores que o do borohidreto, comprovando que o agente redutor pode ser utilizado para formação de espécies metálicas de cobalto e cobre. Esse fato foi observado com o aparecimento gradativo de particulado de coloração preta, característico de nanopartículas metálicas (Fig. 2.1). Devido ao baixo pH da solução («9,42) também é gerado gás hidrogênio [84], comprovado pela formação de gás durante a reação.

### 2.4.1 Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (EAAC)

A determinação e quantificação dos metais no licor obtido por meio da digestão ácida das baterias de íon-Li e dos materiais sintetizados via redução química foram realizadas empregando-se a técnica de Absorção Atômica por Chama. Os resultados são mostrados na Tabela 2.4, podendo-se observar que o teor de cobalto e cobre encontrado no licor ácido bem como na nanopartícula digerida, respectivamente.



Figura 2.1: Imagem das nanopartículas bimetálicas sintetizadas a partir de baterias íon-Li.

Tabela 2.4: Resultados de EAAC para as espécies de Co e Cu no licor obtido por meio da digestão ácida das baterias de íon-Li e NPs digeridas.

Espécie	Licor ácido <sup>a</sup> (%m/m)	NP (%m/m)
Co	26,13	49±5
Cu	12,38	40±16
Razão Co/Cu	2,11	1,22

<sup>a</sup>Porcentagem em relação ao material sólido utilizado na digestão.

Os demais constituintes das nanopartículas, aproximadamente 12 %(m/m), podem ser atribuídos a outros elementos presentes numa possível camada de passivação da superfície metálica do material ou até mesmo impurezas advindas do processo de síntese.

Pode-se observar que, em comparação com a Tabela 1.1, os valores encontrados para o licor ácido mantêm-se dentro do esperado para cobalto, correspondente a um intervalo de 25-30 % de uma bateria de íon-Li e um pouco acima para cobre, que, normalmente, encontra-se numa faixa entre 5 e 9 % da bateria. Esse teor mais elevado pode estar associada à heterogeneidade da amostra que foi selecionada para a etapa de digestão, conforme o item 2.2.1. Dessa forma, a massa utilizada pode corresponder a uma quantidade maior do cobre presente no eletrodo do que é encontrado em uma bateria inteira.

Em relação à razão Co/Cu, o licor apresenta uma razão de 2,11 enquanto que na NPBIL digerida essa razão cai para 1,22. Uma hipótese seria que, pelo

maior potencial de redução, o cobre reduziria primeiro e por isso seria reduzido completamente, seguido da redução do cobalto. O cobalto, porém, não é reduzido completamente, fato que foi comprovado pela presença de coloração rosada no sistema devido à presença do aquocomplexo de cobalto.

### 2.4.2 Difração de raios X (DRX)

Com a finalidade de obter informações sobre a estrutura cristalina e as fases das NPBiL sintetizadas, análises por Difração de raios X foram realizadas e o resultado encontra-se na Figura 2.2. Pode ser observado picos nos valores de  $2\theta = 43,27^\circ$ ,  $50,38^\circ$  e  $74,09^\circ$  referentes aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, que são atribuídos a fase cúbica de face centrada (fcc) do cobalto metálico (JCPDS n°89-4307) e cobre metálico (JCPDS n°89-2838).

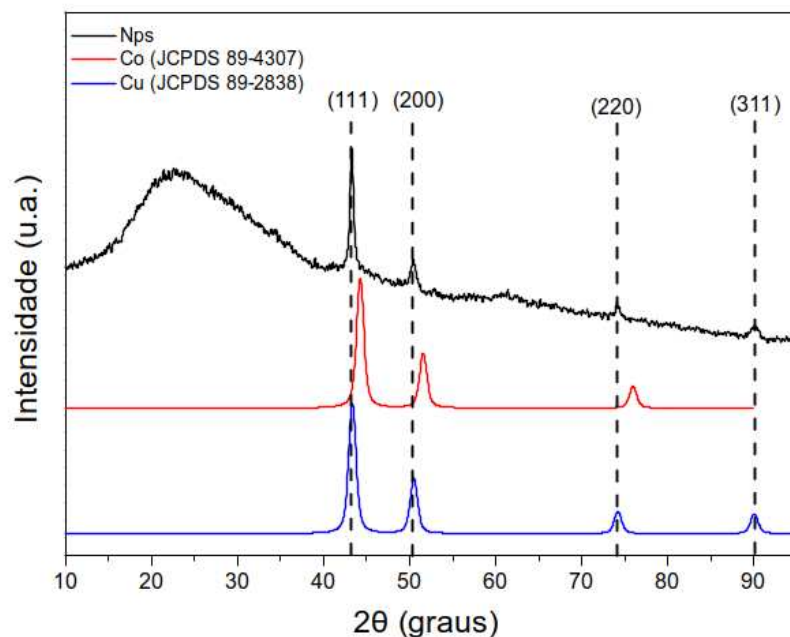


Figura 2.2: Difratogramas de raios X das NPBiL e padrões de Co e Cu metálico.

Como o perfil do difratograma de Co e Cu metálico são parecidos e seus picos são encontrados em regiões muito próximas, foi feita uma análise mais criteriosa levando em conta o metal de maior teor na nanopartícula, o cobalto, bem como o pico mais intenso do difratograma. A ampliação da região do pico correspondente ao plano (111) encontra-se na Figura 2.3.

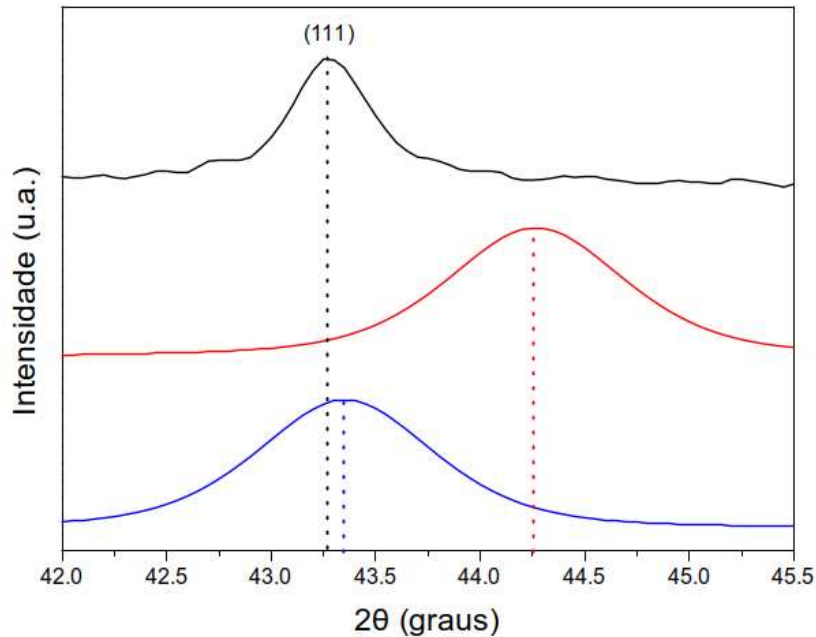


Figura 2.3: Visão ampliada do pico de DR-X correspondente ao plano (111) das NPBIL e padrões de referência. Co (em vermelho) e Cu (em azul).

A priori, pode ser visto, na Figura 2.2, um pequeno desvio nos valores de  $2\theta$  em relação ao padrão de cobalto, sugerindo um aumento dos parâmetros de rede. Na Figura 2.3 fica mais evidente que houve esse desvio para um valor de ângulo menor quando comparado com a face cristalina (111) dos padrões de referência de cobalto e cobre puros. Os valores de  $2\theta$  para Co e Cu puros correspondentes ao plano (111) são  $44,28^\circ$  e  $43,34^\circ$ , respectivamente.

A fim de comprovar se, de fato, os parâmetros de rede aumentaram, a Equação (Eq.2.4) foi utilizada aplicando-se os resultados encontrados.

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.4)$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado na análise (0,15405 nm);  $2\theta$  é a posição do pico de difração (111) no difratograma; e hkl são os índices de Miller correspondentes. Os resultados para esse cálculo para os padrões de referência de Co e Cu metálicos, bem como para a NPBIL encontram-se na Tabela 2.5

Como pode ser visto na Tabela 2.5, os parâmetros de rede aumentaram de 0,3540 para 0,3620 nm comparado com o cobalto puro devido à interação com o cobre que possui um raio atômico maior, sugerindo a formação de uma liga bimetálica. Resultados similares foram reportados por Lua e Wang [86], Hu *et al.* [87] e Chen *et*

Tabela 2.5: Parâmetros de rede para Co e Cu puros e nanopartículas sintetizadas a partir das baterias de íon-Li.

Amostra	a (nm)
Co (JCPDS n°89-4307)	0,3540
Cu (JCPDS n°89-2838)	0,3613
NPBIL	0,3620

*al.* [88]. Xiao e colaboradores [89] também identificaram que, mesmo em baixo teor, é possível a formação de ligas entre Co e Cu durante a síntese de nanopartículas bimetálicas desses metais, por meio do método de redução química.

### 2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (MEV-EDS)

Com a análise na MEV-EDS, foi possível conhecer a superfície das NPBIL bem como a sua composição química. A Figura 2.4 A e B mostra uma imagem, com um menor aumento, das NPBIL. Pode ser visto que NPBIL se encontram aglomeradas, possivelmente devido a sua característica magnética advinda de forças atrativas interpartículas [58].

Ampliando a imagem (Figura 2.4 C e D), com magnificação de 25.000x, pode-se perceber que os aglomerados de NPBIL possuem dimensão inferior a 2,0  $\mu\text{m}$  e morfologia, aparentemente, esférica. Aumentando a magnificação para 50.000x, confirma-se que esses aglomerados são formados por partículas de dimensões inferiores a 1,0  $\mu\text{m}$ .

A Figura 2.5 mostra o espectro EDS das NPBIL com destaque para os elementos encontrados na superfície do material.

Como pode ser visto no espectro EDS (Figura 2.5), a técnica confirmou que a NPBIL é composta de cobalto e cobre. A presença de picos referentes ao cloro e sódio podem estar associados à presença de cloreto de sódio que, embora solúvel, tais íons podem ter sido adsorvidos pelo material durante a síntese, fazendo parte de sua composição após o processo de secagem. A presença de alumínio é devido à presença da lâmina de alumínio, suporte do ânodo - LiCy (cicloexil) em pilhas de íon-Li [90].

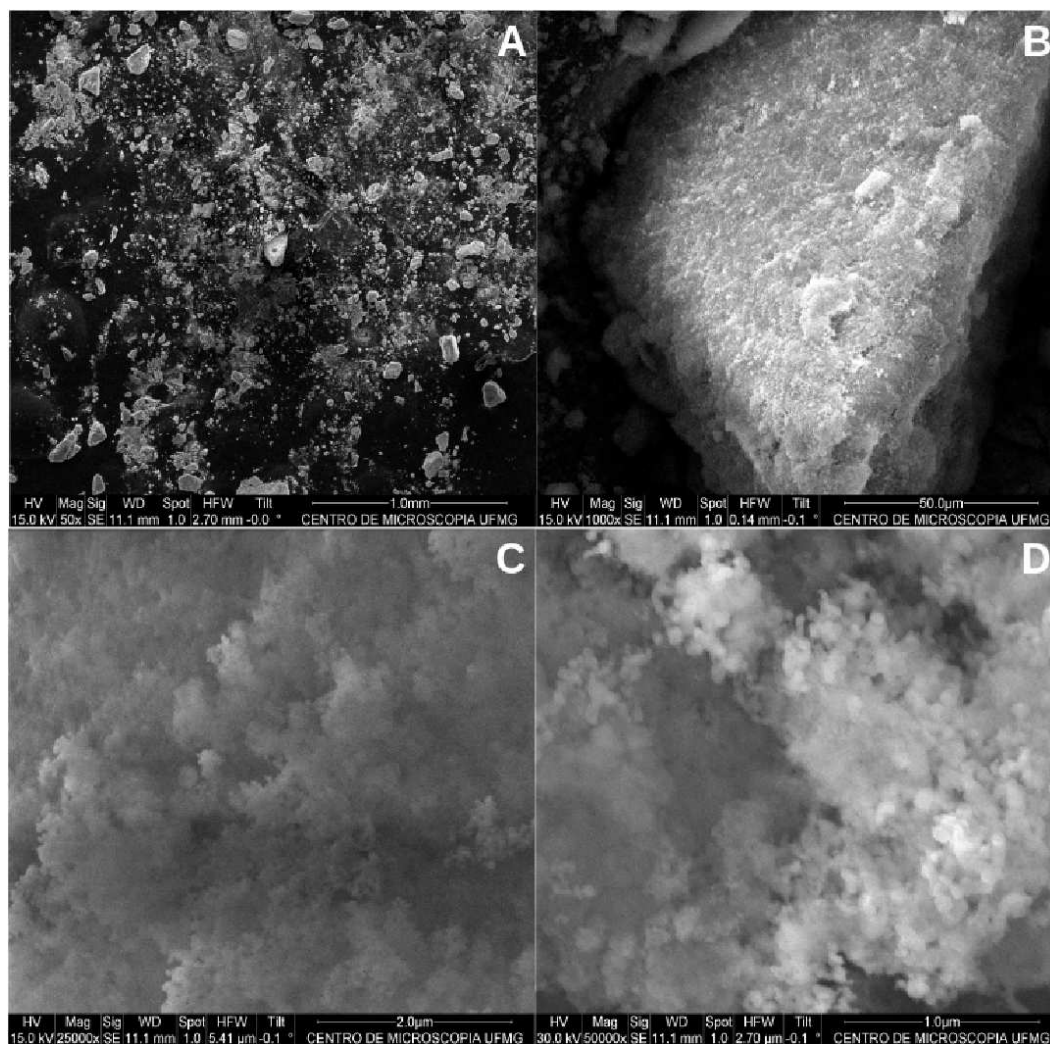


Figura 2.4: Imagem de MEV das NPs sintetizadas com magnificação de 50x(A), 1.000x(B), 25.000x(C) e 50.000x(D).

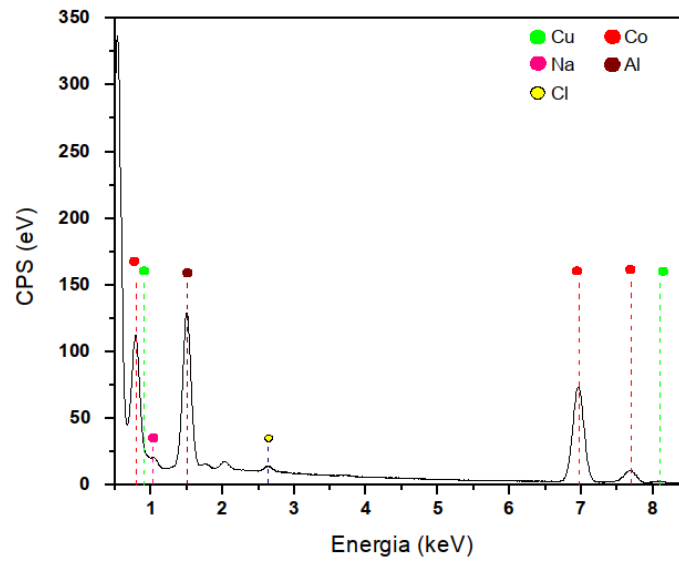


Figura 2.5: Espectro de raios X por Dispersão de Energia de um ponto da imagem de MEV das NPBIL.

A Figura 2.6 mostra os mapeamentos químicos para Co (em vermelho), Cu (em amarelo) e O (em verde) para as NPBIL.

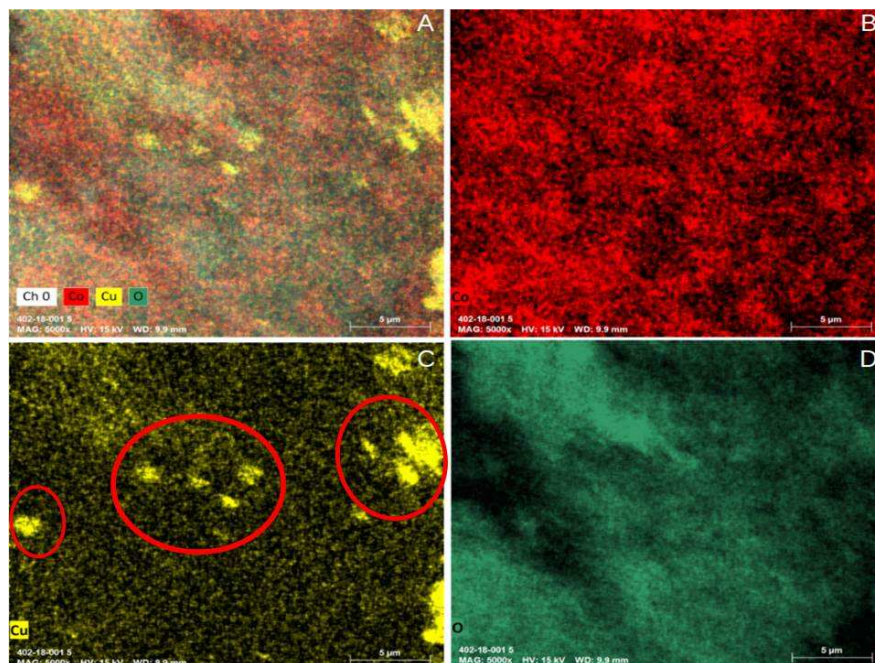


Figura 2.6: Imagens de mapeamento químico por EDS das NPs sintetizadas. Em vermelho, Co; em amarelo, Cu; em verde, O.

Pode-se observar que, aparentemente, o cobalto apresenta-se mais exter-

namente à NPBIL, enquanto que o cobre, mais internamente. Esse resultado comprova a hipótese anterior, mencionada no item 2.4.1, que o cobre reduzia primeiro, devido a seu maior potencial de redução (Eq. 2.1 e 2.2), mantendo-se internamente e o cobalto estaria mais externamente. Tais resultados sugerem a formação de estruturas do tipo core-shell. Dessa forma, as "ilhas" de cobre, destacadas na Figura 2.6, que aparecem concentradas, são devido à formação incompleta da superfície de cobalto, em que o processo de síntese terminaria antes que essa estrutura externa fosse inteiramente fechada. Além disso, a superfície do material encontra-se oxidada ou revestida de hidróxidos, possivelmente formados na síntese devido ao meio aquoso.

A partir dos resultados, foi possível comprovar que os metais presentes no licor ácido, Co e Cu, também estão presentes nas NPBIL. Os dados também estão em acordo com os resultados obtidos pelo difratograma de raios X.

Resultados similares foram encontrados por Xial e colaboradores [89]. Eles discutiram uma possível formação dessas estruturas para nanopartículas de Co-Cu, em que as condições reacionais de síntese podem causar a redução do cobre, formando uma espécie de semente, com a posterior deposição de Co monometálico e agregação dos dois metais. Além disso, eles também observaram estruturas com a casca incompleta, que sugere que a mesma estrutura esteja sendo formada nas NPBIL do presente trabalho.

#### 2.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com base na hipótese da formação de uma possível estrutura core-shell, a análise de MET foi realizada para entender a estrutura do material. A Figura 2.7 mostra uma visão geral de como as NPBIL estavam dispersas no porta amostra utilizado para essa medida. Também é possível observar como elas se aglomeram formando estruturas escuras e claras, assim como algumas estruturas vistas com maior resolução.

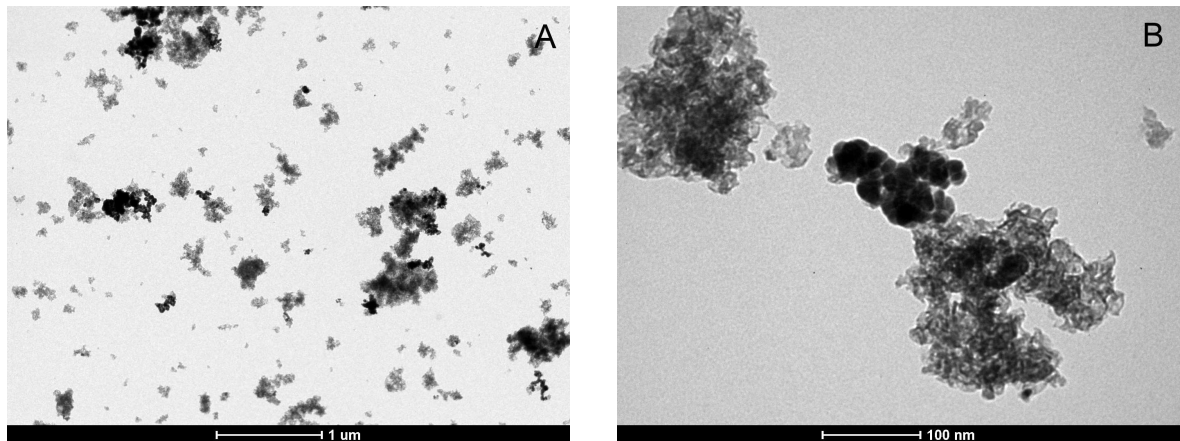


Figura 2.7: Imagens de MET das NPBIL sintetizadas com magnificação de 8.200x(A) e 60.000x(B).

Na imagem com maior aumento (Figura 2.7B), é possível observar aglomerados das NPBIL, com morfologias distintas. A Figura 2.8 apresenta imagens de MET ainda com maiores aumentos (160.000x) dessas duas regiões com morfologias diferentes.

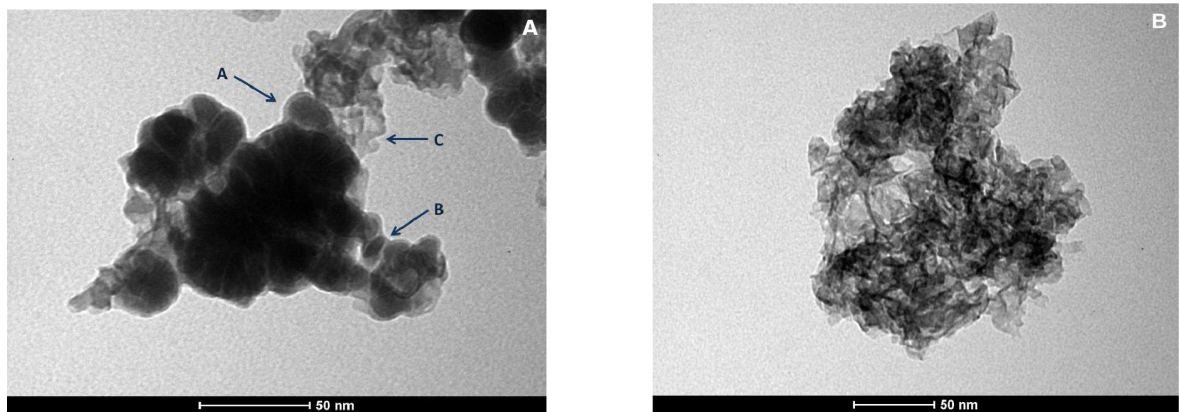


Figura 2.8: Imagens de MET das NPBIL sintetizadas com escala de magnificação (160.000x). Estrutura mais densa (A) e menos densa (B).

Pode-se observar na imagem A da Figura 2.8, três estruturas diferentes, indicadas pelas setas e suas respectivas letras. Na seta "a", pode ser visto partes escuras que se encontram, majoritariamente, na parte interna da estrutura, sendo recobertas por uma parte mais clara que se encontra em torno de uma estrutura esférica ou em torno de várias estruturas aglomeradas. Como dito anteriormente, essa diferença seria da formação de estruturas core-shell com o cobre sendo revestido pelo cobalto.

Pode-se notar na seta "b" uma estrutura que comprovaria que algumas estruturas core-shell não foram completamente terminadas. O interior mais escuro se estende até a borda, em alguns pontos, comprovando o que foi visto pelo mapeamento de elementos no item 2.4.3, onde esses pontos seriam as "ilhas" de cobre que aparecem no mapeamento.

Na seta "c", é visto uma estrutura na forma de folha que também é visto na figura ao lado (B), que se encontra ao redor de um aglomerado de nanopartículas. Essas folhas poderiam ser óxidos ao redor dos aglomerados de NPBIL ou a formação de grãos de sal de  $\text{NaAl(OH)}_4$  que ficaram agregados na superfície da nanopartícula durante o processo de secagem após a síntese. Como visto no EDS, o alumínio advindo da folha de alumínio da bateria de íon-Li está em uma concentração considerável e não é reduzido a alumínio metálico em contato com o borohidreto de sódio devido ao seu potencial padrão de redução (-1,66 V) ser maior que o do borohidreto (-0,48 V).

Na Figura 2.9 é possível ter uma melhor visualização das NPs individualmente e perceber que elas possuem uma morfologia esférica.

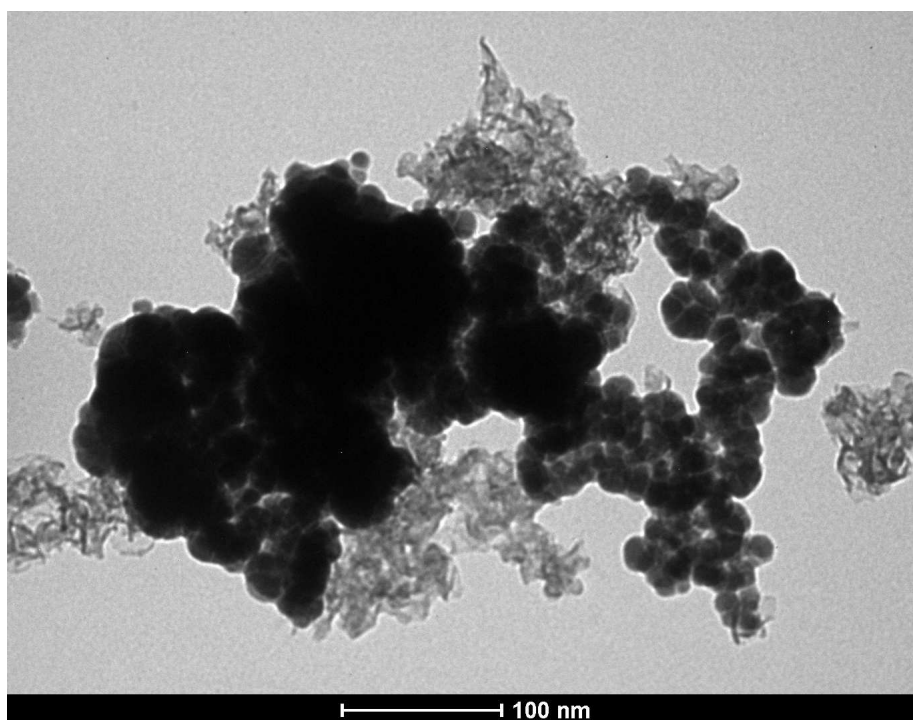


Figura 2.9: Imagem de MET das NPs com magnificação de 60.000x.

Devido à fácil aglomeração dessas estruturas, a elucidação do tamanho da NP individualmente, não foi trivial. O tamanho médio para as NPBIL, estimado pelo programa ImageJ, foi em torno de 13,5 nm, aproximadamente, comprovando assim

que o material encontra-se em escala nanométrica.

### 2.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As NPBIL foram submetidas à análise de Microscopia de Força Atômica, sendo possível confirmar o tamanho das NPBIL, como pode ser visto na Figura 2.10.

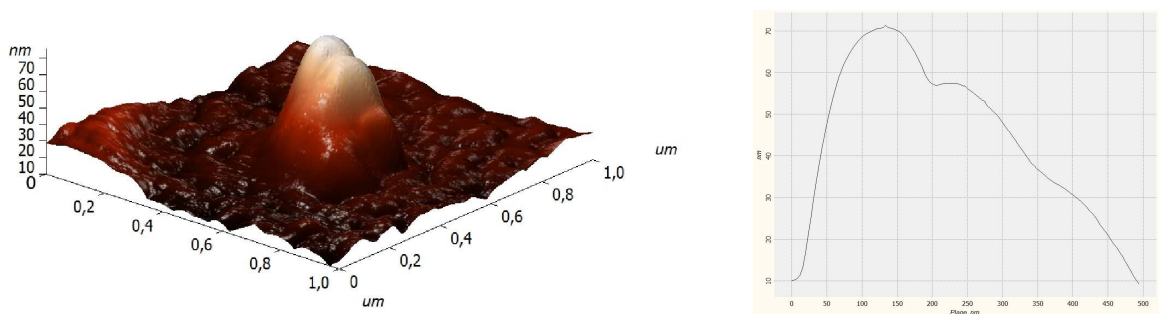


Figura 2.10: Micrografia adquirida do Microscópio de Força Atômica para a NPBIL.

A micrografia mostra o que seria uma aglomeração. Há uma elevação menor avermelhada, em torno de 30 nm, que seria uma nanopartícula individual ligada a uma outra, ao lado, que estaria ligada com outras, que formam elevações com o topo esbranquiçado, indicando que o maior topo tem em torno de 70 nm. A superfície levemente rugosa que possui escala inferior a 5 nm é devido às imperfeições do vidro amostrador.

### 2.4.6 Espectroscopia Raman

Com a finalidade de verificar os modos vibracionais referentes às fases de cobalto e de cobre presentes na NPBIL, utilizou-se a espectroscopia Raman. A Figura 2.11 apresenta o espectro Raman das NPBIL.

Pode-se notar a presença de duas bandas na região de 294 e 603  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 294  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo vibracional  $A_g+2B_g$  do CuO [91, 92]. A região de 603 ( $\sim 618 \text{ cm}^{-1}$ ) pode ser atribuída ao modo vibracional de um sítio tetraédrico ( $\text{CoO}_4$ ) de uma estrutura do tipo espinélio ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) com simetria  $F_{2g}$  [93]. Ravindra e colaboradores (2014) [94] reportaram essas bandas como sendo da oxidação de fcc-CoO para ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) devido à alta potência do laser utilizada na análise.

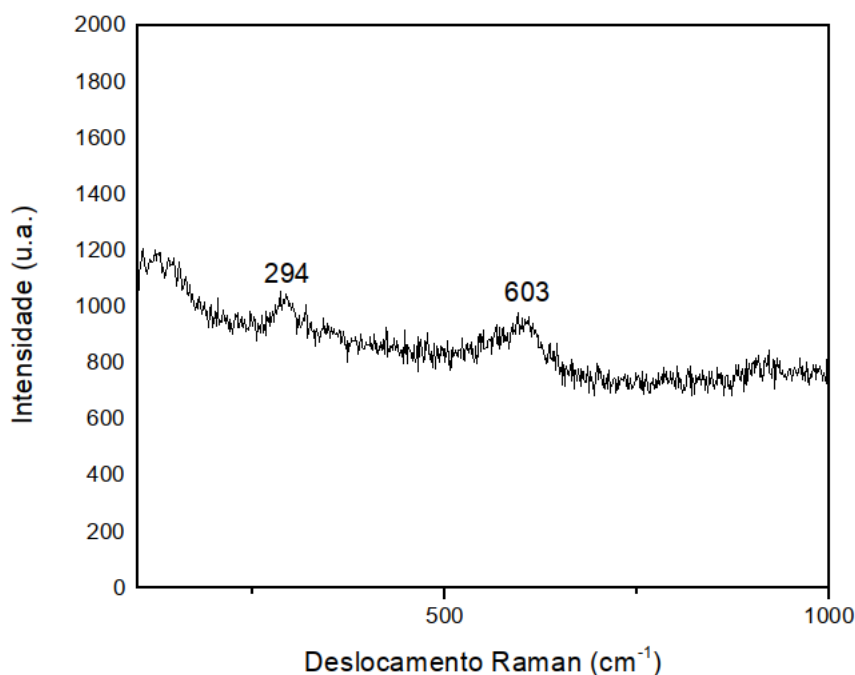


Figura 2.11: Espectro Raman utilizando o laser 785 nm das NPBIL sintetizadas pelo método de redução química com borohidreto.

Essas oxidações do material podem ser devido a essa alta potência utilizada na análise (6 mW), como reportado anteriormente, ou também pelo tempo de exposição do material ao laser. Rivas-Murias e Salgueiriño (2017) [95] observaram que não só a potência do laser poderia afetar a amostra no sentido de oxidá-la, o tempo de exposição também é um fator. Estes autores fizeram ensaios variando a potência do laser (785 nm) de 0,3 a 69,0 mW e observaram surgimento de novas bandas atribuídas aos modos ativos no Raman do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Como a potência do laser utilizada foi alta (6mW) e o tempo de exposição também foi alto (20 s por várias análises), pode-se concluir que tanto o cobalto, quanto o cobre, que fica exposto na superfície de estruturas core-shell incompletas, podem ter sofrido oxidação devido ao laser utilizado para a análise.

### 2.4.7 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria foi utilizada para estudar a estabilidade térmica das NPBIL. Na Figura 2.12 é mostrado o termograma obtido, em atmosfera oxidante, das NPBIL.

A primeira perda (10,8 %) é observada entre 100 e 192 °C, que pode ser atribuída a perda da água superficialmente adsorvida nas NPBIL e desidroxilação

do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [96].

A segunda perda (3 %) é observada entre 210 e 340 °C referente à desidroxilação do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  das "ilhas" de cobre que se encontram na superfície da nanopartícula, formando  $\text{CuO}$  [96]. Em seguida, até cerca de 600 °C há um ganho de massa referente à oxidação de  $\text{CoO}$  em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A partir de 720 a 1000 °C há uma perda de massa (2 %) referente à decomposição de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $\text{CoO}$  [96, 97].

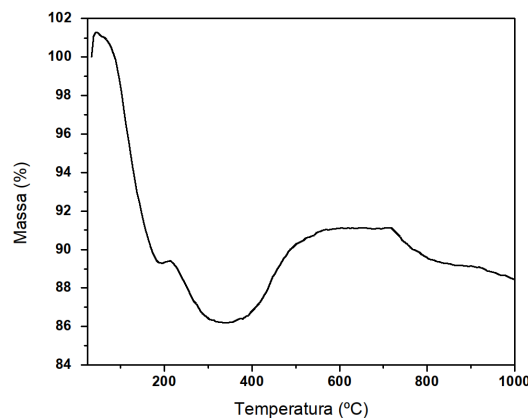


Figura 2.12: Curva de variação de massa em função da temperatura efetuada em atmosfera óxica a  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

Outra observação na curva apresentada é que a perda de massa referente à desidroxilação de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  é bem maior que a perda de massa referente à desidroxilação do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  que confirma que o elemento em maior quantidade na parte externa da nanopartícula seria, de fato, o cobalto. Além disso, a baixa porcentagem de perda de massa na oxidação do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  também sugere que essas "ilhas" são porções bem pequenas de cobre disponível para o meio, indicando assim que o cobre se encontra majoritariamente no interior das NPBIL.

### 2.4.8 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Uma caracterização importante para posterior aplicação das nanopartículas é a identificação do Ponto de Carga Zero (PCZ) desse material. Com ele é possível saber em qual valor de pH a nanopartícula encontra-se com as cargas da superfície neutralizadas ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). Na Figura 2.13 é possível visualizar os valores de pH final versus pH inicial, cujo procedimento de obtenção foi descrito no item 2.3.8.

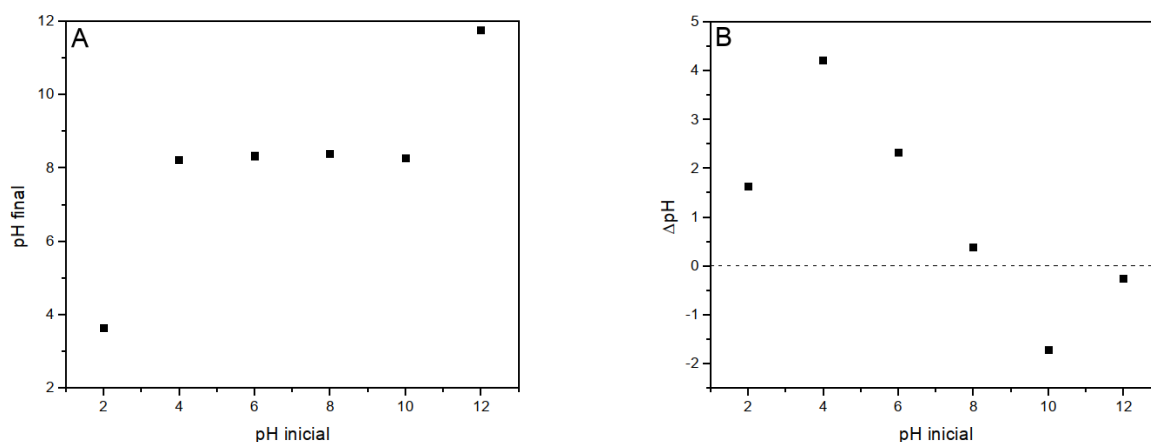


Figura 2.13: Gráfico de valores de pH final em função do pH inicial nos ensaios de remoção de Cr(VI) pelas NPBIL(A) e gráfico de PCZ das NPBIL(B).

Como mostrado na Figura 2.13, na faixa de pH compreendida entre 4 e 10, o pH final encontrava-se  $8,30 \pm 0,07$ . Esse fenômeno indica que ocorre a liberação de espécies tamponantes no sistema, possivelmente, hidroxocomplexos de Co e Cu. Fenômenos semelhantes foram descritos por Leles, 2018 [98].

Tabela 2.6: Equilíbrios ácido-base do sistema cobre e cobalto.

Sistema	Equações químicas
Cobre	$Cu_{aq}^{2+} + H_2O(l) \rightleftharpoons Cu(OH)_{(aq)}^+ + H_{(aq)}^+ \quad pK_1 = 7,0$
	$Cu(OH)_{(aq)}^+ + H_2O(l) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(aq) + H_{(aq)}^+ \quad pK_2 = 7,32$
	$Cu(OH)_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Cu(OH)_3^-(aq) + H_{(aq)}^+ \quad pK_3 = 10,68$
Cobalto	$Co_{aq}^{2+} + H_2O(l) \rightleftharpoons Co(OH)_{(aq)}^+ + H_{(aq)}^+ \quad pK_1 = 9,45$
	$Co(OH)_{(aq)}^+ + H_2O(l) \rightleftharpoons Co(OH)_2(aq) + H_{(aq)}^+ \quad pK_2 = 9,5$
	$Co(OH)_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Co(OH)_3^-(aq) + H_{(aq)}^+ \quad pK_3 = 12,7$

Em pH 8,30 a contribuição das espécies que correspondem ao  $\alpha_0$  ( $Cu^{2+}$ ),  $\alpha_1$  ( $Cu(OH)^+$ ),  $\alpha_2$  ( $Cu(OH)_2$ ) e  $\alpha_3$  ( $Cu(OH)_3^-$ ), são 0,5; 9,4; 89,8; 0,3 %, respectivamente. Enquanto que as espécies presentes no sistema decorrentes do cobalto:  $\alpha_0$  ( $Co^{2+}$ ),  $\alpha_1$  ( $Co(OH)^+$ ),  $\alpha_2$  ( $Co(OH)_2$ ) e  $\alpha_3$  ( $Co(OH)_3^-$ ) são, respectivamente, 93; 6,6; 0,4 e  $\sim 0$  %.

Assim, em valores de pH abaixo de 8,30 a superfície da nanopartícula se encontra carregada positivamente, enquanto que em valores de pH acima de 8,30 a superfície encontra-se carregada negativamente.

Em pH inicial 2, o sistema atingiu ao final do processo um pH próximo de 3,5. Isso aconteceu porque as nanopartículas foram digeridas e portanto o pH final

permaneceu praticamente o mesmo.

Em pH 12, as nanopartículas sofreram passivação da superfície por meio das espécies  $\text{HO}^-$  em excesso e não houve uma diminuição do valor de pH.

O valor de PCZ encontrado para as NPBIL foi de 8,3, como mostrado na Figura 2.13B, sendo levemente inferior ao encontrado na literatura para NPs Cu (9,4) [99] e para NPs Co (9,075) [98]. Zolgharnein e colaboradores (2017) [100] obtiveram o valor de PCZ = 8 para nanopartículas de hidróxido de cobalto, como a superfície da NPBIL pode conter  $\text{Co}(\text{OH})_2$  devido ao meio aquoso, podendo justificar a diminuição do valor da PCZ da NPBIL em comparação com a de NPCo.

Nascimento *et al.* (2018) [52] obtiveram um valor de PCZ de 8,9 para nanopartículas polimetálicas (contendo Co, Cu, Ni e Mn) sintetizadas a partir de baterias íon-Li de notebooks obsoletos.

## 2.5 Conclusão Parcial

Conclui-se, portanto, que foi possível sintetizar nanopartículas bimetálicas a partir de baterias de íon-Li (NPBIL) com tamanho nanométrico, morfologia majoritariamente esférica, com elevado potencial de aglomeração devido as suas características magnéticas. É composta de um cerne majoritariamente formado por átomos de Cu de valência zero e uma superfície recoberta com Co de valência zero com ilhas oxidadas (CoO), ou seja, uma estrutura core-shell de Cu@Co. Partes dessa "casca" pode se encontrar incompleta, sendo possível observar "ilhas" de cobre na análise de EDS, provando que esse metal não se encontra disperso na superfície.

## Capítulo 3

# Remoção de Cr(VI) por nanopartículas bimetálicas

### 3.1 Padrões, reagentes e equipamentos

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Marca
Borohidreto de sódio	98,0	Vetec
Hidróxido de sódio	99,0	Impex
Dicromato de potássio	99,0	Dinâmica
Acetato de cobalto tetrahidratado	98,0	Dinâmica
Sulfato de cobre pentahidratado	98,0	Vetec
Álcool etílico	95,0	Vetec
Ácido nítrico	65,0	Neon
Ácido clorídrico	37,0	Alphatec
Ácido sulfúrico	99,0	Alphatec
Acetona	99,0	Vetec
Ácido etilenodiamino tetracético (EDTA)	99,0	Dinâmica
Ácido acético glacial	99,7	Alphatec
1,5- difenilcarbazida	99,0	Neon

Os equipamentos utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Equipamentos utilizados.

Equipamentos	Modelo	Marca
Agitador magnético	SL-91	Solab
Balança analítica	ATX-224	Shimadzu
Banho termocriostático	MQBTC 99-20	Microquímica
Mesa agitadora	SL 180/D	Solab
pHmetro	Mpa-210	Lab1000

## 3.2 Preparo de soluções

Inicialmente, foi feita uma solução estoque de Cr(VI) de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , a qual foi utilizada para preparar a solução de trabalho na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Após o preparo, as soluções foram armazenadas em geladeira em temperatura de, aproximadamente,  $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Para o monitoramento de Cr(III), foi preparada solução de EDTA ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e solução tampão acetato ( $0,18 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 4,0).

Para o monitoramento de Cr(VI), foi preparada solução de 1,5- difenilcarbazida ( $8,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) que deve ser preparada e utilizada em seguida devido à fotossensibilidade da solução. A solução foi feita com a pesagem de  $10 \mu\text{g}$  de 1,5-difenilcarbazida, com a posterior adição de  $50 \mu\text{L}$  de ácido sulfúrico 1:9, v/v, em um balão de 5 mL e o volume foi completado com acetona. O balão foi então envolto em papel alumínio.

Soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas, para o ajuste do pH reacional. Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada.

### 3.2.1 Monitoramento da remoção de Cr(III)

Para o monitoramento de Cr(III), retirou-se uma alíquota de 4,0 mL do sistema pós reação que foi filtrada em membrana de nitrocelulose ( $0,45 \mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro) e adicionada a um tubo de ensaio. Adicionou-se  $500 \mu\text{L}$  de EDTA ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), 1,0 mL de tampão acetato ( $0,18 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 4,0) e 2,0 mL de água Milli-Q. A mistura foi aquecida em banho-maria a  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos, depois resfriada e transferida para um balão volumétrico de 10 mL e aferida com água Tipo 1. Posteriormente, analisada em espectrômetro na região do UV- Vis da marca Thermo Scientific do modelo Evolution Array, do Departamento de Química

da UFV, no comprimento de onda de 545 nm. Foram usadas cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os espectros foram obtidos no modo de varredura na faixa de 200 a 1000 nm.

### 3.2.2 Monitoramento da remoção de Cr(VI)

O monitoramento do Cr(VI) remanescente no sistema foi feito por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, pelo método da 1,5 - difenilcarbazida. Essa análise consistiu na adição de uma alíquota da reação (250  $\mu\text{L}$ ), que foi previamente filtrada em membrana de nitrocelulose (0,45  $\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro) a um balão volumétrico de 5,00 mL, sob o qual foi adicionado 10  $\mu\text{L}$  de ácido sulfúrico concentrado e 100  $\mu\text{L}$  de solução de 1,5 - difenilcarbazida ( $8,25 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) e o volume foi completado com água Tipo 1. O monitoramento é feito em um espectrômetro UV- Vis da marca Thermo Scientific do modelo Evolution Array, do Departamento de Química da UFV, no comprimento de onda de 545 nm. Foram usadas cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os espectros foram obtidos no modo de varredura na faixa de 200 a 1000 nm.

As concentrações de ambas as espécies, Cr(III) e Cr(VI), foram determinadas utilizando-se curvas analíticas. A eficiência da remoção de Cr(VI) foi calculada utilizando a equação 3.1:

$$\text{Eficiência de remoção}(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

Onde  $C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração remanescente de Cr(VI) num determinado tempo da reação e  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial de Cr(VI).

### 3.2.3 Determinação dos parâmetros analíticos do método EAM-UV/Vis

Alguns parâmetros analíticos foram determinados para garantir a confiabilidade do método de determinação da concentração de Cr(III) e Cr(VI) por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. São eles: Faixa Linear de Trabalho (FLT), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).

Primeiramente, foram preparadas soluções padrão de Cr(III) e Cr(VI) numa faixa de concentração de 15 a 100  $\text{mg L}^{-1}$  e 1 a 50  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, para a construção da curva de calibração e analisadas conforme os itens anteriores. Com os dados, um gráfico correlacionado absorvância e concentração foi plotado

e uma Regressão por Mínimos Quadrados Ordinários foi realizada. A qualidade do ajuste do modelo foi realizada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

O LD e LQ foram estimados a partir dos dados obtidos da curva de calibração, utilizando as equações 3.2 e 3.3, onde o LD é a menor concentração de Cr(III) ou Cr(VI) detectável pelo equipamento e LQ é a menor concentração de Cr(III) ou Cr(VI) que o equipamento é capaz de quantificar.

$$LD = 3,3 * \frac{S_b}{s} \quad (3.2)$$

$$LQ = 10 * \frac{S_b}{s} \quad (3.3)$$

Onde  $S_b$  é o desvio do branco da amostra ( $n=10$ ) e o  $s$  é a sensibilidade analítica, obtida pela inclinação da curva de calibração.

### 3.3 Métodos

#### 3.3.1 Síntese das nanopartículas

As NPBIL foram sintetizadas conforme item 2.2.2, no capítulo anterior. As NPCalc foram preparadas por calcinação de 100 mg das NPBIL a 550 °C, por 4 h.

As nanopartículas de Co (NPCo) foram sintetizadas utilizando-se 8,62 g de acetato de cobalto tetrahidratado que foi solubilizado em 50 mL de uma solução etanol e água (4:1 v/v). O sistema permaneceu sob agitação por 15 min. Adicionou-se ao sistema 100,00 mL de solução de borohidreto de sódio ( $1,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após a síntese das nanopartículas, o material foi seco em dessecador à vácuo.

As nanopartículas de Cu (NPCu) foram sintetizadas utilizando-se 8,85 g de sulfato de cobre pentahidratado sob as mesmas condições das NPCo. Após a síntese, os materiais foram armazenados à -20 °C para evitar a sua oxidação.

#### 3.3.2 Otimização de parâmetros de remoção de Cr(VI)

Para dar início aos estudos da NPBIL, foi realizado um ensaio para determinação do tempo de equilíbrio de remoção de Cr(VI), no qual 10 mg de NPBIL foram adicionados a 50,00 mL de solução de Cr(VI) na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . O sistema foi mantido sob agitação orbital constante a temperatura ambiente. Alíquotas foram retiradas de 10 em 10 min na primeira hora e depois de 1 em 1 h até

completar 5 h. As alíquotas foram filtradas em membrana de nitrocelulose (0,45  $\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro) e analisadas conforme item 3.2.2.

Na sequência, os parâmetros estudados foram dose, pH e cinética da reação.

### 3.3.3 Dose

Para testar a influência da dose na remoção, ensaios em duplicata para as seguintes doses: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, e 2,5 g L<sup>-1</sup> foram realizadas. As condições utilizadas foram: Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)]<sub>0</sub>= 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 25 °C; Tempo de reação: 60 min e pH=5,04 (sem ajuste de pH da solução inicial). As alíquotas foram filtradas em membrana de nitrocelulose (0,45  $\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro) e analisadas conforme item 3.2.2.

### 3.3.4 pH

Para testar a influência do pH na remoção de Cr(VI) pelas NPBIL, reações foram realizadas nas seguintes condições: Dose das NPBIL: 1,0 g L<sup>-1</sup>; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)]<sub>0</sub>= 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 25 °C; Tempo de reação: 60 min. Os valores de pH investigados foram 2, 4, 6, 8 e 10. As reações foram realizadas em duplicata. As soluções utilizadas para ajustar o pH foram de NaOH e HCl, ambas a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Esse ensaio foi realizado para a NPBIL e NPCalc, bem como para NPs de Co e Cu separadamente. Após a reação, as alíquotas foram filtradas em membrana de nitrocelulose (0,45  $\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro), analisadas conforme item 3.2.2.

### 3.3.5 Cinética de reação

A cinética da reação foi outro parâmetro estudado para a NPBIL.

As condições utilizadas foram: Dose das NPBIL: 1,0 g L<sup>-1</sup>; Volume: 50,00 mL; [Cr(VI)]<sub>0</sub>= 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 25 °C; Tempo de reação: 60 min e pH = 5,04. Durante a reação foram retiradas 11 alíquotas de 500  $\mu\text{L}$  nos seguintes tempos: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min. As alíquotas foram filtradas em membrana de nitrocelulose (0,45  $\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro), analisadas conforme item 3.2.2. As análises foram feitas em duplicata.

Os dados foram então ajustados aos modelos de pseudo primeira ordem e

pseudo segunda ordem pelas fórmulas descritas nas equações 3.4 e 3.5.

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (3.5)$$

Onde **[A]** (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração remanescente de Cr(VI) num determinado tempo da reação e **[A]<sub>0</sub>** (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial de Cr(VI), **k** é a constante de velocidade e **t** é o tempo em minutos.

Os modelos foram então plotados e seus parâmetros analisados para saber qual modelo melhor ajustava os dados obtidos no trabalho.

### 3.3.6 Difração de raios X

Após a remoção de Cr(VI) pelas NPBIL, o material foi analisado pela técnica de Difração de raios X e o resultado foi comparado com o da NPBIL antes da reação. As análises foram realizadas como descrito no item 2.3.2 no capítulo anterior. As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas utilizando o programa Search Match e o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD). Esta análise foi realizada no laboratório de difração de raios X do Departamento de Física da UFV.

### 3.3.7 Dessorção

A dessorção consistiu na centrifugação do sistema após remoção, sendo retirado o sobrenadante, que foi posteriormente lavado com água Tipo 1 e centrifugado novamente, sendo repetida a lavagem por quatro vezes. Após esse processo, as NPs foram transferidas para outro erlenmeyer de 250 mL com 20,0 mL de solução dessorvente e, sob agitação constante, o íon cromo foi dessorvido das NPs. As soluções dessorventes utilizadas para esse teste foram HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.3.8 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as NPBIL após remoção e após dessorção. A análise foi realizada segundo os parâmetros descritos no item 2.3.7.

### 3.3.9 Reuso

Após a dessorção do cromo do material, como descrito no item 3.3.7, as NPBIL foram submetidas a remoção de Cr(VI), iniciando um novo ciclo de uso. As condições utilizadas para a nova reação foram iguais às descritas no item 3.3.4 exceto pelo pH que não foi ajustado previamente (pH inicial = 5,04).

## 3.4 Resultados e Discussão

### 3.4.1 Estudo de alguns parâmetros de reação

O monitoramento da remoção de Cr(III) e Cr(VI) pelas nanopartículas foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis empregando os métodos descritos nos itens 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. Para se iniciar os estudos, fez-se curvas analíticas, para assegurar a qualidade das análises de Cr (VI) e Cr (III).

A Figura 3.1 representa a reação de complexação do EDTA com a espécie de Cr(III), que forma um complexo solúvel de coloração lilás.

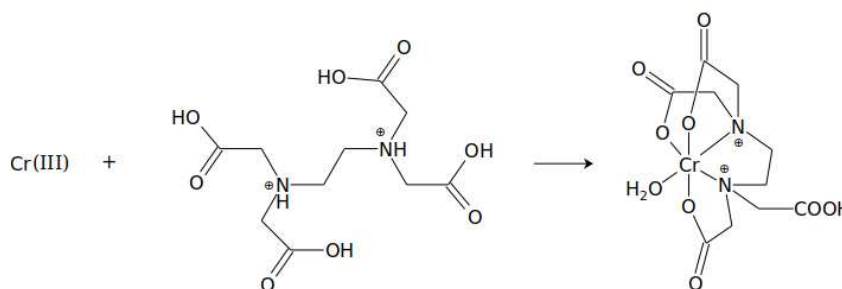


Figura 3.1: Reação de complexação de Cr(III) com EDTA formando complexo solúvel.

Os parâmetros analíticos do método EAM-UV/Vis determinados foram faixa linear de trabalho (FLT), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). A curva de calibração para Cr(III) é mostrada na Figura 3.2. Os parâmetros analíticos, bem como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) são mostrados na Tabela 3.3

Tabela 3.3: Parâmetros analíticos do método de determinação de Cr(III) por EAM UV/Vis).

FLT (mg L <sup>-1</sup> )	Equação da reta	R <sup>2</sup>	LD <sup>a</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	LQ <sup>b</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
15-100	Y = 0,0014x - 0,012	0,99246	-	15,0

<sup>a</sup>Limite de Detecção.

<sup>b</sup>Limite de Quantificação.

O Limite de Quantificação foi estabelecido como a menor concentração para obter a curva analítica. Essa decisão foi tomada devido ao fato de que o método é

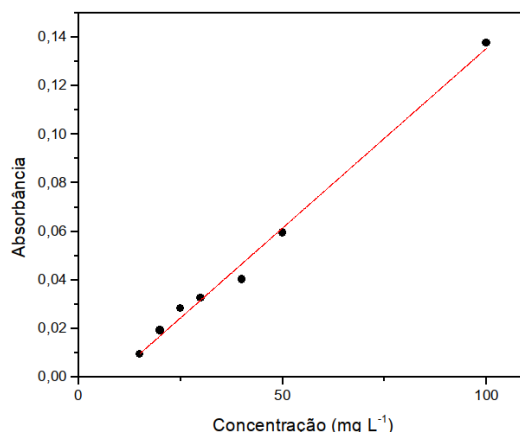


Figura 3.2: Curva analítica para determinação de Cr(III) empregando EAM-UV/Vis.  $\lambda$  monitorado = 542 nm.

pouco sensível, devido à baixa absorvidade molar do complexo.

A Figura 3.3 representa a reação da espécie de Cr(VI) com a 1,5-difenilcarbazida, com a formação de um complexo solúvel de coloração rosa.

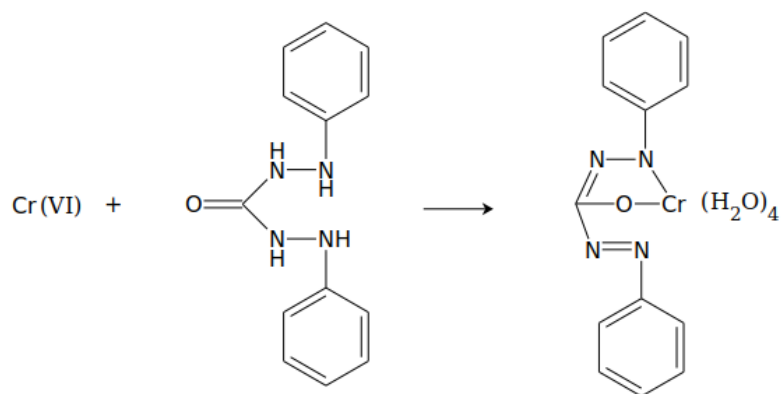


Figura 3.3: Reação de complexação de Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida formando complexo solúvel.

A curva analítica para Cr(VI) é mostrada na Figura 3.4. Os parâmetros analíticos, bem como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) são mostrados na Tabela 3.4

Tabela 3.4: Parâmetros analíticos do método de determinação de Cr(VI) por EAM UV/Vis).

FLT (mg L <sup>-1</sup> )	Equação da reta	$R^2$	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
1-50	$Y = 0,0336x - 0,049$	0,99493	$8,30 \times 10^{-2}$	$2,51 \times 10^{-1}$

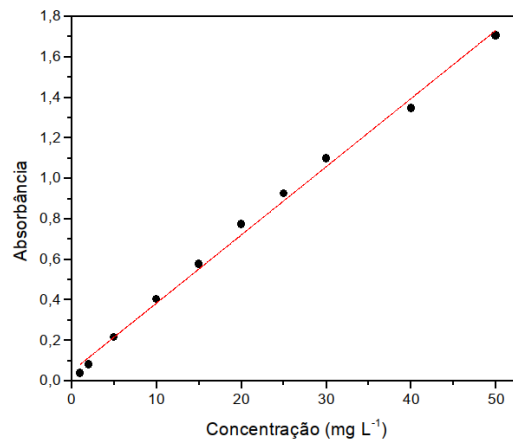


Figura 3.4: Curva de calibração para Cr(VI).

### 3.4.2 Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio de remoção de Cr(VI) pelas NPBIL foi determinado como mostra a Figura 3.5, sendo possível observar a porcentagem de remoção em função do tempo de remoção. Com esse ensaio foi possível determinar o tempo mínimo de reação para as etapas subsequentes.

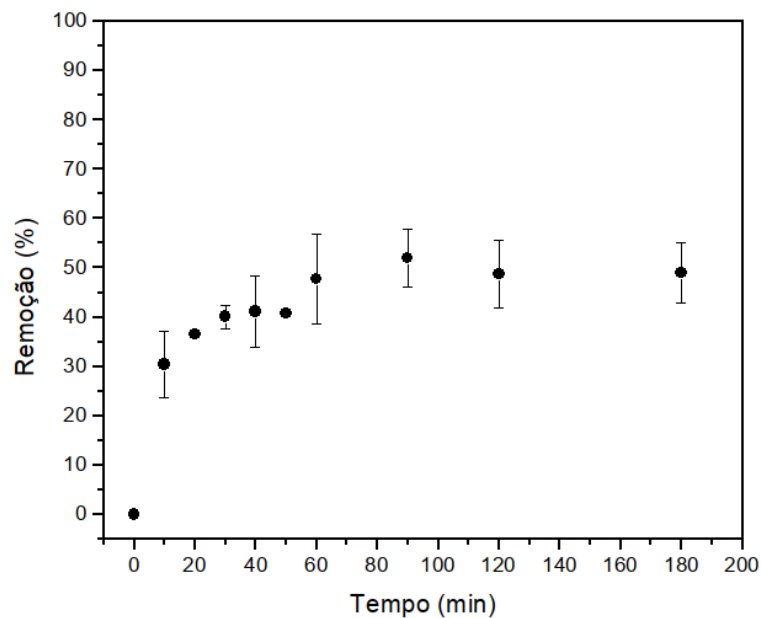


Figura 3.5: Tempo de equilíbrio de remoção de Cr(VI) pelas NPBIL. Condições: Dose das NPBIL: 0,2 g L<sup>-1</sup>; Volume: 50,00 mL; [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 25 °C; pH=5,04.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se ver que o tempo de equilíbrio foi de 60 min, pois a partir desse tempo a porcentagem de remoção permaneceu praticamente constante em 50 %. Portanto, com base nesses resultados, foi escolhido trabalhar com 1 h nas etapas posteriores.

### 3.4.3 Investigação da remoção de Cr(VI) por NPs monometálicas de Co e Cu

Após o tempo de equilíbrio ter sido selecionado, ensaios foram conduzidos para avaliar a influência das nanopartículas monometálicas de Cu e Co na remoção de Cr(VI). Neste ensaio foi possível avaliar a influência de cada espécie no processo. Pode-se ver na Figura 3.6 o espectro de uma alíquota de remoção de Cr(VI) pela NPCo no tempo zero e após 60 min de contato com o material. A porcentagem de remoção foi de  $46 \pm 9$  % para NPCo.

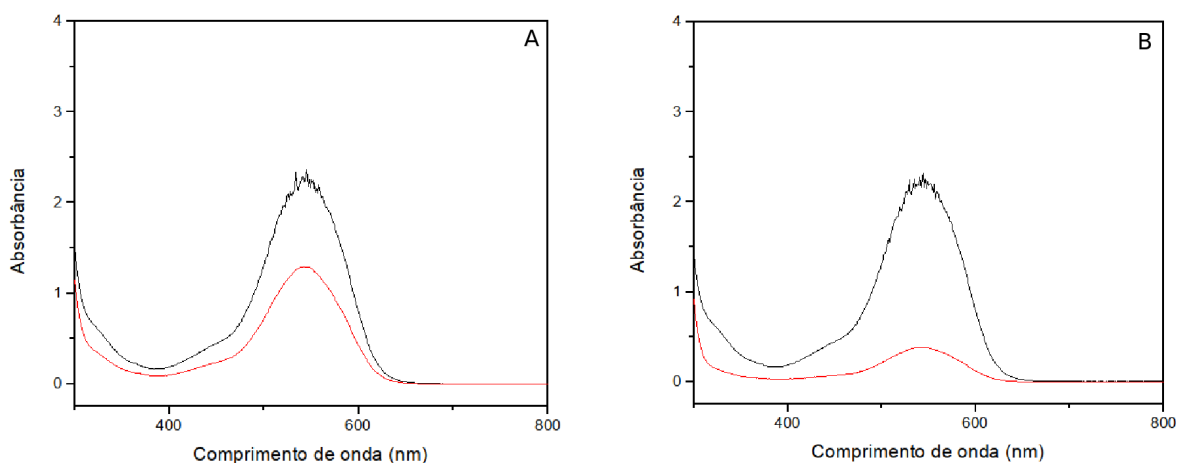
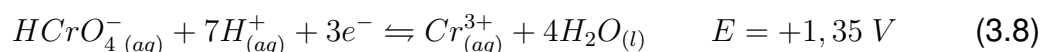
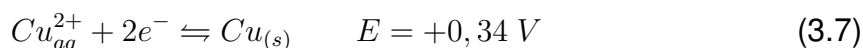
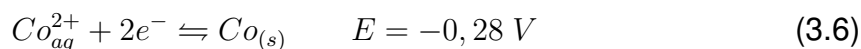


Figura 3.6: Espectro UV/Vis de uma alíquota do sistema de remoção de Cr(VI) pelas NPCo pura (A) e NPCu pura (B). Condições: Dose do material:  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume: 20,00 mL;  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; Temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH=5,04, tempo de remoção: 60 min.

Para a NPCu, a porcentagem de remoção foi de  $82 \pm 7$  %.

Como pode ser visto nas equações abaixo, o potencial padrão de redução do cobalto é bem menor em comparação ao cobre, podendo justificar que as nanopartículas de cobalto são facilmente oxidadas, causando a passivação da superfície do material, promovendo um baixo rendimento de remoção. Como as nanopartículas de cobre são mais difíceis de serem oxidadas quando expostas ao sistema, elas

sofrem menos passivação.



Feyngenson e colaboradores [41] constataram em seu estudo que as nanopartículas de cobalto são espontaneamente oxidadas a temperatura ambiente, fato também comprovado por Moreau *et al.*(2013) [101]. Foi observado também que o decréscimo do tamanho das nanopartículas leva a um pronunciamento da oxidação espontânea [41].

### 3.4.4 Investigação da influência da dose na remoção de Cr(VI)

Para avaliar a influência da dose da nanopartícula na remoção de Cr(VI) pela NPBiL, os ensaios foram conduzidos e os resultados se encontram na Figura 3.7.

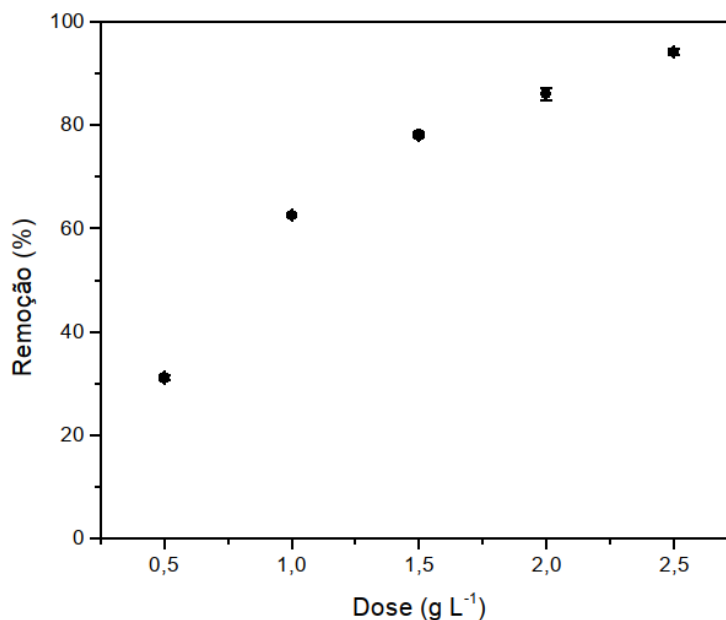


Figura 3.7: Influência da dose na remoção de Cr (VI) para NPBiL. Condições: Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)]<sub>0</sub>= 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 25 °C; pH=5,04, tempo de reação: 60 min.

Como pode ser observado, ao dobrar a dose de 0,5 para 1,0 g L<sup>-1</sup> a remoção também dobra, indo de 31 % para 62 %, enquanto que ao triplicar a dose de 0,5 para 1,5 g L<sup>-1</sup>, a remoção não é triplicada, promovendo 78 % de remoção. Por uma questão de economia, optou-se pela dose de 1,0 g L<sup>-1</sup> por ter uma porcentagem de remoção alta, sendo possível estudar os mecanismos de atuação da nanopartícula. Além disso, ao aumentar a dose, a remoção acontece de forma mais rápida, não sendo possível estudar a cinética devido a rapidez da remoção.

### 3.4.5 Investigação da influência do pH na remoção de Cr(VI)

Para avaliar a influência do pH no processo de remoção de Cr(VI) pelas NP-BIL, os ensaios foram conduzidos utilizando-se as NP-BIL (calcinadas e não calcinadas), NP-Co e NP-Cu. A NP-BIL foi calcinada a 550 °C devido a essa temperatura ter sido apontada na análise termogravimétrica como referente à transformação de todo o CoO em sua espécie trivalente, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para a NP-BIL calcinada, os resultados não foram muito satisfatórios devido a sua baixa capacidade de remoção, obtendo porcentagens em torno de 40 % em regiões ácidas e menores que 30 % em regiões básicas como é mostrado na Figura 3.8.

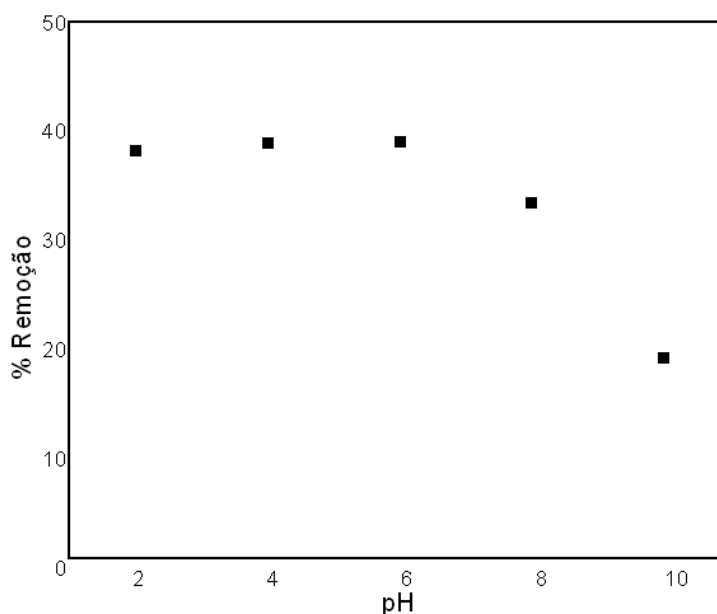


Figura 3.8: Influência do pH na remoção de Cr (VI) para NP-BIL calcinada. Condições: Dose das NP-BIL: 1,0 g L<sup>-1</sup>; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 25 °C; tempo de reação: 60 min.

Leles (2018) [98] propôs que, em contato com nanopartículas de cobalto, o Cr(VI) seria reduzido a Cr(III), esse fenômeno ocorreria por meio de reação de oxir-redução entre os metais da NP e o Cr(VI). Com base nisso, a baixa remoção por parte da NP<sub>Calc</sub> pode ser explicada devido à formação de óxidos na calcinação, que não seriam capazes de reduzir o Cr(VI) por não possuir elétrons disponíveis para tal ação. Com isso, as espécies de Cr(VI) seriam apenas adsorvidas na superfície do material, repelindo novas espécies que entrem em contato devido à carga da superfície se tornar negativa.

Enquanto que para a NP<sub>BIL</sub> calcinada a influência do pH é pouco significativa, o pH tem uma expressiva influência sobre a remoção de Cr(VI) para a sua forma metálica. Como observado na Figura 3.9, é consideravelmente diminuída com o aumento do pH (Figura 3.9).

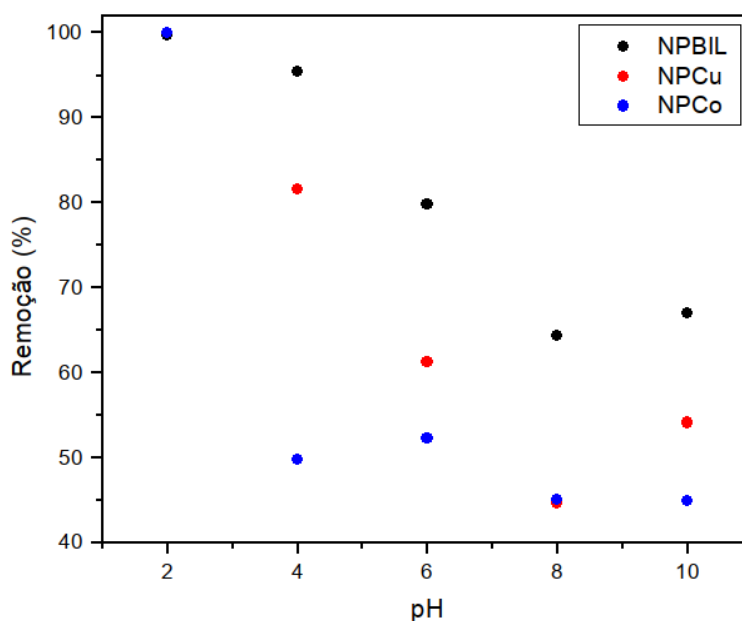


Figura 3.9: Influência do pH utilizando padrões de NP<sub>Co</sub> e NP<sub>Cu</sub> para comparação na tendência para NP<sub>BIL</sub>. Condições: Dose das NP<sub>BIL</sub>: 1,0 g L<sup>-1</sup>; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 25 °C; tempo de reação: 60 min.

De acordo com os resultados da Figura 3.9 as NPs de cobalto são as que mais sofrem com a mudança de pH, podendo cair em 50 % seu rendimento em pH > 4.

As NP<sub>BIL</sub>, por sua vez, tem uma influência do pH mais branda em comparação com as NP<sub>Co</sub> e NP<sub>Cu</sub>, possivelmente devido ao efeito sinérgico decorrente da composição bimetálica. Na Tabela 3.5 são mostradas as remoções em porcen-

tagens para facilitar a comparação.

Tabela 3.5: Porcentagens de remoção de Cr(VI) em relação ao pH para NPCo, NPCu e NPBIL.

Amostra	Remoção (%)				
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
NPCo	100	50	52	45	45
NPCu	100	82	61	45	54
NPBIL	100	95	80	64	67

Desta forma, pode-se atribuir a estabilidade apresentada pelas NPBIL ao efeito sinérgico que ocorre entre as espécies de cobre e cobalto. Considerando-se que o cobre auxilia na estabilização do cobalto independente da região, fazendo com que as NPs sofram menos efeito com a variação do pH do meio.

### 3.4.6 Cinética de reação

O estudo cinético de adsorção foi realizado afim de avaliar os possíveis mecanismos de remoção. Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem ajustados aos resultados experimentais encontram-se na Figura 3.10.

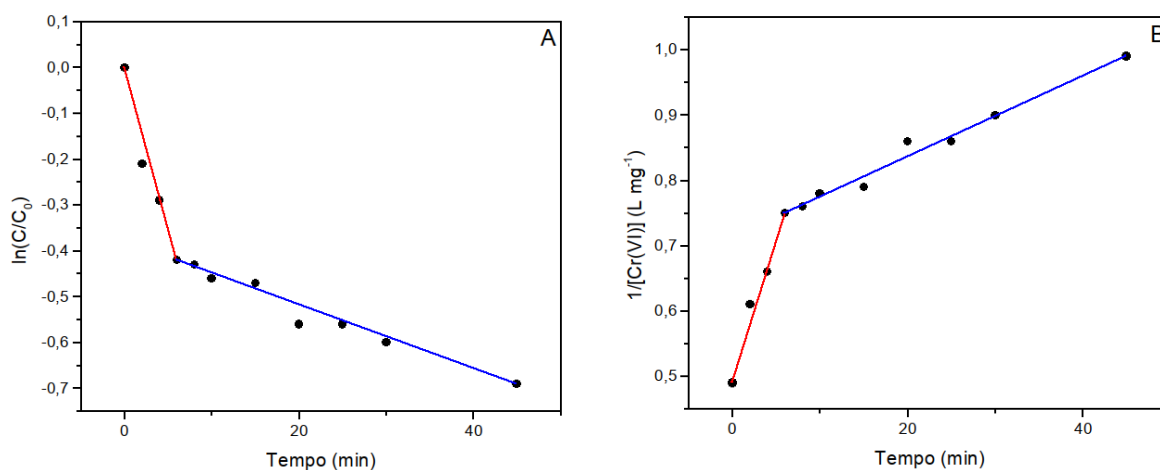


Figura 3.10: Cinética de adsorção de Cr(VI) pela NPBIL. (A) Modelo de pseudo primeira ordem e (B) Modelo de pseudo segunda ordem. Condições: Dose das NPBIL: 1,0 g L<sup>-1</sup>; Volume: 20,00 mL; [Cr(VI)]<sub>0</sub>= 50 mg L<sup>-1</sup>; Temperatura: 25 °C; pH=5,04, tempo de reação: 60 min. Retas vermelha (fase 1); Retas azul (fase 2).

Como pode ser visto nas duas imagens, os dados mostram que existem dois mecanismos de atuação na remoção de Cr(VI) de sistemas aquosos. O primeiro

mecanismo ocorre rapidamente, até 6 min de remoção, e o segundo a partir de 6 min até o fim do ensaio, 60 min. Com base nisso, os dados foram tratados separadamente e divididos em fase 1 (F1) e fase 2 (F2).

Os parâmetros cinéticos obtidos pelos dois modelos aplicados à F1 são mostrados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Parâmetros cinéticos para a primeira fase de reação de remoção de Cr(VI) pela NPBIL.

Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
R <sup>2</sup>	K (min <sup>-1</sup> )	SQR	R <sup>2</sup>	K (min <sup>-1</sup> )	SQR
0,9481	0,0600	3,22x10 <sup>-3</sup>	0,9647	0,0415	8,30x10 <sup>-4</sup>

Com base na Tabela 3.6, observa-se que o modelo cinético de pseudo segunda ordem ajustou-se melhor aos resultados, visto que o coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9647$ ) foi maior do que o de pseudo primeira ordem ( $R^2 = 0,9481$ ), mostrando que há maior correlação entre os dados no modelo de pseudo segunda ordem. Fazendo uma análise em relação à soma quadrática dos resíduos (SQR), o modelo cinético de pseudo segunda ordem também apresentou um resultado melhor do que o de pseudo primeira ordem, por possuir um erro bem menor. Isso indica que a distância entre os dados reais e o dado predito pelo modelo é menor no modelo de pseudo segunda ordem, comprovando que esse foi o que melhor ajustou os dados.

Em relação à F2, os parâmetros cinéticos referentes aos dois modelos encontram-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Parâmetros cinéticos para a segunda fase de reação de remoção de Cr(VI) pela NPBIL.

Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
R <sup>2</sup>	K (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	SQR	R <sup>2</sup>	K (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	SQR
0,9548	0,0069	1,89x10 <sup>-3</sup>	0,9727	0,0061	8,85x10 <sup>-4</sup>

Com base na Tabela 3.7, observa-se que o modelo cinético de pseudo segunda ordem ajustou-se melhor aos resultados, visto que o coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9727$ ) foi maior do que o de pseudo primeira ordem ( $R^2 = 0,9548$ ), mostrando que há maior correlação entre os dados no modelo de pseudo segunda ordem. Fazendo uma análise em relação à soma quadrática dos resíduos (SQR), o modelo cinético de pseudo segunda ordem também apresentou um resultado melhor do que o de pseudo primeira ordem, por possuir um erro bem menor, comportamento semelhante ao F1.

Portanto, pode-se afirmar que ambas as fases (F1 e F2) são melhor ajustáveis ao modelo cinético de pseudo segunda ordem. Na literatura, estudos de remoção de Cr(VI) geralmente apresentam o mesmo resultado, tanto para a apresentação de duas fases, quanto para o melhor ajuste no modelo de pseudo segunda ordem [77, 102–106]. Isso significa que a reação ocorre por meio de atração eletrostática e troca de ligantes entre os grupos superficiais positivamente carregados, ou seja, há atração da superfície adsorvente com a espécie a ser removida por atração das diferentes cargas com posterior substituição do sítio ligante, seja por um átomo de cromo ou por uma molécula que contenha cromo [107].

Outra observação também é em relação às constantes de velocidade de reação. O K para a fase 1 (0,0415) é bem maior que o K da fase 2 (0,0061), indicando que a primeira etapa acontece com uma velocidade maior em relação à segunda etapa de reação.

### 3.4.7 Teste de lixiviação de Cr(III) para o meio reacional

Para o ensaio de lixiviação de Cr(III) para o meio, foi realizada uma análise espectrofotométrica UV-Vis de alíquotas da remoção, que tiveram seu pH ajustado previamente, segundo os valores de pH estudados no item 3.3.4. A técnica utilizada para essa análise foi a da complexação com EDTA com leitura espectrofotométrica posterior, descrita no item 3.2.1. Os dados podem ser vistos na Figura 3.11.

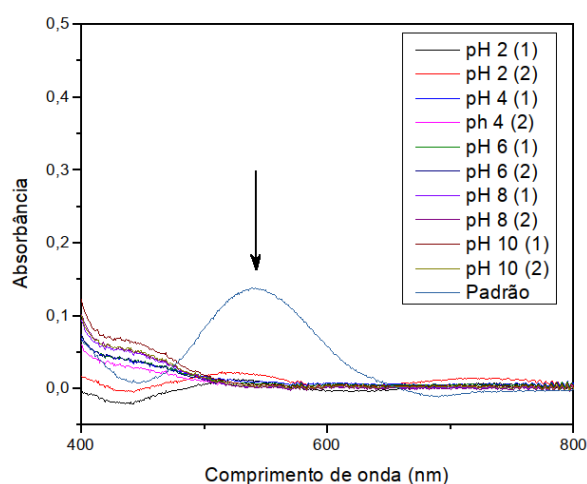


Figura 3.11: Espectro de monitoramento de Cr (III) na solução após reação de remoção de Cr(VI).

Com pode ser observado, o Cr(III) não foi quantificado. Uma hipótese razoá-

vel seria a de haver a redução do Cr(VI) a Cr(III), essa espécie ficaria adsorvida na superfície da nanopartícula, independente do pH que a nanopartícula se encontrar.

### 3.4.8 Difração de raios X

A análise de Difração de raios X da NPBIL após reação foi feita com a finalidade de observar se os picos referentes à fase metálica de Co-Cu sofreu redução devido à oxidação destes metais, além de avaliar o aparecimento de novos picos indicando essa oxidação. A Figura 3.12 apresenta os difratogramas antes e após remoção para comparação.

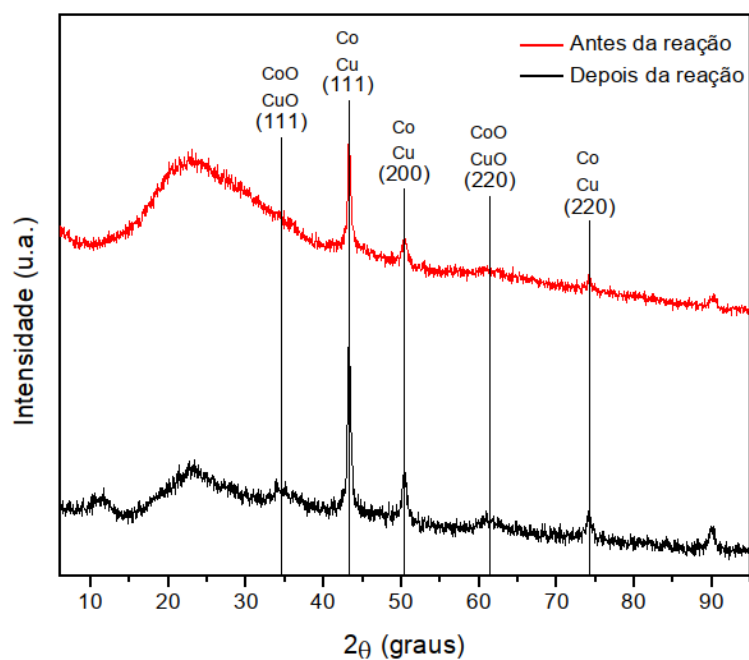


Figura 3.12: Difratogramas de raios X das NPBIL antes e pós reação com Cr(VI).

Pode-se observar que houve aparecimento de picos nos valores de  $2\theta = 34,52^\circ$  e  $63,70^\circ$  referentes aos planos (111) e (220) do CoO (JCPDS n°02-1217) e CuO (JCPDS n°78-428), indicando que houve oxidação do material.

Devido a essa oxidação, era esperado que a intensidade dos picos nos valores de  $2\theta = 43,27^\circ$ ,  $50,38^\circ$  e  $74,09^\circ$ , referentes aos metais Cu e Co metálicos, diminuíssem. Mas ao invés disso, houve um aumento na intensidade desses picos, que poderiam ser atribuídos ao cromo (JCPDS n°85-1336), indicando, assim, a adsorção de cromo na amostra.

### 3.4.9 Dessorção

A primeira etapa da dessorção consistiu na escolha de uma solução (HCl ou NaOH) que fosse capaz de dessorver o cromo adsorvido para posterior quantificação. Com a solução de HCl diluída não foi possível a identificação da espécie de cromo, enquanto que com a solução de NaOH, a detecção e quantificação de cromo foi realizada (Figura 3.13A). Portanto, a solução de NaOH foi utilizada para o estudo de dessorção.

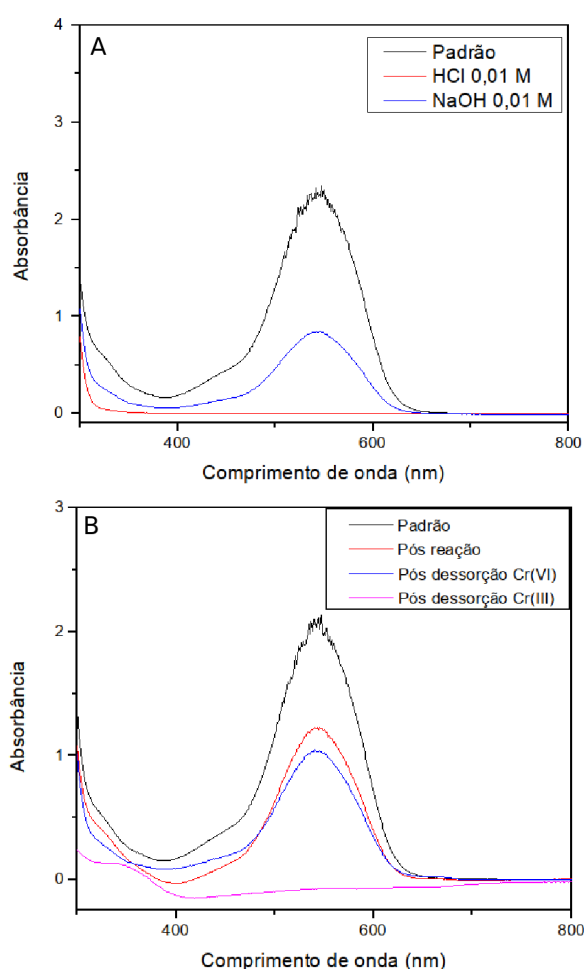


Figura 3.13: (A) Espectro de monitoramento de Cr(VI) na solução após dessorção, (B) Espectro de monitoramento de Cr(VI) na solução após remoção e de monitoramento de Cr(III) e Cr(VI) após dessorção.

Ensaio de dessorção de Cr(VI) ou Cr(III) empregando solução de NaOH diluída foram conduzidos e os espectros são mostrados na Figura 3.13B. Foi possível quantificar Cr(VI), mas, em relação ao Cr(III), não foi possível detectá-lo. Isso

se deve à baixa concentração de Cr(III) e o fato do método possuir um limite de quantificação alto.

A remoção de Cr(VI) após a reação (em vermelho) foi de cerca de 40 %. Após o ensaio de dessorção, foi quantificado cerca de 85 % do Cr(VI) adsorvido da reação anterior (em azul), enquanto que o Cr(III) (em rosa) não foi sequer detectado. Os 15 % restantes indicariam que parte do Cr(VI) foi reduzido a Cr(III) e por representar cerca de  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$  não seria detectado pelo equipamento no método utilizado, devido ao elevado limite de quantificação ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Outra hipótese é que as espécies de Cr(VI) que foram reduzidas a Cr(III) não seriam dessorvidas, pois elas estariam ligadas à nanopartícula por quimissorção, não sendo dessorvido apenas por meio de interação com soluções dessorventes.

### 3.4.10 Espectroscopia Raman

Essa análise foi feita com a finalidade de verificar se a espécie de cromo adsorvida na NPBIL está em sua forma oxidada ou reduzida, ou seja, Cr(VI) ou Cr(III). Além disso, a análise de NPBIL pós dessorção tem a finalidade de avaliar se a porção de cromo que não foi removida estava adsorvida na NPBIL, ou seja, ligada por quimissorção e se estava na forma reduzida ou não.

Como pode ser observado na Figura 3.14, a região de aparecimento de bandas relativas à presença de Cr(VI) ( $837\text{-}873 \text{ cm}^{-1}$ ) não possui nenhum sinal, indicando que o Cr(VI) não se encontra adsorvido na superfície da nanopartícula por quimissorção e sim fisissorção. Pode-se concluir que todo o Cr(VI) que é dessorvido da NPBIL interage por meio de interações eletrostáticas, que, nesse caso, é "invisível" à técnica.

Em contra partida, o Cr(III) é detectado pela técnica ( $511 \text{ cm}^{-1}$ ), tanto após a reação de remoção de Cr(VI) quanto após a dessorção dessa espécie, comprovando o Cr(III) está ligado quimicamente à superfície da nanopartícula.

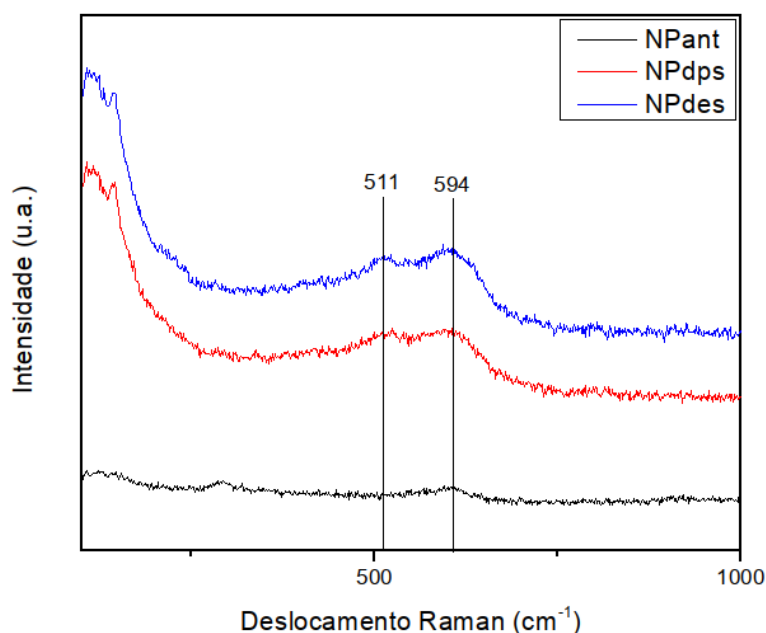


Figura 3.14: Espectros Raman utilizando o laser 785 nm das NPBIL antes da remoção (em preto), após a remoção de Cr(VI) (em vermelho) e após a dessorção de Cr(VI) (em azul).

Liu e colaboradores (2013) [2] comprovaram que o Cr(III) se liga quimicamente, por meio de complexação, à superfície de nanotubos de titânio. Esse complexo causa um enrijecimento das ligações Cr-O devido a sua conformação, ocasionando na dificuldade da vibração e, conseqüentemente, não é detectável no Raman.

Mas devido ao pH do meio, o Cr(III) se encontra, majoritariamente, como a espécie  $\text{CrOH}^{2+}$ , que atrai novas moléculas de  $\text{HCrO}_4^-$  e as próprias moléculas de Cr(VI) se ligam a novas moléculas até que a superfície se encontre carregada negativamente, repelindo novas espécies e cessando a reação. Essa ligação Cr-O-Cr é detectada no Raman, indicada pela banda  $511 \text{ cm}^{-1}$  e indicada como sendo Cr(III)-O-Cr(VI) [2]. A ligação Cr-O-Cr também foi reportada por Ramsey *et al.* (2001) [108].

Portanto, com base nessa análise foi possível fechar a proposta do mecanismo de atuação da NPBIL na remoção de Cr(VI), que seria dividido em duas fases: redução e adsorção.

A primeira fase, a de redução direta [109], acontece de forma rápida, cerca de 6 min, onde ocorre a redução das espécies de Cr(VI) para Cr(III). Essa etapa é favorecida pelo pH da solução em que a nanopartícula se encontra, cerca de 5,04.

Esse pH faz com que NPBIL fique carregada positivamente, devido a seu PCZ ser 8,3, fazendo com que as espécies  $\text{HCrO}_4^-$  sejam atraídas para a superfície da NP-BIL e rapidamente reduzidas à espécie  $\text{CrOH}^{2+}$ . Essas espécies reduzidas, por sua vez, permanecem ligadas à superfície da nanopartícula, em forma de complexos, por quimissorção (Figura 3.15).

A segunda fase, a de adsorção, acontece de forma gradual, onde as espécies reduzidas de  $\text{CrOH}^{2+}$  atraem as espécies negativas de Cr(VI),  $\text{HCrO}_4^-$ , adsorvendo-as, bem como os sítios de óxidos de cobalto e cobre que já estavam disponíveis devido à oxidação provocada pelo oxigênio do ar. Essas espécies de Cr(VI) ficariam adsorvidas na superfície por fisissorção, sendo facilmente desorvidas por solventes utilizados com essa finalidade [2] (Figura 3.15).

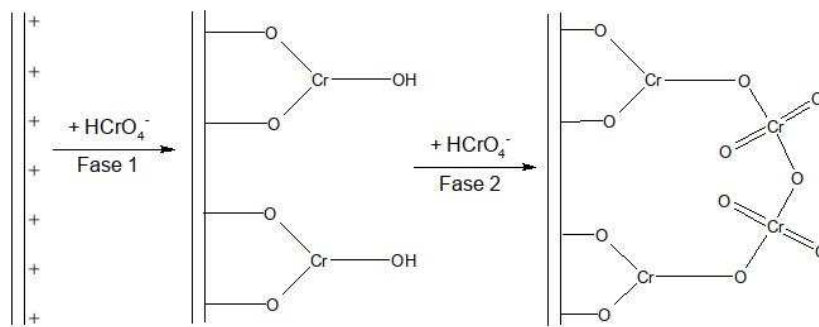


Figura 3.15: Proposta de mecanismo da reação de remoção de Cr(VI) pelas NPBIL.

Esse processo de remoção de Cr(VI) via redução/adsorção é bastante comum na literatura, vários autores reportam esse mecanismo independente do material adsorvente utilizado no trabalho [74, 77, 78, 102, 103, 105, 110–114].

### 3.4.11 Reuso

Um das propriedades analisadas é a capacidade da NP ser reutilizada em mais de um ciclo de adsorção, agregando um custo-benefício interessante à mesma. A Figura 3.16 mostra os ciclos realizados com a finalidade de descobrir se a NPBIL possuía essa propriedade.

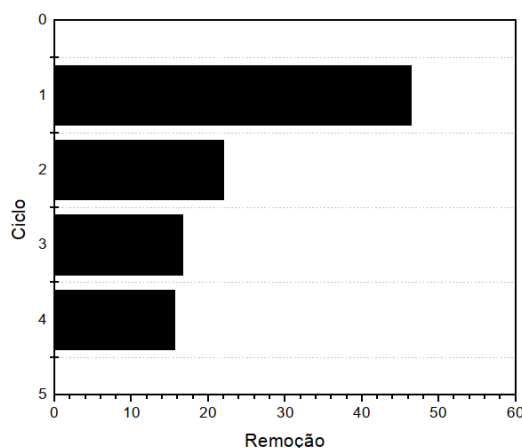


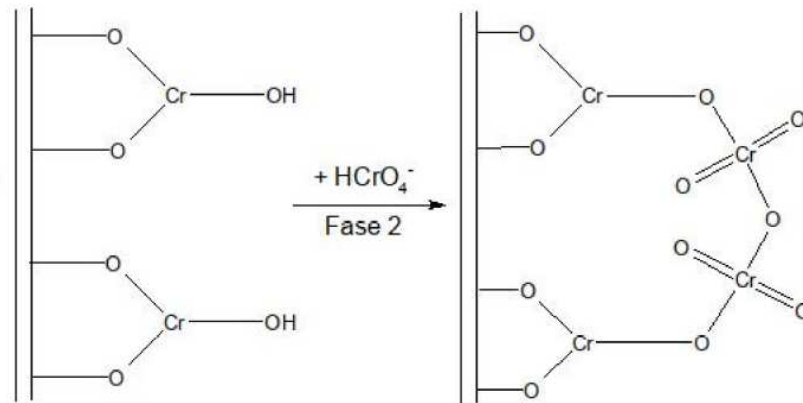
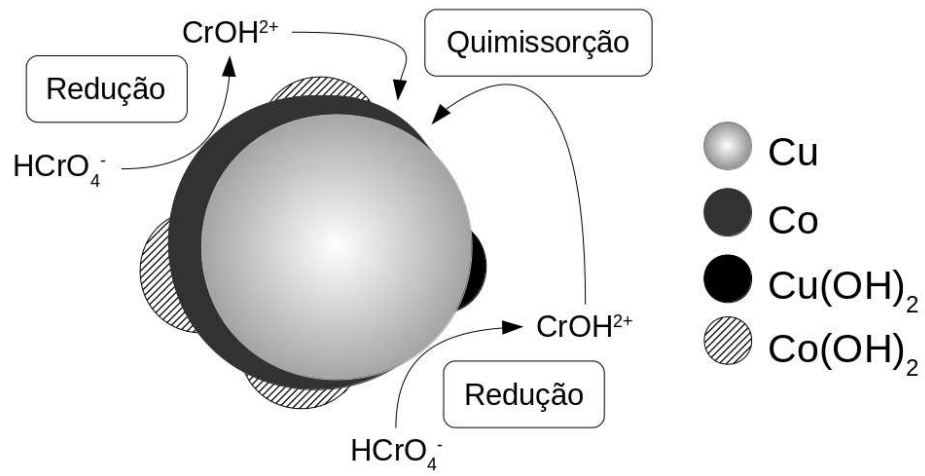
Figura 3.16: Reuso das NPBIL. Condições: Dose das NPBIL:  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume:  $20,00 \text{ mL}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; Temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=5,04$ , tempo de reação:  $60 \text{ min}$ .

Como pode ser observado, em um primeiro ciclo, a NPBIL foi capaz de remover 44 % de Cr(VI) do meio, enquanto que no segundo ciclo, houve uma queda em 50 %. Essa queda pode ser referente à dessorção incompleta das espécies de cromo que poderiam estar ligadas por quimissorção à NPBIL, bem como alguns sítios estarem oxidados e, portanto, indisponíveis para novas reduções de Cr(VI) a Cr(III). Esse fato condiz com o resultado encontrado em um ensaio de remoção feito com a NPBIL calcinada, que indicava cerca de 20 % de remoção de Cr(VI), que indicaria apenas adsorção da espécie de Cr(VI), visto que a nanopartícula seria incapaz de reduzir o cromo devido à sua composição ser apenas de óxidos.

Do terceiro ciclo em diante, a remoção se mantém estável em torno de 15 %, indicando que apenas o fenômeno de adsorção de Cr(VI) ocorre. Portanto, a NPBIL poderia ser usada em um segundo ciclo, mesmo com a baixa porcentagem de remoção, mas a longo prazo (mais de dois ciclos) a remoção tem uma queda significativa, não sendo tão eficaz na remoção de cromo.

### 3.5 Conclusão parcial

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que as nanopartículas obtidas a partir de baterias íon-Li podem ser utilizadas na remoção de Cr(VI) em sistemas aquosos. O mecanismo de remoção do Cr(VI) pelas NPBIL acontece por meio de duas etapas: redução (3.5) e adsorção (3.5).



## Capítulo 4

### Conclusão Geral

Conclui-se, portanto, que foi possível sintetizar nanopartículas bimetálicas a partir das baterias de íon-Li digeridas. Elas apresentaram dimensões nanométricas de morfologia esférica e com grande facilidade em formar aglomerados. Foi possível caracterizar a NPBIL com a finalidade de entender como a nanopartícula foi estruturada em sua síntese bem como as fases de cobalto e cobre presentes nela.

Foi possível aplicá-la na remoção do íon Cr(VI) de sistemas aquosos, por meio de mecanismo de adsorção-redução à íon Cr(III). A NPBIL obteve melhor rendimento na porcentagem de remoção quando comparada a nanopartículas de seus metais individuais, sintetizados de seus sais precursores, bem como sofre menos influência do pH do meio reacional.

# Capítulo 5

## Perspectivas Futuras

Como perspectivas futuras, pretende-se:

(1) Na área de caracterização, realizar as seguintes análises: Redução por Temperatura Programada (TPR), Adsorção e dessorção de  $N_2$  e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). O TPR seria para confirmar os resultados obtidos pela TG, bem como estudar se há ou não oxidação da superfície do material. A adsorção e dessorção de  $N_2$  seria utilizada para estudar a área superficial do material, bem como o volume e distribuição dos poros na superfície do material. E o XPS para confirmar se, de fato, há a formação da liga Co-Cu.

(2) Na área de aplicação, aplicar as NPBIL em efluentes industriais para avaliar o efeito de matriz sobre a remoção do Cr(VI), bem como sua remoção para outros metais pesados. Outro estudo interessante seria avaliar a lixiviação após reação, para saber se o cobalto ou o cobre se desprendem da nanopartícula, podendo causar contaminação do meio em que se aplica.

## Referências Bibliográficas

- [1] Raquel Nafria, Aziz Genç, Maria Ibáñez, Jordi Arbiol, Pilar Ramírez de la Piscina, Narcís Homs, and Andreu Cabot. Co–Cu nanoparticles: synthesis by galvanic replacement and phase rearrangement during catalytic activation. *Langmuir*, 32(9):2267–2276, 2016.
- [2] Wen Liu, Hao Chen, Alistair GL Borthwick, Yunfei Han, and Jinren Ni. Mutual promotion mechanism for adsorption of coexisting Cr(III) and Cr(VI) onto titanate nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 232:228–236, 2013.
- [3] Dinesh Mohan and Charles U Pittman Jr. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2):762–811, 2006.
- [4] Tim Georgi-Maschler, Bernd Friedrich, Reiner Weyhe, Hanspeter Heegn, and Michael Rutz. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 207:173–182, 2012.
- [5] AA Nayl, RA Elkhashab, Sayed M Badawy, and MA El-Khateeb. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:S3632–S3639, 2017.
- [6] Liang Chen, Xincun Tang, Yang Zhang, Lianxing Li, Zhiwen Zeng, and Yi Zhang. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 108(1-2):80–86, 2011.
- [7] Guisheng Zeng, Xiaorong Deng, Shenglian Luo, Xubiao Luo, and Jianping Zou. A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 199:164–169, 2012.
- [8] Felix Richter. These countries generate the most electronic waste, 2017.

- [9] Shun Myung Shin, Nak Hyoung Kim, Jeong Soo Sohn, Dong Hyo Yang, and Young Han Kim. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, 79(3-4):172–181, 2005.
- [10] Jianbo Wang, Mengjun Chen, Haiyan Chen, Ting Luo, and Zhonghui Xu. Leaching study of spent Li-ion batteries. *Procedia Environmental Sciences*, 16:443–450, 2012.
- [11] Wellington S Pereira and Renato S Freire. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, 28(1):130–136, 2005.
- [12] Shiyong Yang, Di Zheng, Tengfei Ren, Yixuan Zhang, and Jia Xin. Zero-valent aluminum for reductive removal of aqueous pollutants over a wide ph range: Performance and mechanism especially at near-neutral ph. *Water Research*, 123:704–714, 2017.
- [13] Wellington S Pereira and Renato S Freire. Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(5):832–838, 2006.
- [14] Chang-Chieh Huang, Shang-Lien Lo, and Hsing-Lung Lien. Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant. *Chemical Engineering Journal*, 203:95–100, 2012.
- [15] Renata P Lopes, Ana PFM de Urzedo, Clesia C Nascentes, and Rodinei Augusti. Degradation of the insecticides thiamethoxam and imidacloprid by zero-valent metals exposed to ultrasonic irradiation in water medium: electrospray ionization mass spectrometry monitoring. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 22(22):3472–3480, 2008.
- [16] Harish K K, Nagasamy V, Himangshu B, and Anuttam K. Metallic Nanoparticle: A review. *Biomed Journal of Scientific & Technical Research*, 4, 2018.
- [17] Hong-Jie Yang, Sheng-Yan He, and Hsing-Yu Tuan. Self-seeded growth of five-fold twinned copper nanowires: mechanistic study, characterization, and SERS applications. *Langmuir*, 30(2):602–610, 2014.

- [18] Feng-Ru Fan, De-Yu Liu, Yuan-Fei Wu, Sai Duan, Zhao-Xiong Xie, Zhi-Yuan Jiang, and Zhong-Qun Tian. Epitaxial growth of heterogeneous metal nanocrystals: from gold nano-octahedra to palladium and silver nanocubes. *Journal of the American Chemical Society*, 130(22):6949–6951, 2008.
- [19] Luis M Liz-Marzán. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir*, 22(1):32–41, 2006.
- [20] Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4):1025–1102, 2005.
- [21] Dan Liú, Guoqiang Wang, Dan Liǔ, Junhong Lin, Yingqiao He, Xiangru Li, and Ziheng Li. Photocatalysis using zero-valent nano-copper for degrading methyl orange under visible light irradiation. *Optical Materials*, 53:155–159, 2016.
- [22] Kun-Yi Andrew Lin, Chu-Hung Lin, and Jia-Yin Lin. Efficient reductive elimination of bromate in water using zero-valent zinc prepared by acid-washing treatments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504:397–403, 2017.
- [23] Hojat Veisi, Sirous Azizi, and Pourya Mohammadi. Green synthesis of the silver nanoparticles mediated by *Thymbra spicata* extract and its application as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for catalytic reduction of a variety of dyes in water. *Journal of Cleaner Production*, 170:1536–1543, 2018.
- [24] Sherman M Ponder, John G Darab, and Thomas E Mallouk. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*, 34(12):2564–2569, 2000.
- [25] Gunnar F Nordberg, Bruce A Fowler, and Monica Nordberg. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Academic press, 2014.
- [26] P.G. Georgopoulos, A. Roy, M.J. Yonone-Lioy, R.E. Opiekun, and P.J. Lioy. Environmental copper: its dynamics and human exposure issues. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews*, 4(4):341–394, 2001.
- [27] Lars Landner and Lennart Lindeström. *Copper in society and in the environment: an account of the facts on fluxes, amounts and effects of copper in Sweden*. Swedish Environmental Research Group [Svenska miljöforskargruppen], 1999.

- [28] Avinash P Ingle, Nelson Duran, and Mahendra Rai. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(3):1001–1009, 2014.
- [29] Donald G Barceloux and Donald Barceloux. Copper. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2):217–230, 1999.
- [30] Guohui Dong, Zhihui Ai, and Lizhi Zhang. Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals. *Water Research*, 66:22–30, 2014.
- [31] Lucas MF Oliveira, Mayra A Nascimento, Yuri M Guimarães, André F Oliveira, Antônio A Silva, and Renata P Lopes. Removal of Beta-Lactams Antibiotics through Zero-Valent Copper Nanoparticles. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(8):1630–1637, 2018.
- [32] Paloma Viana Ferreira de Sousa, André Fernando de Oliveira, Antônio Alberto da Silva, Boniek Gontijo Vaz, and Renata Pereira Lopes. Study of ciprofloxacin degradation by zero-valent copper nanoparticles. *Chemical Papers*, pages 1–12, 2018.
- [33] Mariane F Ourique, Paloma VF Sousa, André F Oliveira, and Renata P Lopes. Comparative study of the direct black removal by Fe, Cu, and Fe/Cu nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(29):28928–28941, 2018.
- [34] Ya Hsuan Liou, Shang Lien Lo, and Chin Jung Lin. Size effect in reactivity of copper nanoparticles to carbon tetrachloride degradation. *Water Research*, 41(8):1705–1712, 2007.
- [35] Cristiana Resende Marcelo, Gustavo Alves Puiatti, Mayra Aparecida Nascimento, André F Oliveira, and Renata P Lopes. Degradation of the reactive blue 4 dye in aqueous solution using zero-valent copper nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018.
- [36] Gang Wen, Sheng-Jun Wang, Jun Ma, Ting-Lin Huang, Zheng-Qian Liu, Lei Zhao, and Jin-Lan Xu. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition. *Journal of Hazardous Materials*, 275:193–199, 2014.

- [37] Luis Cumbal and Arup K SenGupta. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron (III) oxide nanoparticles: role of Donnan membrane effect. *Environmental science & technology*, 39(17):6508–6515, 2005.
- [38] Hardiljeet K Boparai, Meera Joseph, and Denis M O' Carroll. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1):458–465, 2011.
- [39] Jing-Fu Liu, Zong-shan Zhao, and Gui-bin Jiang. Coating  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water. *Environmental Science & Technology*, 42(18):6949–6954, 2008.
- [40] K Simeonidis, C Martinez-Boubeta, O Iglesias, A Cabot, M Angelakeris, S Mourdikoudis, I Tsiaoussis, A Delimitis, C Dendrinou-Samara, and O Kalogirou. Morphology influence on nanoscale magnetism of Co nanoparticles: Experimental and theoretical aspects of exchange bias. *Physical Review B*, 84(14):144430, 2011.
- [41] Mikhail Feygenson, Eric V Formo, Katherine Freeman, Natalie Schieber, Zheng Gai, and Adam J Rondinone. Implications of room temperature oxidation on crystal structure and exchange bias effect in Co/CoO nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(46):26219–26228, 2015.
- [42] Donald G Barceloux and Donald Barceloux. Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2):201–216, 1999.
- [43] ZP Xu and HC Zeng. Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phases. *Journal of Materials Chemistry*, 8(11):2499–2506, 1998.
- [44] Yingying Sha, Iswarya Mathew, Qingzhou Cui, Molly Clay, Fan Gao, Xiaoqi Jackie Zhang, and Zhiyong Gu. Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. *Chemosphere*, 144:1530–1535, 2016.
- [45] Sara Yavari, Niyaz Mohammad Mahmodi, Pari Teymouri, Behzad Shahmoradi, and Afshin Maleki. Cobalt ferrite nanoparticles: preparation, characterization and anionic dye removal capability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59:320–329, 2016.

- [46] C Ravi Dhas, R Venkatesh, K Jothivenkatachalam, A Nithya, B Suji Benjamin, A Moses Ezhil Raj, K Jeyadheepan, and C Sanjeeviraja. Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles. *Ceramics International*, 41(8):9301–9313, 2015.
- [47] Xiaoming Liang and Lijun Zhao. Room-temperature synthesis of air-stable cobalt nanoparticles and their highly efficient adsorption ability for congo red. *Rsc Advances*, 2(13):5485–5487, 2012.
- [48] Y Wang, XJ Wang, M Liu, X Wang, Z Wu, LZ Yang, SQ Xia, and JF Zhao. Cr(VI) removal from water using cobalt-coated bamboo charcoal prepared with microwave heating. *Industrial Crops and Products*, 39:81–88, 2012.
- [49] Naoki Toshima and Tetsu Yonezawa. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, 22(11):1179–1201, 1998.
- [50] Toan Trong Tran and Xianmao Lu. Synergistic effect of Ag and Pd ions on shape-selective growth of polyhedral Au nanocrystals with high-index facets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(9):3638–3645, 2011.
- [51] Alessia Colombo, Claudia Dragonetti, Mirko Magni, and Dominique Roberto. Degradation of toxic halogenated organic compounds by iron-containing mono-, bi- and tri-metallic particles in water. *Inorganica Chimica Acta*, 431:48–60, 2015.
- [52] Mayra A Nascimento, Jean C Cruz, Guilherme D Rodrigues, André F de Oliveira, and Renata P Lopes. Synthesis of polymetallic nanoparticles from spent lithium-ion batteries and application in the removal of reactive blue 4 dye. *Journal of Cleaner Production*, 2018.
- [53] Cristiana R Marcelo, Renata P Lopes, Jean C Cruz, Mayra A Nascimento, Antônio A Silva, and Claudio F Lima. Evaluation of different parameters on the acetamiprid degradation by bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 171:256–262, 2016.
- [54] Mayra Aparecida Nascimento, Jean Castro Cruz, Marina Ferreira dos Reis, Odilaine Inácio de Carvalho Damasceno, Efraim Lázaro Reis, César Reis, André Fernando de Oliveira, and Renata Pereira Lopes. Synthesis of polymetallic nanoparticles from printed circuit board waste and application in textile

- dye remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4):5580–5586, 2018.
- [55] Zihang Cheng, Fenglian Fu, Dionysios D Dionysiou, and Bing Tang. Adsorption, oxidation, and reduction behavior of arsenic in the removal of aqueous As(III) by mesoporous Fe/Al bimetallic particles. *Water Research*, 96:22–31, 2016.
- [56] Mayra A Nascimento, Renata P Lopes, Jean C Cruz, Antônio A Silva, and Claudio F Lima. Sulfentrazone dechlorination by iron-nickel bimetallic nanoparticles. *Environmental Pollution*, 211:406–413, 2016.
- [57] Alok D Bokare, Rajeev C Chikate, Chandrashekhar V Rode, and Kishore M Paknikar. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(3):270–278, 2008.
- [58] Chun Chang, Fei Lian, and Lingyan Zhu. Simultaneous adsorption and degradation of  $\gamma$ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. *Environmental Pollution*, 159(10):2507–2514, 2011.
- [59] Ali Saberi. Comparison of Pb removal efficiency by zero valent iron  $2^+$  nanoparticles and Ni/Fe bimetallic nanoparticles. *J. Energy Environ*, 3(2):189–196, 2012.
- [60] Ai-Qin Wang, Chun-Ming Chang, and Chung-Yuan Mou. Evolution of catalytic activity of Au-Ag bimetallic nanoparticles on mesoporous support for CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(40):18860–18867, 2005.
- [61] Vikas Kumar, Neetu Talreja, Dinesh Deva, Nalini Sankararamakrishnan, Ashutosh Sharma, and Nishith Verma. Development of bi-metal doped micro and nano multi-functional polymeric adsorbents for the removal of fluoride and arsenic(V) from wastewater. *Desalination*, 282:27–38, 2011.
- [62] Dohyung Kim, Joaquin Resasco, Yi Yu, Abdullah Mohamed Asiri, and Peidong Yang. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold–copper bimetallic nanoparticles. *Nature Communications*, 5:4948, 2014.
- [63] Donald G. Barceloux and Dr. Donald Barceloux. Chromium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2):173–194, 1999.

- [64] RD MacKenzie, RA Anwar, RU Byerrum, and CA Hoppert. Absorption and distribution of Cr51 in the albino rat. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 79:200–205, 1959.
- [65] A Pechova and L Pavlata. Chromium as an essential nutrient: a review. *Veterinari Medicina - PRAHA*, 52(1):1, 2007.
- [66] V Kapil. ATSDR case studies in environmental medicine chromium toxicity. *Department of Health & Human Services, Centers for Disease Control, Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, 1992.
- [67] EP Furnival, JL Corbett, and MW Inskip. Evaluation of controlled release devices for administration of chromium sesquioxide using fistulated grazing sheep. 1. variation in marker concentration in faeces. *Australian Journal of Agricultural Research*, 41(5):969–975, 1990.
- [68] Dhanpat Rai, Bruce M Sass, and Dean A Moore. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26(3):345–349, 1987.
- [69] Mitchell D Cohen, Biserka Kargacin, Catherine B Klein, and Max Costa. Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, 23(3):255–281, 1993.
- [70] Manfred Schwab. *Encyclopedia of Cancer*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [71] Kunihiro Satoh, Yasuhiko Fukuda, Kazuyoshi Torii, and Naohika Katsuno. Epidemiological study of workers engaged in the manufacture of chromium compounds. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 23(12):835–838, 1981.
- [72] Erik Lindberg and Göran Hedenstierna. Chrome plating: symptoms, findings in the upper airways, and effects on lung function. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 38(6):367–374, 1983.
- [73] AA Fisher. "Blackjack disease" and other chromate puzzles. *Cutis*, 18(1):21–2, 35, July 1976.
- [74] Kunwar P Singh, Arun K Singh, Shikha Gupta, and Sarita Sinha. Optimization of Cr(VI) reduction by zero-valent bimetallic nanoparticles using the response surface modeling approach. *Desalination*, 270(1-3):275–284, 2011.

- [75] Jing Hu, Guohua Chen, and Irene MC Lo. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39(18):4528–4536, 2005.
- [76] Jung Woo Lee, Seung Bin Kim, et al. Enhanced Cr(VI) removal using iron nanoparticle decorated graphene. *Nanoscale*, 3(9):3583–3585, 2011.
- [77] Peng Yuan, Mingde Fan, Dan Yang, Hongping He, Dong Liu, Aihua Yuan, Jianxi Zhu, and Tianhu Chen. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3):821–829, 2009.
- [78] Li-na Shi, Xin Zhang, and Zu-liang Chen. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research*, 45(2):886–892, 2011.
- [79] Babak Kakavandi, Roshanak Rezaei Kalantary, Mahdi Farzadkia, Amir Hossein Mahvi, Ali Esrafil, Ali Azari, Ahmad Reza Yari, and Allah Bakhsh Javid. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1):115, 2014.
- [80] Imme Kretschmer, Alejandro M Senn, J Martín Meichtry, Graciela Custo, Emilia B Halac, Ralf Dillert, Detlef W Bahnemann, and Marta I Litter. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on hematite nanoparticles in the presence of oxalate and citrate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242:218–226, 2019.
- [81] Jing Hu, Irene MC Lo, and Guohua Chen. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology*, 56(3):249–256, 2007.
- [82] Fernando Giacomini. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. *Revista Matéria*, 22(2).
- [83] Augustine E Ofomaja and Yuh-Shan Ho. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2):356–362, 2007.
- [84] Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, 112(4):2373–2433, 2011.

- [85] Xiulan Weng, Qian Sun, Shen Lin, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, and Ravendra Naidu. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chemosphere*, 103:80–85, 2014.
- [86] Aik Chong Lua and Hong Yan Wang. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156:84–93, 2014.
- [87] Ping Hu, Zhen-Yu Chen, Tian Chang, Jie Deng, Fan Yang, Kuai-She Wang, Qing-Wei Li, Bo-Liang Hu, Hai-liang Yu, and Wen-Peng Wang. Magnetic properties of the nanoscale coral-shaped Ni-Co alloy powder with different Co contents. *Journal of Alloys and Compounds*, 727:332–337, 2017.
- [88] T Chen, Y Sun, M Guo, and M Zhang. Hydrothermal synthesis of Ni-Co-Cu alloy nanoparticles from low nickel matte. *Journal of Alloys and Compounds*, 766:229–240, 2018.
- [89] Kang Xiao, Xingzhen Qi, Zhenghong Bao, Xinxing Wang, Liangshu Zhong, Kegong Fang, Mingguai Lin, and Yuhan Sun. CuFe, CuCo and CuNi nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: a comparative study. *Catalysis Science & Technology*, 3(6):1591–1602, 2013.
- [90] Natália Giovanini Busnardo, Jéssica Frontino Paulino, and Julio Carlos Afonso. Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon-lítio usadas. *Química Nova*, 30(4):995, 2007.
- [91] Funda Aksoy Akgul, Guvenc Akgul, Nurcan Yildirim, Husnu Emrah Unalan, and Rasit Turan. Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 147(3):987–995, 2014.
- [92] Yilin Deng, Albertus D Handoko, Yonghua Du, Shibo Xi, and Boon Siang Yeo. In situ Raman spectroscopy of copper and copper oxide surfaces during electrochemical oxygen evolution reaction: Identification of Cu III oxides as catalytically active species. *ACS Catalysis*, 6(4):2473–2481, 2016.
- [93] Jean C Cruz, Mayra A Nascimento, Héryca AV Amaral, Diego SD Lima, Ana Paula C Teixeira, and Renata P Lopes. Synthesis and characterization of cobalt nanoparticles for application in the removal of textile dye. *Journal of Environmental Management*, 242:220–228, 2019.

- [94] AV Ravindra, BC Behera, and P Padhan. Laser induced structural phase transformation of cobalt oxides nanostructures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(7):5591–5595, 2014.
- [95] Beatriz Rivas-Murias and Verónica Salgueiriño. Thermodynamic CoO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(6):837–841, 2017.
- [96] Ebrahim Alizadeh-Gheshlaghi, Behrouz Shaabani, Ali Khodayari, Yashar Azizian-Kalandaragh, and Rahmatollah Rahimi. Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Powder Technology*, 217:330–339, 2012.
- [97] Chih-Wei Tang, Chen-Bin Wang, and Shu-Hua Chien. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta*, 473(1-2):68–73, 2008.
- [98] Patrícia Goulart Leles. Estudo da remoção de cromo (VI) de sistemas aquosos por nanopartículas de cobalto. Master's thesis, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2018.
- [99] Daniel Collins, Todd Luxton, Niraj Kumar, Shreya Shah, Virginia K Walker, and Vishal Shah. Assessing the impact of copper and zinc oxide nanoparticles on soil: a field study. *PLoS One*, 7(8):e42663, 2012.
- [100] J Zolgharnein, K Dalvand, M Rastgordani, and P Zolgharnein. Adsorptive removal of phosphate using nano cobalt hydroxide as a sorbent from aqueous solution; multivariate optimization and adsorption characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 725:1006–1017, 2017.
- [101] Don-Hyung Ha, Liane M Moreau, Shreyas Honrao, Richard G Hennig, and Richard D Robinson. The oxidation of cobalt nanoparticles into Kirkendall-hollowed CoO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: the diffusion mechanisms and atomic structural transformations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(27):14303–14312, 2013.
- [102] Wenjun Jiang, Quan Cai, Wei Xu, Mingwei Yang, Yong Cai, Dionysios D Dionysiou, and Kevin E O Shea. Cr(VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite. *Environmental Science & Technology*, 48(14):8078–8085, 2014.

- [103] Lin Tang, Gui-De Yang, Guang-Ming Zeng, Ye Cai, Si-Si Li, Yao-Yu Zhou, Ya Pang, Yuan-Yuan Liu, Yi Zhang, and Brandon Luna. Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, 239:114–122, 2014.
- [104] Erhan Demirbas, Mehmet Kobya, Elif Senturk, and Tuncay Ozkan. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water Sa*, 30(4):533–539, 2004.
- [105] Na Li, Fenglian Fu, Jianwei Lu, Zecong Ding, Bing Tang, and Jiabin Pang. Facile preparation of magnetic mesoporous  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -CTAB composites for Cr(VI) adsorption and reduction. *Environmental Pollution*, 220:1376–1385, 2017.
- [106] Wenjun Jiang, Miguel Pelaez, Dionysios D Dionysiou, Mohammad H Entezari, Dimitra Tsoutsou, and Kevin O Shea. Chromium (VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 222:527–533, 2013.
- [107] André E Nogueira, Osmando F Lopes, Arquimínio BS Neto, and Caue Ribeiro. Enhanced Cr(VI) photoreduction in aqueous solution using  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$  heterostructures under UV and visible irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 312:220–227, 2017.
- [108] Jeremy D Ramsey, Lin Xia, Martin W Kendig, and Richard L McCreery. Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions. *Corrosion Science*, 43(8):1557–1572, 2001.
- [109] Patricia Miretzky and A Fernandez Cirelli. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3):1–19, 2010.
- [110] NK Lazaridis and DD Asouhidou. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined  $\text{Mg-Al-CO}_3$  hydrotalcite. *Water Research*, 37(12):2875–2882, 2003.
- [111] Carlos E Barrera-Díaz, Violeta Lugo-Lugo, and Bryan Bilyeu. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223:1–12, 2012.

- [112] Yanjun Wu, Jinghui Zhang, Yifei Tong, and Xinhua Xu. Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -stabilized  $\text{Fe}^0$  nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3):1640–1645, 2009.
- [113] Samuel Barnie, Jia Zhang, Hui Wang, Huilin Yin, and Honghan Chen. The influence of pH, co-existing ions, ionic strength, and temperature on the adsorption and reduction of hexavalent chromium by undissolved humic acid. *Chemosphere*, 212:209–218, 2018.
- [114] N Daneshvar, D Salari, and S Aber. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of Hazardous Materials*, 94(1):49–61, 2002.