

MAYRA APARECIDA NASCIMENTO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POLIMETÁLICAS A PARTIR DE
RESÍDUOS ELETRÔNICOS E APLICAÇÃO NA REMEDIAÇÃO DE
CORANTE TÊXTIL**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

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

T

N244s
2019 Nascimento, Mayra Aparecida, 1989-
Síntese de nanopartículas polimetálicas a partir de resíduos eletrônicos e aplicação na remediação de corante têxtil / Mayra Aparecida Nascimento. – Viçosa, MG, 2019.
xx, 181f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Nanopartículas. 2. Lixo eletrônico. 3. Adsorção.
4. Degradação. 5. Recuperação e Remediação Ambiental .
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

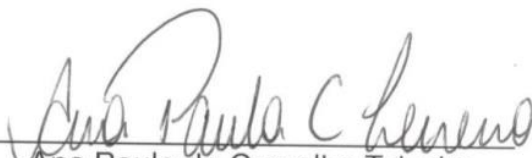
CDD 22 ed. 620.5

MAYRA APARECIDA NASCIMENTO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POLIMETÁLICAS A PARTIR DE
RESÍDUOS ELETRÔNICOS E APLICAÇÃO NA REMEDIAÇÃO DE
CORANTE TÊXTIL**

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

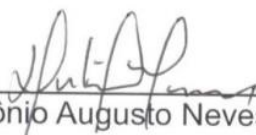
APROVADA: 22 de fevereiro de 2019.



Ana Paula de Carvalho Teixeira



Andre Gustavo Sato



Antônio Augusto Neves



André Fernando de Oliveira
(Goorientador)



Renata Pereira Lopes Moreira
(Orientadora)

Dedico este trabalho a minha amada mãe Maria
(*in memoriam*) que sempre me incentivou a lutar
por meus ideais e por tornar possível meus
estudos e formação pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre guiar e iluminar meu caminho me dando forças para não desistir dos meus ideais.

Aos meus pais Maria (*in memoriam*) e Mauro pelo amor, carinho, incentivo e por me ajudarem a alcançar meus objetivos.

À minha irmã Marcela e minha tia Cidinha pelo carinho e apoio.

À minha querida orientadora Renata, pela orientação, incentivo, dedicação e companheirismo.

Ao meu esposo Tiago, pelo amor, companheirismo, compreensão e incentivo de sempre.

Ao professor André Fernando, pela coorientação e ajuda de sempre.

Aos amigos do LANAQUA pelo companheirismo e pela amizade, em especial ao Jean, Marina e Carolina que muito me ajudaram na realização deste trabalho.

A Vivian por me auxiliar em algumas análises.

Ao professor Guilherme da Universidade Federal de Minas Gerais pela concessão de materiais que muito auxiliaram na execução deste trabalho.

Ao departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa e ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

A CAPES pela concessão da bolsa e ao CNPq e FAPEMIG pelos recursos oferecidos.

Ao programa de pós-graduação em Agroquímica e ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

A todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xvi
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
CAPÍTULO 1.....	1
1. Justificativa	2
2. Objetivos.....	4
2.1. Objetivo Geral.....	4
2.2. Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2.....	6
1. Resíduos Eletrônicos	7
1.1. Tratamento dos resíduos eletrônicos.....	9
2. Nanopartículas metálicas	10
2.1. Processos redutivos	13
2.2. Processos oxidativos	14
2.3. Adsorção	15
2.3.1. Isoterma e cinética de adsorção.....	16
4. Corante azul reativo 4.....	19
5. Referências Bibliográficas	25
CAPÍTULO 3.....	34
Resumo	35
1. Introdução.....	36
2. Materiais e Métodos	37
2.1. Reagentes e Soluções	37
2.2. Desmantelamento e lixiviação das BIL.....	37
2.3. Síntese de NP-BIL, Nanopartículas de Cu e Nanopartículas de Co.....	37
2.4. Caracterização das NP-BIL	38
2.5. Monitoramento das reações por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis	39
2.6. Procedimento geral para remoção do corante AR4 pelas NP-BIL.....	40
2.7. Ensaios de dessorção do corante AR4.....	41
2.8. Determinação da alcalinidade do sistema NP-BIL.....	42

3. Resultados e discussão	42
3.1. Caracterização das NP-BIL	42
3.2. Caracterização do corante AR4	46
3.3. Remoção do corante AR4 pelas NP-BIL	48
3.4. Remoção do AR4 por nanopartículas de Cu e nanopartículas de Co.....	51
3.5. Determinação do tempo de equilíbrio de remoção do corante AR4 pelas NP-BIL	52
3.6. Efeito do pH inicial.....	53
3.7. Efeito dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} na remoção do corante AR4	57
3.8. Efeito da dose das NP-BIL	58
3.9. Efeito da concentração inicial do corante AR4	59
3.10. Estudos cinéticos de adsorção do corante AR4	60
3.11. Isotermas de Adsorção	62
3.12. Proposta do modelo de remoção.....	64
4. Conclusão.....	66
5. Referências Bibliográficas	67
CAPÍTULO 4.....	71
Resumo	72
1. Introdução.....	73
2. Materiais e Métodos	74
2.1. Reagentes e Soluções	74
2.2. Extração dos metais presentes nas placas de circuito impresso...	75
2.3. Síntese das nanopartículas polimetálicas	75
2.4. Caracterização das nanopartículas polimetálicas.....	76
2.5. Ensaios de remoção do corante AR4	77
2.6. Ensaios de dessorção do corante AR4 e reuso das NP-PCI.....	78
2.7. Monitoramento do processo de remoção	79
3. Resultados e Discussão	79
3.1. Caracterização do licor.....	79
3.2. Síntese e caracterização das NP-PCI	80
3.3. Remoção do corante AR4 por NP-PCI	85
3.4. Determinação do tempo de equilíbrio de remoção	89
3.5. Efeito do pH inicial do sistema.....	90
3.6. Efeito da dose das NP-PCI.....	91
3.7. Efeito da concentração inicial do corante AR4	92
3.8. Estudos cinéticos de remoção do corante AR4	93
3.9. Isotermas de Adsorção.....	96
3.10. Ensaios de Reuso	98
3.11. Proposta do modelo de remoção.....	98

4. Conclusão.....	100
5. Referências Bibliográficas	101
CAPÍTULO 5.....	105
Resumo	106
1. Introdução.....	107
2. Materiais e Métodos	108
2.1. Reagentes e Soluções	108
2.2. Desmantelamento e lixiviação das pilhas alcalinas	108
2.3. Síntese das MP-Alc	109
2.4. Caracterização das MP-Alc	109
2.5. Ensaios de adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc	110
3. Resultados e discussão	112
3.1. Caracterização dos materiais	112
3.2. Adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc.....	118
3.3. Avaliação dos parâmetros de adsorção do AR4 pelas MP-Alc	120
3.4. Isotermas de Adsorção	126
3.5. Ensaios de dessorção do corante e reuso das MP-Alc	128
4. Conclusão.....	130
5. Referências Bibliográficas	131
CAPÍTULO 6.....	134
Resumo	135
1. Introdução.....	136
2. Materiais e Métodos	137
2.1. Reagentes e Soluções	137
2.2. Desmantelamento e lixiviação das baterias NiHM.....	137
2.3. Síntese de nanopartículas polimetálicas	138
2.4. Caracterização das nanopartículas polimetálicas.....	138
2.5. Remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM.....	140
2.6. Monitoramento do processo de remoção	140
2.7. Ensaios de dessorção do corante AR4 e reuso das NP-NiHM	140
2.8. Estudos de cinética e isoterma de adsorção	141
3. Resultados e Discussão	141
3.1. Caracterização das NP-NiHM.....	142
3.2. Remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM	148
3.2.1. Efeito de diferentes parâmetros que interferem no processo de remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM	152
3.3. Cinética de remoção.....	156
3.4. Isotermas de Adsorção	160
3.5. Ensaios de Reuso das NP-NiHM.....	162

3.6. Mecanismo de Remoção	162
4. Conclusão	164
5. Referências Bibliográficas	165
CAPÍTULO 7	170
1. Introdução.....	171
2. Análise por Microscopia.....	171
3. Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)	171
4. Difração de Raios X.....	172
5. Análise Superficial	173
6. pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	173
7. Capacidade máxima de remoção do AR4	174
8. Mecanismos de remoção.....	175
9. Conclusão.....	176
10. Referências Bibliográficas	177
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	178
PERSPECTIVAS	180

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Alc	Pilhas alcalinas
AR4	Azul reativo 4
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BIL	Baterias de íon lítio
BJH	Barret, Joyner e Halenda
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP-Alc	Micropartículas polimetálicas sintetizadas a partir de resíduos de pilhas alcalinas
NiHM	Baterias de níquel hidreto metálico
NP-BIL	Nanopartículas polimetálicas sintetizadas a partir de resíduos de baterias de íon lítio
NP-NiHM	Nanopartículas polimetálicas sintetizadas a partir de resíduos de baterias de níquel hidreto metálico
NP-PCI	Nanopartículas polimetálicas sintetizadas a partir de resíduos de placas de circuito impresso de computadores
NPs	Nanopartículas
PCI	Placas de circuito impresso
PCZ	Ponto de carga zero
q_e	Capacidade de remoção no tempo de equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de remoção
q_t	Capacidade de remoção no intervalo de tempo t

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

- Figura 2.1:** Diagrama de distribuição de espécies do AR4. Gráfico gerado com a planilha eletrônica Alfadist..... 21
- Figura 2.2.** Carga efetiva do AR4 em função do pH..... 22

CAPÍTULO 3

- Figura 3.1:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NP-BIL nas escalas de tamanho de 500 nm (A) e 50 nm (B)..... 43
- Figura 3.2:** Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NP-BIL..... 43
- Figura 3.3:** Difratoograma de raios X das NP-BIL e referência de Cu^0 44
- Figura 3.4:** (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ; (B) Distribuição de tamanho de poros para as NP-BIL obtidas pelo método BJH..... 45
- Figura 3.5:** Potencial Zeta das NP-BIL em função do pH da solução. 46
- Figura 3.6:** Espectro de absorção molecular na região UV/Vis do corante AR4 ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) em diferentes valores de pH (2 - 12). 47
- Figura 3.7:** Curvas analíticas preparadas a partir de soluções de AR4 na faixa de concentrações de $0,50$ a $40,0 \text{ mg L}^{-1}$ obtidas por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis..... 47
- Figura 3.8:** (A) Espectro UV/Vis da solução do corante AR4 antes (diluição 1/20) e após a reação com as NP-BIL (sem diluição). Condições experimentais: $C_0 \text{ AR4} = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; temperatura do meio = 25°C ; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = $1,6 \text{ g L}^{-1}$. (B) Diluições do corante AR4 em concentrações de $0,10$ a $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ 49
- Figura 3.9:** Espectro na região do infravermelho: (—) NP-BIL antes da reação, (—) corante azul reativo 4, e (—) NP-BIL após a reação..... 50
- Figura 3.10:** Espectros de absorção molecular no UV/Vis das soluções dessorvidas das NP-BIL após os ensaios com os dessorventes: etanol (99,5%), ácido clorídrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), ácido cítrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), hidróxido de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Condições experimentais: $V_{\text{Dessorvente}} = 20,00 \text{ mL}$; temperatura do sistema = 25°C ; tempo de remoção = 8 horas..... 51

Figura 3.11: Espectro UV/Vis da solução do corante AR4 antes e após reação com N-Co, N-Cu e NP-BIL. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de NP-BIL = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 52

Figura 3.12: Tempo de equilíbrio entre NP-BIL e o corante AR4. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 53

Figura 3.13: (A) Capacidade de remoção do corante AR4 pelas NP-BIL em diferentes valores de pH inicial. (B) Relação entre pH inicial e final. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose das NP-BIL = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 54

Figura 3.14: (A) Curva de titulação potenciométrica de 50,00 mL do sistema água/NP-BIL com HCl 1,00 mmol L⁻¹; (B) Simulação de titulação potenciométrica de 50,00 mL de solução NaOH 0,18 mmol L⁻¹ com HCl 1,00 mmol L⁻¹. Gráfico gerado com a planilha eletrônica TitGer. 55

Figura 3.15: (A) Titulação potenciométrica do Cu²⁺ e diagrama de distribuição de espécies do sistema Cu²⁺; (B) Titulação potenciométrica do Co²⁺ e diagrama de distribuição de espécies do sistema Co²⁺. Dados: α_0 (—), α_1 (—), α_2 (—), α_3 (—). Gráfico gerado com a planilha eletrônica TitGer. 57

Figura 3.16: (A) Adição de Cu²⁺ ($1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em pH 8,5 ao AR4 (20,0 mg L⁻¹), (B) Reação do AR4 (20,0 mg L⁻¹) com 10,0 mg de NP-BIL, (C) Adição de Co²⁺ ($1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em pH 8,5 ao AR4 (20,0 mg L⁻¹). 57

Figura 3.17: Efeito da dose das NP-BIL na remoção do corante AR4 em função da porcentagem de remoção (A) e em função da capacidade de remoção (B). Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,6 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 58

Figura 3.18: Efeito da concentração inicial do corante AR4 em função da porcentagem de remoção (A) e em função da capacidade de remoção (B). Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de NP-BIL = 0,80 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 60

Figura 3.19: Cinética de adsorção do corante AR4 pelas NP-BIL ajustado aos modelos de (A) pseudo-primeira ordem, (B) pseudo-segunda ordem e (C) difusão intrapartícula. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 400,0; 600,0 e 1000,0 mg L ⁻¹ ; V = 25,00 mL; T = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,80 g L ⁻¹ ; pH _{inicial} sem ajuste = 3,4.....	61
Figura 3.20: (A) Isoterma de Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin e (D) Dubinin–Radushkevich para adsorção do corante AR4 pelas NP-BIL. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 mg L ⁻¹ ; V = 25,00 mL; T = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,80 g L ⁻¹ ; pH _{inicial} sem ajuste = 3,4.	63
Figura 3.21: Esquema das espécies presentes nas NP-BIL em solução....	65

CAPÍTULO 4

Figura 4.1: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NP-PCI nas escalas de tamanho de (A) 1 µm, (B) 100 nm e (C) 10 nm.....	81
Figura 4.2: Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NP-PCI.	82
Figura 4.3: Difratoograma de raios x das NP-PCI.....	83
Figura 4.4: (A) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ ; (B) Distribuição de tamanho de poros para as NP-PCI obtidas pelo método BJH.	84
Figura 4.5: Determinação do ponto de carga zero das NP-PCI por medidas de pH de soluções salinas antes e após o contato com as nanopartículas por 48 horas.....	85
Figura 4.6: Espectro UV/Vis do corante AR4 antes da reação com diluição de 20 vezes e após 8 horas de reação com as NP-PCI sem nenhuma diluição. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L ⁻¹	86
Figura 4.7: Imagens das NP-PCI antes e após a reação com o corante AR4.	86
Figura 4.8: Espectro no infravermelho: (—) NP-PCI antes da reação, (—) corante azul reativo 4 e (—) NP-PCI após a reação.	87
Figura 4.9: Espectros de absorção molecular na região UV/Vis das soluções dessorvidas de NP-PCI após os ensaios de remoção com os dessorventes: etanol (95% v/v), ácido clorídrico (0,01 mol L ⁻¹), ácido cítrico (0,01 mol L ⁻¹) e hidróxido de sódio (0,01 mol L ⁻¹). Condições experimentais: V _{Dessorvente} = 20,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 13 horas.88	

Figura 4.10: Tempo de equilíbrio de remoção do corante AR4 pelas NP-PCI. Condições experimentais: C_0 AR4 = 300,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 30 h; dose de NP-PCI = 0,40 g L⁻¹. 90

Figura 4.11: (A) Capacidade de remoção do corante AR4 em função do pH inicial do sistema. (B) Relação entre pH inicial e final. Condições experimentais: C_0 AR4 = 300,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 13 h; dose de NP-PCI = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 91

Figura 4.12: Efeito da dose de NP-PCI em função da porcentagem de remoção (A) e em função da capacidade de remoção (B). Condições experimentais: C_0 AR4 = 300,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 13 h; doses de NP-PCI = 0,40; 0,60; 0,80; 1,2 e 1,6 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 92

Figura 4.13: Efeito da concentração inicial do corante AR4 em função da porcentagem de remoção (A) e em função da capacidade de remoção (B). Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 13 h; dose de NP-PCI = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 93

Figura 4.14: Estudo da cinética de adsorção do corante AR4 por NP-PCI: (A) modelo de pseudo-primeira ordem, (B) modelo de pseudo-segunda ordem e (C) modelo difusão intrapartícula. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 e 300,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 13 horas; dose de NP-PCI = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 94

Figura 4.15: (A) Isotherma de Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin e (D) Dubinin–Radushkevich para adsorção do corante AR4. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 300,0; 400,0; 600,0 e 800,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 13 h; dose de NP-PCI = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 96

Figura 4.16: Esquema do processo de remoção do AR4 pelas NP-PCI. 98

CAPÍTULO 5

Figura 5.1: Imagens de MEV para as MP-Alc em diferentes escalas: (A) 100 µm e (B) 20 µm. (C) Mapeamento químico das MP-Alc por EDS. 113

Figura 5.2: (A) Difratoograma de raios x das MP-Alc e (B) Espectro Raman das MP-Alc.....	114
Figura 5.3: (A) Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio; (B) Distribuição de tamanho de poros para as MP-Alc obtidas pelo método BJH.	116
Figura 5.4: Potencial zeta das MP-Alc em função do pH da solução.....	117
Figura 5.5: Espectro UV/Vis do corante AR4 em diferentes intervalos de tempo de reação com as MP-Alc. Condições Experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L ⁻¹ (diluição 1/20), V = 25,00 mL; temperatura média = 25 °C; dose das MP-Alc = 0,40 g L ⁻¹ ; intervalo de tempo = 0,5 – 24 horas; pH _{inicial} sem ajuste = 3,4.	119
Figura 5.6: Formação de camada passivadora de ZnO e/ou Zn(OH) ₂ na superfície do Zn ⁰	120
Figura 5.7: Tempo de contato do corante AR4 com as MP-Alc. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L ⁻¹ ; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C, tempo do processo de adsorção = 24 horas; dose das MP-Alc = 0,40 g L ⁻¹ ; pH _{inicial} sem ajuste = 3,4.	121
Figura 5.8: (A) Capacidade de adsorção em função do pH inicial. (B) Relação entre pH inicial e pH final da solução do corante AR4. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L ⁻¹ ; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 5 horas; dose das MP-Alc = 0,40 g L ⁻¹ ; pH _{inicial} sem ajuste = 3,4.....	121
Figura 5.9: (A) Porcentagem de remoção do AR4 em função da dose das MP-Alc. (B) Capacidade de adsorção em função da dose das MP-Alc. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L ⁻¹ ; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 5 horas; doses das MP-Alc = 0,40; 0,60; 0,80; 1,2 e 1,6 g L ⁻¹ ; pH _{inicial} sem ajuste = 3,4.....	124
Figura 5.10: (A) Porcentagem de adsorção e (B) capacidade de adsorção em função da concentração inicial do corante. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 – 1000,0 mg L ⁻¹ ; V = 25,00 mL; T = 25 °C; tempo de remoção = 5 horas; dose das MP-Alc = 0,80 g L ⁻¹ ; pH _{inicial} sem ajuste = 3,4.....	125
Figura 5.11: Isotermas de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkim e (D) Dubinin–Radushkevich para adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc. Condições experimentais C_0 AR4 = 200,0 – 1000,0 mg L ⁻¹ , V = 25,00 mL;	

temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 5 h; dose das MP-Alc = 0,80 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4. 126

Figura 5.12: Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções dessorvidas de AR4 após ensaios de dessorção. Condições Experimentais: C₀ AR4 100,0 mg L⁻¹; C_{Dessorventes} = 0,50 mol L⁻¹; V_{Dessorvente} = 20,00 mL; diluição = 1/10; tempo de dessorção = 5 horas. 128

Figura 5.13: Aplicação das MP-Alc na adsorção do AR4. Condições experimentais: C₀ AR4 = 100,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura = 25°C. 129

CAPÍTULO 6

Figura 6.1: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NP-NiHM em diferentes escalas de tamanho: (A) 500 nm; (B) e (D) 50 nm; (C) 20 nm. 142

Figura 6.2: Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NP-NiHM. ... 143

Figura 6.3: (A) Difratoograma de raios X das NP-NiHM e difratogramas referências de Ni, Co e Cu. (B) Visão ampliada dos picos correspondentes ao plano (111) das NP-NiHM preparadas e referências de Ni, Co e Cu. ... 144

Figura 6.4: Difratoograma de raios X das NP-NiHM após a reação..... 146

Figura 6.5: Determinação do ponto de carga zero por medidas de pH antes e após o contato da solução salina com as nanopartículas por 48 horas.. 147

Figura 6.6: (A) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. (B) Distribuição de tamanho de poros para as NP-NiHM obtidas pelo método BJH. 148

Figura 6.7: Fotografias das nanopartículas e da solução de corante antes e após o processo de remoção..... 149

Figura 6.8: Espectro na região do infravermelho das NP-NiHM antes da reação (—), do padrão do corante (—) e das NP-NiHM após a reação (—). 149

Figura 6.9: Dessorção do AR4 aderido as NP-NiHM. Condições experimentais: C₀ de hidróxido de sódio, ácido clorídrico e ácido cítrico = 0,01 mol L⁻¹, V = 20,00 mL, tempo de remoção = 14 horas. 150

Figura 6.10: (A) Espectro do padrão do AR4 (200,0 mg L⁻¹) com diluição 1/20. (B) Espectro do AR4 (200,0 mg L⁻¹) após reação com NP-NiHM (dose 0,80 g L⁻¹) sem diluição. 151

Figura 6.11: Tempo de equilíbrio de adsorção do AR4 pelas NP-NiHM. Condições experimentais: $C_{AR4} = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; dose de NP-NiHM = $0,40 \text{ g L}^{-1}$; tempo de remoção = 26 h; temperatura do sistema = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.	152
Figura 6.12: (A) pH inicial em função do pH final da solução. (B) Capacidade de remoção do AR4 pelas NP-NiHM em função do pH inicial da solução. Condições experimentais: $C_0 \text{ AR4} = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; dose de NP-NiHM = $0,40 \text{ g L}^{-1}$; temperatura = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de remoção = 14 horas; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.	153
Figura 6.13: Efeito da dose das NP-NiHM na remoção do corante AR4. Condições experimentais: $C_0 \text{ AR4} = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; dose de NP-NiHM = $0,40 - 1,6 \text{ g L}^{-1}$; temperatura = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de remoção = 14 horas; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.	155
Figura 6.14: Efeito da concentração inicial do corante AR4 na sua remoção pelas NP-NiHM. Condições experimentais: $C_0 \text{ AR4} = 50,0 - 1000,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; dose de NP-NiHM = $0,40 \text{ g L}^{-1}$; temperatura = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de remoção = 14 horas; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.	156
Figura 6.15: A) Modelo de pseudo-primeira ordem; (B) modelo de pseudo-segunda ordem; (C) modelo de difusão intrapartícula no intervalo de tempo de 0 – 180 min; (D) modelo de difusão intrapartícula no intervalo de tempo de 0 – 90 min. Condições experimentais: $C_0 \text{ AR4} = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 50,00 \text{ mL}$; dose de NP-NiHM = $0,40 - 1,2 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.	157
Figura 6.16: Isotermas de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin e (D) Dubinin–Radushkevich. Condições experimentais: $C_0 \text{ AR4} = 50,0 - 800,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; dose de NP-NiHM = $0,40 \text{ g L}^{-1}$; temperatura = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de remoção = 14 horas; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.	161
Figura 6.17: Mecanismo de remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM. ...	163

CAPÍTULO 7

Figura 7.1: Espectros de absorção molecular na região UV/Vis das soluções de padrão do corante AR4 (10 mg L^{-1}) e do AR4 (200 mg L^{-1}) após a reação com NP-BIL, NP-PCI e NP-NiHM.	176
--	-----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1: Trabalhos recentemente publicados envolvendo nanopartículas metálicas na remoção de contaminantes.....	12
Tabela 2.2: Potenciais padrão de redução a 25 °C.	14
Tabela 2.3: Trabalhos recentemente publicados envolvendo adsorção por óxidos ou hidróxidos metálicos.	16
Tabela 2.4: Equações linearizadas dos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich.....	17
Tabela 2.5: Equações linearizadas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.....	18
Tabela 2.6: Estrutura e propriedades do corante AR4.....	20
Tabela 2.7: Espécies do AR4 e suas respectivas frações de equilíbrio.....	21
Tabela 2.8: Trabalhos recentemente publicados envolvendo adsorção de corantes por diferentes materiais.....	23
Tabela 2.9: Trabalhos recentemente publicados envolvendo degradação de corantes por diferentes nanopartículas.....	24

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1: Limite de detecção e limite de quantificação para os comprimentos de onda de 257 e 599 nm.....	48
Tabela 3.2: Equilíbrios ácido-base do sistema cobre e cobalto.....	56
Tabela 3.3: Parâmetros cinéticos para a adsorção do AR4 pelas NP-BIL. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 400,0; 600,0 e 1000,0 mg L ⁻¹ ; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,80 g L ⁻¹ ; pH _{inicial} sem ajuste = 3,4.....	62
Tabela 3.4: Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich para o processo de adsorção do corante AR4 pelas NP-BIL.....	64

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1: Teor dos metais presentes nas amostras de PCI digeridas com HNO_3/HCl e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 80

Tabela 4.2: Concentrações dos principais metais constituintes das NP-PCI. 82

Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos de adsorção do AR4 pelas NP-PCI. 95

Tabela 4.4: Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich para o processo de adsorção do corante AR4 pelas NP-PCI. 97

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1: Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich e coeficientes de determinação para o processo de adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc. 127

Tabela 5.2: Porcentagem de dessorção do AR4 em diferentes concentrações de hidróxido de sódio como dessorventes..... 129

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1: Parâmetros de rede do Ni, Co, Cu, NiO, CoO e CuO puros e das NP-NiHM antes e após a reação. 145

Tabela 6.2: Parâmetros cinéticos de adsorção do AR4 pelas NP-NiHM. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 50,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 180 min; doses de NP-NiHM = 0,40; 0,80 e 1,2 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4..... 158

Tabela 6.3: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich para a adsorção do corante AR4 pelas NP-NiHM. 160

CAPÍTULO 7

Tabela 7.1: Comparativo do tamanho médio dos materiais obtido pela análise de Microscopia Eletrônica..... 171

Tabela 7.2: Comparativo da análise qualitativa dos materiais por EDS. ...	172
Tabela 7.3: Comparativo da composição dos materiais obtida por difração de raios X.....	172
Tabela 7.4: Comparativo de análise superficial dos materiais.....	173
Tabela 7.5: Comparativo do pH do ponto de carga zero dos materiais. ...	173
Tabela 7.6: Comparativo da capacidade máxima de remoção.....	174
Tabela 7.7: Diferentes adsorventes usados na remoção do corante azul reativo 4.....	175
Tabela 7.8: Comparativo entre os diferentes mecanismos de remoção do AR4 pelos diferentes materiais.	175

RESUMO

NASCIMENTO, Mayra Aparecida, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Síntese de nanopartículas polimetálicas a partir de resíduos eletrônicos e aplicação na remediação de corante têxtil.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientador: André Fernando de Oliveira.

Resíduos eletrônicos descartados de forma inadequada podem causar sérios danos ambientais devido aos componentes tóxicos presentes em sua composição. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo utilizar diferentes resíduos eletrônicos como matéria-prima para a síntese de novos materiais polimetálicos, que foram aplicados na remoção do corante têxtil azul reativo 4 (AR4). Os materiais sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas como Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura, Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva, Difração de Raios X, Espectroscopia Raman, Análise superficial, Espectroscopia no Infravermelho e Potencial de Carga Zero. Após síntese e caracterização, os materiais foram aplicados na remoção do corante AR4. As nanopartículas sintetizadas a partir de baterias de íon lítio e as nanopartículas sintetizadas a partir de baterias de níquel hidreto metálico apresentaram composição muito semelhante, pois ambas apresentam em sua constituição os metais Co, Ni e Cu, possuem área superficial de 92,3 e 82,1 m² g⁻¹ e apresentaram capacidade máxima de remoção de 344,8 e 331,1 mg g⁻¹, respectivamente. O Cu foi o elemento em maior abundância nas nanopartículas sintetizadas a partir de placas de circuito impresso, que apresentaram área superficial igual a 692,8 m² g⁻¹ e que proporcionou uma capacidade de remoção igual a 555,6 mg g⁻¹ do AR4. Esses três materiais removeram o corante via processos de adsorção e degradação. As micropartículas polimetálicas sintetizadas a partir de pilhas alcalinas foram as que possuíam maior diferença de composição entre os materiais, sendo constituídas principalmente por óxidos de manganês e óxido de zinco, com uma área superficial de 109,1 m² g⁻¹, que possibilitou uma capacidade máxima de adsorção de 126,6 mg g⁻¹. Diante dos resultados, pode-se concluir que foram sintetizados quatro materiais inéditos a partir de resíduos eletrônicos, os quais são muito promissores na remoção de corantes têxteis.

ABSTRACT

NACIMENTO, Mayra Aparecida, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Synthesis of polymetallic nanoparticles from electronic waste and application on textile dyeing remediation.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-adviser: André Fernando de Oliveira

Electronic waste improperly disposed can cause serious environmental damage due to toxic components in its composition. Thus, this work aimed to use different electronic waste as raw material for the synthesis of new polymetallic materials, which were applied in the removal of reactive blue dye 4 (RB4). The materials synthesized were characterized by different techniques such as Transmission and Scanning Electron Microscopy, X-ray Dispersive Energy Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Surface Analysis, Infrared Spectroscopy and Point of Zero Charge. After synthesis and characterization, the materials were applied in the removal of the dye RB4. Nanoparticles synthesized from lithium ion batteries and nanoparticles synthesized from nickel metal hydride batteries presented a very similar composition, because both have in their constitution the metals Co, Ni and Cu, have surface area of 92.3 and 82.1 m² g⁻¹ and presented maximum removal capacity of 344.8 and 331.1 mg g⁻¹, respectively. The Cu was the most abundant element in nanoparticles synthesized from printed circuit boards, which had a surface area of 692.8 m² g⁻¹ and provided the highest removal capacity, 555.6 mg g⁻¹ of RB4. These three materials removed the dye via degradation and adsorption processes. The polymetallic microparticles synthesized from alkaline cells were the ones with the greatest composition difference, consisting mainly of manganese oxides and zinc oxide, with a surface area of 109.1 m² g⁻¹, which allowed a maximum removal capacity of 126.6 mg g⁻¹. In view of the results, it can be concluded that four new materials were synthesized from electronic waste, which are very promising in the removal of textile dyes.

Capítulo 1

Justificativa e Objetivos

1. Justificativa

Nos últimos anos, devido ao rápido desenvolvimento tecnológico estão sendo lançados no mercado dispositivos elétricos e eletrônicos mais inovadores. Essa prática leva o consumidor a adquirir novos produtos e descartar os antigos, gerando cada vez mais resíduos. Esses resíduos, denominados e-lixo, muitas vezes, são descartados de forma inadequada e sem o devido tratamento. Esse fato acarreta um grave problema de cunho ambiental, uma vez que o e-lixo possui muitos componentes tóxicos em sua composição, podendo contaminar o solo e as águas superficiais e subterrâneas. Diante disso, percebe-se a importância de se desenvolver novas tecnologias para recuperação e reuso desses materiais.

Dispositivos eletrônicos, como por exemplo, baterias de íon lítio (BIL), placas de circuito impresso (PCI), pilhas alcalinas (Alc) e baterias de níquel hidreto metálico (NiHM) consistem em materiais que possuem vida útil relativamente curta, sendo descartados frequentemente e com isso gerando um grande volume de resíduos. Tais resíduos são exemplos de materiais que podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de novos materiais com valor agregado, como por exemplo, nanopartículas metálicas.

As nanopartículas metálicas são materiais em escala nanométrica, compostas por um ou mais metais e são muito utilizadas na descontaminação de poluentes ambientais de diferentes classes, como corantes, fármacos e pesticidas. A combinação polimetálica, por sua vez, apresenta características peculiares devido às interações entre os metais que as compõem. Em geral, as nanopartículas são sintetizadas a partir de um sal do metal precursor. Outras fontes são raramente descritas na literatura e, desta forma, tais estudos merecem destaque.

Aliado ao problema ambiental causado pelos resíduos eletrônicos, outro agravante ambiental são os corantes, que compreendem uma classe de compostos muito usados em diversos setores industriais, principalmente o setor têxtil. Muitas vezes os resíduos industriais não recebem o devido tratamento e são lançados de forma inadequada nos corpos d'água. No

ambiente, os corantes podem causar uma série de problemas, pois muitos são tóxicos à fauna e flora. Além disso, a coloração na água evita a passagem de luz impedindo a fotossíntese de plantas aquáticas. Dessa forma, são necessárias tecnologias eficazes na remoção desse tipo de contaminante do ambiente.

Diante do exposto, a proposta deste trabalho consiste no desenvolvimento de uma nova tecnologia de reaproveitamento de resíduos eletrônicos para a produção de novos materiais metálicos que possam ser aplicados na remoção de corantes têxteis em sistemas aquosos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar novos materiais a partir de diferentes tipos de resíduos eletrônicos como baterias de íon lítio, placas de circuito impresso de computador, pilhas alcalinas e baterias de níquel hidreto metálico, posteriormente caracterizá-los e aplicá-los na remoção do corante têxtil azul reativo 4 (AR4).

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar materiais a partir de diferentes resíduos eletrônicos: (1) baterias de íon lítio, (2) placas de circuito impresso de computador, (3) pilhas alcalinas e (4) baterias de níquel hidreto metálico;
- Caracterizar os materiais obtidos pelas técnicas Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios X, Espectroscopia Raman, Ponto de Carga Zero, Espectroscopia na região do Infravermelho e Análise superficial por adsorção e dessorção de nitrogênio;
- Aplicar os materiais obtidos na remoção do corante azul reativo 4, usado como molécula modelo;
- Avaliar o efeito de parâmetros como pH inicial do meio, dose dos materiais e concentração inicial do corante no processo de remoção;
- Avaliar o mecanismo cinético de remoção do corante pelos materiais aplicando os diferentes modelos cinéticos: (1) pseudo-primeira ordem; (2) pseudo-segunda ordem e (3) difusão intrapartícula aos dados experimentais;
- Aplicar os modelos de isoterma de (1) Langmuir, (2) Freundlich, (3) Temkin e (4) Dubinin–Radushkevich aos dados experimentais;

- Realizar estudos de dessorção do corante utilizando diferentes soluções dessorventes como: ácido cítrico, ácido clorídrico, etanol e hidróxido de sódio;
- Realizar estudos de reutilização dos materiais na remoção do corante azul reativo 4.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

1. Resíduos Eletrônicos

A utilização de dispositivos elétricos e eletrônicos tem aumentado consideravelmente em nível mundial, assim como os resíduos gerados¹. Vale ressaltar que o desenvolvimento tecnológico, não acompanha o tratamento desses resíduos, o que gera o acúmulo de equipamentos obsoletos em aterros, lixões, entre outros.

O e-lixo representa qualquer aparelho elétrico ou eletrônico que atingiu a sua vida útil, que abrange desde grandes eletrodomésticos, como geladeiras até computadores, televisores e telefones celulares². Componentes de equipamentos elétricos e eletrônicos, tais como baterias, pilhas, placas de circuito impresso dentre outros, também são classificados como e-lixo³.

Segundo dados apresentados pela Revista Exame da Editora Abril, a geração de lixo eletrônico atingiu 44,7 milhões de toneladas em 2016. Somente o Brasil gerou 1,5 milhão de toneladas, sendo o segundo país que mais gerou lixo eletrônico no continente americano em 2016, ficando atrás somente dos Estados Unidos, com geração de 6,3 milhões de toneladas por ano⁴.

Dentre os resíduos eletrônicos, destacam-se componentes que possuem uma vida útil menor, sendo descartados em maior volume, tais como baterias de íon lítio (BIL), pilhas alcalinas (Alc) e baterias de níquel hidreto metálico (NiHM). Também se destacam as placas de circuito impresso (PCI), que são componentes essenciais de todos os equipamentos elétricos e eletrônicos.

a) Baterias de Íon Lítio

As baterias de íon lítio são amplamente usadas como fontes de energia em equipamentos portáteis como celulares, notebooks, filmadoras, dentre outros. Seu uso indiscriminado é devido às suas características favoráveis, como alta densidade de energia, ciclos de vida longos, baixa taxa de auto descarga e manuseio seguro⁵. Além disso, as BIL empregam

materiais de baixa densidade, o que fazem com que apresentem massa e tamanho reduzidos⁶.

As BIL possuem em sua constituição um alto conteúdo metálico, podendo conter diversos metais como Al, Fe, Cu, Li, Co, Ni e Mn⁷. Esses dispositivos são compostos por um ânodo de grafite, um eletrólito dissolvido em solvente não aquoso e um cátodo de óxidos mistos que pode ser LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_4$ e $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2 \cdot \text{LiCoO}_2$. Dentre esses, o LiCoO_2 é o óxido mais comumente usado devido à sua alta densidade de energia, alta voltagem operacional e bom desempenho eletroquímico⁸. Uma folha de polímero (poliamida ou polipropileno) é utilizada como separador, sendo colocada entre o cátodo e o ânodo, a fim de evitar contato elétrico⁶. Durante o carregamento da bateria, os íons lítio saem das camadas de LiCoO_2 , onde se encontram intercalados, passam pelos eletrólitos e se intercalam nas camadas de grafite⁸.

b) Placas de Circuito Impresso

As placas de circuito impresso são componentes essenciais de todos os equipamentos elétricos e eletrônicos, onde grandes partes dos materiais valiosos e potencialmente perigosos estão concentrados⁹. As PCI possuem composição variada, sendo compostas, geralmente, por materiais poliméricos, materiais cerâmicos e metais⁹ como Al, Cu, Fe, Ni, Zn, Sn, Pb, Au e Ag¹⁰. Os vários metais compõem cerca de 30% da PCI¹¹.

c) Pilhas Alcalinas

As pilhas alcalinas são células primárias, ou seja, não recarregáveis. São muito utilizadas como fontes de energia em dispositivos presentes no dia a dia. Elas são constituídas por um ânodo de zinco e um cátodo de dióxido de manganês. O zinco em pó é misturado com um inibidor de corrosão. O dióxido de manganês compactado é misturado com grafite, negro de acetileno e uma solução eletrolítica de hidróxido de potássio concentrado¹². Pilhas alcalinas secas, desmanteladas e trituradas em pó possuem um teor de 21% de Zn e 45% de Mn¹². Esse alto teor de metais recuperados pode ser utilizado para outros fins¹³.

d) Baterias de Níquel Hidreto Metálico

As baterias de níquel hidreto metálico consistem em outro tipo de bateria, também muito utilizada, sendo células secundárias, ou seja, são recarregáveis. Esses dispositivos podem conter em sua composição diversos metais como Ni, Co, Zn, Mn e terras raras¹⁴. Podem ser consideradas como as sucessoras das baterias de níquel-cádmio, uma vez que possuem a grande vantagem de não conterem metais tóxicos e possuírem maior densidade de energia ¹⁵.

Quando carregadas, o material ativo no cátodo das baterias é o oxidróxido de níquel (III), e o material ativo no ânodo é o hidrogênio armazenado na forma de hidreto em uma liga. Essa liga é capaz de armazenar hidrogênio de forma reversível, adsorvendo hidrogênio quando a bateria é carregada e desorvendo hidrogênio quando a bateria é descarregada. O eletrólito presente na bateria é uma solução aquosa de hidróxido de potássio, misturada a pequenas quantidades de aditivos, os quais possuem a função de melhorar o desempenho dos eletrodos¹⁵

1.1. Tratamento dos resíduos eletrônicos

Como exposto, os resíduos eletrônicos possuem um alto conteúdo metálico em sua composição, sendo alguns tóxicos como mercúrio, berílio e chumbo¹⁶. Além disso, o e-lixo pode conter diversos tipos de materiais que podem trazer malefícios à saúde humana e ao meio ambiente, tais como bifenilas polibromadas, éter difenil polibromado, bifenila policlorada¹⁶. Dessa forma, se descartados de forma inadequada, os resíduos eletrônicos acarretam em grandes preocupações de cunho ambiental.

Muitas formas de tratamento dos resíduos eletrônicos envolvem a reutilização, remanufatura, reciclagem e, em alguns casos, a incineração ou deposição em aterros². No entanto, tem sido relatado que processos como desmontagem, queima e lavagem ácida desses resíduos podem provocar a contaminação do solo por metais. Uma vez presentes no solo, esses metais podem contaminar águas superficiais e subterrâneas e até mesmo serem absorvidos pelas plantas acumulando assim na vegetação¹⁷.

A recuperação de metais presentes no e-lixo é de grande interesse econômico, uma vez que o teor de metálico nesses materiais é muito elevado. Dessa forma, a extração de metais nos resíduos eletrônicos permite uma redução na demanda dos recursos naturais, tornando-se essencial tanto em uma perspectiva ambiental como econômica¹⁸.

Dentre as técnicas usadas para recuperação de metais presentes em resíduos eletrônicos destacam-se a hidrometalurgia e pirometalurgia. A pirometalurgia é um processo que utiliza elevadas temperaturas, podendo ser obtido como produto final metais puros, ligas ou compostos intermediários¹⁹. A pirometalurgia é benéfica para segregar e concentrar metais preciosos presentes nos resíduos eletrônicos. As rotas pirometalúrgicas típicas incluem fundição em fornos e a fusão alcalina. Metais preciosos são concentrados no lingote e depois processados por lixiviação ácida ou eletro-refinação¹⁸.

A hidrometalurgia é um processo utilizado para a separação e recuperação de íons metálicos⁵. Comparado com a pirometalurgia, a hidrometalurgia possui as vantagens de custo relativamente baixo, condição de baixa temperatura e altas taxas de recuperação dos metais. Vários lixiviantes tais como água régia (HCl-HNO_3), $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{NaClO}_3\text{-HCl}$, $\text{I}_2\text{-H}_2\text{O}_2$, cianeto, entre outros¹⁸ podem ser utilizados na lixiviação hidrometalúrgica de metais preciosos.

Uma vez recuperados, os metais presentes nos resíduos eletrônicos podem ser usados como matéria-prima para a produção de novos materiais com valor agregado, os quais podem ser utilizados em diferentes aplicações, como por exemplo, nanopartículas metálicas capazes de remover compostos poluentes de sistemas aquosos.

2. Nanopartículas metálicas

As nanopartículas (NPs) ou nanomateriais, são materiais metálicos que se enquadram na faixa de tamanho de 1 – 100 nm²⁰. São sólidos, que possuem propriedades distintas dos materiais em macroescala²¹. Devido ao tamanho reduzido, as nanopartículas possuem alta relação área/volume o

que as confere alta força de difusão²². Possuem ampla aplicação em diversos campos, tais como remoção de poluentes orgânicos e íons de metais tóxicos, catálise, sistemas de liberação controlada de fármacos, semicondutores, materiais magnéticos, entre outros²².

Os principais métodos de produção de NPs metálicas são radiólise, processo de liga mecânica, redução química e redução eletroquímica²³. Dentre os métodos citados, o método de redução química é um dos mais utilizados. Diferentes agentes redutores como borohidreto de sódio, ascorbato, hidrogênio elementar, entre outros, podem ser empregados na síntese destes materiais²¹.

A reatividade das NPs metálicas pode ser aprimorada por meio da deposição de outros metais sobre a superfície do metal reativo, constituindo a composição bimetálica ou trimetálica²⁴. O segundo metal pode aumentar a estabilidade das nanopartículas²⁵ e aumentar a formação de hidrogênio atômico na superfície^{25, 26, 27}, sendo este, primordial em processos de redução de poluentes orgânicos. Segundo Liu e colaboradores (2014), as NPs bimetálicas representam uma nova classe de materiais com características específicas devido às interações entre os metais que as compõem²³.

Estudos apontam que o segundo metal, como o Ni e Ag, depositado sobre o Fe acelera a velocidade de reação de degradação de contaminantes ambientais^{28, 29}. Ghauch e colaboradores (2011) relataram que o sistema trimetálico (Pd/Cu/Fe) é mais eficaz na remoção do diclofenaco quando comparado ao Fe⁰³⁰. Manukyan e colaboradores (2014) produziram nanocatalizadores de Fe/Ni/Cu para decomposição de hidrazina obtendo resultados satisfatórios³¹.

As NPs metálicas vem sendo usadas em diversos trabalhos recentes para remoção de diferentes contaminantes ambientais, como mostrado na Tabela 2.1. A remoção pode ocorrer por diferentes processos, como redutivos, oxidativos e adsortivos, os quais dependem das condições do meio e dos metais envolvidos.

Tabela 2.1: Trabalhos recentemente publicados envolvendo nanopartículas metálicas na remoção de contaminantes.

Classe	Compostos	Metal(is)	Referências/Ano
Antibióticos	Metronidazol	Fe	[32], 2011
	Amoxicilina e Ampicilina	Fe	[33], 2009
Corantes		Cu	[34], 2015
	Alaranjado de metila	Co	[35], 2016
		Au/Ag	[36], 2015
	Azul Brilhante de Remazol	Fe	[37], 2016
	Vermelho direto 80	Fe	[37], 2016
	Escarlate 4BS	Fe/Ni	[38], 2012
	Eosina Y	Ag/Ni	[39], 2010
	Laranja G	Fe/Ni	[40], 2008
Herbicida	Sulfentrazone	Fe/Ni	[41], 2016
Inseticidas	Acetamiprido	Fe/Ni	[42], 2016
Pesticidas	DDT	Fe/Ni	[25], 2009
	Lindano e Atrazina	Fe	[43], 2008
Compostos orgânicos halogenados	Tetracloreto de carbono	Cu	[44], 2007
	Diclorometano	Cu	[45], 2012
	Mono cloroaromáticos	Cu	[46], 2016
	Pentaclorofenol	Fe/Pd	[47], 2011
	Hexaclorobenzeno	Fe/Cu	[48], 2010
	Bifenilas policloradas	Fe/Ni	[49], 2012
Éteres	Étere difenílico polibromado	Fe/Ni	[50], 2014
	Éter decabromodifenílico	Fe/Ni	[28], 2011
	Éter decabromodifenílico	Fe/Ag	[29], 2012
Hidrazina		FeNi/Cu	[31], 2014
		Ni/Pt	[51], 2014
Ânions	Nitrato	Fe	[52], 2006
Fosfato	Fosfato de tributila	Fe/Ni	[53], 2011
Metais	Pb	Fe	[54], 2011
	U	Fe	[55], 2010
	Hg e Zn	Fe	[56], 2010
		Fe	[57], 2007
	Cr	Fe/Cu	[58], 2010

2.1. Processos redutivos

Alguns metais de valência zero podem promover a redução de contaminantes orgânicos e inorgânicos por meio de diferentes mecanismos, sendo o ferro, um dos metais mais utilizados. Nestes processos, o Fe ao oxidar (Equação 2.1), doa elétrons para o poluente, promovendo assim a sua redução⁵².

A redução de compostos organohalogenados pode ocorrer por diferentes mecanismos como transferência direta de elétrons provenientes da corrosão do Fe^0 e da oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} (Equação 2.2) e, também, por meio da hidrogenação via H_2 , formado durante o processo. Em todos os casos, os halogênios são substituídos por átomos de hidrogênio⁵⁹.

O Fe é muito utilizado em composição bimetálicas com outros metais, como o Ni, em processos de redução, uma vez que o Ni é considerado um bom catalisador de hidrogenólise^{28, 49}. NPs bimetálicas, compostas por Fe e metais como Pd, Ru, Pt e Au também promovem uma maior geração de hidrogênio no sistema quando comparado ao Fe^0 , sendo a composição Fe/Pd a que produz maior quantidade de hidrogênio²⁷.

Embora apresente baixo potencial de redução (Equações 2.3 - 2.5), o Cu pode promover a dehalogenação de compostos como diclorometano⁴⁵ e compostos mono cloroaromáticos⁴⁶, na presença de borohidreto de sódio. Além disso, o cobre é considerado um catalisador de hidrogenação brando⁴⁵. Estudos apontam a eficiência de NPs bimetálicas de Fe/Cu na redução de Cr(VI) ⁵⁸.

O Al também pode promover a redução de contaminantes por meio da transferência direta de elétrons (Equação 2.6). Em pH inicial 7, o Al^0 pode promover a redução de compostos como nitrobenzeno, Cr(VI) e o corante laranja ácido 7⁶⁰.

O Zn é outro metal capaz de promover a redução de contaminantes halogenados, como pode ser observado na Equação 2.7⁶¹. Compostos como

1,2,3,4-tetraclorodibenzo-p-dioxina⁶² e 2,4,6-triclorofenol⁶¹ podem ser degradados via processos redutivos envolvendo zinco metálico.

O cobalto também é um metal que pode promover a redução de contaminantes (Equação 2.8). Sha e colaboradores (2016) utilizaram nanopartículas ocas de cobalto para degradação do alaranjado de metila³⁵. Segundo esses autores, o pH é um dos parâmetros mais importantes no processo.

Tabela 2.2: Potenciais padrão de redução a 25 °C.

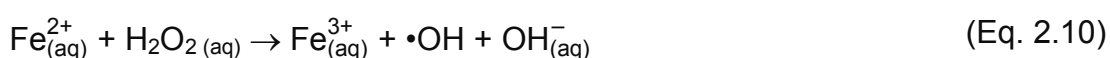
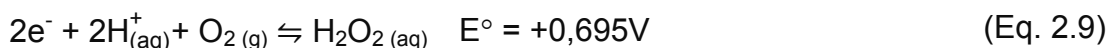
Semi-reação de redução	Potencial / V	
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,477	(Eq. 2.1)
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	+0,771	(Eq. 2.2)
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,342	(Eq. 2.3)
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{aq})}^+$	+0,153	(Eq. 2.4)
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,521	(Eq. 2.5)
$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,67	(Eq. 2.6)
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,762	(Eq. 2.7)
$\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{s})}$	-0,280	(Eq. 2.8)

2.2. Processos oxidativos

Os processos oxidativos avançados (POA) geram espécies altamente oxidantes, capazes de promover a decomposição completa do contaminante. A principal espécie gerada é o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), uma espécie não seletiva, com potencial de redução igual a 2,8 V e com elevada constante de velocidade na ordem de $10^8 - 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁶³.

Em condições óxicas, isto é, na presença de oxigênio, diferentes metais, como o Fe^{64} , Cu^{65} e Al^{66} podem gerar os radicais hidroxil. Nestes

sistemas, ao sofrer corrosão em meio aquoso, e em condições ácidas, tais metais podem gerar peróxido de hidrogênio (H_2O_2) *in situ* (Equação 2.9)⁶⁴. A presença de espécies de H_2O_2 e Fe^{2+} levam à reação de Fenton, com geração de $\bullet\text{OH}$ (Equação 2.10)⁶⁷. Quando outras espécies diferentes do Fe conduzem à formação de $\bullet\text{OH}$, tem-se o sistema Fenton *like*. Estas espécies podem promover a oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes⁶³.



Outras espécies radicalares também podem ser formadas no sistema como mostradas nas Equações 2.11 e 2.12.



2.3. Adsorção

Durante os processos envolvendo NPs metálicas, pode ocorrer a formação de óxidos/hidróxidos que promovem a adsorção do contaminante. Yang e colaboradores (2017) verificaram que em pH inicial 7, o Al promove a remoção do nitrobenzeno por redução e por adsorção, que ocorre nas camadas de hidróxido/óxido de alumínio, geradas no processo⁶⁰. Fan e colaboradores (2009) utilizaram NPs de ferro na descoloração do corante alaranjado de metila, em que foram observados os processos de adsorção, redução e catálise⁶⁸. NPs de cobalto apresentam propriedades para adsorção de corantes como o vermelho congo⁶⁹ e alaranjado de metila⁷⁰.

Como observado na Tabela 2.3, os processos de adsorção por nanopartículas são mais comuns entre os óxidos e/ou hidróxidos metálicos.

Tabela 2.3: Trabalhos recentemente publicados envolvendo adsorção por óxidos ou hidróxidos metálicos.

Nanopartículas	Compostos	Referências/ Ano
Co(OH) ₂	Fosfato em solução aquosa	[71], 2017
Fe ₃ O ₄	Ni(II) em solução aquosa	[72], 2011
ZnO	Corante azul vitória	[73], 2016
Fe/ZnO	Corantes verde malaquita e vermelho congo	[74], 2015
Cu ₂ O poliédricas	Corante vermelho congo	[75], 2015
Cu ₂ O	Corantes alaranjado de metila e laranja ácido	[76], 2008
Al(OH) ₃	Ânion perclorato	[77], 2010
ZnO	Corante vermelho congo	[78], 2014
ZnO	Corantes verde malaquita, fucsina acida e vermelho congo	[79], 2016
Alunita / MnO ₂	Corante laranja reativo 13	[80], 2018

2.3.1. Isoterma e cinética de adsorção

Em trabalhos envolvendo adsorção, é comum a realização de estudos cinéticos e isotérmicos, em que diferentes modelos empíricos são aplicados aos dados experimentais.

As isotermas de adsorção podem ser usadas para descrever a relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato a uma temperatura constante. Dentre os modelos empíricos, destacam-se: isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich.

a) Isoterma de Langmuir: A isoterma de Langmuir apresenta os pressupostos de que existe um número finito de sítios ativos de adsorção, os quais possuem energia equivalente. A adsorção ocorre em uma monocamada homogênea e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. Cada sítio de adsorção pode comportar apenas uma molécula adsorvida ⁸¹.

b) Isoterma de Freundlich: A isoterma de Freundlich pode ser aplicada a sistemas não ideais. O modelo considera o adsorvente como um sólido heterogêneo em que a adsorção ocorre em múltiplas camadas. O modelo aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas⁸¹.

c) Temkin: A isoterma de Temkin leva em consideração a distribuição uniforme de energias de ligação. Esse modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear com o aumento da cobertura do adsorvente⁸¹.

d) Dubinin–Radushkevich: A isoterma de Dubinin–Radushkevich foi desenvolvida para processos de adsorção baseados no preenchimento dos poros do adsorvente com superfície não homogênea por vapores subcríticos. Em geral, é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção, considerando-se a distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas⁸¹.

Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich são frequentemente usados na forma linearizada, como pode ser observado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Equações linearizadas dos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich.

Modelos	Equações linearizadas	
Langmuir ⁸¹	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}}$	(Eq. 2.13)
Freundlich ⁸¹	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	(Eq. 2.14)
Temkin ⁸²	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	(Eq. 2.15)
Dubinin–Radushkevich ⁸²	$\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$	(Eq. 2.16)

Em que q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L é constante de interação entre adsorvente e adsorvato (L mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F (L g^{-1}) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich; R é a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é a temperatura (K); b é a constante de Temkin que está relacionada ao calor de sorção; K_T (L g^{-1}) é a constante isotérmica de Temkin; ε é o potencial de Polianyi; q_{DR} (mg g^{-1}) e K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$) representam as constantes isotérmicas de Dubinin-Radushkevich⁸¹.

A cinética de adsorção é representada pela remoção do adsorvato presente na fase fluida em relação ao tempo. Essa remoção está relacionada com a transferência de um ou mais componentes presentes na fase líquida para a superfície do adsorvente, onde deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores do adsorvente⁸¹.

Os modelos mais empregados são os de pseudo-primeira ordem (Lagergren) e de pseudo-segunda ordem (Ho e McKay)⁸¹. Entretanto, outros modelos também podem ser utilizados como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris⁸¹. Muitos trabalhos empregam esses modelos na forma linearizada, como pode ser observado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Equações linearizadas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Modelos	Equações linearizadas
Pseudo-primeira ordem ^{73, 83}	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t$ (Eq. 2.17)
Pseudo-segunda ordem ^{84,83}	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (Eq. 2.18)
Difusão Intrapartícula ⁸³	$q_t = k_{DI} t^{1/2} + C$ (Eq. 2.19)

Em que q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg g^{-1}); k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) e k_{DI} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$) são as constantes da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula respectivamente; C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão, sendo pertinente a espessura do efeito da camada limite.

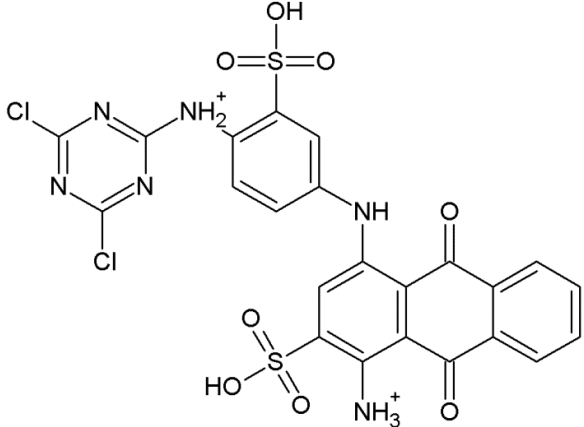
4. Corante azul reativo 4

Corantes são substâncias que podem ser utilizadas para tingimento em diversos setores industriais tais como indústria de cosméticos, indústria farmacêutica, no curtimento de couro, no processamento de alimentos e na indústria têxtil⁸⁵. As colorações dos corantes são devido aos grupos cromóforos presentes na sua estrutura química, tais como grupos nitro, nitroso, azo e carbonila⁸⁶.

Os corantes podem ser classificados de acordo com seu modo de fixação à fibra têxtil tais como: ácido, básico, direto, dispersivo, reativo, mordente, corantes de enxofre e corantes à cuba³⁷. Corantes reativos são muito utilizados no setor têxtil para tingimento de algodão, lã e poliamidas, existindo em uma grande variedade de cores⁸⁷. Dentre os corantes reativos, o corante azul reativo 4 (AR4) é bastante usado na indústria têxtil, que apresenta em sua estrutura grupos sulfonato, antraquinona e diclorotriazina, como pode ser observado na Tabela 2.6.

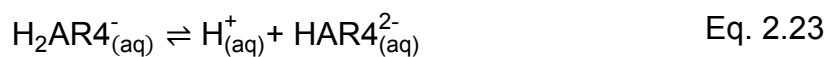
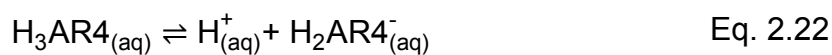
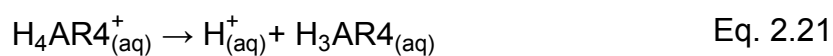
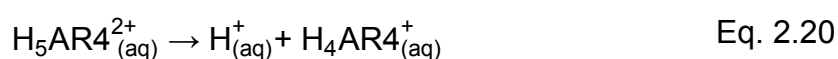
De acordo com *ACD/Labs* os pKas para AR4 são -1,5; 0,5; 3,4 e 5,4. O primeiro valor de pKa é referente a desprotonação da hidroxila do ácido sulfônico ligado ao grupo antraquinona. O segundo valor de pKa é referente a desprotonação da hidroxila do ácido sulfônico ligado ao anel aromático. O terceiro pKa é referente a desprotonação do nitrogênio ligado ao grupo antraquinona e o último pKa é referente a desprotonação do nitrogênio da atrazina. Além desses valores de pKas, através do *Chemicalize* foi identificado um quinto valor de pKa igual a 11,33, referente a desprotonação do nitrogênio ligado ao grupo antraquinona e ao anel aromático. Portanto, a molécula totalmente protonada, pode ser codificada por $\text{H}_5\text{AR}_4^{2+}$.

Tabela 2.6: Estrutura e propriedades do corante AR4.

Fórmula Estrutural	
CAS	13324-20-4
Massa molecular ^a	637,43 g mol ⁻¹
Fórmula molecular ^a	C ₂₃ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ O ₈ S ₂
Ponto de fusão ^b (EPI Suite TM)	349,84 °C
Solubilidade em água ^a	100 g L ⁻¹

^aSigma-Aldrich ; ^bEpolito et al. (2005)⁸⁸

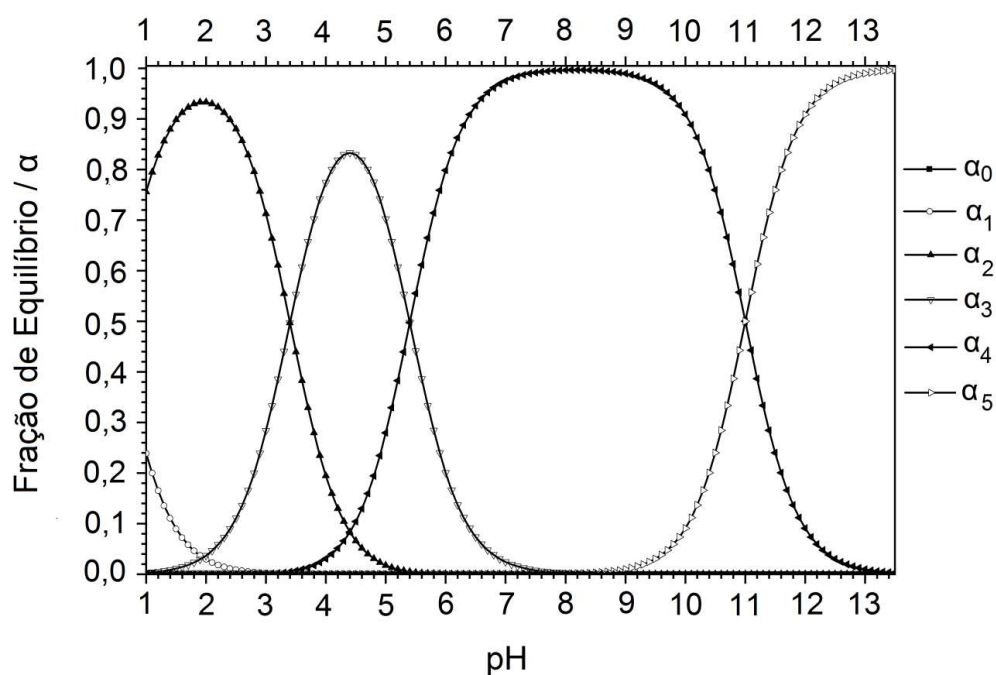
As equações que representam os equilíbrios ácido-base de Bronsted para o sistema AR4 são descritas pelas Equações 2.20 – 2.24.



As espécies e suas respectivas frações de equilíbrio são mostradas na Tabela 2.7 e o Diagrama de Distribuição de Espécies do sistema AR4 é mostrado na Figura 2.1.

Tabela 2.7: Espécies do AR4 e suas respectivas frações de equilíbrio.

Espécie	Fração de Equilíbrio (α)
H_5AR4^{2+}	α_0
H_4AR4^+	α_1
H_3AR4	α_2
H_2AR4^-	α_3
$HAR4^{2-}$	α_4
$AR4^{3-}$	α_5

**Figura 2.1:** Diagrama de distribuição de espécies do AR4. Gráfico gerado com a planilha eletrônica Alfadist.

A contribuição do sistema AR4 é definido por:

$$2[H_5AR4^{2+}] + [H_4AR4^+] - [H_2AR4^-] - 2[HAR4^{2-}] - 3[AR4^{3-}]$$

Substituindo as concentrações das espécies pelas frações de equilíbrio, tem-se a carga efetiva (q_{ef}) do sistema AR4, Equação 2.25.

$$q_{ef} = 2\alpha_0 + \alpha_1 - \alpha_3 - 2\alpha_4 - 3\alpha_5 \quad \text{Eq. 2.25}$$

A variação da carga efetiva do corante AR4 com o pH pode ser observada na Figura 2.2.

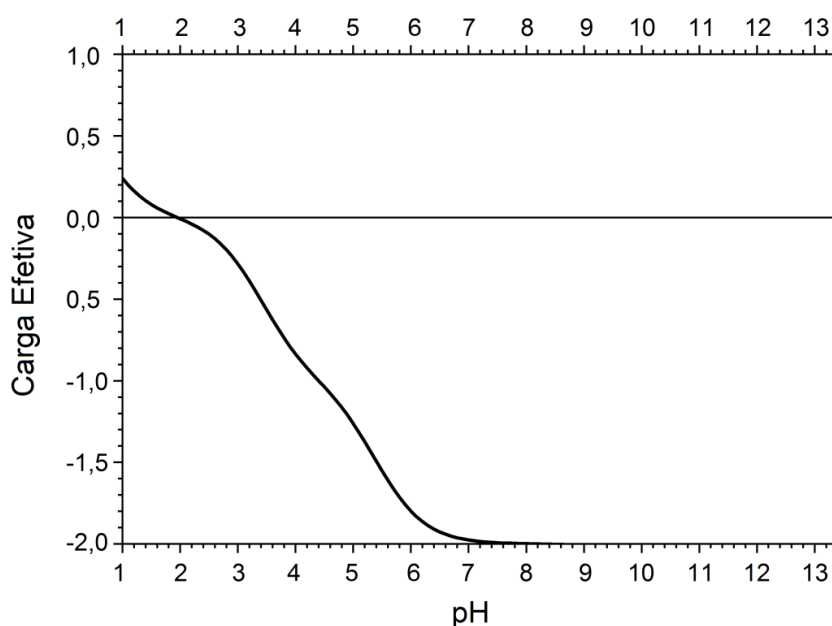


Figura 2.2. Carga efetiva do AR4 em função do pH.

No setor de tingimento, os corantes reativos estão entre os mais usados devido a algumas de suas características como grande estabilidade e fácil procedimento de tingimento. No entanto, possuem alguns inconvenientes como elevada solubilidade em água e baixa taxa de fixação, o que pode levar a geração de efluentes com alto teor de coloração⁸⁹.

Estudos apontam que a indústria têxtil é uma das responsáveis pelo crescimento da poluição ambiental nas últimas décadas⁸⁶. Em condições típicas, 2 a 50% da concentração inicial dos corantes são liberados na água residual gerada pela indústria que utiliza corantes básicos e reativos⁸⁵.

O descarte inadequado dos efluentes da indústria têxtil nos corpos receptores pode causar danos ambientais. Uma vez nos corpos d'água, os

corantes podem provocar uma acentuada mudança de coloração da água. Como resultado, a luz solar deixa de atingir as plantas aquáticas, impedindo a fotossíntese e adequada reprodução⁹⁰. Além disso, corantes sintéticos são não-biodegradáveis, tóxicos e podem facilmente ser incorporados na cadeia alimentar, podendo originar doenças e distúrbios na saúde dos seres vivos⁹¹.

Devido aos malefícios que podem ser causados pela presença de corantes em corpos d'água, alternativas que visem a sua remoção são necessárias. Uma alternativa bastante promissora são os processos baseados em adsorção. Tais processos tem se mostrado muito eficazes, além de requererem baixos custos de funcionamento, flexibilidade do processo e facilidade de operação quando comparado a técnicas convencionais como coagulação-floculação, precipitação, biodegradação, permuta iônica, oxidação química e extração com solvente⁹².

O emprego de processos adsorptivos na remoção de corantes tem sido amplamente estudado, os quais utilizam diferentes adsorventes como pode ser observado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Trabalhos recentemente publicados envolvendo adsorção de corantes por diferentes materiais.

Corantes	Materiais adsorventes	Referências/Ano
Azul de metileno	Goma de amêndoa	[90], 2015
Azul reativo 4	Esferas de quitosana modificadas	[89], 2015
Rodamina B	Nanocompósitos de hidrogel	[93], 2017
Alaranjado de metila	Carbono nanoporoso	[94], 2017
Verde malaquita	NPs de Fe-Zn	[74], 2015
Vermelho congo	NPs de cobalto	[69], 2012
Vermelho congo	NPs de Fe-Zn	[74], 2015

Os processos de degradação de corantes também são uma alternativa promissora, principalmente envolvendo nanopartículas metálicas, como pode ser observado na Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Trabalhos recentemente publicados envolvendo degradação de corantes por diferentes nanopartículas.

Corantes	Materiais	Referências/Ano
Alaranjado de metila, alaranjado G, amaranth e vermelho Congo	NPs SiO ₂ -Co	[95], 2016
Alaranjado de metila, rodamin B, vermelho congo e azul de metileno	NPs de Cu	[65], 2014
Amarelo reativo 179, escarlate 3G, vermelho ácido 66, laranja ácido 7 e p-aminoazobenzene	NPs de Pd	[96], 2017
Alaranjado de metila	NPs ocas de Co	[35], 2016
Eosina Y	NPs de Ag/Ni	[39], 2010
Laranja G	NPs de Fe/Ni	[40], 2008
Escarlate 4BS	NPs de Fe/Ni	[38], 2012

Como exposto, vários são os processos que podem ser utilizados para remoção de corantes em meio aquoso. Dessa forma, se faz necessário o desenvolvimento de novos materiais com elevada capacidade de remoção desses compostos no meio ambiente.

5. Referências Bibliográficas

- ¹ ZHANG, W.-H.; WU, Y.-X.; SIMONNOT, M. O. Soil Contamination due to E-Waste Disposal and Recycling Activities: A Review with Special Focus on China. *Pedosphere*, v. 22, n. 4, p. 434-455, 2012.
- ² ECHEGARAY, F.; HANSSTEIN, F. V. Assessing the intention-behavior gap in electronic waste recycling: the case of Brazil. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, Part 1, p. 180-190, 2017.
- ³ ILANKOON, I. M. S. K. et al. E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. *Waste Management*, v. 82, p. 258-275, 2018.
- ⁴ ABRIL, R. E.-E. Brasil gerou 1,5 milhão de toneladas de lixo eletrônico em 2016. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/brasil/brasil-gerou-15-milhao-de-toneladas-de-lixo-eletronico-em-2016/>>. Acesso em: Novembro de 2018.
- ⁵ LI, L. et al. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, v. 30, n. 12, p. 2615-2621, 2010.
- ⁶ PAULINO, J. F.; BUSNARDO, N. G.; AFONSO, J. C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 843-849, 2008.
- ⁷ GEORGI-MASCHLER, T. et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, p. 173-182, 2012.
- ⁸ SANTANA, I. L. et al. Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, v. 190, p. 38-44, 2017.
- ⁹ YAMANE, L. H. et al. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, v. 31, n. 12, p. 2553-2558, 2011.
- ¹⁰ CHEN, M. et al. Evolution of electronic waste toxicity: Trends in innovation and regulation. *Environment International*, v. 89–90, p. 147-154, 2016.
- ¹¹ LIANG, G. et al. Optimizing mixed culture of two acidophiles to improve copper recovery from printed circuit boards (PCBs). *Journal of Hazardous Materials*, v. 250-251, p. 238-245, 2013.

- 12 DE SOUZA, C. C. B. M.; TENÓRIO, J. A. S. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *Journal of Power Sources*, v. 136, n. 1, p. 191-196, 2004.
- 13 EBIN, B. et al. Production of zinc and manganese oxide particles by pyrolysis of alkaline and Zn–C battery waste. *Waste Management*, v. 51, p. 157-167, 2016.
- 14 MESHRAM, P. et al. Two stage leaching process for selective metal extraction from spent nickel metal hydride batteries. *Journal of Cleaner Production*, v. 157, p. 322-332, 2017.
- 15 AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio. *Química Nova*. 24: 243-246 p. 2001.
- 16 ARAÚJO, M. G. et al. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. *Waste Management*, v. 32, n. 2, p. 335-342, 2012.
- 17 CUI, J.-L. et al. Speciation and leaching of trace metal contaminants from e-waste contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 329, p. 150-158, 2017.
- 18 DING, Y. et al. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 141, p. 284-298, 2019.
- 19 GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. *Química Nova*. p.1486-1492, 2012.
- 20 TAN, K. B. et al. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, v. 150, p. 229-242, 2015.
- 21 SHARMA, G. et al. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University - Science*, 2017.
- 22 SHARMA, G. et al. Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review. *Materials Science and Engineering: C*, v. 71, p. 1216-1230, 2017.
- 23 LIU, W.-J.; QIAN, T.-T.; JIANG, H. Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of

- environmental pollutants. *Chemical Engineering Journal*, v. 236, p. 448-463, 2014.
- ²⁴ COLOMBO, A. et al. Degradation of toxic halogenated organic compounds by iron-containing mono-, bi- and tri-metallic particles in water. *Inorganica Chimica Acta*, v. 431, p. 48-60, 2015.
- ²⁵ TIAN, H. et al. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, v. 66, n. 1, p. 84-89, 2009.
- ²⁶ BOKARE, A. D. et al. Effect of Surface Chemistry of Fe–Ni Nanoparticles on Mechanistic Pathways of Azo Dye Degradation. *Environmental Science Technology*, 2007.
- ²⁷ LIN, C. J.; LO, S. L.; LIOU, Y. H. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron. *Journal of Hazardous Materials*, v. 116, n. 3, p. 219-228, 2004.
- ²⁸ FANG, Z. et al. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2–3, p. 958-969, 2011.
- ²⁹ LUO, S. et al. Improved debromination of polybrominated diphenyl ethers by bimetallic iron–silver nanoparticles coupled with microwave energy. *Science of The Total Environment*, v. 429, p. 300-308, 2012.
- ³⁰ GHAUCH, A. et al. Fe⁰-based trimetallic systems for the removal of aqueous diclofenac: Mechanism and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 2–3, p. 1033-1044, 2011.
- ³¹ MANUKYAN, K. V. et al. Low temperature decomposition of hydrous hydrazine over FeNi/Cu nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, v. 476, p. 47-53, 2014.
- ³² FANG, Z. et al. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination*, v. 268, n. 1, p. 60-67, 2011.
- ³³ GHAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H. A. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 5, p. 1626-1635, 2009.

- 34 LI, P. et al. Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 132-138, 2015.
- 35 SHA, Y. et al. Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. *Chemosphere*, v. 144, p. 1530-1535, 2016.
- 36 MEENA KUMARI, M.; JACOB, J.; PHILIP, D. Green synthesis and applications of Au–Ag bimetallic nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 137, p. 185-192, 2015.
- 37 TRUSKEWYCZ, A.; SHUKLA, R.; BALL, A. S. Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 4, p. 4409-4417, 2016.
- 38 LIN, Y. et al. Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 381, n. 1, p. 30-35, 2012.
- 39 XIA, L. et al. A one-step facile synthesis of Ag–Ni core–shell nanoparticles in water-in-oil microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 367, p. 96-101, 2010.
- 40 BOKARE, A. D. et al. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 79, n. 3, p. 270-278, 2008.
- 41 NASCIMENTO, M. A. et al. Sulfentrazone dechlorination by iron-nickel bimetallic nanoparticles. *Environmental Pollution*, v. 211, p. 406-413, 2016.
- 42 MARCELO, C. R. et al. Evaluation of different parameters on the acetamiprid degradation by bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, v. 171, p. 256-262, 2016.
- 43 JOO, S. H.; ZHAO, D. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer. *Chemosphere*, v. 70, n. 3, p. 418-425, 2008.
- 44 LIOU, Y. H.; LO, S. L.; LIN, C. J. Size effect in reactivity of copper nanoparticles to carbon tetrachloride degradation. *Water Research*, v. 41, n. 8, p. 1705-1712, 2007.

- 45 HUANG, C.-C.; LO, S.-L.; LIEN, H.-L. Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 95-100, 2012.
- 46 RAUT, S. S.; KAMBLE, S. P.; KULKARNI, P. S. Efficacy of zero-valent copper (Cu^0) nanoparticles and reducing agents for dechlorination of mono chloroaromatics. *Chemosphere*, v. 159, p. 359-366, 2016.
- 47 SHIH, Y.-H.; CHEN, M.-Y.; SU, Y.-F. Pentachlorophenol reduction by Pd/Fe bimetallic nanoparticles: Effects of copper, nickel, and ferric cations. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, p. 24-29, 2011.
- 48 ZHU, N. et al. Effective dechlorination of HCB by nanoscale Cu/Fe particles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 1101-1105, 2010.
- 49 ZHANG, Z. et al. Catalytic dechlorination of Aroclor 1242 by Ni/Fe bimetallic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 385, n. 1, p. 160-165, 2012.
- 50 XIE, Y. et al. Remediation of polybrominated diphenyl ethers in soil using Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. *Science of The Total Environment*, v. 485–486, p. 363-370, 2014.
- 51 SINGH, A. K.; XU, Q. Highly-dispersed surfactant-free bimetallic Ni–Pt nanoparticles as high-performance catalyst for hydrogen generation from hydrous hydrazine. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 17, p. 9128-9134, 2014.
- 52 WANG, W. et al. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal. *Chemosphere*, v. 65, n. 8, p. 1396-1404, 2006.
- 53 AMBASHTA, R. D.; REPO, E.; SILLANPÄÄ, M. Degradation of Tributyl Phosphate Using Nanopowders of Iron and Iron–Nickel under the Influence of a Static Magnetic Field. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 21, p. 11771-11777, 2011.
- 54 ZHANG, X. et al. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb^{2+} from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Research*, v. 45, n. 11, p. 3481-3488, 2011.
- 55 YAN, S. et al. Uranium (VI) Removal by Nanoscale Zerovalent Iron in Anoxic Batch Systems. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 20, p. 7783-7789, 2010.

- 56 YAN, W. et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 118, n. 3, p. 96-104, 2010.
- 57 XU, Y.; ZHAO, D. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research*, v. 41, n. 10, p. 2101-2108, 2007.
- 58 HU, C.-Y. et al. Hexavalent chromium removal from near natural water by copper-iron bimetallic particles. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 3101-3108, 2010.
- 59 PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v. 28, p. 130-136, 2005.
- 60 YANG, S. et al. Zero-valent aluminum for reductive removal of aqueous pollutants over a wide pH range: Performance and mechanism especially at near-neutral pH. *Water Research*, v. 123, p. 704-714, 2017.
- 61 CHOI, J.-H.; KIM, Y.-H. Reduction of 2,4,6-trichlorophenol with zero-valent zinc and catalyzed zinc. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2, p. 984-991, 2009.
- 62 WANG, Z. et al. Kinetics of reductive dechlorination of 1,2,3,4-TCDD in the presence of zero-valent zinc. *Chemosphere*, v. 71, n. 2, p. 360-368, 2008.
- 63 BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 121-135, 2014.
- 64 ROY, G. et al. Study of tropaeolin degradation by iron—proposition of a reaction mechanism. *Water Research*, v. 37, n. 20, p. 4954-4964, 2003.
- 65 DONG, G.; AI, Z.; ZHANG, L. 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*, v. 66, p. 22-30, 2014.
- 66 BOKARE, A. D.; CHOI, W. Zero-Valent Aluminum for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 18, p. 7130-7135, 2009.

- 67 NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1, p. 33-50, 2003.
- 68 FAN, J. et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2-3, p. 904-910, 2009.
- 69 LIANG, X.; ZHAO, L. Room-temperature synthesis of air-stable cobalt nanoparticles and their highly efficient adsorption ability for Congo red. *RSC Advances*, v. 2, n. 13, p. 5485-5487, 2012.
- 70 NAZ, S. et al. Synthesis of Highly Stable Cobalt Nanomaterial Using Gallic Acid and Its Application in Catalysis. *Advances in Chemistry*. 2014.
- 71 ZOLGHARNEIN, J. et al. Adsorptive removal of phosphate using nano cobalt hydroxide as a sorbent from aqueous solution; multivariate optimization and adsorption characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 725, p. 1006 - 1017, 2017.
- 72 PANNEERSELVAM, P.; MORAD, N.; TAN, K. A. Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 1, p. 160-168, 2011.
- 73 KATARIA, N. et al. Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 4, p. 1180-1188, 2016.
- 74 GAUTAM, R. K. et al. Synthesis of bimetallic Fe-Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 212, p. 227-236, 2015.
- 75 SHU, J. et al. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu₂O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 633, p. 338-346, 2015.
- 76 HUANG, L. et al. Synthesis of Cu₂O nanoboxes, nanocubes and nanospheres by polyol process and their adsorption characteristic. *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 11, p. 3047-3053, 2008.

- 77 LIEN, H.-L.; YU, C. C.; LEE, Y.-C. Perchlorate removal by acidified zero-valent aluminum and aluminum hydroxide. *Chemosphere*, v. 80, n. 8, p. 888-893, 2010.
- 78 LAN, S. et al. Hierarchical Hollow Structure ZnO: Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Adsorption/Photocatalysis toward Congo Red. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 8, p. 3131-3139, 2014.
- 79 ZHANG, F. et al. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 509, p. 474-483, 2016.
- 80 AKAR, S. T.; ASLAN, S.; AKAR, T. Conversion of natural mineral to effective geosorbent by coating MnO₂ and its application potential for dye contaminated wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, v. 189, p. 887-897, 2018.
- 81 NASCIMENTO, R. F. D. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Editora UFC, 2014.
- 82 CHOUDHARY, B.; PAUL, D. Isotherms, kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium removal using biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 2335-2343, 2018.
- 83 CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.
- 84 LI, D.-P. et al. Magnetic nanoparticles coated by aminoguanidine for selective adsorption of acid dyes from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 232, p. 425-433, 2013.
- 85 NABIL, G. M.; EL-MALLAH, N. M.; MAHMOUD, M. E. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 3, p. 994-1002, 2014.
- 86 RAMAN, C. D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 177, p. 341-355, 2016.
- 87 RIZK, H. F.; IBRAHIM, S. A.; EL-BORAI, M. A. Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety. *Dyes and Pigments*, v. 112, p. 86-92, 2015.

-
- 88 EPOLITO, W. J. et al. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Dyes and Pigments*, v. 67, n. 1, p. 35-46, 2005.
- 89 VAKILI, M. et al. Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. *Carbohydrate Polymers*, v. 132, p. 89-96, 2015.
- 90 BOUAZIZ, F. et al. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 903-911, 2015.
- 91 ARSHADI, M. Adsorptive removal of an organic dye from aqueous solution with a nano-organometallic: Kinetic, thermodynamic and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, v. 211, p. 899-908, 2015.
- 92 BELBACHIR, I.; MAKHOUKHI, B. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 75, p. 105-111, 2017.
- 93 HOSSEINZADEH, H.; BAHADOR, N. Novel CdS quantum dots templated hydrogel nanocomposites: Synthesis, characterization, swelling and dye adsorption properties. *Journal of Molecular Liquids*.
- 94 KUNDU, S.; CHOWDHURY, I. H.; NASKAR, M. K. Synthesis of hexagonal shaped nanoporous carbon for efficient adsorption of methyl orange dye. *Journal of Molecular Liquids*, v. 234, p. 417-423, 2017.
- 95 ZHANG, Y. et al. High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO₂-Co core-shell nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 199, p. 504-513, 2016.
- 96 LI, G. et al. Green synthesis of palladium nanoparticles with carboxymethyl cellulose for degradation of azo-dyes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 187, p. 133-140, 2017.

Capítulo 3

Síntese e caracterização de nanopartículas polimetálicas a partir de baterias de íon lítio: Aplicação na remoção do corante azul reativo 4

Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas nanopartículas polimetálicas a partir de resíduos de baterias de íon lítio (NP-BIL). Inicialmente, fez-se a extração dos metais presentes nas baterias utilizando água régia. Posteriormente, as NP-BIL foram sintetizadas via redução química com borohidreto de sódio. As NP-BIL foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, sendo possível observar seu formato esférico, capacidade de aglomeração e tamanho de aproximadamente 50 nm. A composição das NP-BIL foi identificada por Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva, sendo identificada a presença de Cu, Co, Ni e Mn. O difratograma de Raios X apresentou picos característicos do Cu^0 , não sendo identificados picos referentes aos outros metais. Por meio de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, foi possível obter a área superficial ($92,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), além do volume e tamanho médio dos poros ($0,25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e 5,84 nm, respectivamente). O pH do ponto de carga zero das NP-BIL foi de 8,9. Após as caracterizações, as NP-BIL foram aplicadas na remoção do corante azul reativo 4 (AR4), em que foram avaliados os efeitos causados pelas variáveis pH inicial (2 - 12), dose das NP-BIL ($0,20 - 1,6 \text{ g L}^{-1}$) e concentração inicial do corante ($200,0 - 1000,0 \text{ mg L}^{-1}$) no processo de remoção. Não foi observado um efeito significativo do pH na remoção do AR4, uma vez que, independente do pH inicial, um aumento deste parâmetro ocorre no sistema e mantém-se em pH aproximadamente 8,5, exceto para os valores de pH iniciais 2 e 12. A porcentagem de remoção aumenta com a diminuição da concentração inicial do AR4 e com o aumento da dose das NP-BIL. Os estudos apontaram que dois processos estão envolvidos na remoção do corante, adsorção e degradação, comprovados pelos espectros de absorção molecular na região UV/Vis, que mostraram a formação de um produto de degradação, e pelos espectros na região do infravermelho que mostraram que parte do corante encontra-se aderido na superfície das NP-BIL. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir ajustaram-se melhor aos dados experimentais, sendo que a capacidade máxima de remoção foi calculada como sendo igual a $344,8 \text{ mg g}^{-1}$.

1. Introdução

As baterias de íon lítio (BIL) estão entre as mais utilizadas, devido às vantagens apresentadas, como maior densidade de energia, ciclo de vida mais longo, além de serem mais leves e não possuírem efeitos de memória¹. As BIL podem ser utilizadas como fonte de energia em telefones celulares, laptops e dispositivos eletrônicos².

A quantidade de resíduos gerada pelas BIL é muito grande, uma vez que a vida útil dessas baterias é cerca de 2 a 3 anos, dependendo da forma como são utilizadas e de sua qualidade³. Desta forma, a destinação final deste material requer cuidados, pois o descarte inadequado de BIL pode contaminar o solo e a água, uma vez que são constituídas por diversos metais como alumínio, ferro, cobre, lítio, cobalto, níquel e manganês^{1,4}.

Uma alternativa ao descarte inadequado das BIL consiste na sua reciclagem, uma vez que são fontes em potencial de diversos metais. Para isso, são necessárias tecnologias que visem à sua reciclagem, possibilitando a geração de novos materiais com valor agregado. Diversos trabalhos tiveram como objetivo a recuperação de metais presentes nas BIL^{2,3,5,6,7,8,9}, porém são poucos os trabalhos que reutilizam esses metais para a síntese de novos materiais. Dentre estes, Santana e colaboradores (2017)¹⁰ sintetizaram Co_3O_4 e LiCoO_2 e Yao e colaboradores (2015)¹¹ sintetizaram $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir de BIL.

Neste sentido, uma alternativa viável seria a utilização dos metais presentes nas BIL para produção de nanopartículas metálicas que pudessem ser utilizadas na remoção de poluentes, como corantes têxteis, por exemplo.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar novos materiais polimetálicos com valor agregado a partir de resíduos de baterias de íon lítio, caracterizá-los e aplicá-los na remoção de uma molécula modelo, o corante azul reativo 4.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e Soluções

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico e todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água purificada a partir do sistema Milli-Q[®] (Millipore Corporation) e armazenadas a 4 °C. O corante azul reativo 4 foi adquirido da Sigma-Aldrich (35% m/m). Borohidreto de sódio (98,0%) e sulfato de cobre (II) pentahidratado foram obtidos da Vetec. Ácido sulfúrico foi adquirido da Alphatec. Etanol, hidróxido de sódio, ácido cítrico e ácido nítrico foram adquiridos da Neon. Acetato de cobalto tetra hidratado foi adquirido da Dinâmica.

2.2. Desmantelamento e lixiviação das BIL

Para a extração dos metais, as baterias foram descarregadas, secas em estufa a 60 °C por 24 horas e, em seguida, a parte metálica foi cortada com o auxílio de uma tesoura. Foram adicionados 30,00 mL de uma solução oxidante de água régia (3:1 v/v HCl:HNO₃) a 10,0 g da parte metálica. Este material foi mantido em um sistema de lixiviação em refluxo, sob agitação constante e aquecimento a 65 °C em banho de glicerina por cerca de 60 minutos. O licor obtido foi resfriado, filtrado à vácuo e transferido para um balão de 1,00 L cujo volume foi completado com água tipo 1, obtida pelo sistema Milli-Q[®].

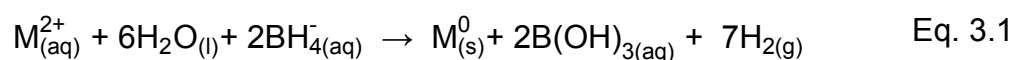
2.3. Síntese de NP-BIL, Nanopartículas de Cu e Nanopartículas de Co

A síntese das NP-BIL foi realizada via redução química dos metais presentes no licor, obtido na etapa de extração. Para isso, inicialmente o licor produzido na etapa de extração teve o pH ajustado para 3,0 com auxílio de uma solução de NaOH (10,0 mol L⁻¹). Em seguida, adicionou-se, lentamente, 100,00 mL de uma solução de borohidreto de sódio (1,06 mol L⁻¹) a 100,00 mL do licor das baterias, a uma taxa de 0,05 mL/segundo, sob agitação constante. As nanopartículas obtidas foram

filtradas a vácuo, lavadas com água Milli-Q e etanol e posteriormente secas e armazenadas em freezer.

As sínteses das nanopartículas de Cu (N-Cu) e nanopartículas de Co (N-Co) foram realizadas de forma similar às NP-BIL. Porém, ao invés do licor, foi utilizado o sal do metal precursor. Neste caso, foram adicionados 8,85 g de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) para a síntese de N-Cu, ou 8,85 g de acetato de cobalto tetra hidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) para a síntese de N-Co. O sal foi dissolvido em 50,00 mL de uma solução de etanol-água (4:1, v/v) com posterior redução utilizando 100,0 mL de borohidreto de sódio ($1,06 \text{ mol L}^{-1}$), que foi adicionado com taxa de 0,05 mL/segundo, sob agitação constante.

Ao adicionar o borohidreto de sódio, os íons metálicos de interesse presentes no licor foram reduzidos à valência zero, conforme a Equação geral 3.1.



2.4. Caracterização das NP-BIL

A caracterização das nanopartículas foi realizada pelas seguintes técnicas:

(a) Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (Varian AA240 – Shimadzu) para quantificar os elementos Cu e Co presente no licor.

(b) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV) com detector (EDAX) de Si-Li para Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS).

(c) Difração de raios X (Bruker modelo D8 Discover), usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) com variação do ângulo 2θ de 5 a 95° . As fases cristalinas presentes nas NP-BIL foram identificadas utilizando o programa

Search Match e o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

(d) Espectroscopia na região do infravermelho (VARIAN 660-IR) com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR na região de 200 a 4000 cm^{-1} .

(e) A análise superficial das nanopartículas foi realizada através de adsorção e dessorção de nitrogênio sendo a área superficial específica calculada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume e tamanho dos poros calculados pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) em um equipamento Quantachrome Autosorb 1. As medidas foram realizadas com 40 ciclos de adsorção e dessorção do nitrogênio e desgaseificação a temperatura de 100 °C pelo período de 14 horas.

(f) O ponto de carga zero (PCZ) das nanopartículas foi determinado através de medidas do potencial zeta em valores de pH entre 4 e 12 usando o equipamento Zetasizer Malvern Nano ZS. Vale ressaltar que, durante a análise, o pH do sistema aumentava devido às reações envolvendo as nanopartículas em água. Dessa forma, foram realizados os ajustes de pH no momento da leitura.

2.5. Monitoramento das reações por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis

O monitoramento das reações foi realizado em um Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/Vis (Thermo Scientific - Evolution Array) no comprimento de onda 257 ou 599 nm, utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Foi construída uma curva analítica na faixa de 0,50 a 40,0 mg L^{-1} . A qualidade do ajuste linear da curva foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2).

Para garantir a confiabilidade do método de determinação da concentração do AR4 remanescente após os processos de remoção, os parâmetros analíticos limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

foram calculados. Os LD e LQ foram estimados através de parâmetros obtidos da curva analítica, como pode ser observado nas Equações 3.2 e 3.3 respectivamente.

$$LD = 3,3 \times \frac{S_b}{s} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$LQ = 10 \times \frac{S_b}{s} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

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

2.6. Procedimento geral para remoção do corante AR4 pelas NP-BIL

Os ensaios iniciais de remoção do azul reativo 4 foram realizados utilizando 25,00 mL da solução do corante, na concentração de 200,0 mg L⁻¹ e dose das nanopartículas de 0,40 g L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação orbital a 250 rpm (mesa agitadora – SOLAB, Modelo SL-180/A) a 25 °C. Alíquotas da solução do corante foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, filtradas em membrana de PTFE (0,45 µm de poro e 13 mm de diâmetro, Millipore) e analisadas por Espectrofotometria Molecular UV/Vis sem ajuste prévio de pH (pH = 3,4).

Primeiramente, foi determinado o tempo de equilíbrio de remoção do corante pelas NP-BIL. Posteriormente, foram avaliados a influência de parâmetros como (1) pH inicial da solução (2, 4, 6, 8, 10 e 12), que foi ajustado com soluções de NaOH (0,10 mol L⁻¹) e H₂SO₄ (0,10 mol L⁻¹); (2) dose das NP-BIL (0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,6 g L⁻¹) e (3) concentração inicial do corante (200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹).

Para investigar a cinética de remoção do corante pelas NP-BIL, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay) e difusão intrapartícula (Webber e Morris) foram ajustados aos dados experimentais. O modelo foi selecionado avaliando-se o coeficiente de determinação (R^2). Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich também foram ajustados aos dados experimentais. O modelo foi selecionado avaliando-se o coeficiente

de determinação (R^2). Para manter a temperatura do sistema constante foi utilizado um banho termocriostático (Microquímica – MQBTC 99-20).

A capacidade de remoção do AR4 pelas NP-BIL, q (mg g^{-1}), e a porcentagem de remoção foram calculadas por meio das Equações 3.4 e 3.5, respectivamente.

$$q = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (\text{Eq. 3.4}) \quad \% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Em que C_0 e C_t (mg L^{-1}) representam a concentração inicial e a concentração do corante após o tempo t de reação, respectivamente, m a massa das NP-BIL utilizada (g), e V o volume da solução de corante (L). A capacidade de remoção pode ser expressa em diferentes intervalos de tempo (q_t) ou no tempo de equilíbrio (q_e).

Todos os experimentos foram realizados em replicata e os valores médios foram registados com as barras de erro representando o desvio padrão.

2.7. Ensaios de dessorção do corante AR4

Após a remoção do AR4 ($200,0 \text{ mg L}^{-1}$) pelas NP-BIL ($0,80 \text{ g L}^{-1}$), o sistema foi centrifugado, o sobrenadante retirado e as NP-BIL foram lavadas com água destilada. Esse procedimento foi realizado por três vezes consecutivas. Em seguida, 20,00 mL de uma solução extratora foram adicionados às nanopartículas. As soluções extratoras foram: hidróxido de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), etanol (99,5%), ácido cítrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) ou ácido clorídrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). O sistema foi mantido sob agitação orbital (250 rpm) por 8 horas. A solução obtida após filtração foi diluída (1:20, v/v), teve o pH ajustado igual ao padrão (aproximadamente 3,4) e analisada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis no comprimento de onda de 599 nm.

Experimentos de dessorção com diferentes concentrações de ácido cítrico (1×10^{-5} , 1×10^{-4} e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foram conduzidos. O procedimento foi o mesmo que para diferentes soluções extratoras.

2.8. Determinação da alcalinidade do sistema NP-BIL

A alcalinidade do sistema NP-BIL foi determinada por titulação potenciométrica. Para isso, 0,02 g de NP-BIL foram adicionadas a 50,00 mL de água deionizada e deixadas por 8 horas, sob as mesmas condições experimentais envolvendo o corante AR4. Ao final desse tempo, a solução foi filtrada e foi realizada a titulação potenciométrica (pHmetro Lab 1000, modelo mPA 210) utilizando solução de HCl 1,0 mmol L⁻¹, previamente padronizada.

3. Resultados e discussão

Inicialmente foi realizada a quantificação dos principais metais constituintes do licor obtido na extração das BIL. A composição do licor consiste em grande parte do metal Cu (1,06 g L⁻¹), seguida pelo Co (0,97 g L⁻¹).

A partir do licor das BIL, obtiveram-se nanopartículas cujo rendimento global associado à síntese foi de cerca de 70% m/m. O material sintetizado foi caracterizado por diferentes técnicas como descrito nos próximos itens.

3.1. Caracterização das NP-BIL

As nanopartículas obtidas via processo de redução química (item 2.3) foram caracterizadas por MET (Figura 3.1A e 3.1B). Como pode ser observado, as nanopartículas possuem formato esférico com diâmetro de aproximadamente 50 nm e formam aglomerados devido as interações magnéticas existentes entre elas^{12, 13}.

Outros pesquisadores também obtiveram nanopartículas de cobre e cobalto com tamanho nanométrico. Naz e colaboradores¹⁴ sintetizaram nanomateriais de cobalto com dimensão de 4 - 9 nm. Liang e Zhao¹⁵ sintetizaram nanopartículas de cobalto com tamanho de 10 - 20 nm. Huang e colaboradores¹⁶ produziram nanopartículas de Cu⁰ com um diâmetro médio de 50 nm.

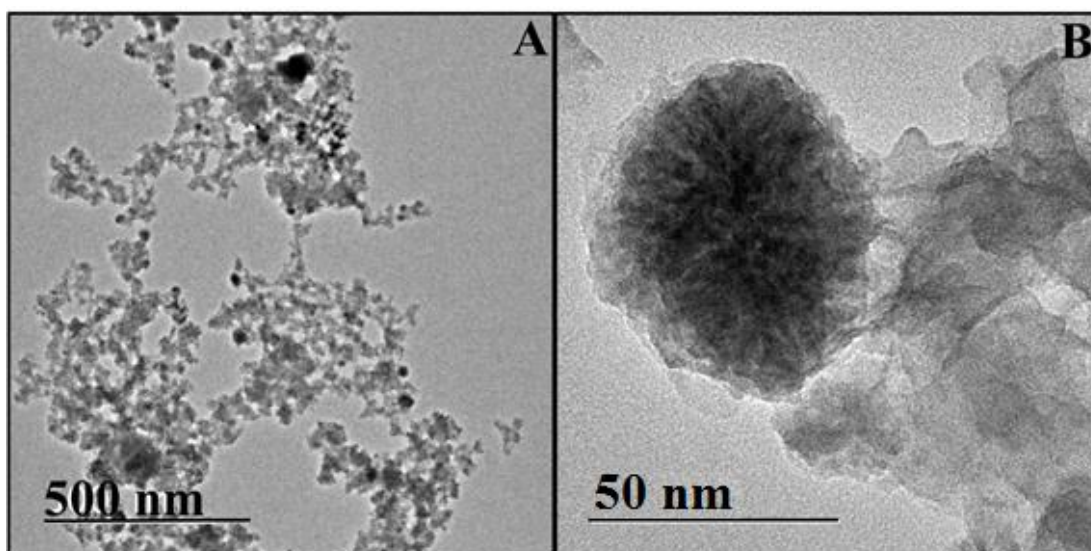


Figura 3.1: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NP-BIL nas escalas de tamanho de 500 nm (A) e 50 nm (B).

Pode-se observar no espectro de EDS (Figura 3.2) que as nanopartículas apresentam os elementos O, Co, Si, Mn, Cu e Ni em sua composição, sendo cobre e cobalto os que estão presentes em maior quantidade, seguido pelo níquel. A presença de oxigênio nas NP-BIL pode ser devido à formação de óxidos metálicos na superfície das nanopartículas.

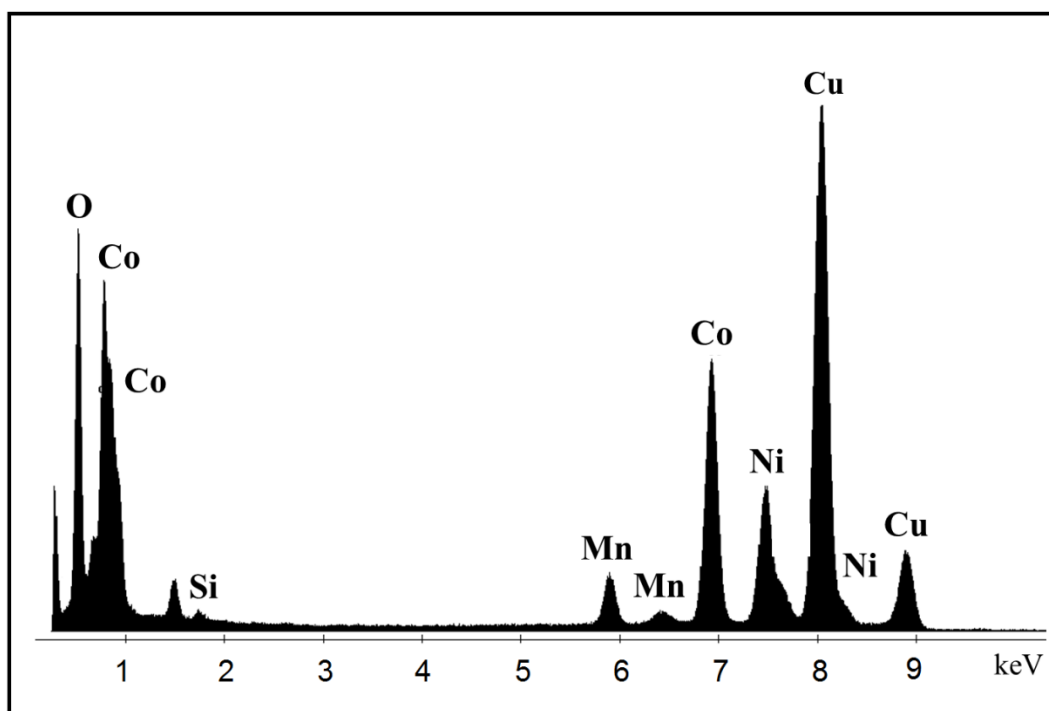


Figura 3.2: Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NP-BIL.

O difratograma de raios X obtido das NP-BIL pode ser observado na Figura 3.3. O difratograma apresenta três picos, um mais intenso em $43,3^\circ$ e dois menos intensos em $50,4^\circ$ e $74,1^\circ$, os quais indicam a presença de cobre de valência zero (Cu^0). Segundo Huang e colaboradores (2012), picos característicos do Cu^0 aparecem a $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ e $74,1^\circ$ (2θ)¹⁶. Esses mesmos picos também foram observados por Raut e colaboradores (2016)¹⁷.

O Co, mesmo estando presente em grande quantidade, não foi identificado no difratograma (Figura 3.3). Naz e colaboradores (2014) conseguiram identificar um pico em $47,01^\circ$ (2θ), ao qual atribuíram a estrutura cúbica de face centrada do cobalto¹⁴. Este pico está ausente nas NP-BIL. Liang e Zhao (2012) sintetizaram nanopartículas de cobalto e identificaram um pico largo e pouco intenso no difratograma ao qual atribuíram ao cobalto¹⁵. Porém, estes autores não conseguiram identificar a fase do cobalto e atribuíram a ausência de picos de difração à má cristalização durante o processo de síntese das nanopartículas.

Os demais elementos identificados no EDS, tais como Mn e Ni, não foram identificados no difratograma de Raios X.

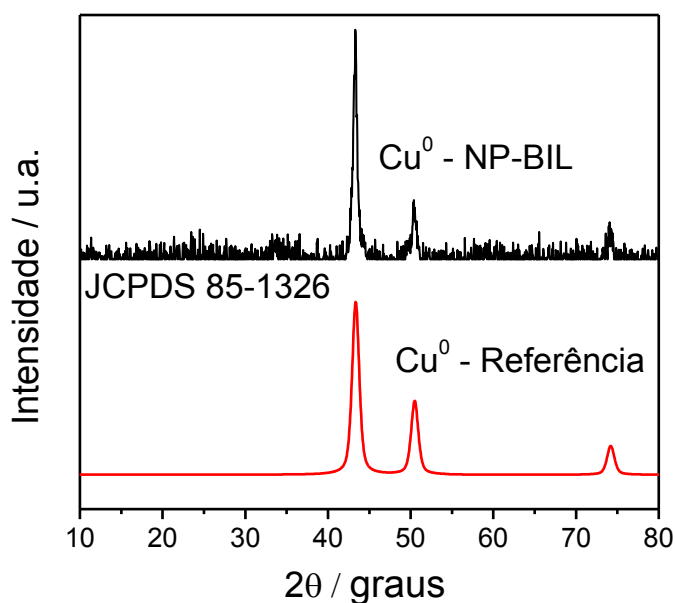


Figura 3.3: Difratograma de raios X das NP-BIL e referência de Cu^0 .

A adsorção e dessorção isotérmica de nitrogênio pelas NP-BIL foi realizada com intuito de medir a área superficial específica do material. Por meio do perfil da isoterma (Figura 3.4A), é possível verificar que ela é do tipo IV, o que é característico de materiais mesoporosos de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

A área superficial das NP-BIL foi calculada pelo método BET, que foi igual a $92,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O volume e o tamanho médio dos poros foram calculados pelo método BJH, sendo $0,252 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $5,84 \text{ nm}$, respectivamente. Huang e colaboradores (2012) obtiveram nanopartículas de Cu^0 com diâmetro médio de cerca de 50 nm e área superficial específica, de aproximadamente $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ¹⁶. Uma vez que a área superficial das NP-BIL foi aproximadamente cinco vezes maior que a área das nanopartículas de Cu^0 de Huang e colaboradores¹⁶, pode-se atribuir esse efeito devido a maior presença de poros nas NP-BIL.

Com relação a distribuição do tamanho dos poros (Figura 3.4B), as NP-BIL apresentaram uma distribuição na faixa de $4 - 30 \text{ nm}$, sendo que uma maior quantidade dos poros possuem diâmetros de cerca de 4 nm , o que confirma que esse material é do tipo mesoporoso, de acordo com a classificação da IUPAC.

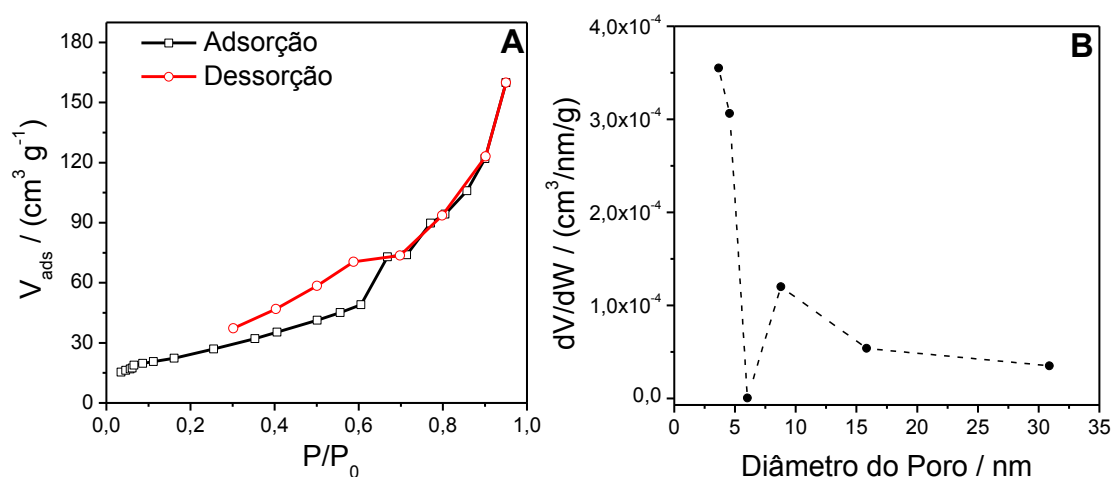


Figura 3.4: (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ; (B) Distribuição de tamanho de poros para as NP-BIL obtidas pelo método BJH.

O ponto de carga zero (PCZ) das NP-BIL foi determinado por meio dos valores de potencial zeta em diferentes valores de pH (Figura 3.5).

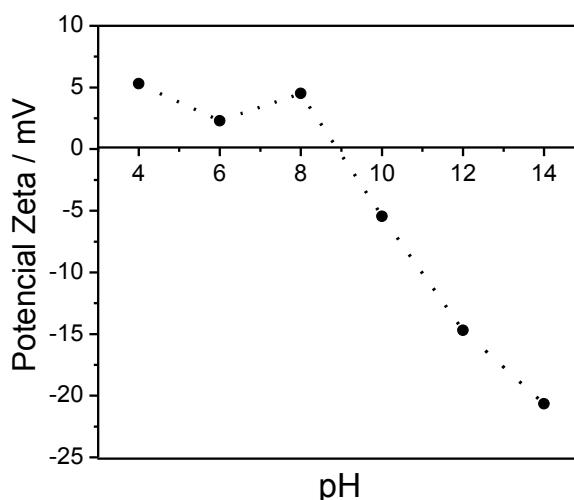


Figura 3.5: Potencial Zeta das NP-BIL em função do pH da solução.

Como pode ser observado na Figura 3.5, o PCZ foi igual a 8,9. O pH do PCZ de nanopartículas de hidróxido de cobalto determinado por Zolgharnein e colaboradores (2017)¹⁸ foi próximo ao encontrado neste trabalho, sendo igual a 8,0.

Uma vez caracterizado o material, procedeu-se com a aplicação na remoção do corante azul reativo 4.

3.2. Caracterização do corante AR4

Para avaliar o comportamento do corante na presença de NP-BIL, a primeira etapa consistiu na sua caracterização em diferentes valores de pH. Neste sentido, a solução do corante sem e com o ajuste de pH em 2, 4, 6, 8, 10, 12 foi analisada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 3.6.

Pode-se observar que o corante apresenta duas regiões de absorção máxima em 257 e 599 nm, referentes aos grupos presentes na molécula diclorotriazina e antraquinona, respectivamente (Tabela 2.6, Capítulo 2). O perfil de absorção foi mantido nos diferentes valores de pH, exceto para o

pH 12, cuja absorbância aumenta consideravelmente, e para o pH 2, cuja absorbância teve um leve decréscimo.

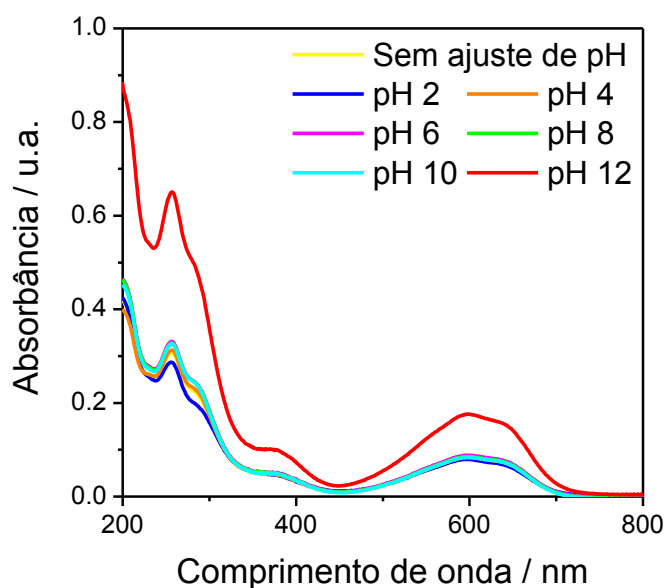


Figura 3.6: Espectro de absorção molecular na região UV/Vis do corante AR4 ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) em diferentes valores de pH (2 - 12).

Foram construídas curvas analíticas na faixa compreendida entre $0,50$ e $40,0 \text{ mg L}^{-1}$, nos comprimentos de onda 257 e 599 nm (Figura 3.7).

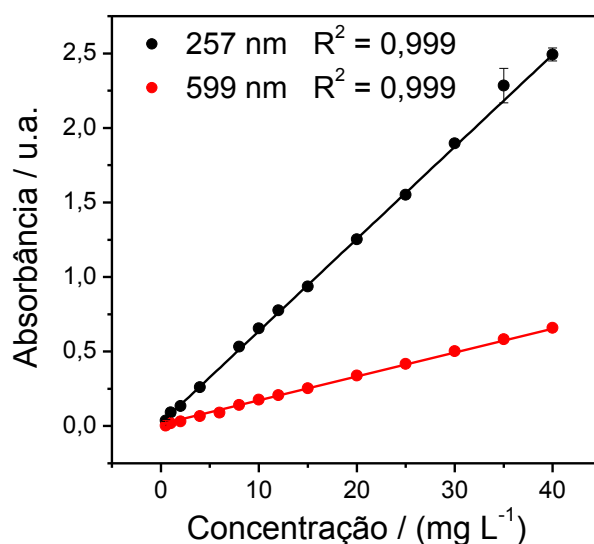


Figura 3.7: Curvas analíticas preparadas a partir de soluções de AR4 na faixa de concentrações de $0,50$ a $40,0 \text{ mg L}^{-1}$ obtidas por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis.

A qualidade do ajuste linear foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2). Foi verificado que não havia diferença no monitoramento da remoção do corante pelas NP-BIL por ambos os comprimentos de onda, sendo selecionado o comprimento de onda igual 257 nm por apresentar maior sensibilidade. Os LD e LQ para os comprimentos de onda de 257 e 599 nm podem ser observados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Limite de detecção e limite de quantificação para os comprimentos de onda de 257 e 599 nm.

Comprimento de onda	LD / (mg L ⁻¹)	LQ / (mg L ⁻¹)
257 nm	0,044	0,13
599 nm	0,17	0,51

3.3. Remoção do corante AR4 pelas NP-BIL

Os espectros UV/Vis das soluções, obtidos a partir da remoção do corante pelas NP-BIL podem ser observados na Figura 3.8A. Após 8 horas de reação é observada uma completa remoção de cor, uma vez que a banda em 599 nm, referente ao grupo cromóforo desaparece. Observa-se também a presença de uma banda em comprimento de onda de 212 nm. Imaginou-se a princípio que esta pudesse ser referente a traços do corante ainda presente em solução, uma vez que se tem uma banda com comprimento de onda próximo a 212 nm no espectro da molécula original. Por esta razão, analisou-se o espectro de sucessivas diluições do corante (Figura 3.8B). Como pode ser observado, o decaimento de bandas na diluição é proporcional, o que não ocorre na solução após a reação, que apresenta apenas uma banda em 212 nm, que pode ser referente à formação de um produto de degradação.

Embora seja observada a possível formação de um produto de degradação, verificou-se, também, que ao final da reação havia a presença de corante aderido na superfície das NP-BIL. Isso porque as nanopartículas

apresentavam-se com coloração azul mesmo que o sobrenadante estivesse totalmente incolor. Tais resultados indicam que além de degradar, as nanopartículas possuem propriedades adsortivas.

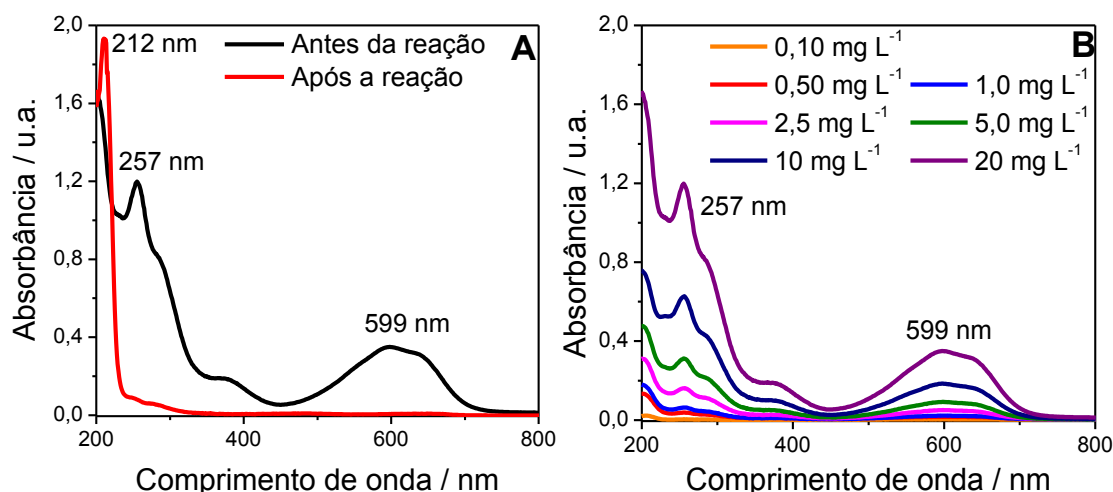


Figura 3.8: (A) Espectro UV/Vis da solução do corante AR4 antes (diluição 1/20) e após a reação com as NP-BIL (sem diluição). Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 1,6 g L⁻¹. (B) Diluições do corante AR4 em concentrações de 0,10 a 20,0 mg L⁻¹.

Para comprovar esta hipótese, foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho das NP-BIL antes e depois do processo de remoção do corante. Como pode ser observado na Figura 3.9, bandas características do corante AR4, 1567, 1404, 1169, 1067, 1019, 690 e 544 cm⁻¹, estão presentes nas NP-BIL após a reação, indicando que um dos mecanismos responsáveis pela remoção do corante é a adsorção.

A banda em 1567 cm⁻¹ é atribuída à amina primária com deformação angular no plano. A banda em 1067 cm⁻¹ refere-se ao estiramento C-N da amina alifática primária. A banda em 1019 cm⁻¹ está relacionada com a deformação angular do cloro aromático e a banda em 690 cm⁻¹ está relacionada com a deformação angular do C-Cl. A banda em 544 cm⁻¹ está relacionada à deformação angular do SO₂ e a banda em 1169 cm⁻¹ é

atribuída ao estiramento S-O do ácido sulfônico. A banda em 1404 cm^{-1} é relativa ao anel aromático trissubstituído ¹⁹.

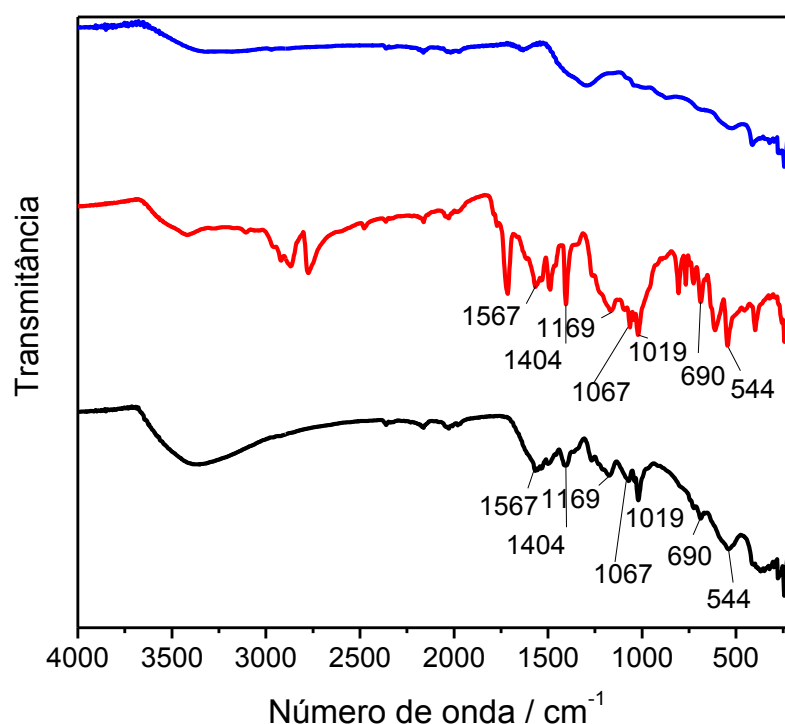


Figura 3.9: Espectro na região do infravermelho: (—) NP-BIL antes da reação, (—) corante azul reativo 4, e (—) NP-BIL após a reação

Para confirmar o processo de adsorção, foram realizados experimentos de dessorção e os resultados são mostrados na Figura 3.10. Como pode ser visto, o espectro na região UV/Vis original da molécula de corante é mantido para as soluções dessorvidas, exceto na presença do etanol que não promove a dessorção. A dessorção do corante aderido as NP-BIL por soluções de ácido cítrico ($0,05\text{ mol L}^{-1}$), ácido clorídrico ($0,05\text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,05\text{ mol L}^{-1}$) foi de cerca de 85, 60 e 10%, respectivamente.

Como o ácido cítrico promoveu uma maior dessorção do corante, foram realizados estudos com diferentes concentrações de ácido (1×10^{-5} , 1×10^{-4} e $5 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$). A dessorção foi de aproximadamente 4, 26 e 86% para concentrações de 1×10^{-5} , 1×10^{-4} e $5 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Como pode ser visto, a dessorção foi similar para 5×10^{-3} e $0,05\text{ mol L}^{-1}$. Em ambos

os casos, houve uma digestão completa das nanopartículas. Assim, a molécula adsorvida retorna à solução. Este procedimento simples leva à conclusão de que o processo de adsorção é majoritário em relação à degradação. Isso porque cerca de 86% da solução do corante foi removida por processos de adsorção, enquanto o restante foi degradada.

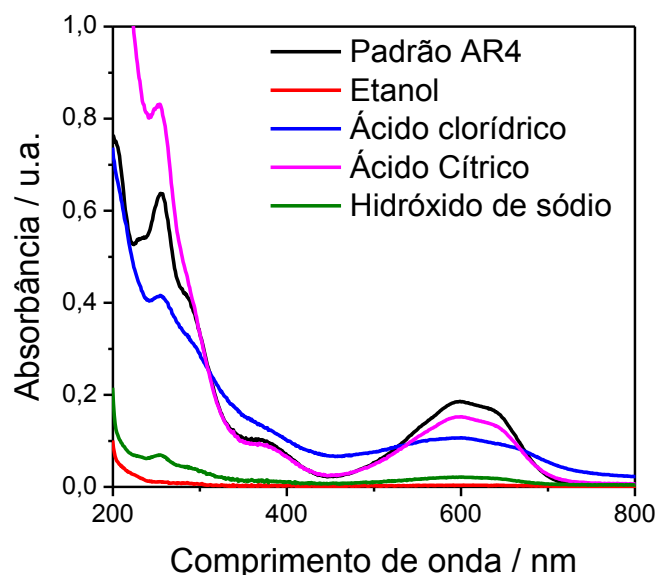


Figura 3.10: Espectros de absorção molecular no UV/Vis das soluções dessorvidas das NP-BIL após os ensaios com os dessorventes: etanol (99,5%), ácido clorídrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), ácido cítrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), hidróxido de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Condições experimentais: $V_{\text{Dessorvente}} = 20,00 \text{ mL}$; temperatura do sistema = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de remoção = 8 horas.

3.4. Remoção do AR4 por nanopartículas de Cu e nanopartículas de Co

Uma vez que as NP-BIL são compostas, principalmente, por Co e Cu, ensaios foram realizados com o intuito de se averiguar qual destas espécies estaria contribuindo com o processo de remoção do corante. Desta forma, ensaios de remoção com nanopartículas de Co^0 e com nanopartículas de Cu^0 foram realizados (Figura 3.11).

Como se pode observar, a eficiência de remoção do corante AR4 pelas N-Co (aproximadamente 10%) e N-Cu (aproximadamente 30%) é muito menor em comparação com as NP-BIL (aproximadamente 70%).

A literatura descreve que a reatividade de nanopartículas metálicas pode ser melhorada por meio da deposição de outro metal sobre a superfície do metal reativo, constituindo uma composição bimetálica ou trimetálica²⁰. Dessa forma, a diferença na eficiência de remoção do AR4 pelas NP-BIL pode estar associada ao efeito sinérgico entre os metais que as constituem.

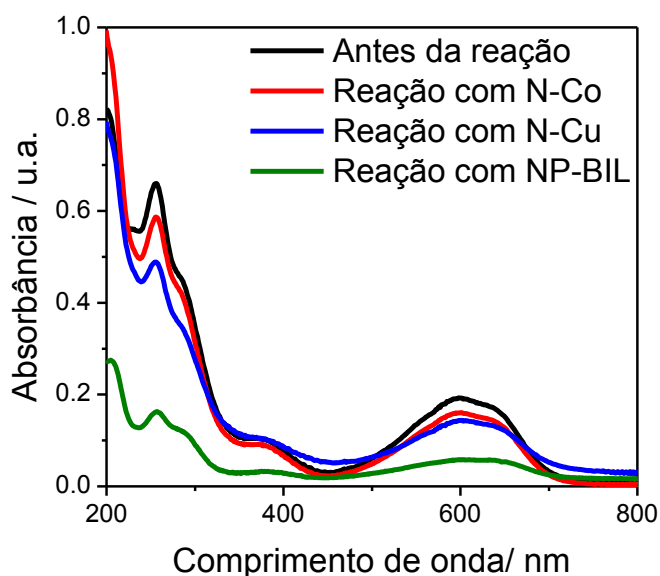


Figura 3.11: Espectro UV/Vis da solução do corante AR4 antes e após reação com N-Co, N-Cu e NP-BIL. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de NP-BIL = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

3.5. Determinação do tempo de equilíbrio de remoção do corante AR4 pelas NP-BIL

O tempo de equilíbrio para a remoção do corante AR4 pelas NP-BIL é mostrado na Figura 3.12. A remoção do corante tem um rápido aumento até cerca de 4 horas de reação ($q_e = 343,4$ mg g⁻¹) e, posteriormente, um aumento discreto até cerca de 6 horas ($q_e = 378,1$ mg g⁻¹) onde o sistema entra em equilíbrio. Inicialmente todos os sítios ativos das NP-BIL estão disponíveis, com isso a adsorção ocorre mais rapidamente. Com o passar do tempo, os sítios ativos vão sendo ocupados e a adsorção do corante ocorre mais lentamente até que o equilíbrio seja atingido. Dessa forma, foi

escolhido o tempo de 8 horas para retirada das alíquotas nos experimentos posteriores, para ter maior confiabilidade de que o equilíbrio foi alcançado.

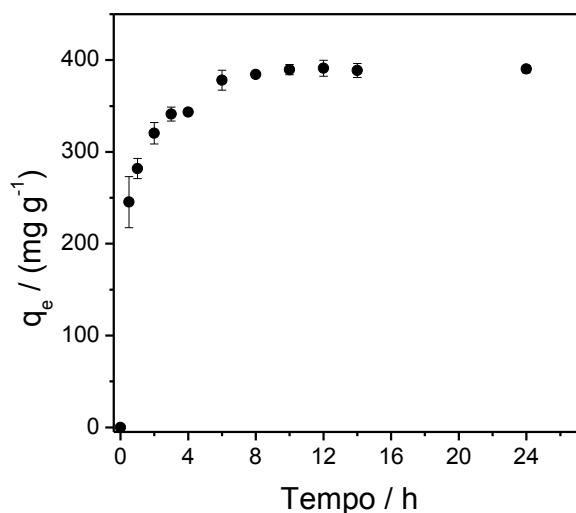


Figura 3.12: Tempo de equilíbrio entre NP-BIL e o corante AR4. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

3.6. Efeito do pH inicial

O pH do sistema é um parâmetro de grande importância no processo de remoção do AR4, uma vez que determina as possíveis interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato, devido à carga do material²¹ e do corante. Desta forma, o efeito do pH inicial do sistema foi avaliado no processo de remoção do corante AR4 e os resultados são mostrados na Figura 3.13A.

Pode-se observar que não ocorre uma variação significativa entre a capacidade de remoção e o pH inicial do meio. Este fenômeno pode ser explicado porque ao adicionar as NP-BIL em solução, o pH aumenta instantaneamente para aproximadamente 8,5, como pode ser observado na Figura 3.13B, exceto para os pHs 2 e 12.

Uma vez que o pH no PCZ das NP-BIL é igual a 8,9, e o pH final das soluções é cerca de 8,5 (exceto para os pHs iniciais 2 e 12), durante a

reação o material tende a ficar com carga superficial positiva. Conforme discutido no Capítulo 2, a molécula de AR4 possui os valores de pKa iguais a -1,5; 0,5; 3,4; 5,4, e 11,3. Logo, no pH final da solução, o corante possui carga negativa, como pode ser observado no gráfico de carga efetiva (Figura 2.2, Capítulo 2), sendo possível que a atração eletrostática favoreça o processo de remoção. No entanto a adsorção não ocorre apenas por atração eletrostática, outro fenômeno, como a quimiossorção por complexação, também pode estar envolvido. A complexação do AR4 com as NP-BIL pode ocorrer através dos grupamentos amino e carbonílico ligados ao grupo antraquinona presentes na molécula do corante.

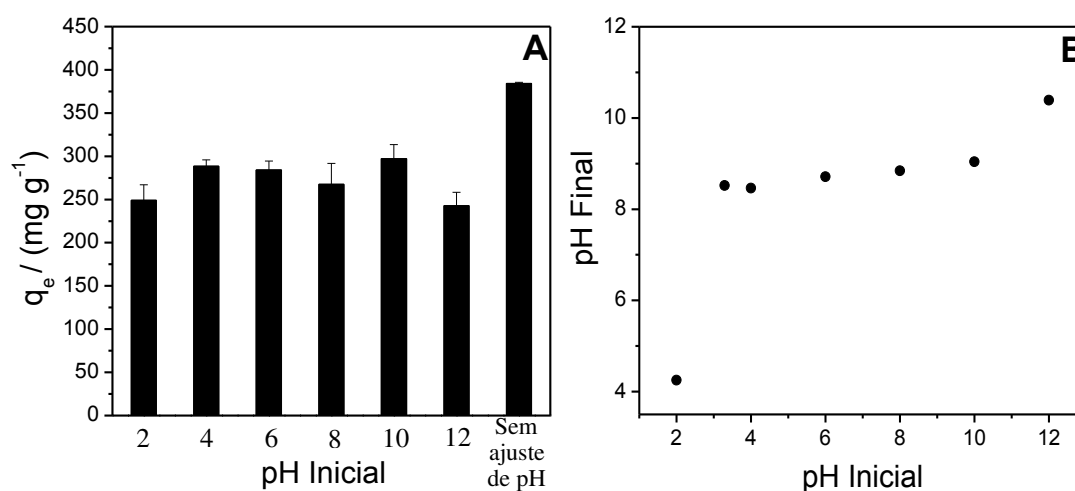


Figura 3.13: (A) Capacidade de remoção do corante AR4 pelas NP-BIL em diferentes valores de pH inicial. (B) Relação entre pH inicial e final. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose das NP-BIL = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

Em pH 2 a capacidade de remoção é um pouco menor (250 mg g⁻¹) pois nesse valor de pH uma certa massa de NP-BIL é digerida, diminuindo assim a massa total disponível e, com isso, diminuindo a capacidade de remoção do AR4. Em valores de pH 12, a atração eletrostática não é favorecida, uma vez que o corante irá possuir carga superficial negativa, assim como o material.

Uma das justificativas para o aumento do pH se deve às reações de oxidação das espécies presentes nas NP-BIL em água, como Cu^0 e Co^0 (Equações 2.3 a 2.5 e 2.8; Capítulo 2), que liberam elétrons no meio. Dessa forma, a redução do oxigênio dissolvido em água que libera OH^- , é um processo termodinamicamente favorável, como observado na Equação 3.6.



Pode-se observar na Figura 3.13B que o sistema atinge uma região tampão em pH cerca de 8,5. Para o pH 2, entretanto, o sistema não libera OH^- suficiente para que o pH seja elevado a 8,5 como os demais, subindo para 4,3 apenas. Para os sistemas em pH inicial 10 e 12, o pH tende a diminuir para cerca de 9,0 e 10, respectivamente.

Como há uma região tampão, pode-se concluir que também são formadas espécies no sistema que mantém o pH nessa faixa. A fim de comprovar esse fenômeno, foi realizada uma titulação potenciométrica, como descrito no item 2.8, das espécies liberadas no sistema pelas nanopartículas (Figura 3.14A).

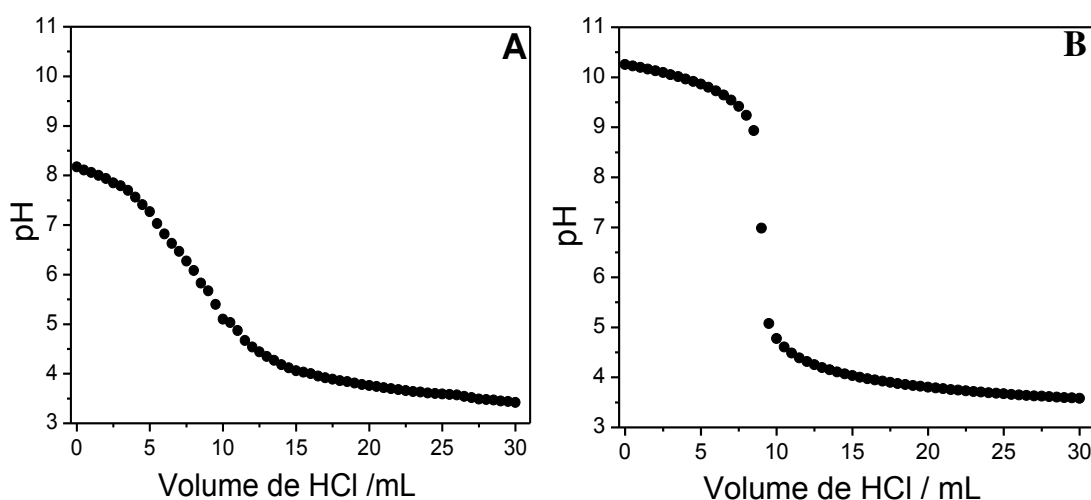


Figura 3.14: (A) Curva de titulação potenciométrica de 50,00 mL do sistema água/NP-BIL com HCl $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$; (B) Simulação de titulação potenciométrica de 50,00 mL de solução NaOH $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$ com HCl $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Gráfico gerado com a planilha eletrônica TitGer.

Uma simulação de como seria o gráfico de titulação potenciométrica se apenas OH^- tivesse sido liberada no meio também foi realizada (Figura 3.14B). Pode-se observar que os perfis de ambas as curvas de titulação são diferentes, o que demonstra que são geradas outras espécies além de OH^- . Essas espécies são provenientes da oxidação das nanopartículas, as quais podem contribuir para o tamponamento do sistema.

Uma vez que as NP-BIL são compostas principalmente por Co e Cu, as possíveis espécies liberadas no meio são Co^{2+} e Cu^{2+} . Para comprovar se o comportamento do sistema tampão estava relacionado às espécies de Co^{2+} e Cu^{2+} , foi realizada uma titulação potenciométrica destes íons através do preparo de uma solução salina dos mesmos (Figura 3.15). As curvas de distribuição de espécies estão sobrepostas às curvas de titulação. As equações que descrevem, os sistemas são mostradas na Tabela 3.2 (Equações 3.7 – 3.12).

Tabela 3.2: Equilíbrios ácido-base do sistema cobre e cobalto.

Sistema	Equações químicas		
Cobre	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_1 = 7,0$	(Eq. 3.7)
	$\text{Cu}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_2 = 7,32$	(Eq. 3.8)
	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{3-}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_3 = 10,7$	(Eq. 3.9)
Cobalto	$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_1 = 9,45$	(Eq. 3.10)
	$\text{Co}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_2 = 9,5$	(Eq. 3.11)
	$\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_{3-}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_3 = 12,7$	(Eq. 3.12)

Como pode ser observado na Figura 3.15, em pH 8,5 para o sistema cobre, estão presentes as espécies que correspondem ao α_0 (Cu^{2+}), α_1 ($\text{Cu}(\text{OH})^+$), α_2 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) e α_3 ($\text{Cu}(\text{OH})_3^-$), cujas contribuições no sistema, correspondem, respectivamente, a 0,30, 19,00, 80,50 e 0,20%. De semelhante modo, neste pH, as espécies presentes no sistema decorrentes do cobalto são α_0 (Co^{2+}), α_1 ($\text{Co}(\text{OH})^+$) e α_2 ($\text{Co}(\text{OH})_2$), cujas contribuições no sistema, correspondem, respectivamente, a 79,00; 18,00 e 3,00%. A

presença de todas estas espécies contribui para o tamponamento do sistema.

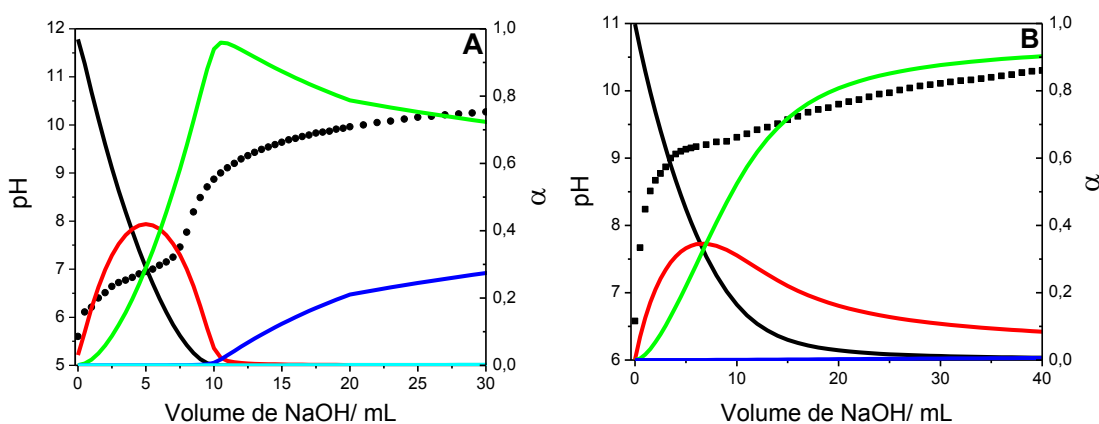


Figura 3.15: (A) Titulação potenciométrica do Cu^{2+} e diagrama de distribuição de espécies do sistema Cu^{2+} ; (B) Titulação potenciométrica do Co^{2+} e diagrama de distribuição de espécies do sistema Co^{2+} . Dados: α_0 (—), α_1 (—), α_2 (—), α_3 (—). Gráfico gerado com a planilha eletrônica TitGer.

3.7. Efeito dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} na remoção do corante AR4

Uma vez que as nanopartículas podem sofrer oxidação, e com isso liberar íons Cu^{2+} e Co^{2+} na solução, foi realizado um estudo com o intuito de avaliar a influência desses íons na remoção do AR4 (Figura 3.16).

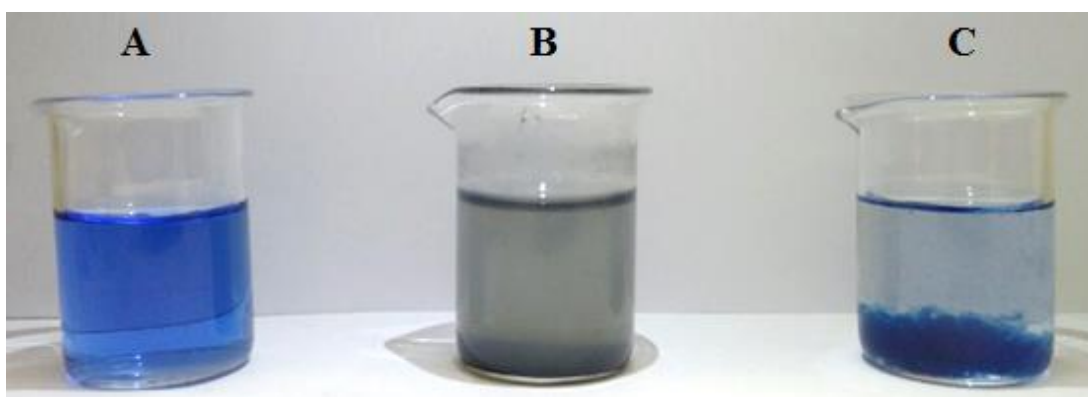


Figura 3.16: (A) Adição de Cu^{2+} ($1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 8,5 ao AR4 ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$), (B) Reação do AR4 ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$) com 10,0 mg de NP-BIL, (C) Adição de Co^{2+} ($1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 8,5 ao AR4 ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$).

A participação dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} na remoção do corante AR4 foi avaliada adicionando-se $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ destes íons à solução do corante AR4 ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$). O pH do sistema foi ajustado para 8,5. O fenômeno é mostrado na Figura 3.16, sendo observada a solução do corante em contato com o (A) Cu^{2+} , (B) NP-BIL e (C) Co^{2+} , após 120 minutos. Na Figura 3.16C é observada a floculação imediata do corante na presença dos íons Co^{2+} . Observa-se a formação de um precipitado volumoso que se decanta no fundo do béquer. O aspecto da remoção em B é um pouco diferente, uma vez que o corante parece estar adsorvido nas NP-BIL.

3.8. Efeito da dose das NP-BIL

O efeito da dose das nanopartículas pode ser observado na Figura 3.17.

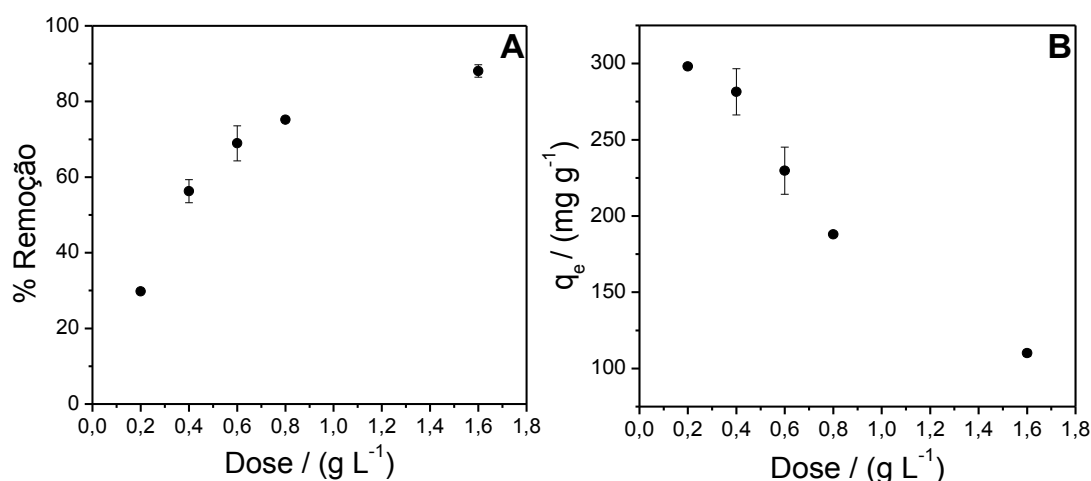


Figura 3.17: Efeito da dose das NP-BIL na remoção do corante AR4 em função da porcentagem de remoção (A) e em função da capacidade de remoção (B). Condições experimentais: C_0 AR4 = $200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; temperatura do meio = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e $1,6 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.

Com o aumento da dose das NP-BIL, aumenta-se a porcentagem de remoção do corante AR4. Como o fenômeno de adsorção é um fenômeno que ocorre na superfície do material, quanto maior a quantidade de material

adsorvente maior o número de sítios de adsorção e maior a área superficial do adsorvente, ocorrendo assim um aumento da porcentagem de remoção do corante²².

A porcentagem de remoção foi igual a 75,6% para uma dose de NP-BIL de 0,80 g L⁻¹, inferior à dose de 1,6 g L⁻¹, cuja porcentagem de remoção foi igual a 88,1%. Uma vez que uma dose é o dobro da outra e que as eficiências de remoção são muito próximas, a dose 0,80 g L⁻¹ foi utilizada nos estudos posteriores.

Em relação à capacidade de adsorção, quanto maior a dose, menor a q_e que reduz de 298,1 para 110,1 mg g⁻¹ quando a dose aumenta de 0,20 para 1,6 g L⁻¹ de NP-BIL. Em doses mais altas ocorre a sobreposição de material na área de superfície disponível, diminuindo assim a área superficial efetiva total do material²³.

3.9. Efeito da concentração inicial do corante AR4

O efeito da concentração inicial do corante no processo de remoção é mostrado na Figura 3.18. Pode-se observar no gráfico da Figura 3.18A, que quanto maior a concentração inicial do corante, menor a taxa de remoção, que diminui de 76,8% para 26,7% quando a concentração do corante aumenta de 200,0 para 1000,0 mg L⁻¹, respectivamente. No entanto, pode-se observar na Figura 3.18B que a quantidade removida por massa de NP-BIL aumenta consideravelmente na faixa de 200,0 para 1000,0 mg L⁻¹.

O aumento da quantidade removida com o aumento da concentração de 200,0 a 1000,0 mg L⁻¹ sugere que os sítios de adsorção das nanopartículas ainda não foram totalmente ocupados. O aumento da concentração inicial do corante promove um aumento da força motriz do meio, elevando assim a transferência de moléculas do corante da fase aquosa para a superfície das nanopartículas^{24, 25, 26}. Além disso, o aumento da concentração do corante pode melhorar sua interação com as nanopartículas, resultando em um aumento da capacidade de remoção²⁴. O

aumento da capacidade de remoção aumenta com o aumento da concentração até que os sítios de adsorção sejam totalmente ocupados.

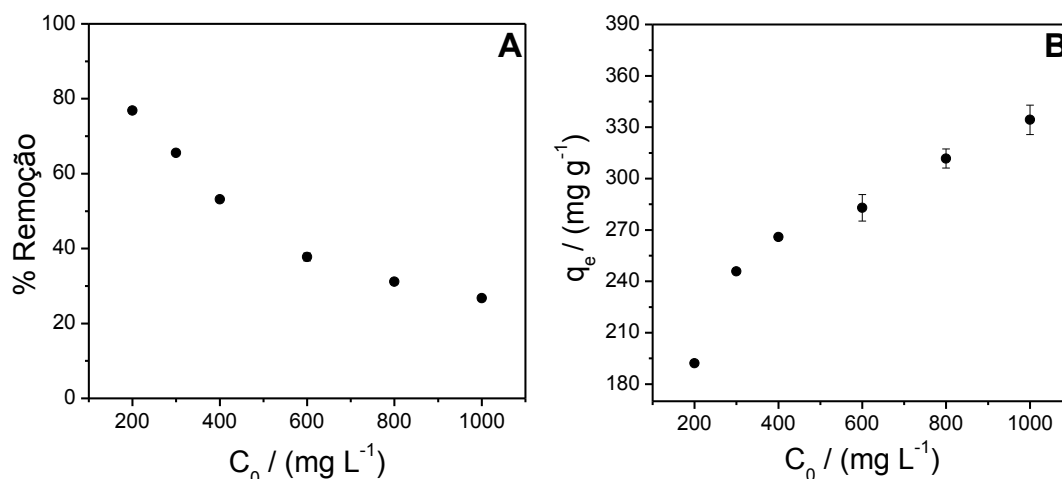


Figura 3.18: Efeito da concentração inicial do corante AR4 em função da porcentagem de remoção (A) e em função da capacidade de remoção (B). Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de NP-BIL = 0,80 g L⁻¹; $pH_{inicial}$ sem ajuste = 3,4.

3.10. Estudos cinéticos de adsorção do corante AR4

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados de adsorção do corante AR4 pelas NP-BIL (Figura 3.19).

Como é possível observar na Figura 3.19, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais, com coeficientes de determinação superiores a 0,99. Além disso, as capacidades de adsorção calculadas por esse modelo ($q_{e \text{ teórico}}$) foram muito próximas às capacidades de adsorção obtidas pelos dados experimentais ($q_{e \text{ experimental}}$). As diferenças obtidas entre $q_{e \text{ teórico}}$ e $q_{e \text{ experimental}}$ foram de 4,94; 4,78; 4,55 e 0,71% para as concentrações de 200,0; 400,0; 600,0 e 1000,0 mg L⁻¹, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 3.2, o que demonstra a validade do modelo.

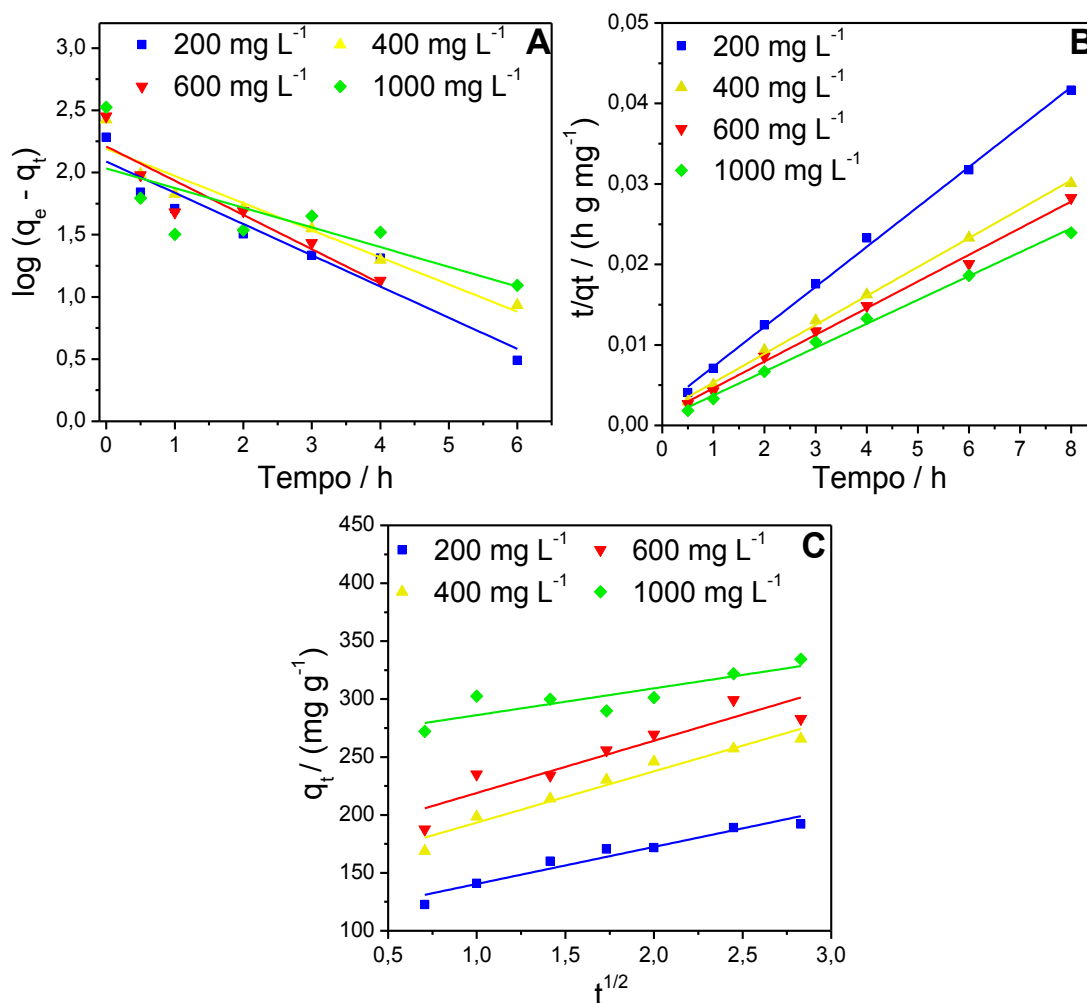


Figura 3.19: Cinética de adsorção do corante AR4 pelas NP-BIL ajustado aos modelos de (A) pseudo-primeira ordem, (B) pseudo-segunda ordem e (C) difusão intrapartícula. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 400,0; 600,0 e 1000,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; T = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,80 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

Segundo Crini e Badot²⁵ e Bouaziz e colaboradores²⁷, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem sugere que a quimiossorção pode ser o passo limitante da velocidade no processo de adsorção. Em outros trabalhos, o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem também foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais de adsorção de corantes como o vermelho congo²⁴, azul brilhante de remazol e azul de metileno²⁸, azul vitória B²², verde malaquita e vermelho congo²⁶, azul de metileno²⁷, azul reativo 4²⁹ e rodamina B³⁰.

Tabela 3.3: Parâmetros cinéticos para a adsorção do AR4 pelas NP-BIL. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 400,0; 600,0 e 1000,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,80 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

C_0 AR4 / (mg L ⁻¹)	200,0	400,0	600,0	1000,0
q_e experimental / (mg g ⁻¹)	192,1	265,8	282,9	334,3
Modelo de pseudo-primeira ordem				
k_1 / min ⁻¹	0,578	0,502	0,634	0,364
q_e teórico / (mg g ⁻¹)	122,4	155,1	161,8	107,9
R^2	0,913	0,923	0,836	0,518
Modelo de pseudo-segunda ordem				
k_2 / (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$1,1 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$
q_e teórico / (mg g ⁻¹)	201,6	278,6	302,1	336,7
R^2	0,998	0,998	0,994	0,995
Modelo difusão intrapartícula				
k_{DI} / (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	32,02	44,27	45,07	23,13
C	108,4	149,1	173,9	263,0
R^2	0,933	0,945	0,824	0,701

* Em que q_e experimental e q_e teórico (mg g⁻¹) são as capacidades de adsorção do AR4 por unidade de massa obtida experimentalmente e calculada pelo modelo respectivamente; k_1 (min⁻¹), k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) e k_{DI} (mg g⁻¹ min^{-1/2}) são as constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula respectivamente e C está relacionado a espessura do efeito da camada limite.

3.11. Isotermas de Adsorção

Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich foram aplicados aos dados experimentais (Figura 3.20).

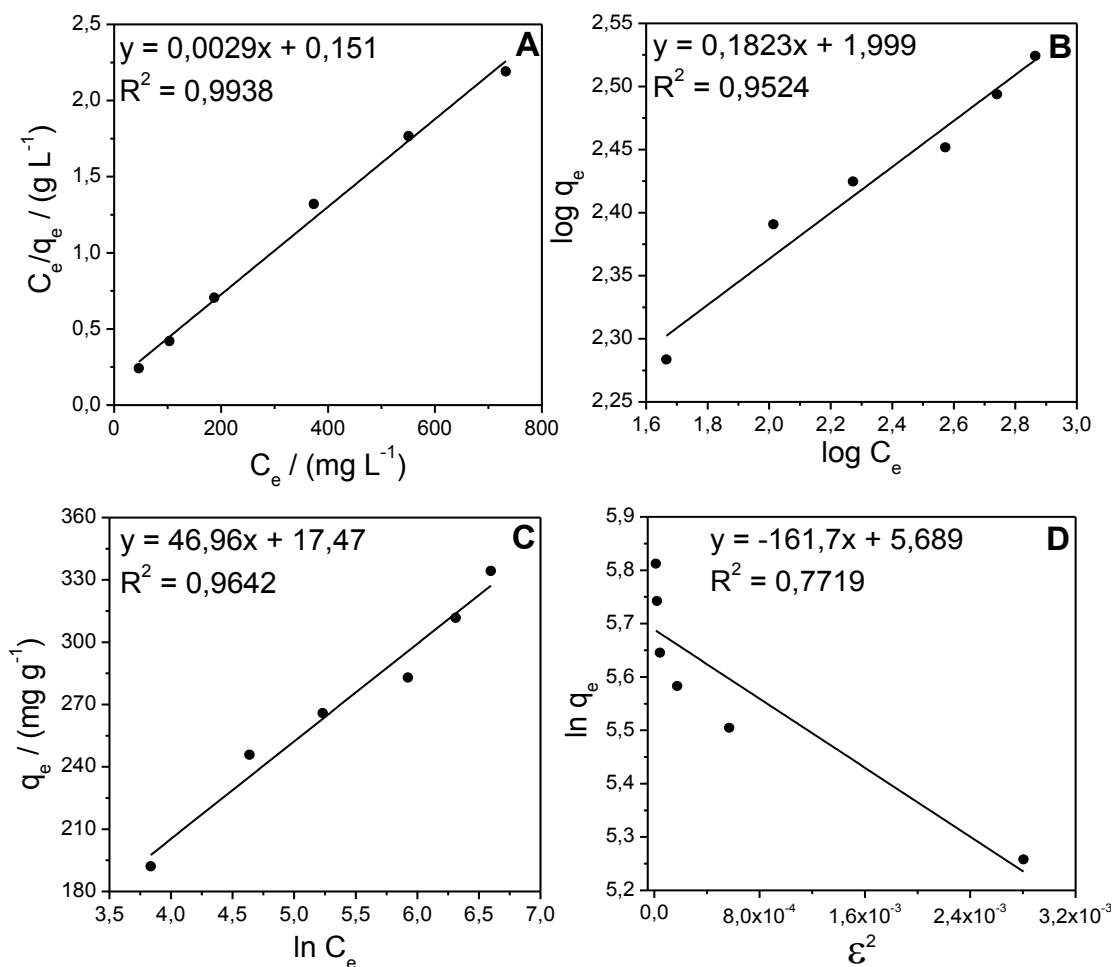


Figura 3.20: (A) Isoterma de Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin e (D) Dubinin–Radushkevich para adsorção do corante AR4 pelas NP-BIL. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; T = 25 °C; tempo de remoção = 8 horas; dose de nanopartículas = 0,80 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

É possível observar que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever a adsorção do corante AR4 pelas NP-BIL, uma vez que possui o maior coeficiente de determinação quando comparado aos demais modelos avaliados. O modelo de Langmuir propõe que o processo de adsorção acontece em uma superfície de monocamada homogênea e que não ocorrem interações entre as espécies adsorvidas. A energia de adsorção é distribuída uniformemente e o adsorvente possui um número finito de sítios de adsorção²⁵. O modelo de Langmuir também foi o que

melhor se ajustou aos dados experimentais de outros estudos envolvendo adsorção de corantes^{21, 26, 28, 30}.

Tabela 3.4: Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich para o processo de adsorção do corante AR4 pelas NP-BIL.

Modelos	Parâmetros		
Langmuir	$K_L / (\text{L mg}^{-1})$ 0,0192	$q_{\text{max}} / (\text{mg g}^{-1})$ 344,8	R^2 0,9939
Freundlich	$K_F / (\text{L g}^{-1})$ 99,72	$1/n_F$ 0,1823	R^2 0,9524
Temkin	$K_T / (\text{L g}^{-1})$ 1,451	$b / (\text{kJ mol}^{-1})$ 0,0529	R^2 0,9642
Dubinin–Radushkevich	$K_{\text{DR}} / (\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$ 161,7	$q_{\text{DR}} / (\text{mg g}^{-1})$ 295,6	R^2 0,7719

*Em que K_L é constante de interação entre adsorvente e adsorvato (L mg^{-1}); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F (L g^{-1}) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich; b (kJ mol^{-1}) é uma constante associada com o calor de sorção; K_T (L g^{-1}) é a constante isotérmica de Temkin; q_{DR} (mg g^{-1}) e K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) representam as constantes isotérmicas de Dubinin–Radushkevich.

A capacidade máxima de remoção do corante pelas NP-BIL, a 25 °C, foi cerca de 345 mg g^{-1} . Este resultado permite concluir que as NP-BIL são muito eficazes na remoção do corante AR4.

3.12. Proposta do modelo de remoção

A remoção do corante AR4 pelas NP-BIL envolve uma série de processos devido às espécies presentes no meio. Abaixo são listadas as possíveis etapas envolvidas no processo.

- Devido aos valores de potencial de redução do Cu e Co, durante a síntese das NP-BIL, o Cu^{2+} ($E^\circ = 0,340 \text{ V}$) é reduzido antes do Co^{2+} ($E^\circ = -0,277 \text{ V}$), dessa forma acredita-se que o Cu^0 fica localizado mais internamente nas NP-BIL e o Co^0 fica localizado mais externamente como pode ser observado no Esquema da Figura 3.21.

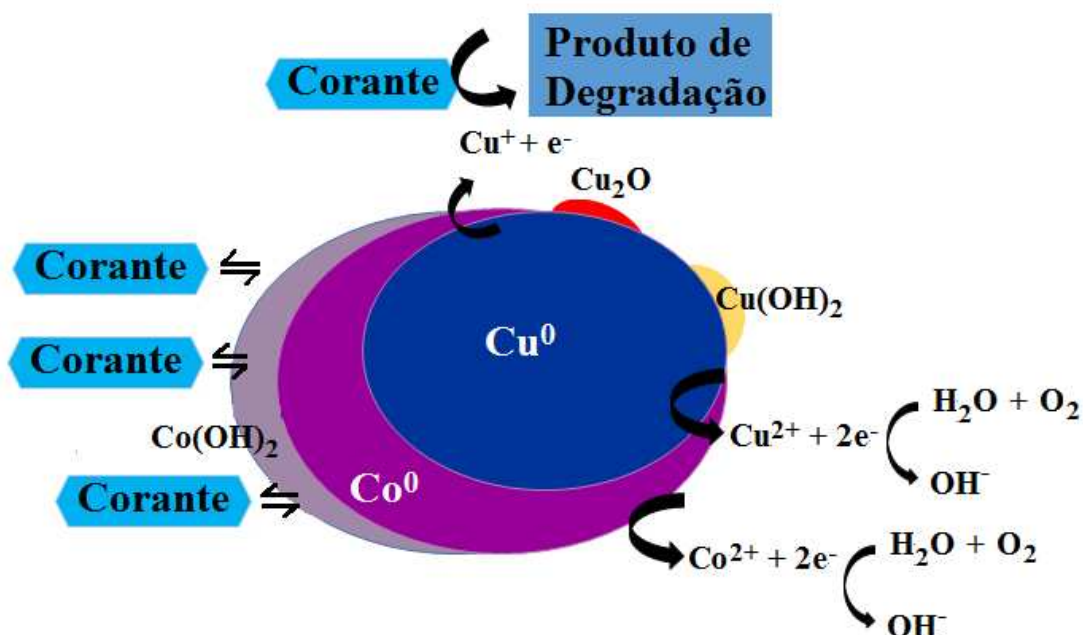


Figura 3.21: Esquema das espécies presentes nas NP-BIL em solução.

- O Co^0 e o Cu^0 em meio aquoso, sofrem oxidação. Nesse processo, são geradas as condições termodinamicamente favoráveis à redução do oxigênio dissolvido em água, liberando íons OH^- ao sistema.
- Com o aumento do pH, os hidroxocomplexos dos íons provenientes do Co e Cu são gerados no sistema, os quais são responsáveis pelo seu tamponamento (pH aproximadamente 8,5).
- O aumento do pH favorece a formação de espécies de óxidos e/ou hidróxidos de cobre e cobalto que ficam aderidas na superfície das nanopartículas, que são as principais espécies responsáveis pelo processo de adsorção do corante.

- É importante ressaltar que processos de degradação do corante também foram observados.
- O Cu^0 também pode sofrer oxidação formando Cu_2O , que se deposita como uma fina camada na superfície do Cu^0 . Espécies de Cu^+ liberada no meio pela oxidação do Cu^0 também podem promover a degradação do corante AR4, como observado por Resende e colaboradores (2017)³¹. Dong e colaboradores (2014) também verificaram que a espécie Cu^+ era uma das responsáveis pela remoção de corantes azo, uma vez que reage com a molécula formando radicais carbônicos que são posteriormente decompostos pelo $\bullet\text{OH}$ também produzido *in situ*³².

4. Conclusão

Nanopartículas polimetálicas foram sintetizadas pela primeira vez a partir de resíduos de baterias de íon lítio. As NP-BIL apresentaram tamanho nanométrico (cerca de 50 nm), sendo constituídas principalmente pelos elementos Cu e Co. A área superficial foi de $92,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o tamanho e volume dos poros foram de 5,84 nm e $0,252 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. O material sintetizado é capaz de remover o corante AR4 em meio aquoso, sendo o processo de adsorção o fenômeno predominante, embora tenha sido observado indícios de degradação. A capacidade de remoção do AR4 foi alta ($344,8 \text{ mg g}^{-1}$) com tempo de remoção de 8 horas. A cinética de remoção seguiu um modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e o modelo de isoterma de Langmuir é o que melhor descreve o processo.

Dessa forma é possível concluir que as NP-BIL sintetizadas apresentam algumas vantagens do ponto de vista ambiental, como reciclagem de resíduos eletrônicos para produção de materiais com valor agregado que podem ser utilizados em processos de descontaminação ambiental.

5. Referências Bibliográficas

- ¹ HE, L.-P. et al. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning. *Waste Management*, v. 46, p. 523-528, 2015.
- ² FERREIRA, D. A. et al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 187, n. 1, p. 238-246, 2009.
- ³ HUANG, Y. et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. *Journal of Power Sources*, v. 325, p. 555-564, 2016.
- ⁴ GEORGI-MASCHLER, T. et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 207, p. 173-182, 2012.
- ⁵ VIROLAINEN, S. et al. Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co. *Separation and Purification Technology*, v. 179, p. 274-282, 2017.
- ⁶ NAYL, A. A. et al. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S3632-S3639, 2017.
- ⁷ LEITE, D. D. S. et al. Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems. *Hydrometallurgy*, v. 169, p. 245-252, 2017.
- ⁸ SHIN, S. M. et al. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, v. 79, n. 3, p. 172-181, 2005.
- ⁹ CHEN, L. et al. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, v. 108, n. 1, p. 80-86, 2011.
- ¹⁰ SANTANA, I. L. et al. Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, v. 190, p. 38-44, 2017.
- ¹¹ YAO, L.; FENG, Y.; XI XI, G. A new method for synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries. v.5, p. 44107-44114, 2015.

-
- ¹² CHANG, C.; LIAN, F.; ZHU, L. Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. *Environmental Pollution*, v. 159, n. 10, p. 2507-2514, 2011.
- ¹³ FANG, Z. et al. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2–3, p. 958-969, 2011.
- ¹⁴ NAZ, S. et al. Synthesis of Highly Stable Cobalt Nanomaterial Using Gallic Acid and Its Application in Catalysis. *Advances in Chemistry*. 2014.
- ¹⁵ LIANG, X.; ZHAO, L. Room-temperature synthesis of air-stable cobalt nanoparticles and their highly efficient adsorption ability for Congo red. *RSC Advances*, v. 2, n. 13, p. 5485-5487, 2012.
- ¹⁶ HUANG, C.-C.; LO, S.-L.; LIEN, H.-L. Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 95-100, 2012.
- ¹⁷ RAUT, S. S.; KAMBLE, S. P.; KULKARNI, P. S. Efficacy of zero-valent copper (Cu^0) nanoparticles and reducing agents for dechlorination of mono chloroaromatics. *Chemosphere*, v. 159, p. 359-366, 2016.
- ¹⁸ ZOLGHARNEIN, J. et al. Adsorptive removal of phosphate using nano cobalt hydroxide as a sorbent from aqueous solution; multivariate optimization and adsorption characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.
- ¹⁹ BARBOSA, L. C. D. A. Espectroscopia no Infravermelho. 1ª. Viçosa-MG, 2013.
- ²⁰ COLOMBO, A. et al. Degradation of toxic halogenated organic compounds by iron-containing mono-, bi- and tri-metallic particles in water. *Inorganica Chimica Acta*, v. 431, p. 48-60, 2015.
- ²¹ NAIR, V.; PANIGRAHY, A.; VINU, R. Development of novel chitosan–lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 254, p. 491-502, 2014.
-

- 22 KATARIA, N. et al. Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 4, p. 1180-1188, 2016.
- 23 BHOWMIK, K. L. et al. Synthesis and characterization of mixed phase manganese ferrite and hausmannite magnetic nanoparticle as potential adsorbent for methyl orange from aqueous media: Artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 1010-1022, 2016.
- 24 SHU, J. et al. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu_2O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 633, p. 338-346, 2015.
- 25 CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.
- 26 GAUTAM, R. K. et al. Synthesis of bimetallic Fe–Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 212, p. 227-236, 2015.
- 27 BOUAZIZ, F. et al. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 903-911, 2015.
- 28 NAIR, V.; VINU, R. Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater. *Bioresource Technology*, v. 216, p. 511-519, 2016.
- 29 VAKILI, M. et al. Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. *Carbohydrate Polymers*, v. 132, p. 89-96, 2015.
- 30 HOSSEINZADEH, H.; BAHADOR, N. Novel CdS quantum dots templated hydrogel nanocomposites: Synthesis, characterization, swelling and dye adsorption properties. *Journal of Molecular Liquids*, v. 240, p. 630 - 641, 2017.

- ³¹ MARCELO, C. R. et al. Degradation of the Reactive Blue 4 dye in aqueous solution using zero-valent copper nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- ³² DONG, G.; AI, Z.; ZHANG, L. 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*, v. 66, p. 22-30, 2014.

Capítulo 4

Síntese e caracterização de
nanopartículas polimetálicas a partir
de placas de circuito impresso:
Aplicação na remoção do corante
azul reativo 4

Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas polimetálicas a partir de resíduos de placas de circuito impresso de computadores (NP-PCI). As NP-PCI foram caracterizadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão onde foi evidenciado que elas apresentaram um formato esférico, capacidade de aglomeração e tamanho de cerca de 30 nm. Através da técnica de Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva foi possível observar que as NP-PCI são constituídas, principalmente, por Cu, Fe e Zn. Pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foi possível calcular a área superficial, o volume e o tamanho dos poros das NP-PCI que foram iguais a $693 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $3,99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e 3,12 nm, respectivamente. Picos de difração característicos de Cu^0 e Cu_2O foram observados no difratograma de raios X. As NP-PCI foram aplicadas na remoção do corante azul reativo 4 (AR4), sendo avaliados os efeitos de parâmetros como pH inicial (2, 4, 6, 8, 10 e 12), dose das nanopartículas (0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e $1,6 \text{ g L}^{-1}$) e concentração inicial do corante (200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e $1000,0 \text{ mg L}^{-1}$). A capacidade de remoção do AR4 diminui para valores de pH iguais a 2 e 12, não tendo variação significativa para os demais valores de pH. Foi observado que quanto maior a dose das NP-PCI e quanto menor a concentração inicial do corante, maior a porcentagem de remoção do AR4. As NP-PCI são capazes de promover a remoção do AR4 através de processos de adsorção e degradação, comprovados pelos espectros de absorção molecular na região UV/Vis, que mostraram a formação de um produto de degradação e pelos espectros no infravermelho que mostraram que o corante encontra-se aderido na superfície das NP-PCI. A adsorção é o processo majoritário, uma vez que utilizando ácido cítrico, foi possível dessorver 57,3% do corante aderido as NP-PCI. Os modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir, foram os que melhor descreveram o processo. A capacidade de remoção do AR4 foi de 556 mg g^{-1} com tempo remoção de 13 horas, o que demonstra que as NP-PCI podem ser utilizadas em processos de descontaminação ambiental, com elevadas taxas de remoção.

1. Introdução

Dentre os materiais presentes no e-lixo, estão as placas de circuito impresso (PCI), que são dispositivos encontrados em quase todos os equipamentos elétricos e eletrônicos¹. Existem dois tipos de PCI, as que são utilizadas em dispositivos pequenos como telefone celular e as usadas em dispositivos maiores como computadores pessoais¹. Geralmente, as PCI são compostas por polímeros, cerâmica e metais¹, sendo que esta composição varia de um aparelho eletrônico para outro¹. Dentre os metais que as compõem, destacam-se: alumínio, cobre, ferro, níquel, zinco, estanho, chumbo, ouro e prata².

A grande quantidade de metais e outros componentes valiosos presentes no e-lixo fazem destes, minérios urbanos. A mineração urbana visa a recuperação dos resíduos gerados no ambiente urbano, uma vez que são fontes de diferentes materiais e elementos na forma pura ou processada³. Nas PCI, por exemplo, o metal presente em maior concentração é o cobre. O teor de cobre em PCI determinado por Yamane e colaboradores (2011) foi de 20% (m/m)¹. Já o teor de Cu presente no minério bruto é aproximadamente igual a 3% (m/m). Logo se percebe que a recuperação dos elementos metálicos no e-lixo é mais vantajosa comparada à mineração³, uma vez que a quantidade do metal presente no e-lixo em termos de porcentagem por massa, é maior que a quantidade presente no minério bruto. A reciclagem também é favorável do ponto de vista ambiental, uma vez que reduziria o consumo de energia, a emissão de gases, além de promover uma reciclagem dos resíduos³.

Nesse contexto, percebe-se uma necessidade latente no desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a reciclagem do e-lixo. Segundo Chen e colaboradores (2016), há uma necessidade de aplicação de políticas internacionais para fomentar a recuperação, reciclagem e reutilização de PCI devido à presença de metais tóxicos excessivos². No entanto, uma grande dificuldade na reciclagem das PCI é a separação dos diferentes componentes, devido à sua diversidade⁴. Estudos

de reciclagem das PCI por diferentes processos são descritos na literatura, como processos mecânicos, térmicos e químicos. Porém, a maioria não recupera totalmente os constituintes das PCI⁵, sendo necessária uma solução eficaz para reciclar e reutilizar os componentes presentes nesses materiais⁴.

Uma alternativa viável para a recuperação e reuso dos metais presentes nas PCI seria a síntese de novos materiais com valor agregado como as nanopartículas metálicas, que podem ser usadas para diferentes finalidades. O emprego de metais de valência zero tem ganhado destaque na remoção de contaminantes ambientais, principalmente em escala nanométrica, uma vez que devido ao tamanho reduzido, possuem alta relação área/volume o que lhes confere alta força de difusão⁶. Diversos tipos de nanopartículas metálicas são empregadas na remoção de contaminantes ambientais, dentre elas, as nanopartículas de Cu⁰ ^{7, 8, 9, 10, 11, 12, 13} e as nanopartículas de Fe⁰ ^{14, 15, 16,17, 18,} são as mais utilizadas.

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar novos materiais com valor agregado a partir de resíduos de placas de circuito impresso de computadores e aplicá-los na remoção de contaminantes ambientais, como o corante azul reativo 4.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e Soluções

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico e todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água purificada a partir do sistema Milli-Q[®] (Milipore) e armazenadas a 4 °C. O corante reativo azul 4 (AR4) foi adquirido da Sigma-Aldrich (35% m/m). Borohidreto de sódio (98,0%) e persulfato de potássio foram adquiridos da Vetec. Ácido sulfúrico foi adquirido da Alphatec. Etanol, hidróxido de sódio, ácido cítrico e ácido nítrico foram adquiridos da Neon.

2.2. Extração dos metais presentes nas placas de circuito impresso

A obtenção dos metais presentes nas placas de circuito impresso foi realizada de acordo com Damasceno (2015)¹⁹. Inicialmente, as PCI de computadores obsoletos foram trituradas em pedaços irregulares, pulverizadas utilizando um moinho de martelos e posteriormente foram realizados dois tipos de digestões químicas: (1) utilizando água régia (HNO_3/HCl), em que 7,0 g das PCI pulverizadas foram mantidas em contato com 105,00 mL de HNO_3/HCl ; e (2) utilizando o sistema persulfato/ácido sulfúrico ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$), em que 2,0 g das PCI pulverizadas foram mantidas em contato com o sistema composto por 100,00 mL de água deionizada, 2,00 mL de ácido sulfúrico concentrado e 10,0 g de persulfato de potássio. Em ambos os sistemas as PCI foram mantidas em contato com os oxidantes por um período de uma noite. Em seguida, o sistema foi mantido em aquecimento a 115 ± 5 °C com refluxo por cerca de 2 horas. Após resfriamento, foi realizada uma filtração com papel de filtro e a solução foi transferida para balão de 250,00 mL tendo o volume completado com solução de HCl 5% (v/v) para o sistema de HNO_3/HCl , e com água deionizada para o sistema de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Em ambos os procedimentos de digestão, os teores dos metais Cu, Pb, Zn, Ni e Sn foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (Agilent Technologies 200 Series AA).

2.3. Síntese das nanopartículas polimetálicas

A síntese das nanopartículas a partir das placas de circuito impresso de computadores (NP-PCI) foi realizada via redução química dos metais presentes na etapa de extração. Para isso, o licor produzido anteriormente teve o pH ajustado para 3,0 com auxílio de uma solução de NaOH ($10,0 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, foram adicionados 100,00 mL de borohidreto de sódio ($1,06 \text{ mol L}^{-1}$) lentamente ($0,05 \text{ mL/segundo}$) a 100,00 mL do licor, sendo o sistema mantido sob agitação manual constante. Após redução, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e as nanopartículas formadas foram

filtradas à vácuo, lavadas com água deionizada e etanol, secas e armazenadas em temperaturas abaixo de $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a utilização.

2.4. Caracterização das nanopartículas polimetálicas

Após a síntese, as NP-PCI foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

(a) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV) com detector (EDAX) de Si-Li para Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS).

(b) Espectroscopia na região do infravermelho (VARIAN 660-IR) com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR na região de 200 a 4000 cm^{-1} .

(c) A área superficial específica das NP-PCI foi determinada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume e tamanho médio dos poros foram calculados pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) por meio da análise de adsorção e dessorção gasosa de nitrogênio em um equipamento Quantachrome Autosorb 1. As medidas foram realizadas com 40 ciclos de adsorção e dessorção do nitrogênio e degaseificação a temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 14 horas.

(d) Difração de raios X (Bruker modelo D8 Discover), usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,1541\text{ nm}$) com variação do ângulo 2θ de 5 a 95° . As fases cristalinas presentes nas NP-BIL foram identificadas utilizando o programa Search Match e o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

(e) O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das NP-PCI foi determinando com adaptações da metodologia reportada por Calvete e colaboradores (2009)²⁰. Para isso, ajustou-se o pH de soluções de NaCl ($0,050\text{ mol L}^{-1}$) em uma faixa de 2 – 12, utilizando soluções de HCl ($0,10\text{ mol L}^{-1}$) ou NaOH ($0,10\text{ mol L}^{-1}$). Um volume de 20,00 mL das soluções de NaCl em diferentes valores de pH foram adicionados em frascos Erlenmeyers juntamente com 10,0 mg de

NP-PCI. Em seguida o sistema foi levado a agitação constante (250 rpm em mesa agitadora - SOLAB, Modelo SL-180/A) durante um período de 48 horas. Após esse intervalo de tempo, as soluções foram centrifugadas e foi realizada a leitura do pH do sobrenadante (pH_{final}). O pH_{PCZ} foi determinado como sendo o ponto que cruza a origem na curva ΔpH ($pH_{final} - pH_{inicial}$) *versus* $pH_{inicial}$.

(f) O teor dos principais metais constituintes das NP-PCI, foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama (Agilent Technologies 200 Series AA). Para isso, foi realizada uma digestão ácida das nanopartículas, onde inicialmente, adicionou-se em um Béquer 10,0 mg das NP-PCI, 25,00 mL de água Milli-Q e 2,00 mL de ácido nítrico concentrado. Em seguida, a mistura foi levada à fervura em chapa aquecedora a 300 °C até redução do volume inicial. Após o resfriamento, a solução ácida foi avolumada em balão de 100,00 mL e reservada para posterior análise da concentração dos elementos químicos.

2.5. Ensaios de remoção do corante AR4

Para os ensaios iniciais de remoção, 10,0 mg das NP-PCI foram adicionadas a 25,00 mL da solução do corante AR4 (300,0 mg L⁻¹), e o sistema foi mantido sob agitação orbital com velocidade de rotação de 250 rpm (mesa agitadora – SOLAB, Modelo SL-180/A) e temperatura constante de 25 °C. Para manter a temperatura do sistema constante, um banho termocriostático (MQBTC 99-20, Microquímica) foi utilizado. Alíquotas foram recolhidas em diferentes intervalos de tempo, filtradas utilizando-se membranas de PTFE (poros de 0,45 µm e 13 mm de diâmetro, Millipore) e analisadas sem ajuste prévio de pH (pH = 3,4).

Primeiramente, foi determinado o tempo de equilíbrio de remoção do AR4 pelas NP-PCI. Posteriormente, foram investigados os efeitos dos parâmetros: (1) pH inicial do sistema (2, 4, 6, 8, 10 e 12), (2) dose das nanopartículas (0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,2 e 1,6 mg L⁻¹) e (3) concentração inicial do corante (200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹).

Uma vez otimizadas as condições de remoção, foram realizados ensaios para investigar a cinética de remoção do corante pelas NP-PCI empregando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (modelo de Lagergren), pseudo-segunda ordem (modelo de Ho e McKay) e difusão intrapartícula (modelo de Webber e Morris). Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich também foram ajustados aos dados experimentais para avaliar o processo de remoção do corante.

Todos os experimentos foram realizados em replicata e os valores médios foram registados com as barras de erro representando o desvio padrão.

2.6. Ensaios de dessorção do corante AR4 e reuso das NP-PCI

Ensaios de dessorção também foram realizados utilizando diferentes soluções extratoras como hidróxido de sódio ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$), ácido clorídrico ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$), ácido cítrico ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$) e etanol (95% v/v). Para a realização de tais ensaios, após a remoção do AR4 ($300,0 \text{ mg L}^{-1}$) pelas NP-PCI, (10,0 mg) a solução foi centrifugada, as nanopartículas foram retiradas e lavadas com água destilada. Esse procedimento foi repetido três vezes. Em seguida as NP-PCI contendo o AR4 aderido, foram colocadas em contato com 20,00 mL das soluções extratoras sob agitação constante (250 rpm). Após 13 horas de contato, as soluções foram diluídas (1:30 v/v) tiveram o pH ajustado para aproximadamente 8 utilizando soluções de NaOH ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) ou HCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), e em seguida a concentração do corante na fase líquida foi analisada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, com monitoramento no comprimento de onda de 599 nm. A porcentagem do corante dessorvido das NP-PCI foi calculada.

A reutilização das NP-PCI foi realizada após a dessorção do AR4 com ácido cítrico ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Após a dessorção, as NP-PCI foram centrifugadas, lavadas 3 vezes com água destilada e reutilizadas na

remoção de AR4 (25,00 mL; 300,0 mg L⁻¹). Este procedimento foi realizado duas vezes.

Todos os experimentos foram realizados em replicata e os valores médios foram registados com as barras de erro representando o desvio padrão.

2.7. Monitoramento do processo de remoção

Para a quantificação da concentração do corante AR4 remanescente na solução, foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/Vis (Thermo scientific - Evolution Array) no comprimento de onda 257 ou 599 nm, sendo realizada a diluição prévia do corante.

A capacidade de remoção do AR4 por quantidade de NP-PCI em determinado intervalo de tempo e a porcentagem de remoção do AR4 foram calculadas de acordo com as Equações 3.4 e 3.5; Capítulo 3.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do licor

Os teores dos metais presentes no licor obtido a partir da digestão química das PCI com água régia (HNO₃/HCl) e com persulfato/ácido sulfúrico (S₂O₈²⁻/H₂SO₄) podem ser observados na Tabela 4.1. De acordo com os resultados, o Cu é o metal em maior quantidade em ambos os processos de digestão. Resultados semelhantes foram encontrados por Yamane e colaboradores (2011), que encontraram um teor de cobre de 20% (m/m) em PCI¹.

Os teores de Pb e Sn presentes no licor cuja digestão foi realizada com S₂O₈²⁻/H₂SO₄ foram menores em comparação com a digestão realizada com HNO₃/HCl. Segundo Damasceno (2015), na presença do persulfato o Pb e Sn podem precipitar na forma de dióxido de chumbo e hidróxido de estanho IV, respectivamente¹⁹.

Tabela 4.1: Teor dos metais presentes nas amostras de PCI digeridas com HNO_3/HCl e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

	Teor/ % (m/m)*				
	Cu	Pb	Zn	Ni	Sn
HNO_3/HCl	22,93	2,63	2,96	0,37	2,43
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$	18,12	0,06	2,55	0,43	0,21

* Damasceno (2015)¹⁹

3.2. Síntese e caracterização das NP-PCI

A síntese das NP-PCI via redução química com borohidreto a partir do licor com HNO_3/HCl apresentou um rendimento elevado de 75,4% (m/m). Enquanto que a síntese com o licor obtido pela digestão com $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$ apresentou um rendimento baixo de 5,4% (m/m). Este baixo rendimento pode estar associado ao potencial de redução do ânion persulfato, que é igual a 2,01 V, ou seja, ele é um agente oxidante muito forte e acaba inibindo a redução dos demais metais presentes no licor. Diante disso, embora o licor obtido a partir do sistema persulfato conter uma quantidade pouco significativa de chumbo, não foi possível prosseguir com a síntese das nanopartículas a partir dele. Sendo assim, as nanopartículas utilizadas nos ensaios posteriores foram produzidas a partir do licor obtido com HNO_3/HCl .

Nas imagens das NP-PCI obtidas por MET, sintetizadas a partir do licor com HNO_3/HCl (Figura 4.1), é possível observar que são formadas nanopartículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 30 nm (Figura 4.1C) as quais formam aglomerados. Diâmetros próximos aos das NP-PCI, também foram encontrados em outros trabalhos. Tabrizian e colaboradores (2019) obtiveram nanopartículas de Fe/Cu com diâmetro de cerca de 4 – 13 nm²¹. Marcelo e colaboradores (2017), obtiveram nanopartículas de Cu com diâmetro inferior a 50 nm²². Vásquez e colaboradores (2016) sintetizaram nanopartículas de Fe/Cu com diâmetro na faixa de 5 – 40 nm²³.

Como pode ser observado nas Figuras 4.1A e 4.1B, as nanopartículas se ligam umas nas outras formando aglomerados. Esse comportamento também foi observado por outros autores^{21, 23, 24, 25, 26}, o qual ocorre devido a interações magnéticas entre as nanopartículas^{21, 24, 27}.

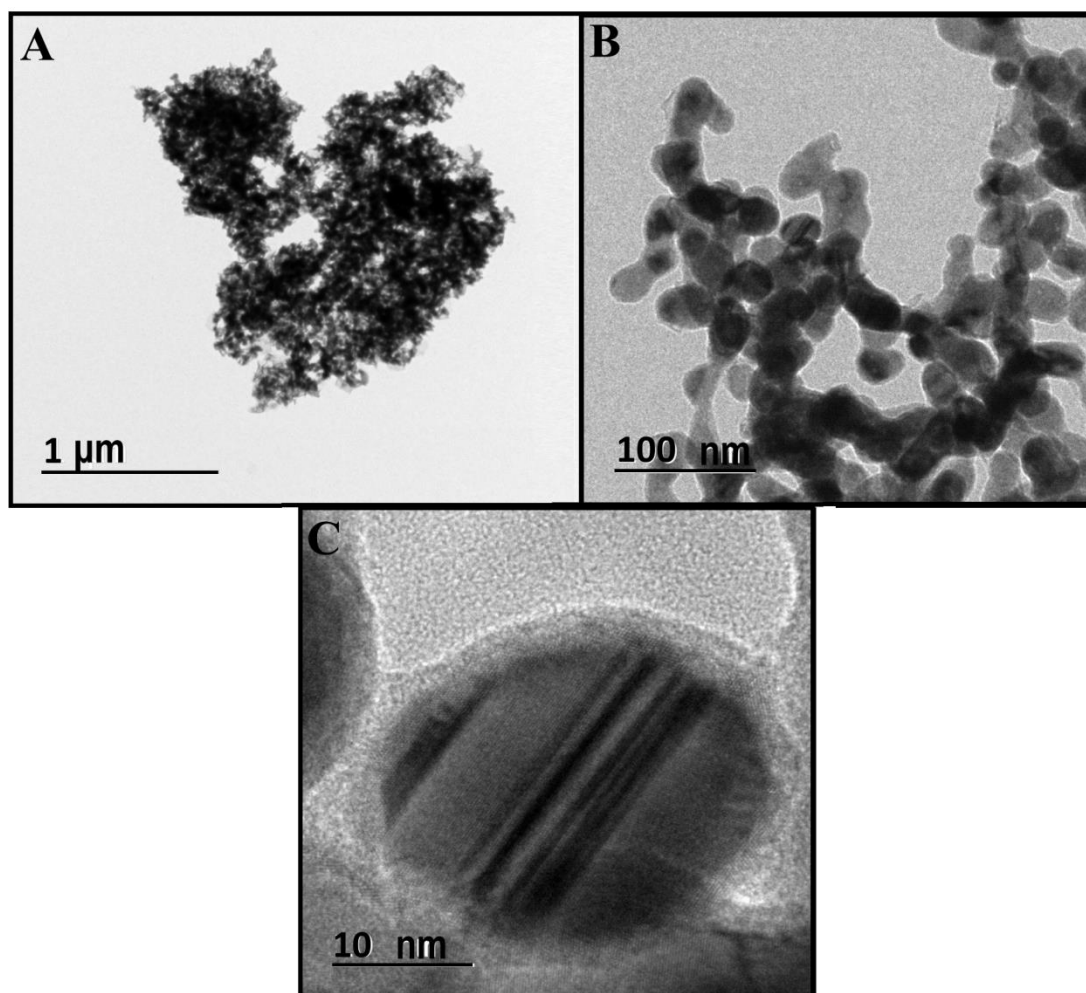


Figura 4.1: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NP-PCI nas escalas de tamanho de (A) 1 μm , (B) 100 nm e (C) 10 nm.

Pode-se observar no espectro de EDS (Figura 4.2) que as NP-PCI são constituídas, principalmente, por Cu e por outros metais como Fe, Zn, Al, Ni, e Pb. Estes resultados estão em conformidade com os resultados dos teores obtidos no licor (Tabela 4.1). Outros elementos como Cl e Ca também se fazem presentes. O Cl pode ser oriundo da água régia e o Ca de impurezas presentes na amostra. A presença de oxigênio pode estar associada à formação de óxidos na superfície das nanopartículas.

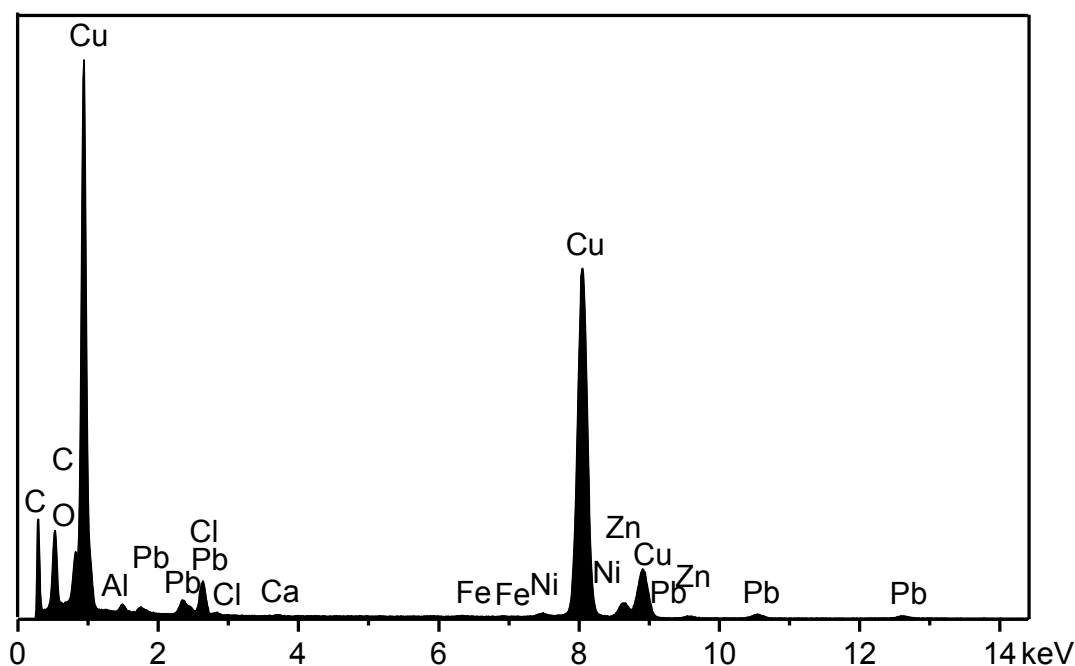


Figura 4.2: Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NP-PCI.

A concentração dos principais metais que constituem as NP-PCI foi determinada por Espectroscopia de Absorção Atômica com chama. Como pode ser observado na Tabela 4.2, as NP-PCI são constituídas, principalmente, por Cu (46%, m/m), seguida por Fe (8%) e Zn (5%). Os demais constituintes são níquel, chumbo, alumínio e algumas impurezas, conforme observado no espectro de EDS.

Tabela 4.2: Concentrações dos principais metais constituintes das NP-PCI.

Concentração / (mg g ⁻¹)				
Cu	Fe	Zn	Pb	Ni
462,3	81,4	52,4	49,7	0,50

Também foi realizada difração de raios X das NP-PCI, cujo difratograma pode ser observado na Figura 4.3.

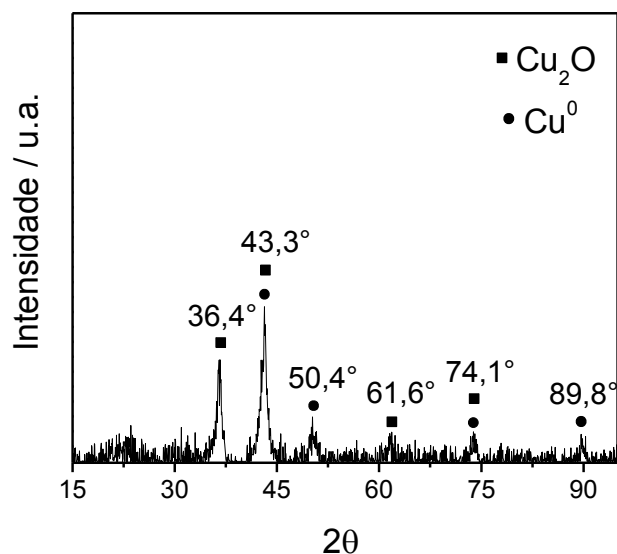


Figura 4.3: Difratoograma de raios x das NP-PCI.

Na Figura 4.3 está representado o difratograma das NP-PCI, que apresenta picos mais intensos em $36,4^\circ$ e $43,3^\circ$ e picos menos intensos em $50,4^\circ$, $61,6^\circ$, $74,1^\circ$ e $89,8^\circ$. Estes picos indicam a presença de cobre de valência zero (Cu^0) e óxido de cobre (Cu_2O). Segundo Huang e colaboradores (2012), alguns dos picos característicos de Cu^0 aparecem em $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ e $74,1^\circ$ (2θ), enquanto que os picos de Cu_2O aparecem em $36,4^\circ$, $42,2^\circ$, $61,3^\circ$ e $73,5^\circ$ (2θ)¹⁰. Os demais elementos, tais como Fe, Si, Zn e Ni, não foram identificados no difratograma, provavelmente por estarem presentes em menor quantidade que o cobre ou por não formarem materiais cristalinos. Segundo Yan e colaboradores (2010), nanopartículas de Fe^0 sintetizadas com borohidreto de sódio são constituídas por um núcleo de Fe metálico e a superfície de óxido de ferro amorfo²⁸.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das NP-PCI estão representadas na Figura 4.4A. Pela classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a isoterma pode ser classificada como tipo IV, típica de materiais mesoporosos, caracterizada pelo ciclo de histerese, que para as NP-PCI encontram-se na faixa de 0,40 a 0,90 (P/P_0). A distribuição de tamanho de poro (Figura 4.4B), evidenciou que as NP-PCI apresentaram uma distribuição na faixa de 3 – 77 nm, sendo predominante

poros com tamanho de cerca de 3 nm, o que confirma que esse material é do tipo mesoporoso.

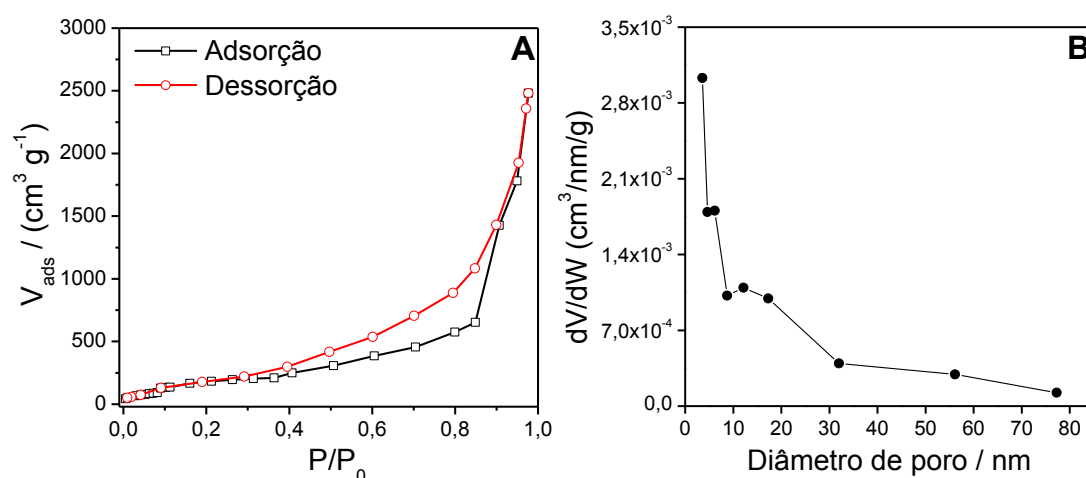


Figura 4.4: (A) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 ; (B) Distribuição de tamanho de poros para as NP-PCI obtidas pelo método BJH.

A área superficial das NP-PCI foi calculada pelo método BET, sendo encontrados $692,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o volume dos poros e o tamanho dos poros foram calculados pelo método BJH, sendo encontrados $3,99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e 3,12 nm, respectivamente. A área superficial das NP-PCI é maior que área superficial de alguns materiais similares relatados na literatura. Tabrizian e colaboradores sintetizaram nanopartículas de Fe/Cu com área igual a $65,88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ²¹. Vásquez et al. (2016) sintetizaram nanopartículas de Fe/Cu com área superficial igual a $63,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ²³. Huang e colaboradores (2012) determinaram a área superficial específica de nanopartículas de Cu^0 como sendo $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ¹⁰.

A variação da carga superficial das NP-PCI em relação ao pH também foi investigada. Como pode ser observado na Figura 4.5, o ponto de carga zero das NP-PCI ocorre em pH 6,9. Logo, em soluções com valores de pH abaixo de 6,9 as NP-PCI encontram-se carregadas positivamente e em valores de pH acima de 6,9 as NP-PCI encontram-se carregadas negativamente. O pH no ponto de carga zero determinado por Vásquez et al. (2016) para nanopartículas de Fe/Cu foi igual a 7,5 ²³.

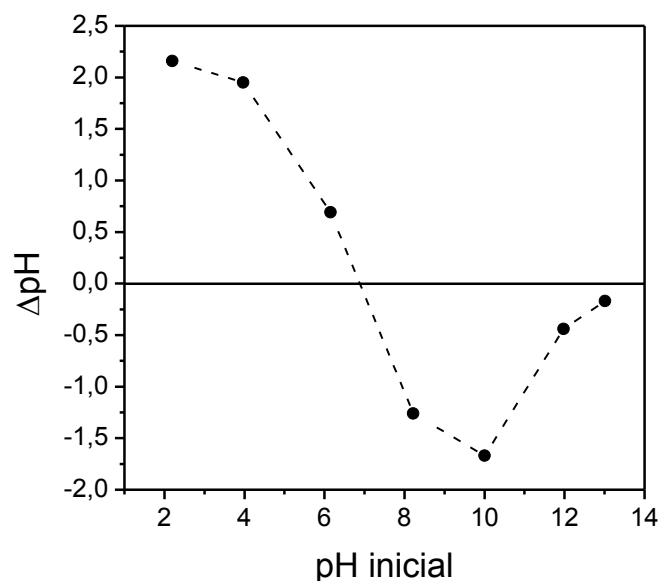


Figura 4.5: Determinação do ponto de carga zero das NP-PCI por medidas de pH de soluções salinas antes e após o contato com as nanopartículas por 48 horas.

Uma vez caracterizadas as nanopartículas, procedeu-se com a aplicação na remoção do corante azul reativo 4 com o intuito de verificar os fenômenos envolvidos no processo.

3.3. Remoção do corante AR4 por NP-PCI

De acordo com o estudo realizado no Capítulo 3, não ocorre alterações significativas dos valores de absorvância do corante AR4 nos valores de pH compreendidos entre 4 e 10. Também não ocorre desvio espectral das bandas do corante nessa faixa de pH. Verificou-se também que não há diferença entre as concentrações calculadas pelos comprimentos de onda de 257 e 599 nm. Logo, é possível monitorar a concentração do corante por ambos os comprimentos de onda.

O espectro do corante AR4 antes e após a reação com as NP-PCI é mostrado na Figura 4.6. Como é possível observar, quando ocorre uma remoção de cerca de 100% do corante, surge uma banda com absorção em 212 nm e ocorre um deslocamento da banda de 257 para 250 nm. O que

fornece indícios que a degradação do corante é um dos processos envolvidos.

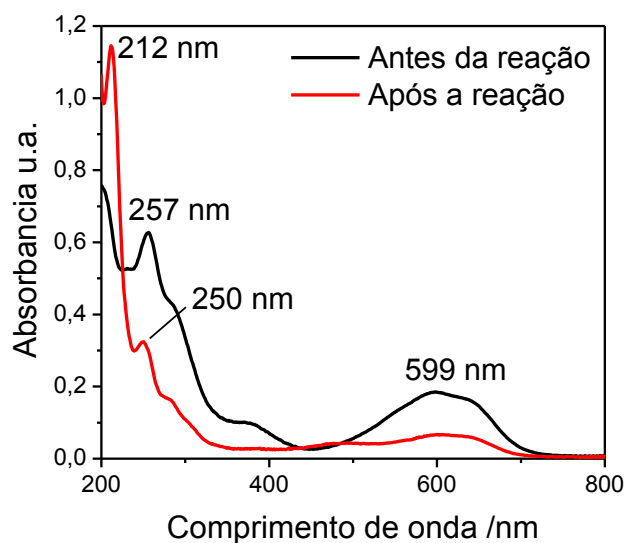


Figura 4.6: Espectro UV/Vis do corante AR4 antes da reação com diluição de 20 vezes e após 8 horas de reação com as NP-PCI sem nenhuma diluição. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹.

Além do processo de degradação, observou-se também que ocorre adsorção do corante. Este fenômeno pode ser facilmente observado, uma vez que as nanopartículas, que são inicialmente de coloração preta, ficam com coloração azul após a reação, como pode ser observado na Figura 4.7.



Figura 4.7: Imagens das NP-PCI antes e após a reação com o corante AR4.

A fim de confirmar que ocorre o processo de adsorção, foi realizada uma análise de espectroscopia no infravermelho das NP-PCI antes e após a reação, bem como do corante AR4. Como se pode observar na Figura 4.8, parte do corante fica aderido às nanopartículas, uma vez que bandas

características do corante como 1567, 1404, 1169, 1019 e 690 cm^{-1} foram observadas no espectro das NP-PCI após a reação.

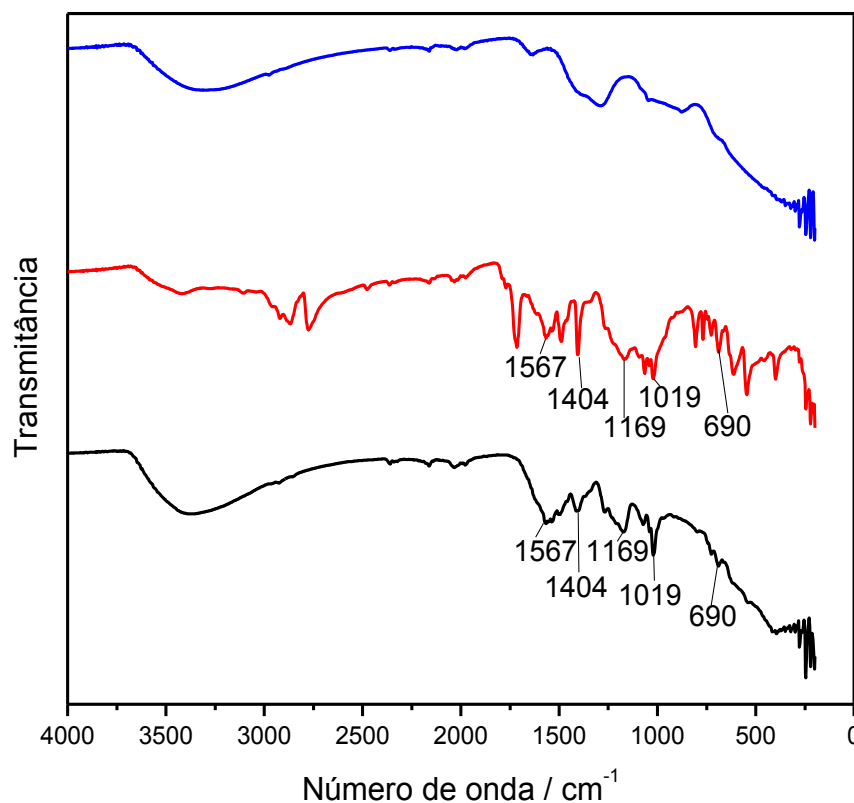


Figura 4.8: Espectro no infravermelho: (—) NP-PCI antes da reação, (—) corante azul reativo 4 e (—) NP-PCI após a reação.

A banda em 1567 cm^{-1} é atribuída à amina primária com deformação angular no plano. A banda a 1019 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular do cloro aromático e a banda a 690 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular do C-Cl. A banda 1169 cm^{-1} é atribuída ao estiramento S-O do ácido sulfônico. A banda em 1404 cm^{-1} é relativa ao anel aromático trissubstituído²⁹.

Uma vez verificado que o processo de adsorção ocorre, foram realizados estudos de dessorção do corante utilizando diferentes soluções extratoras e os resultados são mostrados na Figura 4.9.

Pode-se observar na Figura 4.9 que o dessorvente que se mostrou mais eficaz foi o ácido cítrico, pois apresentou 57,3% de dessorção, seguido por HCl (40,6%), NaOH (14,3%) e etanol (0,5%). O ácido cítrico foi o melhor dessorvente pois o citrato é um ligante forte, dessa forma, ele é capaz de se complexar às nanopartículas, deslocando o corante para a solução.

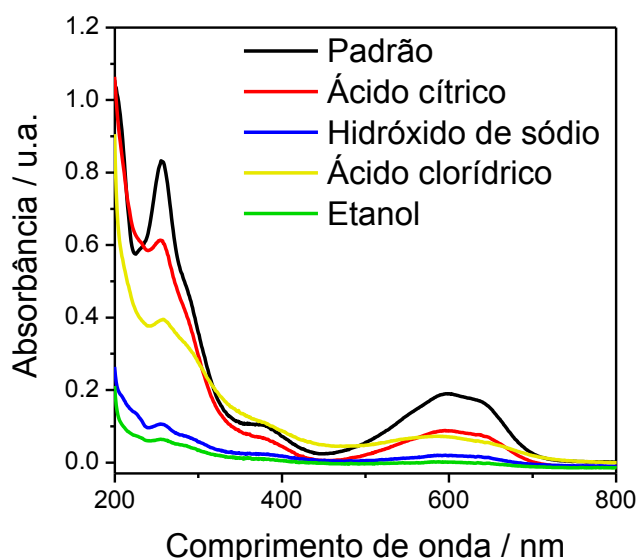


Figura 4.9: Espectros de absorção molecular na região UV/Vis das soluções dessorvidas de NP-PCI após os ensaios de remoção com os dessorventes: etanol (95% v/v), ácido clorídrico (0,01 mol L⁻¹), ácido cítrico (0,01 mol L⁻¹) e hidróxido de sódio (0,01 mol L⁻¹). Condições experimentais: $V_{\text{Dessorvente}} = 20,00$ mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 13 horas.

Ensaio utilizando soluções de ácido cítrico mais diluídas (5×10^{-3} mol L⁻¹) também foram realizados, sendo observada a mesma capacidade de dessorção que na concentração de 0,010 mol L⁻¹. Vale ressaltar que, devido ao tamanho reduzido das NP-PCI, durante o processo de centrifugação e lavagem, que é realizado três vezes consecutivas, não é possível recuperar todo material. Dessa forma, é possível concluir que o processo majoritário na remoção do corante AR4 pelas NP-PCI é a adsorção.

A adsorção do AR4 pelas NP-PCI pode ocorrer por óxidos presentes em sua superfície. A oxidação das espécies de Cu⁰, Fe⁰ e Zn⁰ pode levar à

formação de óxidos e/ou hidróxidos na superfície das nanopartículas, principalmente em pH básico, formando uma estrutura core-shell (núcleo metálico envolvido por uma camada de óxido/hidróxido). Vale ressaltar que os óxidos desses metais possuem propriedades adsorventes.

São descritos na literatura diversos estudos empregando óxidos de Cu, Fe e Zn na remoção de corantes. Shu e colaboradores (2015) estudaram a remoção do corante vermelho congo por nanopartículas poliédricas de Cu_2O ³⁰. A adsorção dos corantes alaranja de metila e laranja ácido por nanomateriais de Cu_2O ³¹ foi estudada por Huang e colaboradores (2008). Kataria e colaboradores (2016) estudaram a adsorção do corante Victoria Blue B por nanopartículas de óxido de zinco³². A adsorção dos corantes verde malaquita, fucsina ácida e vermelho congo por nanopartículas de ZnO foi estudada por Zhang e colaboradores (2016)³³. Khosravi et al. (2014) estudaram a adsorção dos corantes laranja reativo 13 e amarelo reativo 15 por nanoesferas dos óxidos Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ³⁴ e Sehlleier et al. (2016) estudaram a adsorção do azul de metileno por nanocompósitos de óxido de ferro/polímero³⁵.

3.4. Determinação do tempo de equilíbrio de remoção

O tempo para que o sistema de remoção do corante AR4 pelas NP-PCI atingisse o equilíbrio foi determinado como mostrado na Figura 4.10.

Pode-se observar que houve uma rápida taxa de remoção em apenas 30 min de reação ($q_e = 249,6 \text{ mg g}^{-1}$). A partir deste tempo a taxa de remoção aumentou discretamente com tempo de contato até cerca de 12 horas onde o sistema entra em equilíbrio. Inicialmente a capacidade de remoção é rápida, pois todos os sítios reativos do adsorvente estão disponíveis. Com o passar do tempo os sítios reativos vão sendo ocupados e a adsorção ocorre mais lentamente até que o equilíbrio seja atingido.

Para os experimentos posteriores foi escolhido o tempo de 13 horas para retirada das alíquotas, para se ter maior confiabilidade de que o equilíbrio foi alcançado.

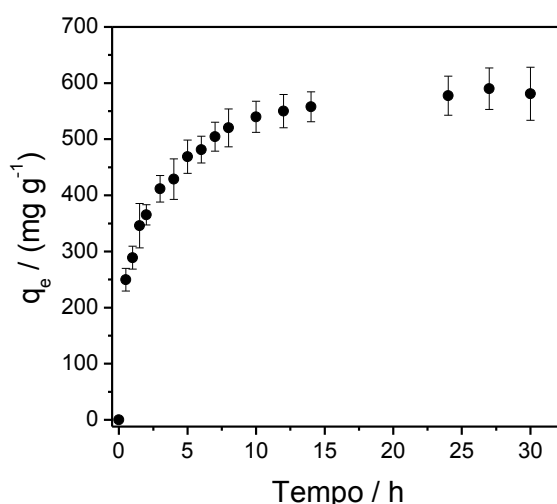


Figura 4.10: Tempo de equilíbrio de remoção do corante AR4 pelas NP-PCI. Condições experimentais: C_0 AR4 = 300,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 30 h; dose de NP-PCI = 0,40 g L⁻¹.

3.5. Efeito do pH inicial do sistema

A influência do pH inicial do sistema no processo de remoção do corante AR4 é mostrada na Figura 4.11A. De acordo com a figura é possível observar que não houve diferença significativa na remoção quando se variou o pH inicial do meio, exceto para os valores de pH inicial 2 e 12, cujas remoções foram menores.

O pH inicial do sistema não influenciou na remoção do AR4 porque o pH tende a subir para valores próximos a 8,5, com exceção do pH 2 que subiu até 2,9 e os pH 10 e 12 que diminuiriam ficando iguais a 8,4 e 11,0 respectivamente. O aumento do pH do sistema é devido a oxidação das nanopartículas que liberam elétrons no meio provendo então a redução do oxigênio dissolvido em água, o que eleva o pH do sistema (Eq. 3.6, Cap. 3).

Como pode ser observado na Figura 4.11B, existe uma região tampão no sistema, em pH 8,5. Estes resultados foram semelhantes aos resultados obtidos no Capítulo 3. A região tampão é devido à formação de espécies de hidroxocomplexos no meio, as quais mantêm o pH nessa faixa de 8,5, conforme discutido no Capítulo 3, item 3.6.

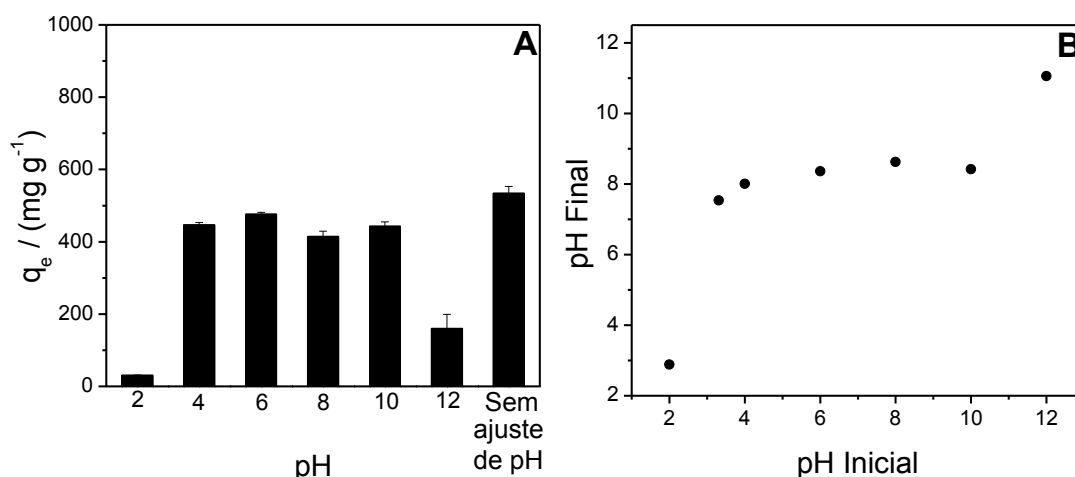


Figura 4.11: (A) Capacidade de remoção do corante AR4 em função do pH inicial do sistema. (B) Relação entre pH inicial e final. Condições experimentais: C_0 AR4 = $300,0 \text{ mg L}^{-1}$; V = $25,00 \text{ mL}$; temperatura do sistema = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de remoção = 13 h ; dose de NP-PCI = $0,40 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = $3,4$.

Conforme discutido no item 3.2, o pH_{PCZ} é $6,9$. Logo, nos sistemas descritos na Figura 4.11, as nanopartículas encontravam-se carregadas negativamente (exceto pH 2). Como discutido no Capítulo 2, a molécula de AR4 possui os valores de pK_a iguais a $-1,5$; $0,5$; $3,4$; $5,4$, e $11,3$. Ou seja, no pH final da solução, o corante também possui carga negativa, como pode ser observado no gráfico de carga efetiva (Figura 2.2, Capítulo 2). Dessa forma, a atração eletrostática não é responsável pelo processo de remoção do AR4 pelas NP-PCI. Outro fenômeno, como a quimiossorção por complexação, pode estar envolvido. Uma vez que complexação do AR4 com as NP-PCI pode ocorrer através dos grupamentos amino e carbonílico ligados ao grupo antraquinona na molécula do corante.

3.6. Efeito da dose das NP-PCI

O efeito causado por diferentes doses das NP-PCI na remoção do AR4 é mostrado na Figura 4.12A. Pode-se observar que, à medida que se aumenta a dose das NP-PCI, a remoção aumenta gradualmente até a dose de $0,80 \text{ g L}^{-1}$, na qual permanece constante. Esse aumento pode ser

atribuído à maior área superficial e maior disponibilidade de sítios de adsorção³². A partir de $0,80 \text{ g L}^{-1}$, a remoção fica constante, uma vez que aproximadamente 100% do corante foi removido da solução.

É possível notar na Figura 4.12B que ocorre uma diminuição da capacidade de remoção de $534,3$ para $184,4 \text{ mg g}^{-1}$ com o aumento da dose de $0,40$ para $1,6 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Em doses mais altas, ocorre uma sobreposição maior de NP-PCI nos sítios ativos livres de outras NP-PCI o que diminui a área superficial efetiva³⁶.

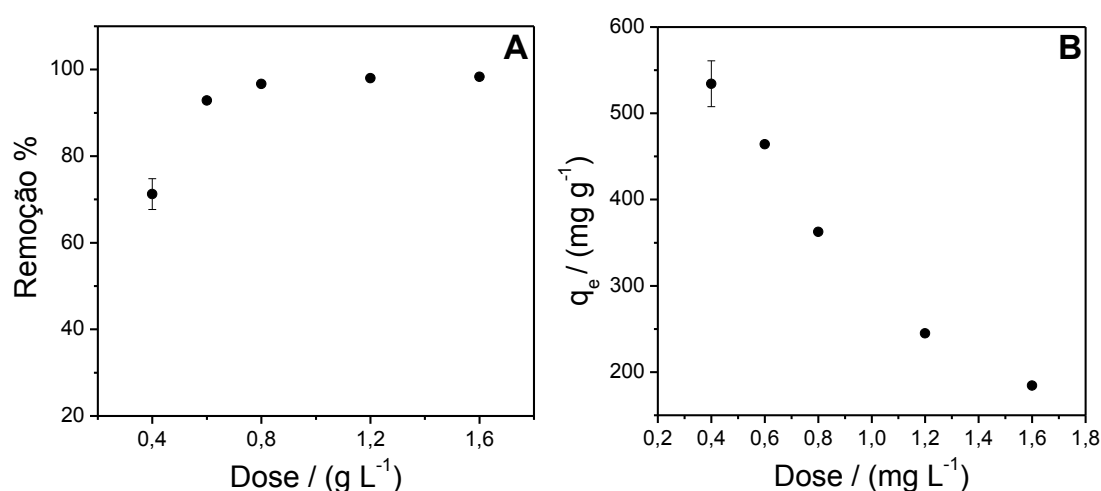


Figura 4.12: Efeito da dose de NP-PCI em função da porcentagem de remoção (A) e em função da capacidade de remoção (B). Condições experimentais: $C_0 \text{ AR4} = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; temperatura do sistema = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de remoção = 13 h ; doses de NP-PCI = $0,40$; $0,60$; $0,80$; $1,2$ e $1,6 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = $3,4$.

3.7. Efeito da concentração inicial do corante AR4

O efeito da concentração inicial do corante no processo de remoção por NP-PCI pode ser observado na Figura 4.13. A porcentagem de remoção do corante AR4 diminui com o aumento da concentração (Figura 4.13A) devido ao número limitado de sítios ativos presentes nas NP-PCI. No entanto, ao observar a Figura 4.13B, é possível notar que a capacidade de remoção do corante aumenta gradualmente até a concentração de $600,0 \text{ mg L}^{-1}$, e que após essa concentração a capacidade tende a diminuir.

O aumento da concentração inicial do corante promove uma maior força de condução, por meio da qual a difusão das moléculas do AR4 sobre a superfície das NP-PCI é acelerado³⁷. Dessa forma, a capacidade de remoção aumenta com o aumento da concentração de corante até que a saturação dos sítios de adsorção seja atingida, momento em que todos os sítios de adsorção tenham sido ocupados³⁷. Esse ponto de saturação foi atingido a partir da concentração de 600,0 mg L⁻¹, a partir dessa concentração a capacidade de remoção tende a diminuir.

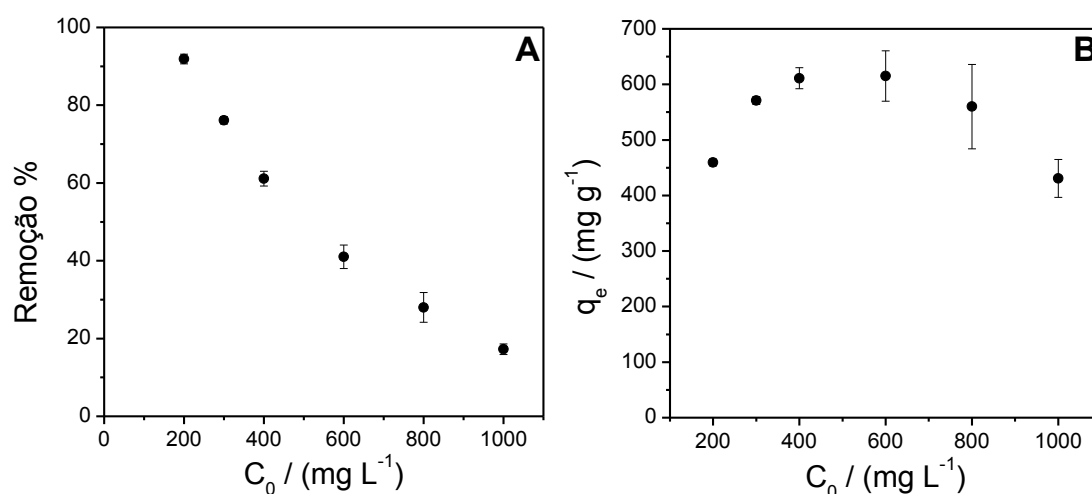


Figura 4.13: Efeito da concentração inicial do corante AR4 em função da porcentagem de remoção (A) e em função da capacidade de remoção (B). Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 13 h; dose de NP-PCI = 0,40 g L⁻¹; $pH_{inicial}$ sem ajuste = 3,4.

3.8. Estudos cinéticos de remoção do corante AR4

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais de remoção do corante AR4 pelas NP-PCI (Figura 4.14). Estes modelos são muito utilizados para que possa ser analisado o mecanismo de controle do processo de adsorção.

Com base na Figura 4.14 é possível observar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com valores de coeficiente de determinação superiores a 0,99. Além disso, as capacidades de adsorção teóricas ($q_{e, \text{teórica}}$) obtidas pelo modelo e as obtida experimentalmente ($q_{e, \text{exp}}$) tiveram valores muito próximos com diferença de 7,12 e 6,97% para as concentrações 200,0 e 300,0 mg L^{-1} , respectivamente, o que demonstra a validade deste modelo (Tabela 4.3).

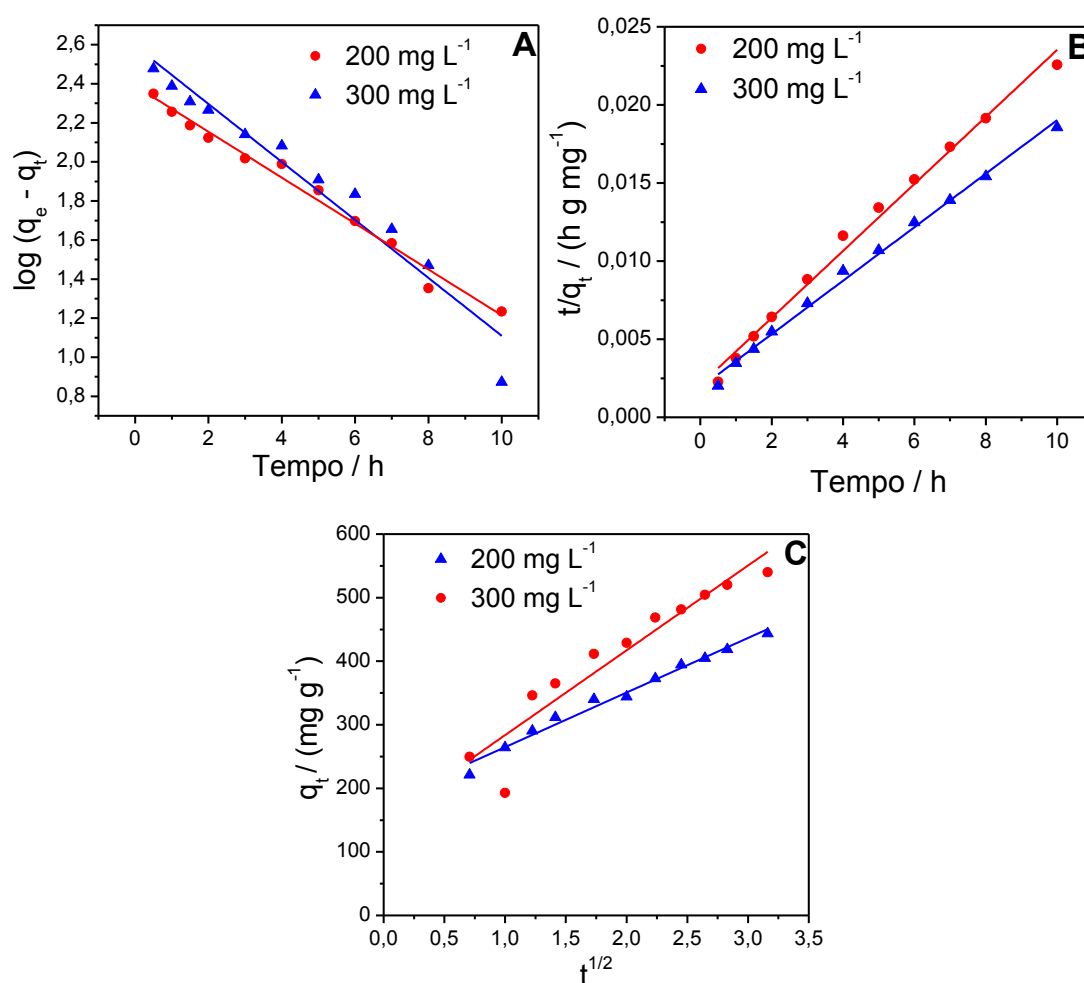


Figura 4.14: Estudo da cinética de adsorção do corante AR4 por NP-PCI: (A) modelo de pseudo-primeira ordem, (B) modelo de pseudo-segunda ordem e (C) modelo difusão intrapartícula. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 e 300,0 mg L^{-1} ; V = 25,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 13 horas; dose de NP-PCI = 0,40 g L^{-1} ; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais foram calculados a partir dos coeficientes angulares e lineares das retas geradas pelos modelos linearizados (Tabela 2.5; Capítulo 2) e podem ser observados na Tabela 4.3.

O ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica que a quimiossorção é o passo limitante da velocidade de adsorção^{38, 39}. Em outros trabalhos, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem também foi o que se ajustou melhor na remoção de corantes como o azul de vitória B³², alaranjado de metila³⁸, fucsina ácida³³, vermelho congo³³ e verde malaquita^{33,37}.

Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos de adsorção do AR4 pelas NP-PCI.

Modelos	Parâmetros	Concentrações / (mg L ⁻¹)	
		200,0	300,0
Pseudo-primeira ordem	$q_{e, \text{teórico}} / (\text{mg g}^{-1})$	245,2	392,3
	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg g}^{-1})$	459,5	571,0
	$K_1 / (\text{min}^{-1})$	0,271	0,342
	R^2	0,984	0,947
Pseudo-segunda ordem	$q_{e, \text{teórico}} / (\text{mg g}^{-1})$	467,3	584,8
	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg g}^{-1})$	459,5	571,0
	$K_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$2,21 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$
	R^2	0,992	0,994
Difusão Intrapartícula	$K_{DI} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	85,97	133,4
	C	178,7	150,3
	R^2	0,982	0,889

* Em $q_{e, \text{exp}}$ e $q_{e, \text{teórico}}$ (mg g⁻¹) são as capacidades de adsorção do AR4 por unidade de massa obtida experimentalmente e calculada pelo modelo respectivamente; k_1 (min⁻¹), k_2 (g mg⁻¹min⁻¹) e k_{DI} (mg g⁻¹min^{-1/2}) são as constante de velocidade de

pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula respectivamente e C está relacionado a espessura do efeito da camada limite.

3.9. Isotermas de Adsorção

Para descrever o equilíbrio de adsorção, os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais, como pode ser observado na Figura 4.15.

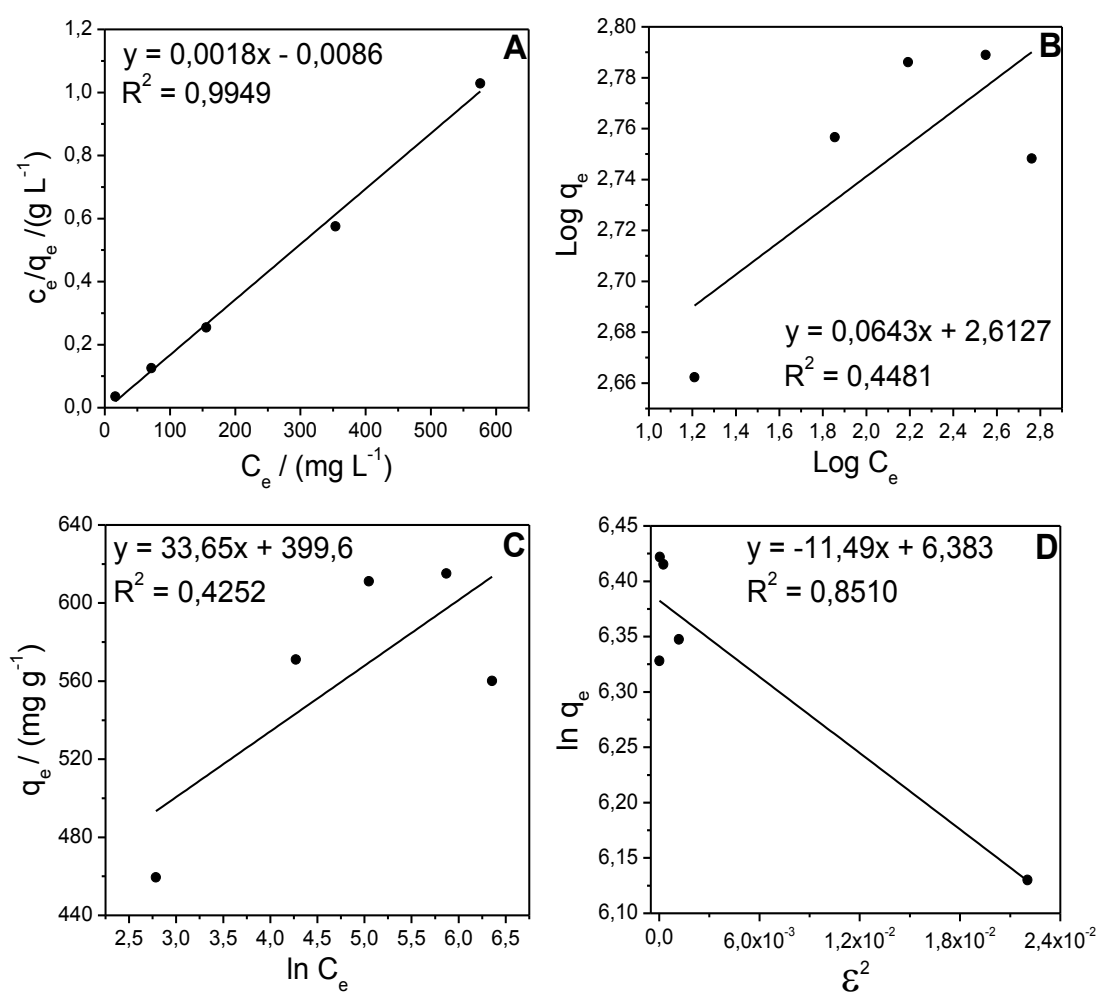


Figura 4.15: (A) Isotherma de Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin e (D) Dubinin–Radushkevich para adsorção do corante AR4. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0; 300,0; 400,0; 600,0 e 800,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 13 h; dose de NP-PCI = 0,40 g L⁻¹; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.

Os parâmetros obtidos a partir dos modelos podem ser observados na Tabela 4.4. Todos os parâmetros isotérmicos foram calculados a partir das inclinações e intercepções das retas obtidas pelos modelos linearizados (Tabela 2.4; Capítulo 2).

Pode-se observar que o modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais, cujo coeficiente de determinação foi igual a 0,9949. Este modelo descreve que a adsorção corre em monocamada e em locais específicos, sendo que uma molécula do corante ocupa um sítio reativo. Todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes. O adsorvente tem superfície homogênea e uma capacidade limite para adsorver o adsorvato, atingindo um ponto de saturação onde não ocorre mais adsorção³⁹. Pode-se observar que capacidade máxima de adsorção do corante é igual a 556 mg g⁻¹, o que demonstra que as NP-PCI são muito eficazes na remoção do AR4.

Tabela 4.4: Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich para o processo de adsorção do corante AR4 pelas NP-PCI.

Modelos	Parâmetros		
Langmuir	$K_L / (\text{L mg}^{-1})$ 0,209	$q_{\text{max}} / (\text{mg g}^{-1})$ 556	R^2 0,995
Freundlich	$K_F / (\text{L g}^{-1})$ 410	$1/n_F$ 0,0643	R^2 0,448
Temkin	$K_T / (\text{L g}^{-1})$ $1,4 \times 10^{-5}$	$b / (\text{kJ mol}^{-1})$ 0,0737	R^2 0,425
Dubinin–Radushkevich	$K_{\text{DR}} / (\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$ 11,5	$q_{\text{DR}} / (\text{mg g}^{-1})$ 591	R^2 0,851

*Em que K_L é constante de interação entre adsorvente e adsorvato (L mg⁻¹); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F (L g⁻¹) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, b (kJ mol⁻¹) é uma constante associada com o calor de sorção,

K_T ($L\ g^{-1}$) é a constante isotérmica de Temkin, q_{DR} ($mg\ g^{-1}$) e K_{DR} ($mol^2\ kJ^{-2}$) representam as constantes isotérmicas de Dubinin-Radushkevich.

3.10. Ensaios de Reuso

Para os ensaios de reuso, utilizou-se ácido cítrico na concentração de $5 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}$. O segundo e terceiro ciclo de remoção com as NP-PCI promoveu apenas 13,2% e aproximadamente 0% de remoção do AR4, respectivamente. A baixa porcentagem de remoção nos segundo e terceiro ciclos podem ser devido ao fato de que apenas cerca de 57% do AR4 foi dessorvido. Outro fator que pode levar a baixa taxa de remoção nos ciclos posteriores é o fato do citrato ser um ligante forte, dessa forma ao realizar a dessorção o citrato pode permanecer ligado aos sítios ativos das nanopartículas impedindo a remoção do corante.

3.11. Proposta do modelo de remoção

A remoção do corante AR4 pelas NP-PCI pode ser efetuada por diferentes mecanismos uma vez que a constituição das nanopartículas é muito variada (Figura 4.16).

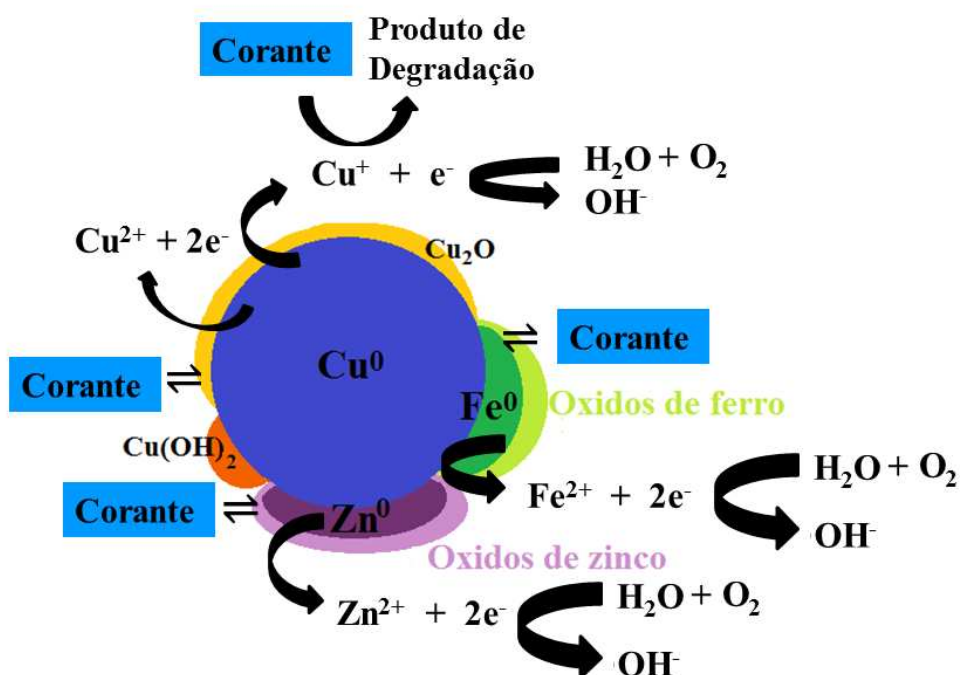


Figura 4.16: Esquema do processo de remoção do AR4 pelas NP-PCI.

- Devido aos valores de potencial de redução, durante a síntese, o cobre é o primeiro metal a ser reduzido ($E^\circ = 0,340 \text{ V}$), ficando localizado mais internamente, enquanto que os metais Fe ($E^\circ = -0,44 \text{ V}$) e Zn ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$) ficam localizados mais externamente nas NP-PCI.
- Durante a reação, o Cu^0 sofre oxidação formando uma fina camada de Cu_2O que fica aderida às nanopartículas e que pode promover a adsorção do AR4. Essa fina camada de óxido foi identificada no difratograma de raios X (Figura 4.3).
- Espécies de Cu^+ podem promover a degradação do corante por meio da formação de radicais carbônicos, conforme discutido por Dong e colaboradores (2014)⁷.
- O Fe^0 e Zn^0 também podem sofrer oxidação formando camadas de hidroxocomplexos desses metais, que ficam aderidas na superfície das NP-PCI, que também promovem adsorção do metal.

4. Conclusão

Pode-se concluir que um novo material polimetálico com valor agregado foi sintetizado a partir de resíduos de placas de circuito impresso. As NP-PCI obtidas possuem formato esférico, capacidade de aglomeração e tamanho de cerca de 30 nm. São constituídas, principalmente, pelos metais Cu, Fe e Zn. Possuem área superficial igual $693 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume e tamanho dos poros de $3,99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e 3,12 nm, respectivamente e ponto de carga zero igual a 6,9. As NP-PCI foram eficazes na remoção do corante AR4, promovendo a remoção por processos de adsorção e degradação, sendo a adsorção o processo majoritário. A adsorção do corante pode ocorrer por meio de óxidos e/ou hidróxidos formados na superfície das nanopartículas. Já a degradação do corante pode ocorrer por meio da espécie Cu^+ gerada no sistema. As NP-PCI são materiais muito eficazes do ponto de vista ambiental, uma vez que foram sintetizadas a partir de resíduos e são muito efetivas na remoção do corante têxtil AR4, com uma capacidade máxima remoção igual a 556 mg g^{-1} .

5. Referências Bibliográficas

- ¹ YAMANE, L. H. et al. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, v. 31, n. 12, p. 2553-2558, 2011.
- ² CHEN, M. et al. Evolution of electronic waste toxicity: Trends in innovation and regulation. *Environment International*, v. 89–90, p. 147-154, 2016.
- ³ SHOKRI, A. et al. Synthesis of copper-tin nanoparticles from old computer printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, p. 2586-2592, 2017.
- ⁴ CANAL MARQUES, A.; CABRERA, J.-M.; DE FRAGA Malfatti, C. Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. *Journal of Environmental Management*, v. 131, p. 298-306, 2013.
- ⁵ PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2, p. 1152-1158, 2009.
- ⁶ SHARMA, G. et al. Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review. *Materials Science and Engineering: C*, v. 71, p. 1216-1230, 2017.
- ⁷ DONG, G.; AI, Z.; ZHANG, L. 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*, v. 66, p. 22-30, 2014.
- ⁸ WEN, G. et al. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 193-199, 2014.
- ⁹ LIN, C. J.; LO, S.-L.; LIOU, Y. H. Degradation of aqueous carbon tetrachloride by nanoscale zerovalent copper on a cation resin. *Chemosphere*, v. 59, n. 9, p. 1299-1307, 2005.
- ¹⁰ HUANG, C.-C.; LO, S.-L.; LIEN, H.-L. Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using

- sodium borohydride as a reductant. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 95-100, 2012.
- ¹¹ RAUT, S. S.; KAMBLE, S. P.; KULKARNI, P. S. Efficacy of zero-valent copper (Cu^0) nanoparticles and reducing agents for dechlorination of mono chloroaromatics. *Chemosphere*, v. 159, p. 359-366, 2016.
- ¹² MEKEWI, M. A. et al. Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, p. 269-279, 2016.
- ¹³ LI, P. et al. Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 132-138, 2015.
- ¹⁴ WANG, W. et al. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal. *Chemosphere*, v. 65, n. 8, p. 1396-1404, 2006.
- ¹⁵ LIEN, H.-L.; ZHANG, W.-X. Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 77, n. 1, p. 110-116, 2007.
- ¹⁶ TIAN, H. et al. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, v. 66, n. 1, p. 84-89, 2009.
- ¹⁷ GHAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H. A. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environmental Pollution*, v.157, n.5, p. 1626-1635, 2009.
- ¹⁸ GHAUCH, A. et al. Fe⁰-based trimetallic systems for the removal of aqueous diclofenac: Mechanism and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 2–3, p. 1033-1044, 2011.
- ¹⁹ DAMASCENO, O. I. D. C. Avaliação do potencial de migração de metais do lixo eletrônico para o solo. 2015. 102 (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.
- ²⁰ CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 3, p. 627-636, 2009.

- 21 TABRIZIAN, P. et al. pH-sensitive and magnetically separable Fe/Cu bimetallic nanoparticles supported by graphene oxide (GO) for high-efficiency removal of tetracyclines. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 534, p. 549-562, 2019.
- 22 MARCELO, C. R. et al. Degradation of the Reactive Blue 4 dye in aqueous solution using zero-valent copper nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- 23 LARA-VÁSQUEZ, E. J.; SOLACHE-RÍOS, M.; GUTIÉRREZ-SEGURA, E. Malachite green dye behaviors in the presence of biosorbents from maize (*Zea mays* L.), their Fe-Cu nanoparticles composites and Fe-Cu nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 2, p. 1594-1603, 2016.
- 24 FANG, Z. et al. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2–3, p. 958-969, 2011.
- 25 ZHANG, W. et al. Rapid and complete dechlorination of PCP in aqueous solution using Ni–Fe nanoparticles under assistance of ultrasound. *Chemosphere*, v. 65, n. 1, p. 58-64, 2006.
- 26 ZHANG, Z. et al. Catalytic dechlorination of Aroclor 1242 by Ni/Fe bimetallic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 385, n. 1, p. 160-165, 2012.
- 27 CHANG, C.; LIAN, F.; ZHU, L. Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. *Environmental Pollution*, v. 159, n. 10, p. 2507-2514, 2011.
- 28 YAN, W. et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 118, n. 3, p. 96-104, 2010.
- 29 BARBOSA, L. C. D. A. Espectroscopia no Infravermelho. 1ª. Viçosa-MG, 2013.
- 30 SHU, J. et al. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu_2O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 633, p. 338-346, 2015.

- ³¹ HUANG, L. et al. Synthesis of Cu₂O nanoboxes, nanocubes and nanospheres by polyol process and their adsorption characteristic. *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 11, p. 3047-3053, 2008.
- ³² KATARIA, N. et al. Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 4, p. 1180-1188, 2016.
- ³³ ZHANG, F. et al. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 509, p. 474-483, 2016.
- ³⁴ KHOSRAVI, M.; AZIZIAN, S. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution by iron oxide nanospheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 2561-2567, 2014.
- ³⁵ SEHLLEIER, Y. H. et al. A novel magnetically-separable porous iron-oxide nanocomposite as an adsorbent for methylene blue (MB) dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 4, p. 3779-3787, 2016.
- ³⁶ BHOWMIK, K. L. et al. Synthesis and characterization of mixed phase manganese ferrite and hausmannite magnetic nanoparticle as potential adsorbent for methyl orange from aqueous media: Artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 1010-1022, 2016.
- ³⁷ ZHENG, Y.; ZHU, Y.; WANG, A. Highly efficient and selective adsorption of malachite green onto granular composite hydrogel. *Chemical Engineering Journal*, v. 257, p. 66-73, 2014.
- ³⁸ KUNDU, S.; CHOWDHURY, I. H.; NASKAR, M. K. Synthesis of hexagonal shaped nanoporous carbon for efficient adsorption of methyl orange dye. *Journal of Molecular Liquids*, v. 234, p. 417-423, 2017.
- ³⁹ CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

Capítulo 5

Síntese e caracterização de
micropartículas polimetálicas a partir de
resíduos de pilhas alcalinas e aplicação na
remoção do corante azul reativo 4

Resumo

Neste trabalho foi proposto um método para sintetizar micropartículas polimetálicas a partir de resíduos de pilhas alcalinas (MP-Alc). As micropartículas foram caracterizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva, Difração de Raios X, Espectroscopia Raman e Potencial Zeta. Foi possível observar que as micropartículas sintetizadas são amorfas, com tamanho micrométrico (aglomerados de aproximadamente 20 μm) e são constituídas por óxidos de zinco e óxidos de manganês, além de Zn^0 . Possuem área superficial igual a $109,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sendo o volume e o tamanho de poros iguais a $0,497 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e 12,5 nm, respectivamente. As MP-Alc foram aplicadas na remoção do corante azul reativo 4 (AR4), sendo possível observar que o processo de remoção ocorre via adsorção, devido aos óxidos presentes na superfície das micropartículas. O processo de adsorção foi avaliado por diferentes parâmetros como pH inicial do sistema (2 - 12), dose do adsorvente ($0,40 - 1,6 \text{ g L}^{-1}$) e concentração inicial do corante ($200,0 - 1000,0 \text{ mg L}^{-1}$). A capacidade de adsorção não varia em uma faixa de pH de 4 a 10, uma vez que ocorre um tamponamento do sistema em pH 8,4. Em valores de pH inicial de 2 e 12 a capacidade de adsorção é reduzida, uma vez que em pH 2 ocorre uma solubilização do ZnO , que é um dos responsáveis pela adsorção do AR4, e já em pH 12, o corante AR4 e as MP-Alc encontra-se carregados negativamente ocorrendo uma repulsão eletrostática. A porcentagem de adsorção aumenta com o aumento da dose das MP-Alc devido a um acréscimo dos sítios ativos disponíveis para adsorção, e diminui com aumento da concentração do corante. O modelo de isoterma de Langmuir é o que melhor descreve o processo de adsorção do corante pelas MP-Alc. As micropartículas possuem capacidade máxima de adsorção igual a $126,6 \text{ mg g}^{-1}$, sendo possível dessorver cerca de 95% do corante utilizando hidróxido de sódio na concentração de $0,075 \text{ mol L}^{-1}$.

1. Introdução

Atualmente, a preocupação com questões relacionadas ao meio ambiente vem crescendo continuamente, principalmente no que se refere à poluição das águas. Dentre os métodos que podem ser utilizados para a remoção de contaminantes presentes nos corpos d'água, a adsorção é considerada um dos métodos mais eficientes¹.

Os processos de adsorção, requererem baixo custo de funcionamento, flexibilidade e facilidade de operação quando comparados a processos convencionais como coagulação-floculação, precipitação, biodegradação, permuta iônica, oxidação química e extração com solventes². Diante disso, se faz necessário o desenvolvimento de novos adsorventes com alta capacidade de adsorção, baixo custo e boa reciclabilidade.

Adsorventes sintetizados a partir de resíduos são uma alternativa promissora do ponto de vista ambiental, uma vez que esse tipo de material se mostra como uma solução sustentável para o tratamento de efluentes, pois permitem a remoção de poluentes de águas residuais e, ao mesmo tempo, contribuem para a minimização, recuperação e reutilização de resíduos.

Óxidos metálicos a base de metais como Zn e Mn tem demonstrado elevado desempenho para adsorção de corantes, como azul vitória por nanopartículas de ZnO³, verde malaquita e vermelho congo por nanopartículas de Fe/ZnO⁴, vermelho congo por nanopartículas de ZnO⁵, verde malaquita, fucsina acida e vermelho congo por nanopartículas de ZnO⁶, laranja reativo 13 por alunita revestida com MnO₂⁷, dentre outros.

Os metais Zn e Mn estão presentes em grande quantidade em pilhas alcalinas, que são dispositivos descartáveis, amplamente usados em aparelhos eletrônicos do dia a dia como calculadoras, despertadores, controles remotos, brinquedos, dentre outros. O MnO₂ e o Zn estão presentes no eletrodo positivo e eletrodo negativo das pilhas,

respectivamente⁸. Também estão presentes na composição das pilhas eletrólitos como KOH ou $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$, e o aço, o qual está presente no invólucro da pilha⁸. Segundo Ebin e colaboradores (2016), os metais Mn e Zn correspondem a 28 ± 1 e $25 \pm 1\%$ (m/m), respectivamente, da massa presente na composição interna das pilhas alcalinas após tratamento mecânico⁹.

Os metais presentes nos resíduos eletrônicos podem ser recuperados para a síntese de novos materiais, como nanopartículas de cobre-estanho a partir de placas de circuito impresso de computador¹⁰, ZnO e MnO a partir de pilhas Zn-C¹¹, nanopartículas de ZnO a partir de pilhas alcalinas^{8,12}, partículas micrométricas de MnO e ZnO a partir de pilhas alcalinas e pilhas de Zn-C⁹.

Diante do exposto, este trabalho, teve como objetivo sintetizar novos materiais a partir de resíduos de pilhas alcalinas, caracterizá-los e aplicá-los na remoção do corante têxtil azul reativo 4.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e Soluções

Todos os produtos químicos e reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. O corante azul reativo 4 foi adquirido da Sigma-Aldrich (35% m/m), o borohidreto de sódio (98%) foi obtido da Vetec, o ácido sulfúrico foi adquirido da Alphatec. Etanol, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, ácido cítrico e ácido nítrico foram adquiridos a partir da Neon. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico e todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água Tipo 1, purificada pelo sistema Milli-Q[®] (Millipore Corporation) e armazenadas a 4 °C.

2.2. Desmantelamento e lixiviação das pilhas alcalinas

O dismantelamento e lixiviação das pilhas alcalinas foi realizado com adaptações da metodologia reportada por Leite et al. (2019)¹³.

Primeiramente, as pilhas alcalinas foram descarregadas e o invólucro metálico externo foi descartado. A parte interna foi seca em estufa a 105 °C por 24 horas e em seguida foi triturada em moinho de argolas. Uma amostra de 10,00 g do material obtido foi mantida em um sistema de lixiviação em refluxo, utilizando como solução lixiviante H₂SO₄ 5% (v/v) e H₂O₂ 4% (v/v) na proporção de 1,00 g de material sólido para 30,00 mL de solução lixiviante. O sistema permaneceu sob agitação constante e aquecimento em banho de glicerina a 65 °C por aproximadamente 2 horas. O licor obtido foi arrefecido, filtrado a vácuo, e transferido para um balão volumétrico de 1,00 L onde o volume foi completado com água destilada.

2.3. Síntese das MP-Alc

Inicialmente o licor das pilhas alcalinas obtido na etapa de extração teve o pH ajustado para aproximadamente 3,0 (NaOH 10,0 mol L⁻¹). Em seguida, 100,00 mL de uma solução de borohidreto de sódio (1,06 mol L⁻¹) foi adicionada lentamente a 100,00 mL do licor a uma taxa de 0,05 mL/segundo. O sistema foi mantido sob agitação constante, havendo a formação de um sólido de coloração bege. Os materiais obtidos foram filtrados a vácuo, lavados com água ultrapura e etanol e posteriormente secos em estufa a 50 °C. Em seguida o material foi armazenado em freezer a -20 ± 2 °C até utilização.

Para quantificar os elementos Fe, Zn e Mn presentes no licor das pilhas alcalinas, foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (Varian AA240 – Shimadzu).

2.4. Caracterização das MP-Alc

Após a síntese, os materiais foram caracterizados utilizando as técnicas descritas abaixo.

(a) A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (FIB Quanta FEG 3D FEI) foi utilizada para verificar a morfologia dos materiais e a técnica de Espectrometria de Raios X de Energia Dispersiva (EDS) foi usada para

realizar um mapeamento químico dos elementos presentes nas micropartículas.

(b) A difração de raios X (Bruker modelo D8 Discover), usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm) com variação do ângulo 2θ de 5 a 95°, foi utilizada para investigar a cristalinidade das micropartículas.

(c) Os diferentes modos vibracionais presentes nas micropartículas foram investigados por Espectroscopia Raman (Bruker, Senterra, Equipado com detector CCD). O laser utilizado para excitar as amostras foi um de comprimento de onda de 633 nm com uma potência de 2 mW.

(d) Um analisador de Potencial Zeta (Malvern Zetasizer Nano ZS) foi utilizado para determinar o pH no ponto de carga zero (PCZ) das micropartículas por meio da medida do potencial zeta em diferentes valores de pH (4 - 12). Vale ressaltar que, durante a análise, o pH do sistema aumentava devido às reações envolvendo as micropartículas em água. Dessa forma, foram realizados os ajustes de pH no momento da leitura.

(e) A análise superficial das micropartículas foi investigada por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio (Qantachrome Autosorb 1). A área superficial específica foi calculada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume e tamanho médio dos poros foram calculados pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH). As medições foram realizadas com 40 ciclos de adsorção e dessorção de nitrogênio e degaseificação em temperatura de 100 °C por um período de 14 horas.

2.5. Ensaios de adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em batelada. Os experimentos foram conduzidos em frasco Erlenmeyer, nos quais 25,00 mL da solução do AR4 (200,0 mg L⁻¹) foram colocadas em contato com determinada massa das MP-Alc. O sistema foi mantido sob agitação orbital constante (250 rpm, em mesa agitadora – SOLAB, Modelo SL-180/A) a 25 °C, em intervalos de tempo pré-determinado. Para manter a temperatura

do sistema constante, um banho termocriostático (MQBTC 99-20, Microquímica) foi utilizado.

Após os intervalos de tempo pré-determinados, uma alíquota da solução foi retirada, diluída (1/20) e filtrada em membrana de PTFE (0,45 μm e 13 mm de diâmetro, Millipore). A concentração residual do AR4 na solução aquosa foi determinada utilizando um Espectrofotômetro Molecular na região UV/Vis (Thermo Scientific - Modelo Evolution Array) com célula de quartzo de 1 cm, sem ajuste prévio de pH da solução (pH = 3,4).

O monitoramento da concentração do corante foi realizado nos comprimentos de onda de 257 ou 599 nm. A faixa linear de trabalho foi verificada por meio da curva analítica (0,50 – 40,0 mg L^{-1}). A quantidade de AR4 adsorvida no tempo de equilíbrio (q_e) e a porcentagem de adsorção foram calculadas utilizando as Equações 3.4 e 3.5 (Capítulo 3).

As condições reacionais foram avaliadas por meio de parâmetros como: (1) pH inicial da solução (2, 4, 6, 8, 10 e 12), o qual foi ajustado com soluções de HCl (1,0 mol L^{-1}) ou NaOH (1,0 mol L^{-1}); (2) dose das MP-Alc (0,40; 0,60; 0,80; 1,2 e 1,6 mg g^{-1}) e (3) concentração inicial do corante (200,0; 300,0; 400,0; 600,0 e 1000,0 mg L^{-1}). Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich foram aplicados aos dados experimentais.

Todos os experimentos foram realizados em replicatas e as médias dos resultados foram relatadas juntamente com o seus respectivos desvios padrão.

2.6. Ensaios de dessorção do AR4 e reuso das MP-Alc

Ensaios de dessorção foram realizados utilizando diferentes soluções extratoras: hidróxido de sódio (0,50 mol L^{-1}), ácido clorídrico (0,50 mol L^{-1}), ácido cítrico (0,50 mol L^{-1}) e etanol PA (99,5%). Para estes ensaios, após reação com o corante (C_0 AR4 100,0 mg L^{-1} ; $V = 25,00 \text{ mL}$), as MP-Alc foram centrifugadas e lavadas com água destilada três vezes e adicionadas a 20,00 mL das diferentes soluções extratoras sob agitação orbital (250 rpm)

por 5 horas. Posteriormente, alíquotas foram retiradas, diluídas (1/10) e filtradas (membrana de PTFE, 0,45 μm , Millipore). O pH foi ajustado para aproximadamente 8,0 e a concentração do AR4 em solução foi determinada por Espectrofotometria Molecular na região UV/Vis. Para os ensaios de reuso, as MP-Alc após processo de dessorção, foram lavadas e centrifugadas por três vezes consecutivas e em seguida aplicadas novamente na adsorção do AR4 (25,00 mL; 100,0 mg L^{-1}).

Todos os experimentos foram realizados em replicatas e as médias dos resultados foram relatadas juntamente com o seus respectivos desvios padrão.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos materiais

Primeiramente, foi realizada a quantificação dos principais metais (Mn, Zn e Fe) presentes no licor obtido na extração das pilhas alcalinas. A composição do licor consiste em grande parte do metal Mn (1,67 g L^{-1}), seguida pelo Zn (1,29 g L^{-1}) e por uma pequena quantidade de Fe ($3,00 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$).

O material sólido obtido após a adição do borohidreto de sódio ao licor foi caracterizado por MEV, sendo possível observar nas Figuras 5.1A e 5.1B que os materiais formam aglomerados, possuem forma irregular e possuem tamanho na escala micrométrica.

Por meio do mapeamento químico realizado por EDS (Figura 5.1 C), foi possível observar que as micropartículas são compostas basicamente pelos metais Mn, Zn e Fe, os quais se encontram distribuídos de forma bem homogênea ao longo da estrutura do material, o que está condizente com os resultados obtidos na quantificação do licor. Alguns elementos que podem estar presentes na composição das pilhas alcalinas como K, Cl e C^8 , não são reduzidos por borohidreto, desta forma, foram eliminados na etapa de lavagem e filtração das micropartículas.

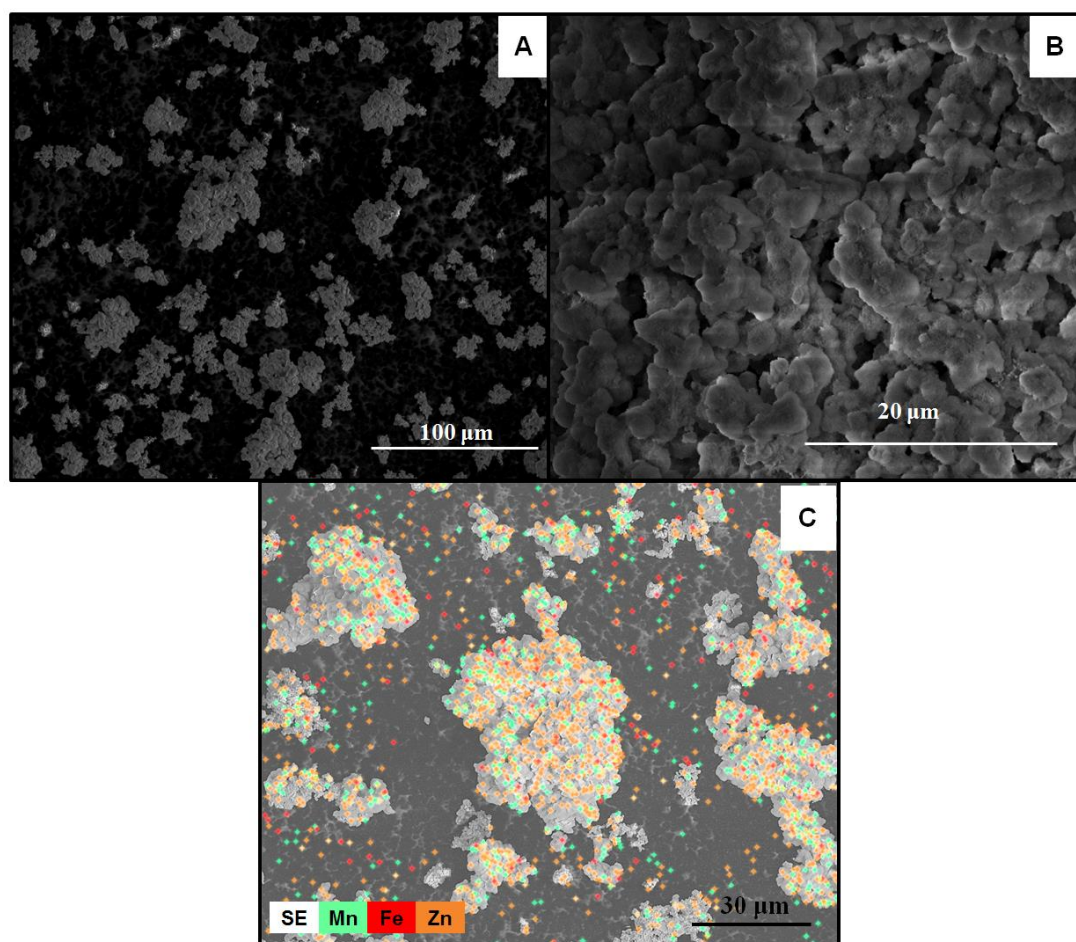


Figura 5.1: Imagens de MEV para as MP-Alc em diferentes escalas: (A) 100 μm e (B) 20 μm. (C) Mapeamento químico das MP-Alc por EDS.

Por meio dos resultados de difração de raios X (Figura 5.2A), foi possível observar que as micropartículas sintetizadas são amorfas, uma vez que não foi possível identificar picos de difração no difratograma. Observa-se apenas um pico largo na região de $2\theta = 25^\circ$, que pode ser atribuído ao suporte utilizado para a análise (lâmina de vidro). Provavelmente, durante a síntese, os diferentes metais não se arranjaram de forma regular, não sendo possível a formação de cristais.

A fim de se obter mais informações a respeito da estrutura das micropartículas, a análise de Raman foi realizada para verificar os modos vibracionais referentes às fases dos metais presentes nas MP-Alc, como observado na Figura 5.2B.

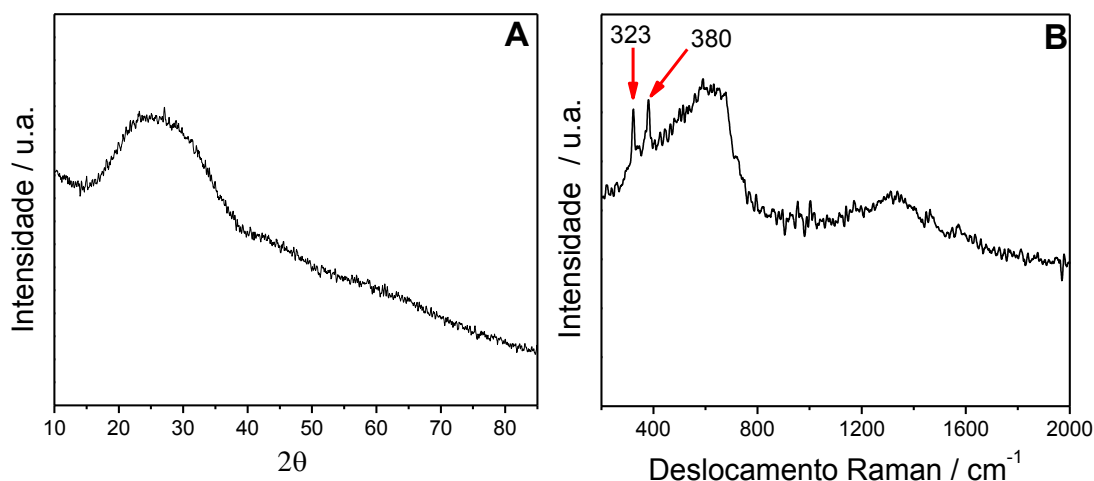
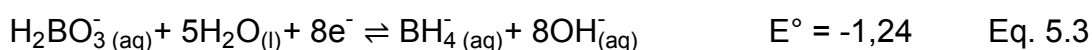


Figura 5.2: (A) Difratoograma de raios x das MP-Alc e (B) Espectro Raman das MP-Alc.

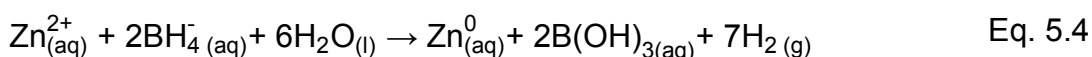
As duas bandas na região de 323 e 380 cm^{-1} do espectro Raman, podem estar associadas ao óxido de manganês hausmannite (Mn_3O_4), com simetria do tipo E_g e T_{2g} , respectivamente, como observado por Mironova-Ulmane e colaboradores (2009)¹⁴. Farzana et al. (2018)¹¹ também identificaram a banda de Mn_3O_4 , a qual atribuíram a oxidação do MnO pelo laser do Raman em 514 nm. Dessa forma, nas MP-Alc, as bandas identificadas podem ser provenientes do Mn_3O_4 presente na superfície das micropartículas, ou serem oriundas do MnO que foi oxidado ao entrar em contato com o laser do Raman.

Não foram identificadas bandas relativas ao óxido de zinco. Possivelmente, a presença de Mn na amostra ocasiona uma destruição da estrutura cristalina do ZnO devido a formação de aglomerados de Mn na superfície e pela geração de vacâncias na rede cristalina, ocasionando assim um decréscimo na energia vibracional das ligações Zn-O de simetria do tipo E_2 , o que resulta no ZnO amorfo¹⁵. Uma banda larga na faixa entre 500 e 700 cm^{-1} é uma contribuição do ZnO e do MnO_2 ¹⁶, além de confirmar a incorporação do Mn ao ZnO , como reportado por Silambarasan e colaboradores (2014)¹⁷. A ausência de modos vibracionais referente ao ferro pode estar relacionada à pequena quantidade desse elemento presente no material, como observado nos resultados de EDS.

O borohidreto de sódio foi adicionado ao sistema com o objetivo de reduzir os metais para sua forma metálica, isto é, valência zero. A redução destes metais é termodinamicamente favorável, principalmente para o zinco, como pode ser observado nas Equações 5.1 – 5.3.



No entanto, não foi possível identificar Zn^0 e Mn^0 no difratograma de raios x, uma vez que o material sintetizado é amorfo. Vale ressaltar que são descritos na literatura a síntese de nanopartículas de Zn^0 por processo de redução do zinco por borohidreto de sódio (Eq. 5.4)¹⁸. Acredita-se que o zinco na forma de valência zero tenha sido formado, mas quando em contato com o oxigênio atmosférico houve a formação de uma película de óxido na superfície do material.



Para determinação da área superficial específica das micropartículas, foram realizados estudos de adsorção e dessorção de nitrogênio. Como pode ser observada na Figura 5.3A, a isoterma pode ser classificada como tipo IV com uma alça de histerese do tipo H1. De acordo com a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o material é mesoporoso com poros de formatos cilíndricos estreitos ou aglomerados de esferas compactas uniformes. Além disso, foi possível observar que a dessorção ocorre em uma pressão muito próxima a adsorção, conferindo uma pequena histerese.

A área superficial específica das MP-Alc foi calculada pelo método BET, sendo igual a $109,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O volume e o tamanho médio dos poros

foram calculados pelo método BJH, correspondendo a $0,497 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $12,5 \text{ nm}$, respectivamente. A distribuição do tamanho dos poros das MP-Alc (Figura 5.3B), demonstra que os tamanhos dos poros estão distribuídos com valores que variam de 8 a 60 nm , sendo majoritários poros com diâmetro de 7 a 15 nm indicando um alto grau de mesoporosidade.

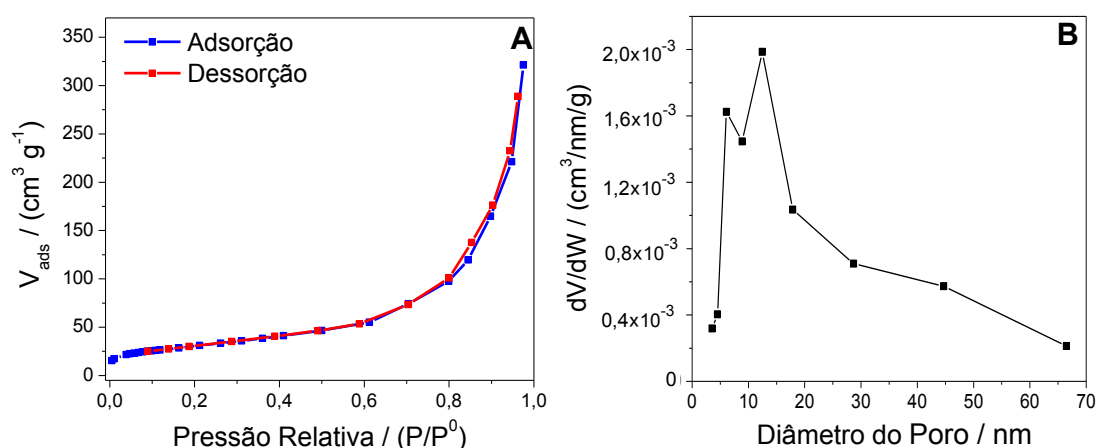


Figura 5.3: (A) Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio; (B) Distribuição de tamanho de poros para as MP-Alc obtidas pelo método BJH.

Os tamanhos dos poros das MP-Alc são maiores que os encontrados por Farzana et al. (2018) que obtiveram nanopartículas de ZnO e MnO com diâmetros de poro dominante de cerca de 5 nm ¹¹. Além disso, foi obtida uma maior área superficial específica quando comparada aos materiais obtidos por Farzana et al. (2018), que foram iguais a $9,26$ e $9,63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para ZnO e MnO, respectivamente¹¹.

Comparado a outros trabalhos, a área superficial obtida para as MP-Alc foi maior. Nanopartículas bimetálicas de Fe-ZnO obtidas por Gautam e colaboradores (2015)⁴ possuem área superficial de $73,08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nanopartículas de ZnO de núcleo oco obtidas por Lan e colaboradores (2014)⁵ apresentaram área superficial de $31,04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nanopartículas de ZnO obtidas por Tzvetkov e colaboradores (2017)¹⁹ apresentaram área superficial igual a $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Acredita-se que as MP-Alc são compostas por espécies de óxidos de manganês, ZnO e Zn^0 , dessa forma, a área superficial específica é maior

devido à forma como essas espécies estão interagindo. A interação entre esses diferentes compostos deve ser fraca, deixando espaços vazios entre eles, o que proporciona uma maior área superficial específica. Resultado similar foi obtido por Li e colaboradores (2017)²⁰ que encontraram uma área superficial específica das nanopartículas de Mn_3O_4 igual a $54,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto a área do composto $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ foi consideravelmente maior, igual a $98,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, esta última é próxima à encontrada neste trabalho. Os autores atribuíram esse fenômeno a um enfraquecimento na agregação das partículas após a deposição de uma camada de ZnO na superfície do Mn_3O_4 ²⁰.

O ponto de carga zero para as MP-Alc foi calculado por meio da medida do potencial zeta do material em diferentes valores de pH. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5.4.

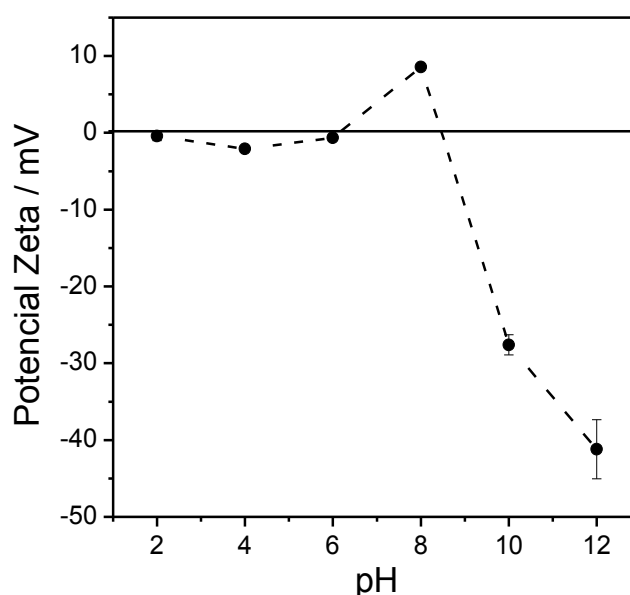


Figura 5.4: Potencial zeta das MP-Alc em função do pH da solução.

É possível verificar que as micropartículas apresentaram comportamento anômalo, uma vez que na faixa de pH de 2 até próximo a 6, o potencial zeta das MP-Alc é muito próximo a zero. Em valores de pH na faixa de 6 a 8,3, o material possui potencial zeta positivo. Em valores de pH acima de 8,4 o potencial zeta do material é negativo. Dessa forma, o pH_{PCZ}

do material ficou definido como sendo 8,4 uma vez que pode ser melhor evidenciado pelo gráfico.

O valor de pH do PCZ encontrado é semelhante aos encontrados na literatura. Li e colaboradores (2017) determinaram o ponto isoelétrico de nanopartículas de $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ como sendo 9,3²⁰. Bhowmik e colaboradores (2016) determinaram o ponto de carga zero de nanopartículas de ferrita-hausmanita de manganês igual a 6,1²¹.

Uma vez caracterizado o material, procedeu-se com sua aplicação na remoção do corante azul reativo 4 com o intuito de verificar a eficácia do novo material sintetizado na remoção do corante em meio aquoso.

3.2. Adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc

Conforme discutido no Capítulo 3, não há diferença entre as concentrações calculadas pelos comprimentos de onda de 257 e 599 nm, sendo possível monitorar a concentração do corante por ambos os comprimentos de onda. Também não ocorrem alterações significativas dos valores de absorbância do corante AR4 nos valores de pH compreendidos entre 4 e 10, não sendo necessário um ajuste prévio da solução para leitura no Espectrofotômetro no UV/Vis

Na Figura 5.5 estão representados os espectros da solução do corante AR4 obtidos em diferentes intervalos de tempo de contato com as MP-Alc. Pode-se observar que com o aumento do tempo de contato, as intensidades das bandas características do corante (comprimentos de onda 257 e 599 nm) diminuem cerca de 40% em 5 horas de reação. Os espectros do corante apenas diminuem de intensidade. Não há deslocamento ou aparecimento de novas bandas, o que indica que a remoção do AR4 pelas MP-Alc ocorre por meio de adsorção. Esse fenômeno também pode ser observado por uma inspeção visual do material após o processo, uma vez que as MP-Alc de coloração inicial bege, passaram a ter coloração azul após a reação com o corante.

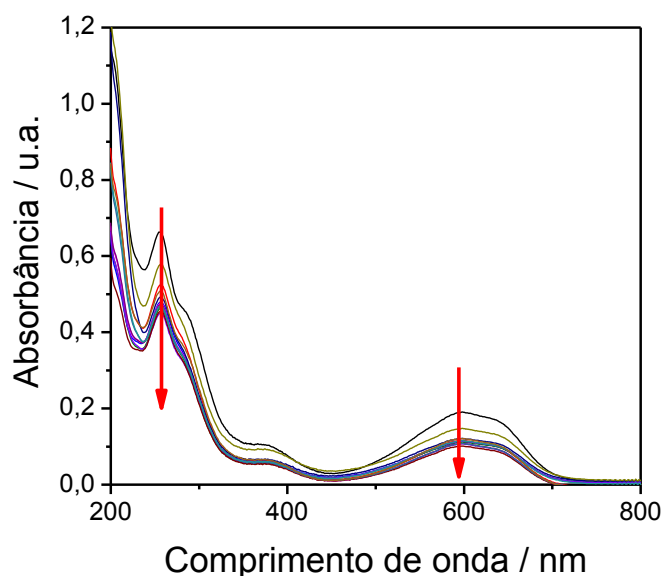


Figura 5.5: Espectro UV/Vis do corante AR4 em diferentes intervalos de tempo de reação com as MP-Alc. Condições Experimentais: C_0 AR4 = $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ (diluição 1/20), $V = 25,00 \text{ mL}$; temperatura média = 25°C ; dose das MP-Alc = $0,40 \text{ g L}^{-1}$; intervalo de tempo = 0,5 – 24 horas; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.

A capacidade das MP-Alc em adsorver o AR4 é devida à presença de óxidos de manganês e ZnO em sua composição, uma vez que estes materiais possuem propriedades adsorventes como relatado na literatura. Li e colaboradores (2017) sintetizaram um material à base de $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ para remover o Cr(VI) e Cr(III) por processo de adsorção e fotocatalise²⁰. Kataria et al. (2016) utilizaram nanopartículas de óxido de zinco em formato de flor para adsorver o corante azul vitória B³. Zhang e colaboradores (2016) utilizaram nanopartículas de ZnO para adsorver corantes aniônicos e catiônicos⁶.

O Zn^0 possui capacidade de degradar/reduzir poluentes como 1,2,3-tricloropropano²² e alaranjado de metila²³. No entanto, no presente trabalho, o Zn^0 não ficou exposto a ponto de promover a degradação do corante, uma vez que o Zn^0 por ser muito reativo sofre corrosão em água formando uma camada de óxido e/ou hidróxido em sua superfície²⁴, como pode ser observado na Figura 5.6. Essas espécies passivadoras também foram identificadas por Salter-Blanc e Tratnyek (2011) que identificaram que a

superfície do Zn^0 em água deionizada é revestida por uma camada de ZnO e Zn(OH)_2 em valores de pH de 6,8, 9,6 e 11,9²². Dessa forma, uma vez que o Zn^0 não está exposto, as espécies de ZnO e/ou Zn(OH)_2 promovem a adsorção do corante, juntamente com as espécies de óxidos de manganês.

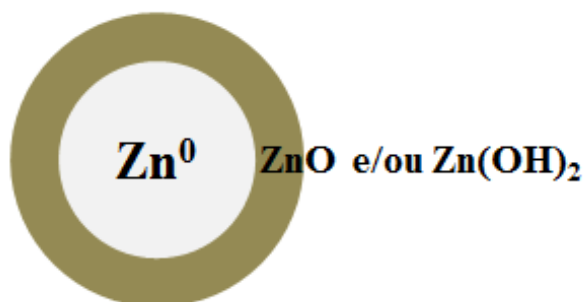


Figura 5.6: Formação de camada passivadora de ZnO e/ou Zn(OH)_2 na superfície do Zn^0 .

3.3. Avaliação dos parâmetros de adsorção do AR4 pelas MP-Alc

Vários são os fatores que podem desempenhar um papel importante no processo de adsorção, tais como tempo de contato, pH inicial do meio, dose das micropartículas e concentração do corante. Portanto, estes fatores devem ser avaliados a fim de se obter uma máxima eficiência no processo de adsorção.

Primeiramente, foi determinado o tempo de equilíbrio de adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc. Como é possível observar na Figura 5.7, grande parte do corante foi removida da solução em 30 minutos de reação. Após esse intervalo de tempo, a remoção fica mais lenta atingindo o equilíbrio em aproximadamente 2 horas.

Inicialmente, a adsorção é rápida devido à maior disponibilidade de sítios de adsorção livres. Com o passar do tempo esses sítios são ocupados por moléculas de AR4 deixando o processo mais lento. O tempo de contato de 5 horas foi escolhido para os experimentos posteriores a fim de se obter maior confiabilidade de que o tempo de equilíbrio foi alcançado.

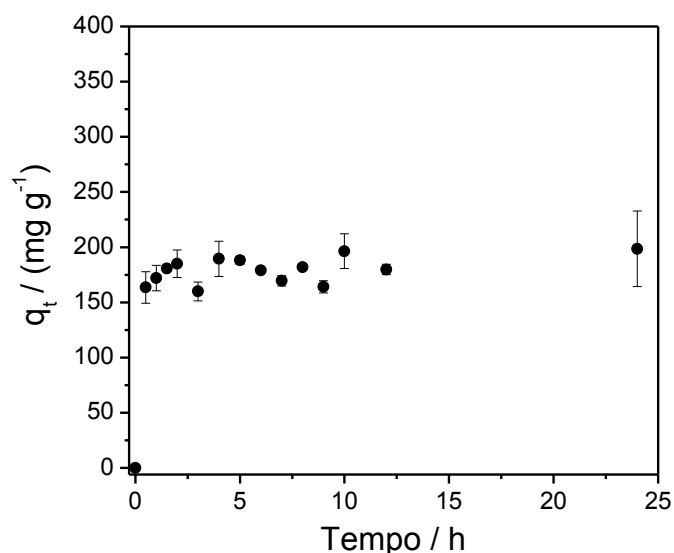


Figura 5.7: Tempo de contato do corante AR4 com as MP-Alc. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C, tempo do processo de adsorção = 24 horas; dose das MP-Alc = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

Após a determinação do tempo de equilíbrio foi avaliado o efeito do pH inicial do sistema, no processo de adsorção (Figura 5.8).

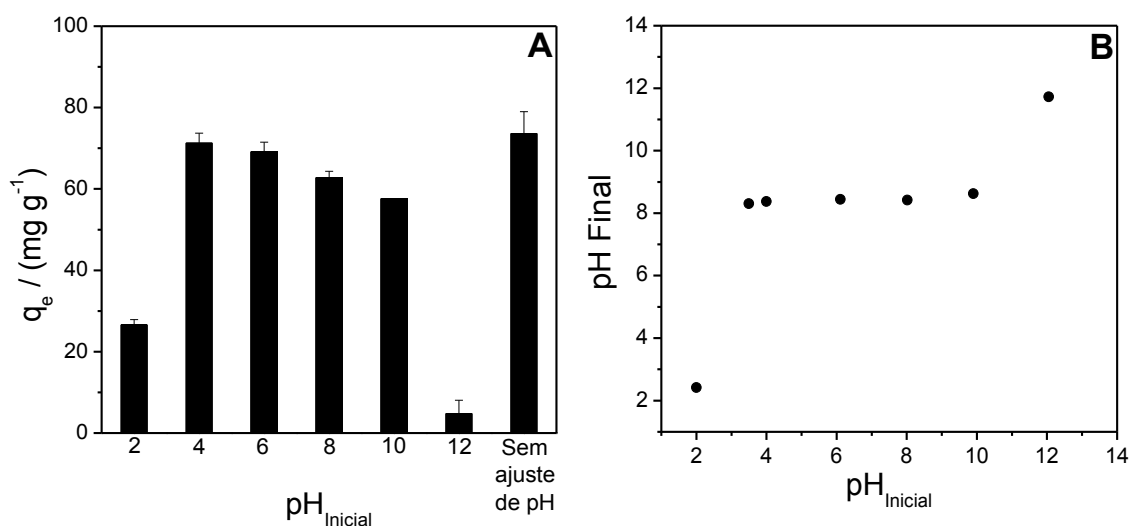
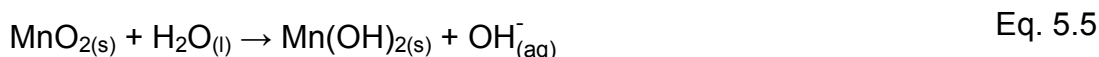


Figura 5.8: (A) Capacidade de adsorção em função do pH inicial. (B) Relação entre pH inicial e pH final da solução do corante AR4. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 5 horas; dose das MP-Alc = 0,40 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

De acordo com a Figura 5.8A, houve uma pequena variação da capacidade de remoção nos valores de pH inicial ajustados entre 4 e 10, pois como observado na Figura 5.8B, os pH finais foram todos próximos a 8,4. O aumento do pH pode ser justificado pelas reações que podem ocorrer com as espécies presentes nas MP-Alc. O Zn^0 pode sofrer oxidação liberando elétrons no meio, os quais podem promover a redução do oxigênio dissolvido em água aumentando assim o pH do meio (Eq. 3.6; Capítulo 3). Além disso, Zn^0 e MnO_2 , podem reagir em água liberando hidroxilas no meio como observado nas Eq. 5.5 – 5.6, o que também eleva o pH do sistema. Li e colaboradores (2014) também observaram um aumento do pH inicial de 5,0 para 7,78 após 180 minutos quando utilizaram Zn^0 para degradação redutiva do alaranjado de metila ²³.



De acordo com a Figura 5.8B, existe uma região tampão no sistema em pH próximo a 8,4. Conforme discutido no Capítulo 3, a oxidação de espécies presentes nas MP-Alc, como por exemplo, o Zn^0 , pode levar a formação de hidroxocomplexos no meio os quais são responsáveis pelo tamponamento do sistema.

Em pH inicial 2, o pH final da solução é igual a 2,5, e observa-se que a capacidade de adsorção foi inferior. Esse fato é devido a solubilidade de espécies de óxidos e/ou hidróxidos de zinco presentes na superfície das MP-Alc, uma vez que estas são algumas das espécies responsáveis pela adsorção do AR4.

O ZnO e/ou $Zn(OH)_2$ formado na superfície do Zn^0 possui solubilidade mínima em pH de aproximadamente 9²², que é próximo ao pH final dos sistemas cujos pH iniciais estavam compreendidos na faixa entre 4 e 10,

como mostrado na Figura 5.8B. O ZnO é termodinamicamente estável na faixa de pH entre 6 e 12. Em soluções com valores mais baixos ou mais altos que essa faixa de pH, o ZnO não é estável e se dissolve devido às solubilidades relativamente altas do zinco nessas faixas de pH. Em solução ácida, a dissolução do ZnO é atribuída à reação direta com íons hidrogênio (Eq. 5.7)²⁴.



Em valores mais elevados de pH como o 12, o ZnO continua sendo pouco solúvel, porém mesmo assim a capacidade de adsorção para esse valor inicial de pH é reduzida. Isso ocorre porque nesse valor de pH, o corante AR4 possui cargas negativas e o material também se encontra com cargas negativas. Dessa forma, ocorre uma repulsão eletrostática entre as micropartículas e o corante AR4, o que diminui a eficiência de remoção.

Através do estudo do pH do corante durante a reação e do pH do ponto de carga zero das MP-Alc (Item 3.1), é possível definir o processo envolvido na adsorção do AR4 pelas micropartículas: A molécula de AR4 possui os valores de pKa iguais a -1,5; 0,5; 3,4; 5,4 e 11,3, conforme discutido no Capítulo 2. Logo, no pH final da solução, o corante possui cargas negativas, como pode ser observado no gráfico de carga efetiva (Figura 2.2, Capítulo 2). Uma vez que o pH no PCZ das MP-Alc é igual a 8,4, no pH final da solução (exceto para os pHs iniciais 2 e 12) as MP-Alc se encontra com poucas cargas positivas ou até mesmo neutras. Dessa forma a adsorção ocorre por quimiossorção com complexação, uma vez que o AR4 pode se complexar as MP-Alc através dos grupamentos amino e carbonílico ligados ao grupo antraquinona presentes na molécula do corante.

Uma vez que para a reação sem ajuste de pH obteve-se a maior capacidade de adsorção, para os ensaios posteriores não foi realizado o ajuste do pH inicial do sistema.

A adsorção do AR4 com diferentes doses das MP-Alc foram estudadas e os resultados podem ser observados na Figura 5.9. Quanto maior a dose, maior a porcentagem de remoção, que aumenta de 48,1 para 78,1% quando se aumentam as doses de 0,40 para 1,2 g L⁻¹, respectivamente. Sabendo-se que a adsorção depende principalmente da área superficial específica e da disponibilidade de sítios de ligação no sólido, quanto maior a quantidade de material, maior o número de sítios reativos. A partir da dose de 1,2 g L⁻¹ a remoção tende a ficar constante, fato que se deve a uma maior aglomeração do material que leva à sobreposição de MP-Alc nos sítios ativos de outras MP-Alc, impedindo assim que os sítios ativos fiquem disponíveis para moléculas do corante.

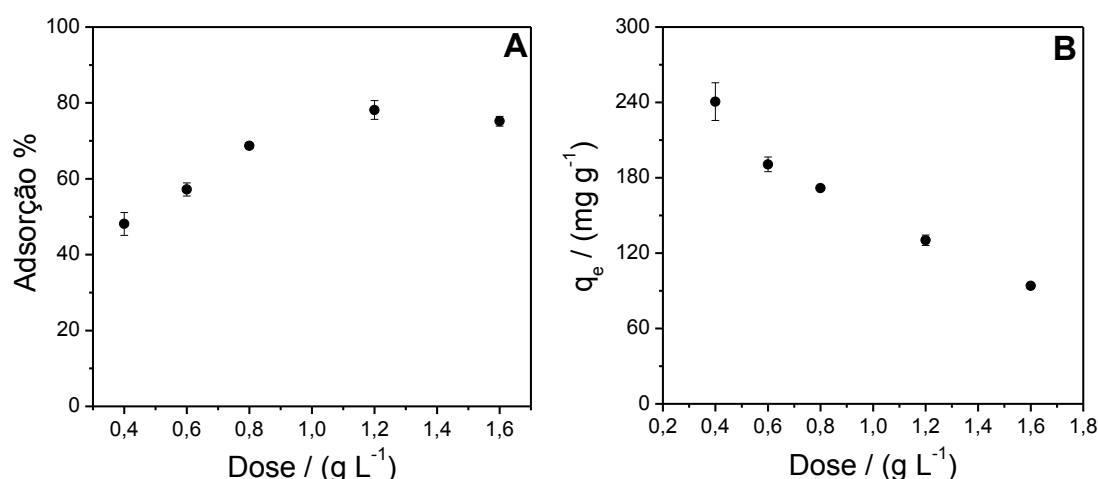


Figura 5.9: (A) Porcentagem de remoção do AR4 em função da dose das MP-Alc. (B) Capacidade de adsorção em função da dose das MP-Alc. Condições experimentais: C₀ AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 5 horas; doses das MP-Alc = 0,40; 0,60; 0,80; 1,2 e 1,6 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4

Ao comparar com os resultados da capacidade de remoção (Figura 5.9B) é possível verificar que a capacidade de adsorção do material diminui de 240,6 para 93,9 mg g⁻¹ com o aumento da dose de 0,40 para 1,6 g L⁻¹. Este fenômeno pode ocorrer devido ao fato de que em doses mais altas ocorre uma sobreposição de material na área superficial disponível. Desta forma, a área superficial efetiva total diminui, diminuindo assim a capacidade de adsorção em doses mais elevadas²¹. Dessa forma, para os estudos

posteriores escolheu-se a dose de $0,80 \text{ g L}^{-1}$, uma vez que essa dose promoveu uma elevada remoção do corante em termos de porcentagem de adsorção e também capacidade de adsorção.

Foi realizado um estudo do efeito da concentração inicial do corante no processo de adsorção. Ao observar a Figura 5.10A, pode-se verificar que a porcentagem de adsorção diminui com o aumento da concentração inicial do corante. O aumento na concentração de corante a uma dose fixa de adsorvente pode levar à saturação dos sítios ativos na superfície do adsorvente, resultando em diminuição na remoção do AR4.

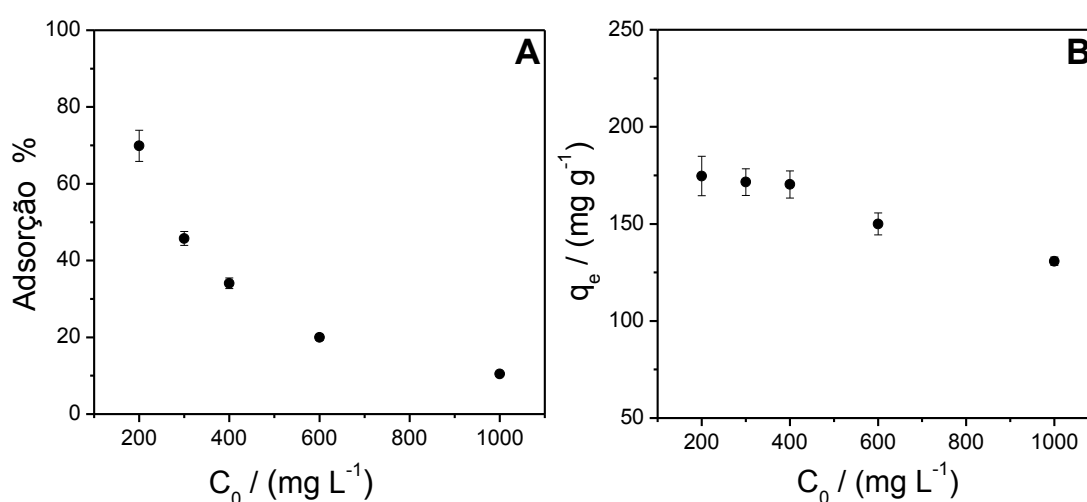


Figura 5.10: (A) Porcentagem de adsorção e (B) capacidade de adsorção em função da concentração inicial do corante. Condições experimentais: C_0 AR4 = $200,0 - 1000,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de remoção = 5 horas; dose das MP-Alc = $0,80 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.

As capacidades de adsorção aumentam com o aumento da concentração inicial até que a saturação dos sítios de adsorção seja alcançada⁶. No presente trabalho observou-se que a capacidade de adsorção apresentou baixa alteração nas concentrações de $200,0 - 400,0 \text{ mg L}^{-1}$, o que indica que a partir da concentração de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ os sítios ativos das MP-Alc já encontravam-se saturados com o corante. A partir da concentração de $600,0 \text{ mg L}^{-1}$ a capacidade de adsorção diminui sutilmente com o aumento da concentração do corante.

3.4. Isotermas de Adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção são usados para justificar o comportamento de adsorção ou interação entre a fase líquida e a fase sólida no sistema³. Neste trabalho, os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkim e Dubinin–Radushkevich foram aplicados aos dados experimentais. Os resultados obtidos para os ajustes lineares podem ser observados na Figura 5.11.

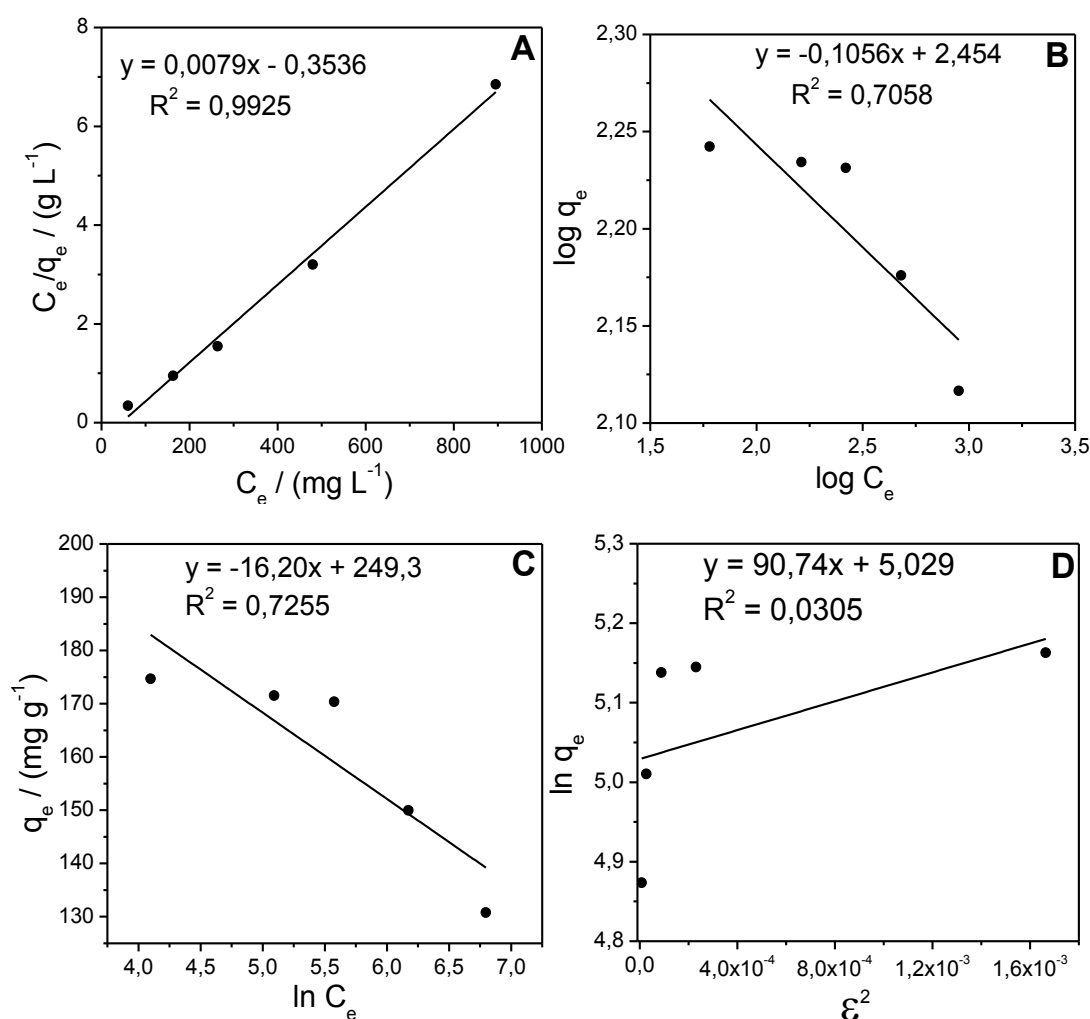


Figura 5.11: Isotermas de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkim e (D) Dubinin–Radushkevich para adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc. Condições experimentais C_0 AR4 = 200,0 – 1000,0 mg L⁻¹, V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 5 h; dose das MP-Alc = 0,80 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

Os parâmetros isotérmicos podem ser observados na Tabela 5.1, os quais foram calculados a partir das inclinações e intercepções das retas obtidas pelos modelos linearizados (Tabela 2.4, Capítulo 2). Com base nos valores dos coeficientes de determinação, é possível observar que o modelo de Langmuir descreve melhor o processo de adsorção em comparação com os outros três modelos. A capacidade máxima de adsorção foi igual a 126,6 mg g⁻¹. O modelo de Langmuir propõe que o processo de adsorção ocorre em superfície de monocamada homogênea não havendo interação entre as espécies adsorvidas, a energia de adsorção é distribuída uniformemente e o adsorvente possui um número finito de sítios de adsorção²⁵.

Tabela 5.1: Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich e coeficientes de determinação para o processo de adsorção do corante AR4 pelas MP-Alc.

Modelos	Parâmetros		
Langmuir	$K_L / (\text{L mg}^{-1})$	$q_{\text{max}} / (\text{mg g}^{-1})$	R^2
	0,0223	126,6	0,9925
Freundlich	$K_F / (\text{L g}^{-1})$	$1/n_F$	R^2
	284,7	0,1056	0,7058
Temkin	$K_T / (\text{L g}^{-1})$	$b / (\text{kJ mol}^{-1})$	R^2
	$4,83 \times 10^6$	0,1530	0,7255
Dubinin–Radushkevich	$K_{\text{DR}} / (\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$	$q_{\text{DR}} / (\text{mg g}^{-1})$	R^2
	90,74	152,8	0,0305

*Em que K_L é constante de interação entre adsorvente e adsorvato (L mg^{-1}); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F (L g^{-1}) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, b (kJ mol^{-1}) é uma constante associada com o calor de sorção, K_T (L g^{-1}) é a constante isotérmica de Temkin, q_{DR} (mg g^{-1}) e K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) representam as constantes isotérmicas de Dubinin–Radushkevich.

Em outros trabalhos envolvendo adsorção de corantes por materiais à base de Mn e/ou Zn, o modelo de Langmuir também foi o que se ajustou melhor, como na adsorção do alaranjado de metila por nanopartículas de ferrita-hausmanita e manganês²¹, adsorção do corante verde malaquita e vermelho congo em solução aquosa por nanopartículas bimetálicas de Fe–ZnO⁴, adsorção dos corantes verde malaquita, fucsina ácida e vermelho congo por nanopartículas de ZnO⁶, adsorção do laranja reativo 13 por alunite revestida MnO₂⁷.

3.5. Ensaios de dessorção do corante e reuso das MP-Alc

Ensaios de dessorção do corante foram realizados (Figura 5.12) e as porcentagens de dessorção foram calculadas com base na absorbância em 599 nm que é referente ao grupo cromóforo da molécula.

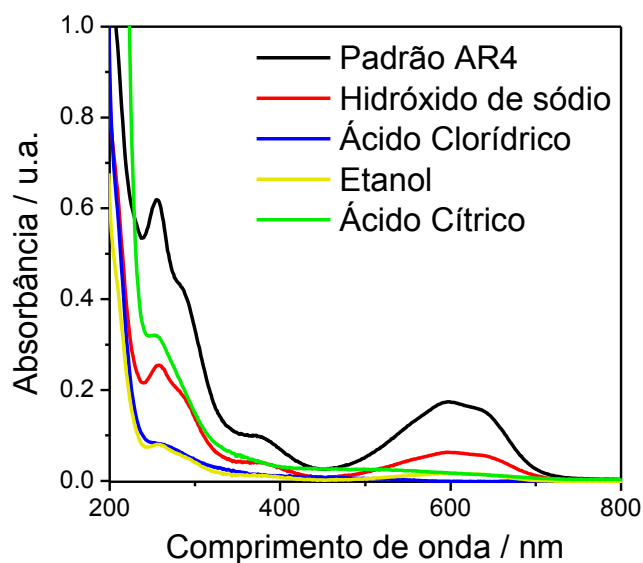


Figura 5.12: Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções dessorvidas de AR4 após ensaios de dessorção. Condições Experimentais: C_0 AR4 100,0 mg L⁻¹; $C_{\text{Dessorventes}}$ = 0,50 mol L⁻¹; $V_{\text{Dessorvente}}$ = 20,00 mL; diluição = 1/10; tempo de dessorção = 5 horas.

As dessorções foram iguais a 14,9; 4,0; 35,8 e 15,6% utilizando como dessorventes o ácido cítrico, ácido clorídrico, hidróxido de sódio e etanol, respectivamente. A dessorção utilizando o hidróxido de sódio foi mais eficaz, uma vez que obteve-se uma maior porcentagem de dessorção e além disso

foi possível realizar a dessorção do corante sem modificação em sua estrutura química, conforme pode ser observado pelo espectro do corante na Figura 5.12.

Uma vez que a dessorção utilizando hidróxido de sódio foi mais eficaz, foram realizados novos ensaios de dessorção nas mesmas condições realizadas anteriormente, porém em diferentes concentrações de hidróxido de sódio. Os resultados são mostrados na Tabela 5.2, sendo possível observar que quanto menor a concentração de NaOH, maior a porcentagem de dessorção, chegando a 95% na concentração de 0,075 mg L⁻¹.

Tabela 5.2: Porcentagem de dessorção do AR4 em diferentes concentrações de hidróxido de sódio como dessorventes.

$C_{\text{NaOH}} / \text{mol L}^{-1}$	0,075	0,25	0,10
Dessorção / %	$94,5 \pm 0,9\%$	$75,2 \pm 1,0\%$	$65,4 \pm 6,1\%$

Nos ensaios de reutilização das MP-Alc, foi possível observar que a capacidade de adsorção diminui consideravelmente do primeiro para o segundo ciclo de utilização, como observado na Figura 5.13.

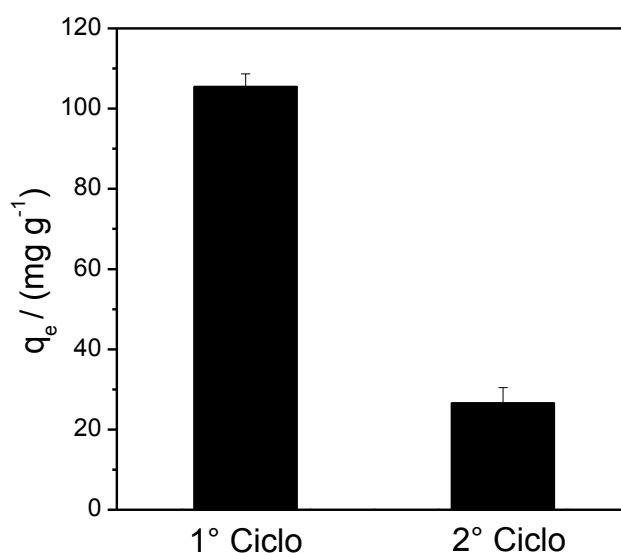


Figura 5.13: Aplicação das MP-Alc na adsorção do AR4. Condições experimentais: C_0 AR4 = 100,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; temperatura = 25°C.

No primeiro ciclo a q_e foi igual a $105,5 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que no segundo a q_e foi de apenas $26,6 \text{ mg g}^{-1}$. Essa redução pode ser devido a uma modificação na estrutura do material. Com base nesses resultados, é possível verificar que as micropartículas não possuem uma boa reciclabilidade.

4. Conclusão

Micropartículas polimetálicas foram sintetizadas com sucesso a partir de resíduos de pilhas alcalinas. As micropartículas possuem elevada área superficial igual a $109,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e são compostas majoritariamente pelos metais Mn e Zn, que se encontram na forma de Zn^0 , ZnO e óxidos de manganês. As MP-Alc mostraram-se muito eficazes na remoção do corante têxtil AR4 com capacidade máxima de remoção igual a $126,6 \text{ mg g}^{-1}$, sendo a remoção por processo de adsorção. A capacidade de adsorção do corante não varia em uma faixa de pH inicial de 4 a 10, uma vez que existe uma região tampão que mantém o pH em 8,5. Já em valores de pH de 2 e 12 ocorre uma redução significativa na capacidade de adsorção. Em pH 2 o ZnO , que é um dos responsáveis pela adsorção pode ser solubilizado. Enquanto que em pH 12 ocorre uma repulsão eletrostática entre o material e o corante, o que reduz a eficácia no processo de adsorção. O modelo de isoterma de Langmuir foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais. O processo de síntese de micropartículas polimetálicas a partir de resíduos de pilhas alcalinas com aplicação na adsorção de corante têxtil é, portanto, significativamente promissor.

5. Referências Bibliográficas

- ¹ ALI, N. et al. Chitosan-coated cotton cloth supported copper nanoparticles for toxic dye reduction. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 111, p. 832-838, 2018.
- ² BELBACHIR, I.; MAKHOUKHI, B. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 75, p. 105-111, 2017.
- ³ KATARIA, N. et al. Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 4, p. 1180-1188, 2016.
- ⁴ GAUTAM, R. K. et al. Synthesis of bimetallic Fe–Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 212, p. 227-236, 2015.
- ⁵ LAN, S. et al. Hierarchical Hollow Structure ZnO: Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Adsorption/Photocatalysis toward Congo Red. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 8, p. 3131-3139, 2014.
- ⁶ ZHANG, F. et al. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 509, p. 474-483, 2016.
- ⁷ AKAR, S. T.; ASLAN, S.; AKAR, T. Conversion of natural mineral to effective geosorbent by coating MnO₂ and its application potential for dye contaminated wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, v. 189, p. 887-897, 2018.
- ⁸ LÓPEZ, F. A. et al. Synthesis and microstructural properties of zinc oxide nanoparticles prepared by selective leaching of zinc from spent alkaline batteries using ammoniacal ammonium carbonate. *Journal of Cleaner Production*, v. 148, p. 795-803, 2017.
- ⁹ EBIN, B. et al. Production of zinc and manganese oxide particles by pyrolysis of alkaline and Zn–C battery waste. *Waste Management*, v. 51, p. 157-167, 2016.

- 10 SHOKRI, A. et al. Synthesis of copper-tin nanoparticles from old computer printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, n. Part 4, p. 2586-2592, 2017.
- 11 FARZANA, R. et al. Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery. *Journal of Cleaner Production*, v. 196, p. 478-488, 2018.
- 12 DEEP, A. et al. A facile chemical route for recovery of high quality zinc oxide nanoparticles from spent alkaline batteries. *Waste Management*, v. 51, p. 190-195, 2016.
- 13 LEITE, D. D. S. et al. Hydrometallurgical recovery of Zn(II) and Mn(II) from alkaline batteries waste employing aqueous two-phase system. *Separation and Purification Technology*, v. 210, p. 327-334, 2019.
- 14 MIRONOVA-ULMANE, N.; KUZMIN, A.; GRUBE, M. Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 480, n. 1, p. 97-99, 2009.
- 15 WANG, J. B. et al. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. *Applied Physics Letters* p.252502-1 252502-3. 2006
- 16 JULIEN, C. et al. Raman spectra of birnessite manganese dioxides. *Solid State Ionics*, v. 159, n. 3, p. 345-356, 2003.
- 17 SILAMBARASAN, M.; SARAVANAN, S.; SOGA, T. Mn-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Solution Combustion Method. 2014. p. 283-288.
- 18 AHMAD, H. B. et al. Synthesis and application of alumina supported nano zero valent zinc as adsorbent for the removal of arsenic and nitrate. p.284-288. 2014
- 19 TZVETKOV, G.; KANEVA, N.; SPASSOV, T. Room-temperature fabrication of core-shell nano-ZnO/pollen grain biocomposite for adsorptive removal of organic dye from water. *Applied Surface Science*, v. 400, p. 481-491, 2017.
- 20 LI, N. et al. Efficient removal of chromium from water by $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ composite under simulated sunlight irradiation:

Synergy of photocatalytic reduction and adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 214, p. 126-136, 2017.

- 21 BHOWMIK, K. L. et al. Synthesis and characterization of mixed phase manganese ferrite and hausmannite magnetic nanoparticle as potential adsorbent for methyl orange from aqueous media: Artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 1010-1022, 2016.
- 22 SALTER-BLANC, A. J.; TRATNYEK, P. G. Effects of Solution Chemistry on the Dechlorination of 1,2,3-Trichloropropane by Zero-Valent Zinc. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 9, p. 4073-4079, 2011.
- 23 LI, H. et al. Degradation of methyl orange by sodium persulfate activated with zero-valent zinc. *Separation and Purification Technology*, v. 132, p. 168-173, 2014.
- 24 ZHANG, X. G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York 1996.
- 25 CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

Capítulo 6

Síntese e caracterização de nanopartículas polimetálicas a partir de resíduos de baterias de níquel hidreto metálico e aplicação na remoção do corante azul reativo 4

Resumo

Nanopartículas polimetálicas foram sintetizadas utilizando resíduos de baterias de níquel hidreto metálico (NP-NiHM) como matéria prima. Os materiais sintetizados foram caracterizados, os quais possuem tamanho nanométrico, formam aglomerados e são compostos principalmente pelos metais Ni, Co e Cu, além de alguns elementos terras raras. Também foram identificados picos característicos dos metais Ni, Co e Cu no difratograma de raios X. Após a reação com o corante esses picos diminuíram de intensidade e surgiram picos relacionados à formação dos óxidos NiO, CoO e CuO. As nanopartículas apresentaram área superficial específica igual a $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e ponto de carga zero em pH 8,6. A aplicação das nanopartículas foi investigada na remoção do corante têxtil azul reativo 4 (AR4). As NP-NiHM promovem a remoção do AR4 por processo de adsorção, o que foi evidenciado através de espectros na região do infravermelho que mostraram que parte do corante encontra-se aderido na superfície das NP-NiHM. Além da adsorção, também foi identificado processo de degradação do corante, comprovado pelos espectros de absorção molecular na região UV/Vis, que mostraram a formação de um produto de degradação. A capacidade de remoção do AR4 pelas NP-NiHM é praticamente constante em uma faixa de pH compreendida entre 4 e 10, uma vez que indiferente do pH inicial nessa faixa, ocorre um tamponamento do sistema em pH próximo a 8. Em valores de pH inicial 2 e 12 a capacidade de remoção diminui, devido à digestão das nanopartículas e repulsão eletrostática entre o material e o corante, respectivamente. A capacidade de remoção aumenta com a diminuição da dose das NP-NiHM e aumento da concentração do corante até $300,0 \text{ mg L}^{-1}$. O processo de remoção do AR4 apresentou uma cinética de pseudo-segunda ordem e segue o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. A capacidade máxima de remoção é igual a $331,1 \text{ mg g}^{-1}$ sendo possível dessorver cerca de 88% do corante utilizando ácido cítrico na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

1. Introdução

A preocupação com o meio ambiente é algo primordial, principalmente no que se refere à poluição dos corpos d'água. Sendo de fundamental importância o monitoramento constante do tratamento de efluentes industriais, em particular efluentes das indústrias têxtil.

Vários processos de tratamentos vêm sendo usados na remoção de corantes em corpos d'água incluindo ultrafiltração com membrana de cerâmica¹, coagulação/floculação², adsorção^{3,4,5,6,7}, degradação fotocatalítica⁸, ozonólise⁹, tratamento eletroquímico¹⁰, dentre outros. Dentre esses, a adsorção é reconhecida como um método promissor, devido à sua simplicidade de aplicação, alta eficiência e em muitos casos baixo custo e baixo consumo de energia, além de não causar poluição secundária¹¹.

Uma ampla variedade de materiais orgânicos e inorgânicos vem sendo usados como adsorventes de corantes incluindo quitosana³, caulinita e zeólita¹², caule de canola¹³, casca de arroz¹⁴, nanodiamante¹⁵, nanopartículas de ilmenita¹⁶, nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 ¹⁷, argila de sepiolita⁴, microesferas compostas de nanopartículas de Cu_2O ⁵, nanopartículas de Co_3O_4 ⁶, nanopartículas de níquel⁷, resíduo de casca de amendoim¹⁸, ZnO ¹⁹, nanopartículas de cobalto²⁰, compósitos de Co_3O_4 – ZrO_2 ²¹, nanopartículas bimetálicas de Fe–Zn²², dentre outros.

Encontrar novos materiais adsorventes para melhorar a eficiência de remoção é uma questão importante em termos de descontaminação ambiental. Muitos adsorventes, principalmente os biossorventes, são sintetizados a partir de algum tipo de resíduo. Tais processos são promissores e ecológicos, pois apresentam a vantagem da utilização de resíduos como matéria-prima. Isso possibilita um novo destino aos resíduos, agregando valor a esses materiais, uma vez que estão sendo usados para outras finalidades como a descontaminação ambiental.

O tamanho é uma importante característica dos materiais adsorventes, uma vez que quanto menor o tamanho maior será a sua área superficial específica. Nesse sentido, as nanopartículas metálicas têm sido

amplamente utilizadas devido à sua maior energia, maior área superficial, tamanho reduzido e alta reatividade, o que lhes confere taxas de adsorção rápidas e alta capacidade de adsorção para a eliminação de poluentes em água¹¹.

Sabendo-se das propriedades das nanopartículas metálicas, uma alternativa seria produzir novos materiais a partir de resíduos de baterias de níquel hidreto metálico (NiHM). Esses materiais são muito utilizados em aparelhos portáteis e possuem em sua composição diversos metais como Ni, Co, Zn, Mn e terras raras²³. Como relatado na literatura materiais metálicos vem sendo utilizados como adsorventes de corantes como nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 ¹⁷, microesferas compostas de nanopartículas de Cu_2O ⁵, nanopartículas de Co_3O_4 ⁶, nanopartículas de níquel⁷, dentre outros.

Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho é a síntese de materiais a partir de resíduos de baterias de níquel hidreto metálico, com posterior caracterização e aplicação na descontaminação de corantes têxteis, usando como molécula modelo o corante azul reativo 4.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico sem purificação adicional. Corante azul reativo 4 (35% m/m - Sigma-Aldrich), borohidreto de sódio (98% m/m - Vetec), ácido sulfúrico (Alphatec), etanol (Neon), hidróxido de sódio (Neon), ácido clorídrico (Neon), ácido cítrico (Neon) e ácido nítrico (Neon). Todas as soluções foram preparadas utilizando água Tipo 1, purificada pelo sistema Milli-Q[®] (Millipore Corporation), e estocadas a 4 °C.

2.2. Desmantelamento e lixiviação das baterias NiHM

Esse procedimento foi realizado com adaptações da metodologia reportada por Valadares et al. (2018)²⁴. Primeiramente foi realizada a digestão ácida das baterias de NiHM. Para isso, o invólucro metálico externo

foi descartado, e a parte interna foi deixada em capela por cerca de 2 horas. A porção seca foi mantida em estufa a 60 °C por 24 horas e em seguida foi triturada em moinho de argolas. Após a moagem, pesou-se aproximadamente 10,0 g do material triturado, sob o qual foram adicionados uma solução lixiviante de água régia (HCl e HNO₃, 3:1, v/v) na razão 1/10 g/mL. A mistura resultante foi levada a um sistema de lixiviação em refluxo por 2 horas, utilizando um balão de fundo redondo mergulhado em glicerina sob agitação constante e temperatura de 65 °C. Após a lixiviação, o licor obtido foi resfriado, filtrado à vácuo, transferido para balão de 1,00 L e o volume foi completado com água ultrapura.

2.3. Síntese de nanopartículas polimetálicas

Para a síntese das nanopartículas polimetálicas a partir de baterias de níquel hidreto metálico (NP-NiHM), ajustou-se o pH do licor obtido para aproximadamente 3,0 com solução de NaOH (10,0 mol L⁻¹). Na sequência, adicionou-se 100,00 mL de solução redutora de borohidreto de sódio (1,06 mol L⁻¹) à 100,00 mL do licor. A adição do borohidreto de sódio foi realizada lentamente com uma velocidade de cerca de 0,05 mL/segundo sob agitação constante.

Após a adição do borohidreto de sódio, o material sólido formado foi filtrado a vácuo, lavado com água e etanol, e em seguida foi levado à estufa a 50 °C para secagem. Após secagem, o material foi armazenado em freezer a -20 ± 2 °C até utilização.

2.4. Caracterização das nanopartículas polimetálicas

As NP-NiHM foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

a) A morfologia das nanopartículas foi observada utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) (Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV) com detector (EDAX) de Si-Li para Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) permitindo realizar uma análise elementar do material.

b) A identificação das espécies presentes nas nanopartículas antes e após a reação foi realizada utilizando a Difração de Raios X (DRX) (Bruker modelo D8 Discover) com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm com variação angular 2θ de 5 a 95°. As fases cristalinas presentes nas NP-NiHM foram identificadas utilizando o programa Search Match e o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

c) A área superficial específica das nanopartículas bem como volume e diâmetro de poros foi analisada utilizando o equipamento Quantachrome Autosorb 1. As medidas foram realizadas com 40 ciclos de adsorção e dessorção de nitrogênio e desgaseificação a temperatura de 100 °C pelo período de 14 horas. A área superficial específica das NP-NiHM foi calculada por meio do método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume e tamanho dos poros foram calculados pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

d) O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das nanopartículas foi determinado com adaptações da metodologia reportada por Calvete e colaboradores (2009)²⁵. Para isso, soluções de NaCl (0,050 mol L⁻¹) tiveram seus valores de pH_{inicial} ajustados em uma faixa de 2 a 12, utilizando soluções de HCl (0,10 mol L⁻¹) ou NaOH (0,10 mol L⁻¹) para realizar o ajuste. Um volume de 20,00 mL das soluções de NaCl em diferentes valores de pH foram adicionadas em frascos Erlenmeyers juntamente com 10,0 mg de NP-NiHM. Em seguida o sistema foi levado a agitação constante (250 rpm) durante um período de 48 horas. Após o intervalo de tempo, as soluções foram centrifugadas e foi realizada a leitura do pH do sobrenadante (pH_{final}). O pH_{PCZ} foi determinado como sendo o ponto que a curva ΔpH (pH_{final} – pH_{inicial}) *versus* pH_{inicial} cruza a linha do zero.

e) Os grupos funcionais presentes no corante AR4 e nas nanopartículas antes e após a reação foram investigados utilizando a técnica de Espectroscopia no infravermelho (VARIAN 660-IR) com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR na região de 200 a 4000 cm⁻¹.

2.5. Remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM

Os ensaios de remoção do AR4 pelas nanopartículas foram realizados em batelada utilizando frascos Erlenmeyers. Para cada ensaio, 25,00 mL da solução do corante, em concentrações pré-determinadas, foram adicionadas a frascos Erlenmeyers de 250 mL juntamente com a correspondente massa de NP-NiHM. O sistema foi levado a agitação orbital (250 rpm) em mesa agitadora (SOLAB – Modelo SL-180/A). Para manter a temperatura do sistema constante foi utilizado um banho termocriostático (Microquímica – MQBTC 99-20).

As influências de diferentes parâmetros no processo de remoção foram avaliadas como: (1) pH inicial do sistema (2, 4, 6, 8, 10 e 12) os quais foram ajustados utilizando soluções de NaOH (0,05 mol L⁻¹) ou HCl (0,05 mol L⁻¹); (2) dose das NP-NiHM (0,40; 0,60; 0,80 e 1,6 g L⁻¹) e (3) concentração inicial do corante (50,0 - 1000,0 mg L⁻¹).

Todos os experimentos foram realizados em replicata e os valores médios foram registados com as barras de erro representando o desvio padrão.

2.6. Monitoramento do processo de remoção

Para monitorar a concentração remanescente de corante, alíquotas reacionais foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, filtradas utilizando membrada de PTFE (13 mm de diâmetro com 45 µm de diâmetro de poro, Milipore), diluídas quando necessário e analisadas sem ajuste prévio de pH. Foi utilizado Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/Vis (Thermo Scientific - Evolution Array) no comprimento de onda 257 ou 599 nm com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

2.7. Ensaios de dessorção do corante AR4 e reuso das NP-NiHM

Ensaios de dessorção do corante foram realizados utilizando diferentes soluções extratoras: hidróxido de sódio, ácido clorídrico e ácido

cítrico nas concentrações de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Para a realização de tais ensaios, após a remoção do AR4 ($C_0 = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25 \text{ mL}$) pelas NP-NiHM, a solução foi centrifugada, as nanopartículas foram retiradas e lavadas com água destilada. Esse procedimento foi repetido três vezes. Em seguida, as NP-NiHM contendo corante aderido foram colocadas em contato com $20,00 \text{ mL}$ das soluções dos dessorventes sob agitação constante (250 rpm). Após 14 horas de contato, as soluções de corante foram diluídas ($1/20$) e tiveram o pH ajustado para aproximadamente $8,0$ utilizando soluções de NaOH ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) ou HCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, a concentração de corante em solução foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, com monitoramento no comprimento de onda de 599 nm , e a porcentagem do corante dessorvido das NP-NiHM foi calculada.

Para ensaios de reuso, após o processo de dessorção das NP-NiHM com o ácido cítrico, os materiais foram separados da solução por centrifugação e lavados. A lavagem foi repetida três vezes. Após esta etapa, os materiais foram secos em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e utilizados para o próximo ciclo de adsorção do AR4 ($C_0 = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 25,00 \text{ mL}$).

2.8. Estudos de cinética e isoterma de adsorção

Foi realizado um estudo cinético do processo de remoção, aplicando diferentes modelos cinéticos aos dados experimentais: pseudo-primeira ordem (Lagergren), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay) e difusão intrapartícula (Webber e Morris). Diferentes modelos de isoterma também foram aplicados aos dados experimentais: Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich.

3. Resultados e Discussão

As nanopartículas polimetálicas sintetizadas a partir do licor obtido na extração metálicas de baterias de NiHM tiveram um rendimento na síntese de 94% (m/m). A caracterização das nanopartículas é descrita a seguir.

3.1. Caracterização das NP-NiHM

As imagens dos materiais sintetizados obtidas por MET podem ser visualizadas na Figura 6.1.

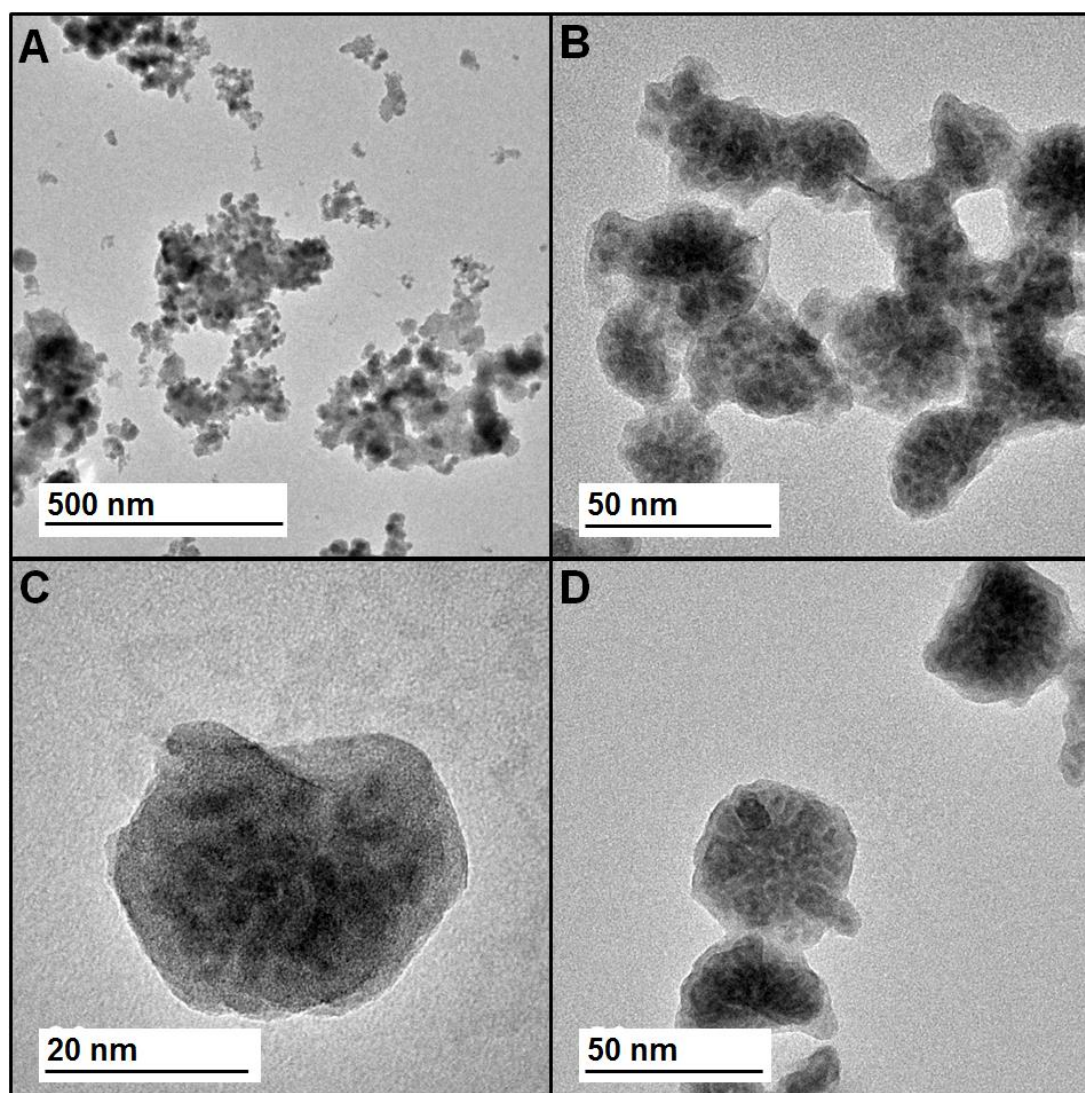


Figura 6.1: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NP-NiHM em diferentes escalas de tamanho: (A) 500 nm; (B) e (D) 50 nm; (C) 20 nm.

As NP-NiHM possuem um formato esférico com diâmetro em tamanho nanométrico. Como é possível observar nas Figuras 6.1B, 6.1C e 6.1D, pequenas esferas se aglomeram formando esferas maiores com tamanho inferior a 50 nm. Nessas esferas maiores, é possível observar umas espécies de poros, devido à forma como as nanopartículas se

aglomeraram. Essas esferas maiores também se aglomeram como é observado na Figura 6.1A. A aglomeração é observada em vários trabalhos onde são utilizados materiais metálicos^{7,17,22}.

Por meio da técnica de EDS (Figura 6.2), foi possível verificar que as nanopartículas são formadas majoritariamente pelos metais Ni, Cu e Co e que também aparecem elementos como Zn, Mn, Ti, Si e também metais de transição como La e Ce. Também foi identificado um pico referente ao oxigênio, sendo este atribuído à presença de óxidos na superfície do material.

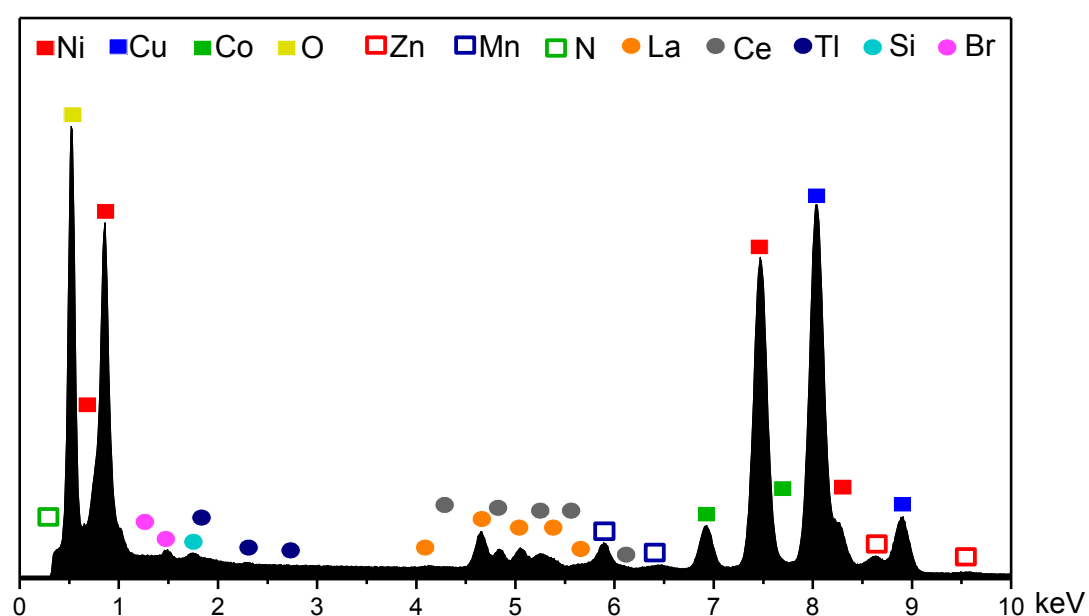


Figura 6.2: Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NP-NiHM.

As baterias NiHM são compostas por diversos tipos de metais. Alguns trabalhos, objetivaram a recuperação dos metais presentes nas baterias NiHM. Gramata e colaboradores (2012)²⁶ realizaram a identificação do pó resultante de tratamentos mecânicos de baterias NiHM, sendo compostos pelos metais Ni, Mn, Li, Fe, Co, Cu, Al, Ce, La e Nd. Meshram e colaboradores (2017)²³ realizaram a extração de metais presentes no cátodo e no ânodo de baterias NiHM e conseguiram realizar a recuperação de metais como Ni, Co, Zn, Mn e elementos terras raras como La, Ce, Nd, Pr e

Sm. Rodrigues e Mansur (2010)²⁷ determinaram a composição metálica das baterias NiHM e identificaram os seguintes metais: Al, Cd, Co, Ce, Fe, Hg, K, La, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Ti e Zn.

No presente trabalho, foi detectada a presença do metal cobre. Segundo Vassura et al. (2009)²⁸, as juntas elétricas das baterias podem ser compostas comumente por metais como cobre.

Para melhor compreender as estruturas cristalinas das NP-NiHM, foi realizada análise de difração de raios X antes da reação com o corante (Figura 6.3). Pode-se observar picos em valores de 2θ de $43,94^\circ$, $50,35^\circ$ e $74,22^\circ$ correspondentes aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, que foram atribuídos a estrutura cúbica de face centrada do Ni (JCPDS 89-7128), Co (JCPDS 89-4307) e Cu (JCPDS 89-2898).

Além disso, houve pequenos desvios de todos os valores de 2θ , sugerindo um aumento correspondente nos parâmetros da rede, o que é claramente observado na ampliação do plano (111) na Figura 6.3B. Ocorre um deslocamento em 2θ para valores de ângulos menores em comparação com a face cristal (111) dos padrões de referência de Ni, Co e Cu puros. Os valores de 2θ de Ni, Co e Cu puro correspondentes ao plano (111) são $44,40^\circ$, $44,28^\circ$ e $43,36^\circ$, respectivamente.

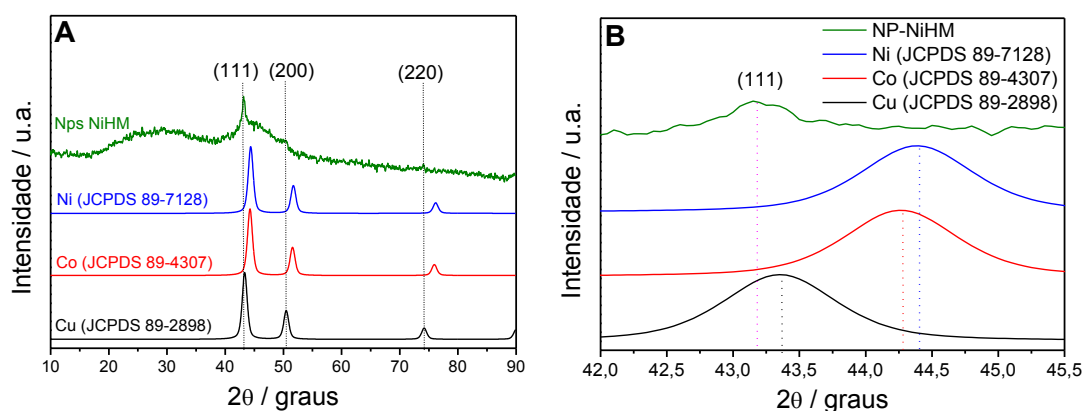


Figura 6.3: (A) Difratoograma de raios X das NP-NiHM e difratogramas referências de Ni, Co e Cu. (B) Visão ampliada dos picos correspondentes ao plano (111) das NP-NiHM preparadas e referências de Ni, Co e Cu.

Os parâmetros de rede (a) foram calculados de acordo com a Equação 6.1, e os resultados podem ser observados na Tabela 6.1.

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Em que λ é o comprimento de onda de difração de raios X usado na análise (0,15406 nm); 2θ é a posição do pico de difração (111) no difratograma; e h , k , l são os índices de Miller.

Como pode ser observado na Tabela 6.1, os parâmetros de rede aumentaram de 0,3531 para 0,3626 nm em comparação com o níquel puro devido à interação com o cobre, e com o cobalto que possui maior raio atômico, sugerindo a formação de uma liga trimetálica. Resultados semelhantes foram reportados por Lua e Wang (2014)²⁹, Hu e colaboradores (2017)³⁰ e Chen e colaboradores (2018)³¹.

Tabela 6.1: Parâmetros de rede do Ni, Co, Cu, NiO, CoO e CuO puros e das NP-NiHM antes e após a reação.

Amostra	a / nm
Ni (JCPDS 89-7128)	0,3531
Co (JCPDS 89-4307)	0,3540
Cu (JCPDS 89-2898)	0,3612
NP-NiHM antes da reação	0,3626
NiO (JCPDS 78-423)	0,4177
CoO (JCPDS 78-431)	0,4257
CuO (JCPDS 78-428)	0,4245
NP-NiHM após a reação	0,4576

Após o processo de remoção do corante, as nanopartículas também foram caracterizadas por difração de raios X. Como é possível observar na

Figura 6.4, todos os picos observados antes da reação também aparecem após a reação com o corante, porém com intensidades menores.

Estes picos podem ser vistos em valores de 2θ de $43,94^\circ$, $50,35^\circ$ e $74,22^\circ$. Além disso, surgiram novos picos com valores de 2θ de $33,90^\circ$, $43,28^\circ$, $60,74^\circ$, $74,22^\circ$ e $77,73^\circ$ correspondendo aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente, que podem ser atribuídos aos óxidos metálicos NiO (JCPDS 78-423), CoO (JCPDS 78-431) e CuO (JCPDS 78-428). Pode-se inferir que os metais Ni, Co e Cu oxidaram durante o processo de remoção do corante. Além disso, todos os picos mudaram em 2θ para valores de ângulos menores, sugerindo que o parâmetro de rede aumenta, como pode ser observado na Tabela 6.1.

O aumento no parâmetro de rede pode ser explicado por um efeito combinado devido à formação de defeitos relacionados com as vacâncias de oxigênio dentro da rede de óxido e os raios metálicos do Ni, Co e Cu maiores do que os íons Ni^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} ³².

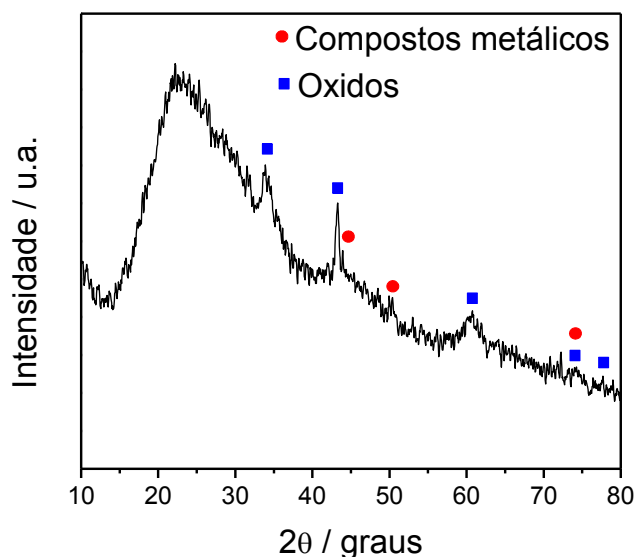


Figura 6.4: Difratograma de raios X das NP-NiHM após a reação.

O pH_{PCZ} também foi investigado, uma vez que o pH da solução tem efeitos significativos sobre a carga superficial do adsorvente. Como pode ser observado na Figura 6.5, o ponto de carga zero das nanopartículas ocorre em pH 8,6. Logo, em solução com valores de pH abaixo de 8,6 as

nanopartículas encontram-se carregadas positivamente e em valores de pH acima de 8,6 as nanopartículas encontram-se carregadas negativamente.

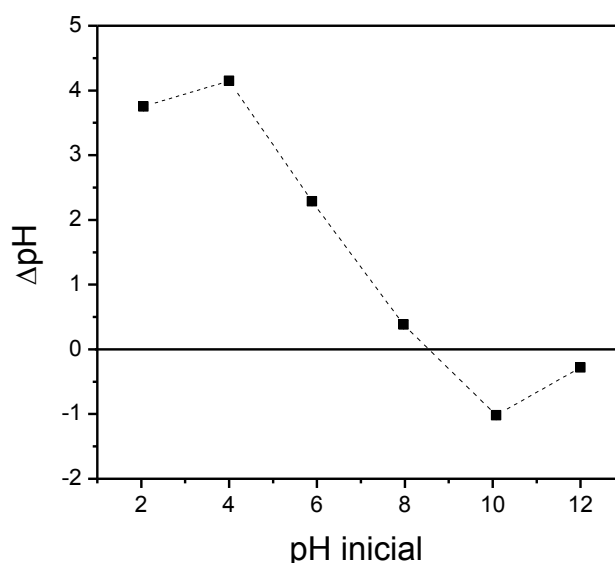


Figura 6.5: Determinação do ponto de carga zero por medidas de pH antes e após o contato da solução salina com as nanopartículas por 48 horas.

A área superficial específica também foi investigada, uma vez que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da área do adsorvente. A curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para a amostra de NP-NiHM (Figura 6.6A) indica que as nanopartículas exibem isoterma do tipo IV com uma estreita histerese na faixa de 0,60 a 0,90 (P/P_0). Esse tipo de isoterma segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) é característico de materiais mesoporosos.

A área superficial específica das NP-NiHM foi calculada pelo método BET como sendo igual a $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O diâmetro e o volume de poro foram calculados pelo método BJH, sendo iguais a 4,5 nm e $0,124 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A área para o material sintetizado é maior do que a área obtida para nanopartículas de Cu^0 sintetizadas por Huang et al. (2012) que foi igual a aproximadamente $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ³³.

A distribuição de tamanho dos poros pode ser observada na Figura 6.6B. As NP-NiHM possuem uma distribuição de poros na faixa de 3,5 – 30

nm, sendo majoritário o tamanho de poro de 4,5 nm, o que confirma que o material é mesoporoso.

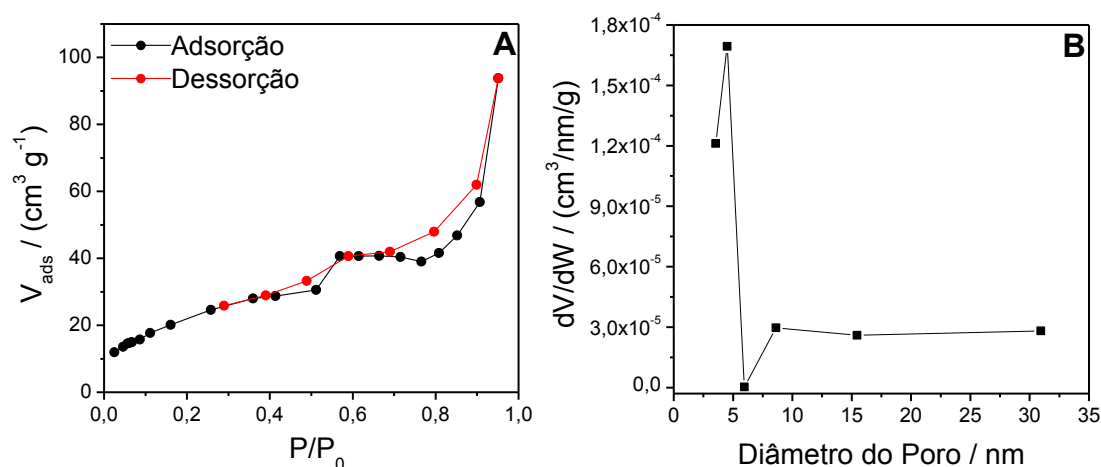


Figura 6.6: (A) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. (B) Distribuição de tamanho de poros para as NP-NiHM obtidas pelo método BJH.

Uma vez caracterizado o material, procedeu-se com sua aplicação na remoção do corante azul reativo 4, com o intuito de verificar a sua eficácia na remoção do corante em meio aquoso.

3.2. Remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM

De acordo com o estudo realizado no Capítulo 3, não ocorre desvio espectral das bandas do corante AR4 nos valores de pH na faixa de 4 a 10. Também não ocorre alterações significativas dos valores de absorbância do corante nessa faixa de pH. Verificou-se também que não há diferença entre as concentrações calculadas pelos comprimentos de onda de 257 e 599 nm, sendo possível monitorar a concentração do corante por ambos os comprimentos de onda.

Como se pode observar na Figura 6.7, praticamente todo o corante ($200,0 \text{ mg L}^{-1}$) é removido ao aplicar uma dose de $0,80 \text{ g L}^{-1}$ de NP-NiHM. Também é possível observar que as nanopartículas, que inicialmente possuem coloração preta, após o processo de remoção exibem coloração azul.

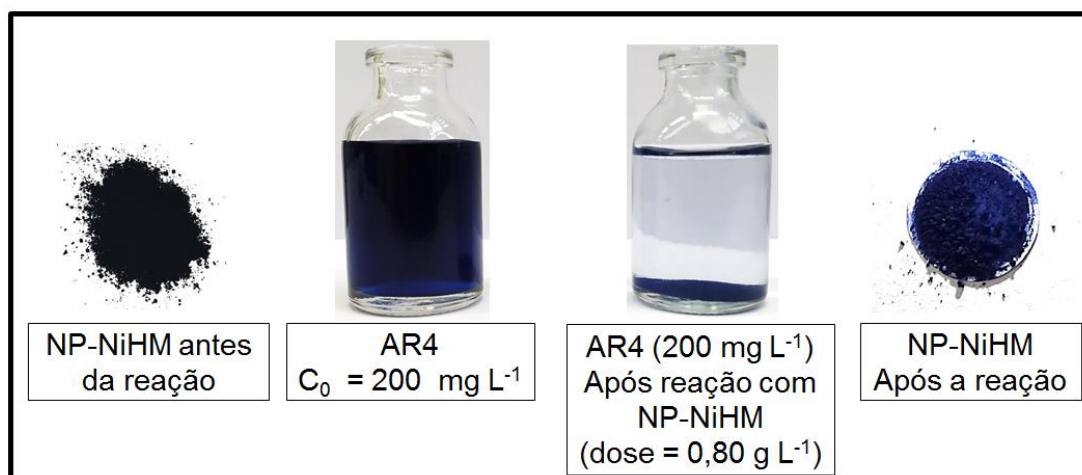


Figura 6.7: Fotografias das nanopartículas e da solução de corante antes e após o processo de remoção.

De acordo com as imagens da Figura 6.7, acredita-se que o processo de remoção do corante pelas NP-NiHM ocorre via adsorção. A fim de confirmar que o processo de adsorção ocorre, foi realizada análise por Espectroscopia na região do infravermelho das nanopartículas antes e após a remoção do corante, bem como do padrão do corante (Figura 6.8).

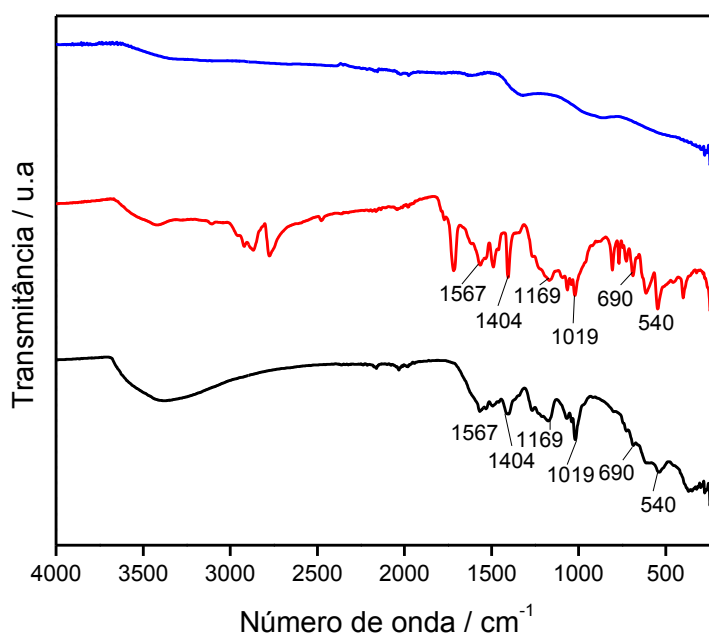


Figura 6.8: Espectro na região do infravermelho das NP-NiHM antes da reação (—), do padrão do corante (—) e das NP-NiHM após a reação (—).

Como pode ser observado na Figura 6.8, bandas semelhantes as do corante AR4 aparecem nas nanopartículas após a reação (1567 , 1404 , 1169 , 1019 , 690 e 540 cm^{-1}).

Essas bandas são características da molécula do AR4. A banda em 1567 cm^{-1} é atribuída à amina primária com deformação angular no plano. A banda em 1404 cm^{-1} é relativa ao anel aromático trissubstituído. A banda em 1169 cm^{-1} é atribuída ao estiramento S-O do ácido sulfônico. A banda em 1019 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular do cloro aromático, a banda em 690 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular do C-Cl e a banda em 540 cm^{-1} está relacionada à deformação angular do SO_2 ³⁴.

A presença dessas bandas no material após o contato com o corante indica que o AR4 encontra-se adsorvido nas NP-NiHM. A fim de confirmar o processo de adsorção, foi realizado um estudo de dessorção das nanopartículas por diferentes soluções extratoras e os resultados são mostrados na Figura 6.9.

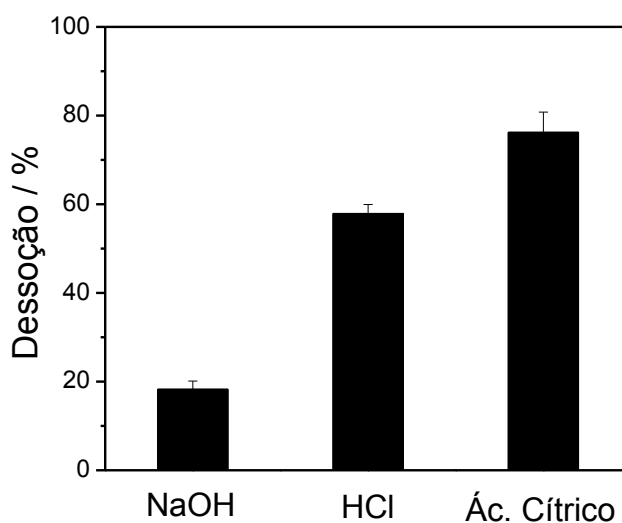


Figura 6.9: Dessorção do AR4 aderido às NP-NiHM. Condições experimentais: C_0 de hidróxido de sódio, ácido clorídrico e ácido cítrico = $0,01\text{ mol L}^{-1}$, $V = 20,00\text{ mL}$, tempo de remoção = 14 horas.

Pode-se observar na Figura 6.9 que diferentes soluções podem ser usadas para promover a dessorção do corante, sendo o ácido cítrico o que

promove maior dessorção, cerca de 80%. Sendo assim foi realizado um estudo posterior com diferentes concentrações de ácido cítrico 0,005; 0,01 e 0,05 mol L⁻¹ que promoveram dessorção iguais a $84,8 \pm 8,0$, $88,0 \pm 3,8$ e $86,8 \pm 6,1\%$, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o principal processo envolvido na remoção do corante é a adsorção. Porém, outro processo também foi observado, a degradação, que foi constatada pelo espectro de absorção molecular, após a remoção de cerca de 100% do corante (Figura 6.10).

Como observado na Figura 6.10B, não há sinal em 599 nm, que é a região correspondente ao grupo cromóforo da molécula, ou seja, a solução perdeu a coloração. Porém, é observado um novo pico em 212 nm, o qual foi atribuído como sendo de um produto de degradação. A degradação ocorre devido às espécies de Cu⁺ liberada no meio pela oxidação do Cu⁰ conforme discutido na sessão 3.12 do Capítulo 3.

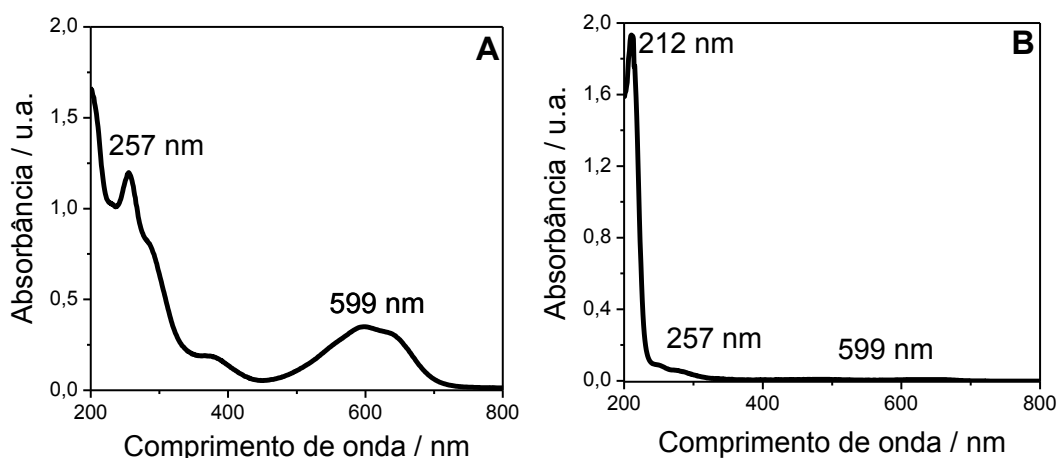


Figura 6.10: (A) Espectro do padrão do AR4 ($200,0 \text{ mg L}^{-1}$) com diluição 1/20. (B) Espectro do AR4 ($200,0 \text{ mg L}^{-1}$) após reação com NP-NiHM (dose $0,80 \text{ g L}^{-1}$) sem diluição.

Uma vez que foi possível realizar a dessorção de cerca de 90% do AR4, conclui-se que o processo de adsorção foi predominante na remoção do AR4. Dessa forma, para os ensaios posteriores foi considerado apenas o processo de adsorção.

3.2.1. Efeito de diferentes parâmetros que interferem no processo de remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM

Vários são os fatores que podem influenciar no processo de remoção do corante AR4 pelas nanopartículas tais como tempo de contato, pH inicial do sistema, concentração do corante e dose das nanopartículas. O primeiro parâmetro avaliado foi o tempo de contato. Pode-se observar na Figura 6.11 o perfil da capacidade de remoção do AR4 pelas NP-NiHM em diferentes intervalos de tempo.

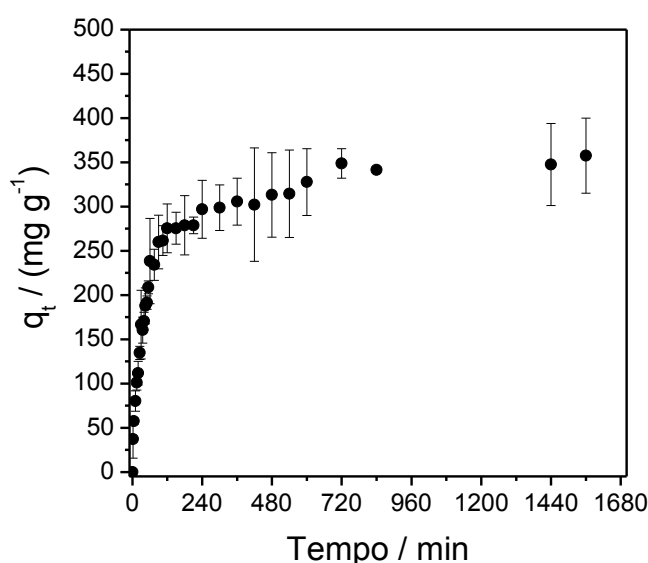


Figura 6.11: Tempo de equilíbrio de adsorção do AR4 pelas NP-NiHM. Condições experimentais: $C_{\text{AR4}} = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; dose de NP-NiHM = $0,40 \text{ g L}^{-1}$; tempo de remoção = 26 h; temperatura do sistema = 25°C ; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.

Nos primeiros 180 minutos de reação ocorre uma remoção rápida do corante, uma vez que no estágio inicial de adsorção todos os sítios ativos na superfície adsorvente estão disponíveis. À medida que o processo continua, o número de sítios ativos vagos diminui e adsorção continua a ocorrer de forma mais lenta. Uma vez atingido o equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais. Dessa forma, nenhum aumento aparente na capacidade de remoção pode ser observado. De acordo com a Figura 6.11, conclui-se que o tempo de equilíbrio é alcançado dentro de 720 minutos de agitação. No entanto, foi escolhido o tempo de 840 minutos (14 horas) para

retirada das alíquotas nos experimentos posteriores para garantir que o equilíbrio foi atingido.

A influência do pH inicial também foi avaliada, uma vez que esse parâmetro desempenha um importante papel no processo de adsorção, alterando a carga superficial do material e também da molécula. Como pode ser observado na Figura 6.12A, o pH inicial do sistema tende a subir para valores próximos a 8,0, exceto os valores de pH inicial 10 e 12, que tendem a diminuir para valores próximos a 8 e 10, respectivamente. Conclui-se que há uma região tampão nesse valor de pH. Essa região tampão ocorre devido às espécies formadas no sistema. Provavelmente, hidroxocomplexos dos elementos Ni, Co e Cu, conforme discutido no item 3.6 do Capítulo 3.

De acordo com a Figura 6.12B, é possível observar que os melhores resultados foram obtidos sem ajuste de pH inicial ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,4$) e que não ocorreram mudanças significativas na faixa de pH compreendida entre 4 e 10. Isso é devido ao fato de nessa faixa de pH inicial, o pH final das soluções são todos próximos a 8,0.

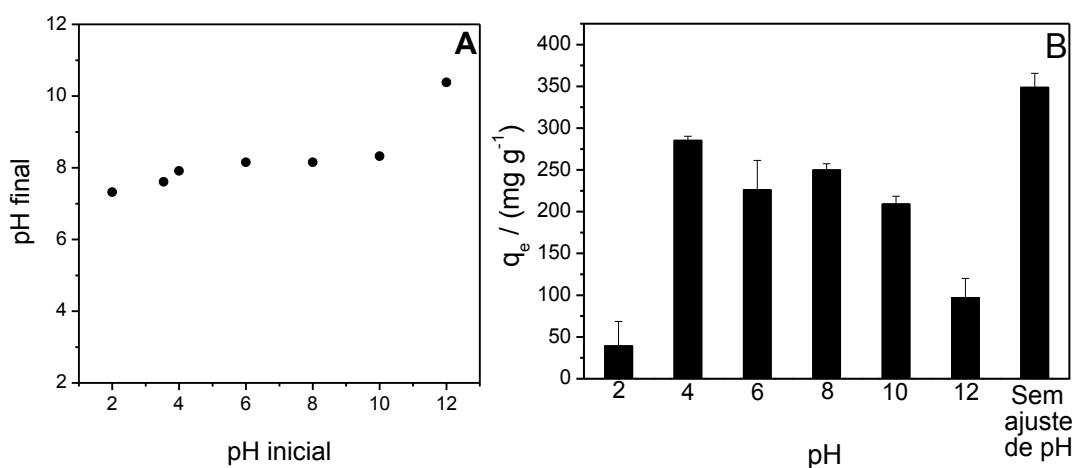


Figura 6.12: (A) pH inicial em função do pH final da solução. (B) Capacidade de remoção do AR4 pelas NP-NiHM em função do pH inicial da solução. Condições experimentais: C_0 AR4 = $200,0 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25,00 \text{ mL}$; dose de NP-NiHM = $0,40 \text{ g L}^{-1}$; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de remoção = 14 horas; $\text{pH}_{\text{inicial}}$ sem ajuste = 3,4.

O pH_{PCZ} das NP-NiHM determinado no item 3.1, é igual a 8,6, dessa forma, no pH final da solução as nanopartículas se encontram com carga positiva (exceto para o pH 12). Tendo em vista que a molécula do AR4 possui os valores de pK_a iguais a -1,5; 0,5; 3,4; 5,4, e 11,3 (Capítulo 2), no pH final da solução, o corante possui carga negativa, como pode ser observado no gráfico de carga efetiva (Figura 2.2, Capítulo 2). Dessa forma, é possível que a atração eletrostática favoreça o processo de remoção. No entanto, outro fenômeno, como a quimiossorção por complexação, também pode estar envolvido no processo de adsorção. Uma vez que a complexação do AR4 com as NP-NiHM pode ocorrer através dos grupamentos amino e carbonílico ligados ao grupo antraquinona presentes na molécula do corante.

Em valores de pH mais extremos como 2 e 12 a capacidade de remoção diminui consideravelmente. Em pH inicial 2, a capacidade de remoção foi muita baixa (39 mg g^{-1}) devido ao fato de que nesse valor de pH as nanopartículas são digeridas, diminuindo assim a massa de adsorvente. Já em pH 12, a capacidade de remoção diminui (97 mg g^{-1}) devido às cargas presentes na superfície do material e do corante, uma vez que no pH final da solução ambos possuem carga negativa, o que provoca uma redução na capacidade de adsorção devido a uma repulsão eletrostática.

O mesmo fenômeno foi observado por Uddin e Baig (2018)⁶ que também observaram que a partir de pH 8 ocorre uma diminuição gradual na taxa de adsorção até pH 12. Os autores atribuíram esse resultado como sendo devido à precipitação e a uma competição entre os íons hidroxila e o corante alaranjado de metila pela superfície dos nanomateriais de Co_3O_4 .

As influências da dose das nanopartículas e da concentração inicial do corante também foram estudadas, uma vez que desempenham um papel importante na remoção do AR4, pois indicam a dose mínima necessária para atingir a capacidade máxima de adsorção.

Pode-se observar na Figura 6.13 que a capacidade de remoção do AR4 depende significativamente da dose de NP-NiHM, que diminui de 349 para 124 mg g^{-1} com um aumento da dose de 0,40 para $1,6 \text{ g L}^{-1}$,

respectivamente. Em doses mais altas ocorre uma sobreposição maior de NP-NiHM na área superficial disponível de outras NP-NiHM, diminuindo assim a área superficial efetiva ³⁵.

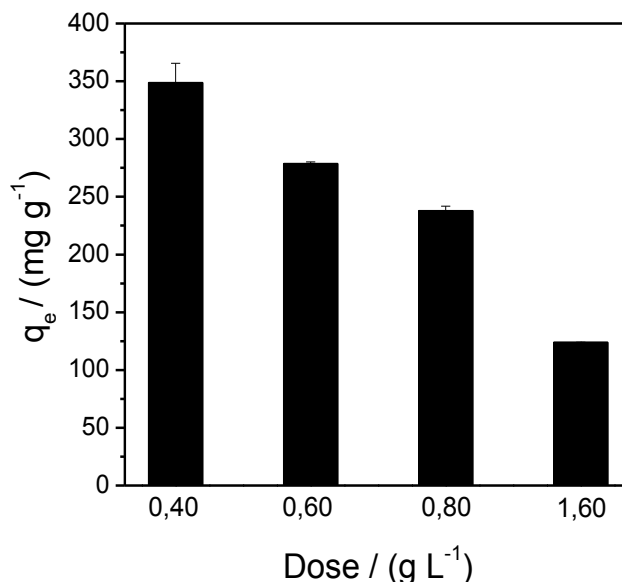


Figura 6.13: Efeito da dose das NP-NiHM na remoção do corante AR4. Condições experimentais: C₀ AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; dose de NP-NiHM = 0,40 – 1,6 g L⁻¹; temperatura = 25 °C; tempo de remoção = 14 horas; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

A variação da concentração inicial do corante também é um fator que afeta a sua remoção pelas nanopartículas. Pode-se observar na Figura 6.14 que, a remoção do corante diminui de 88 para 11% com o aumento da concentração inicial de 50,0 para 1000,0 mg L⁻¹, respectivamente. Essa diminuição na porcentagem de remoção é devido ao fato de que o material possui um número finito de sítios ativos. Como pode ser observado no inset da Figura 6.14, a capacidade de remoção do corante aumenta com o aumento da concentração de 50,0 até 300,0 mg L⁻¹. A partir da concentração de 300,0 mg L⁻¹, a capacidade de adsorção é praticamente constante. Esse fato ocorre, pois uma vez que a massa das NP-NiHM é fixada, a capacidade de adsorção aumenta até que todos os sítios de adsorção sejam ocupados, o que ocorre em uma concentração de 300 mg L⁻¹, a partir dessa

concentração a capacidade de adsorção não altera de forma significativa pois não há mais sítios ativos disponíveis.

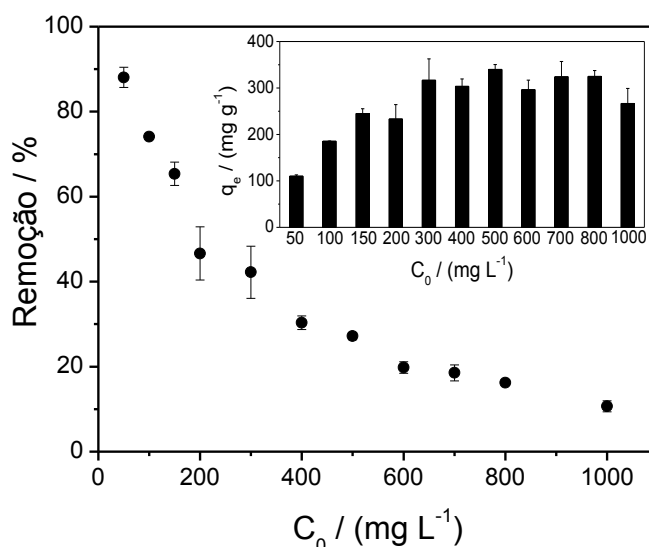


Figura 6.14: Efeito da concentração inicial do corante AR4 na sua remoção pelas NP-NiHM. Condições experimentais: C_0 AR4 = 50,0 – 1000,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; dose de NP-NiHM = 0,40 g L⁻¹; temperatura = 25 °C; tempo de remoção = 14 horas; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

3.3. Cinética de remoção

Os modelos cinéticos são importantes pois auxiliam no entendimento do mecanismo de adsorção. Neste trabalho três modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais, o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula. Foram utilizadas as equações linearizadas dos respectivos modelos (Tabela 2.5, Capítulo 2), e seus ajustes estão apresentados na Figura 6.15. Na Tabela 6.2 estão relatados os parâmetros cinéticos dos modelos estudados. Todos os parâmetros foram calculados a partir dos coeficientes angulares e lineares das retas geradas pelos modelos linearizados (Tabela 2.5, Cap. 2).

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que até o intervalo de tempo de 180 min, o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais, com maiores valores de coeficiente de

determinação. Além disso, os valores de q_e experimentais foram comparados com os valores de q_e teóricos para confirmar a validade do modelo. O erro experimental obtido entre os q_e teóricos e experimentais foram satisfatórios, sendo iguais a 24, 16 e 11% para as doses de 0,40; 0,80 e 1,20 g L⁻¹, respectivamente, o que mostra a validade deste modelo (Tabela 6.2).

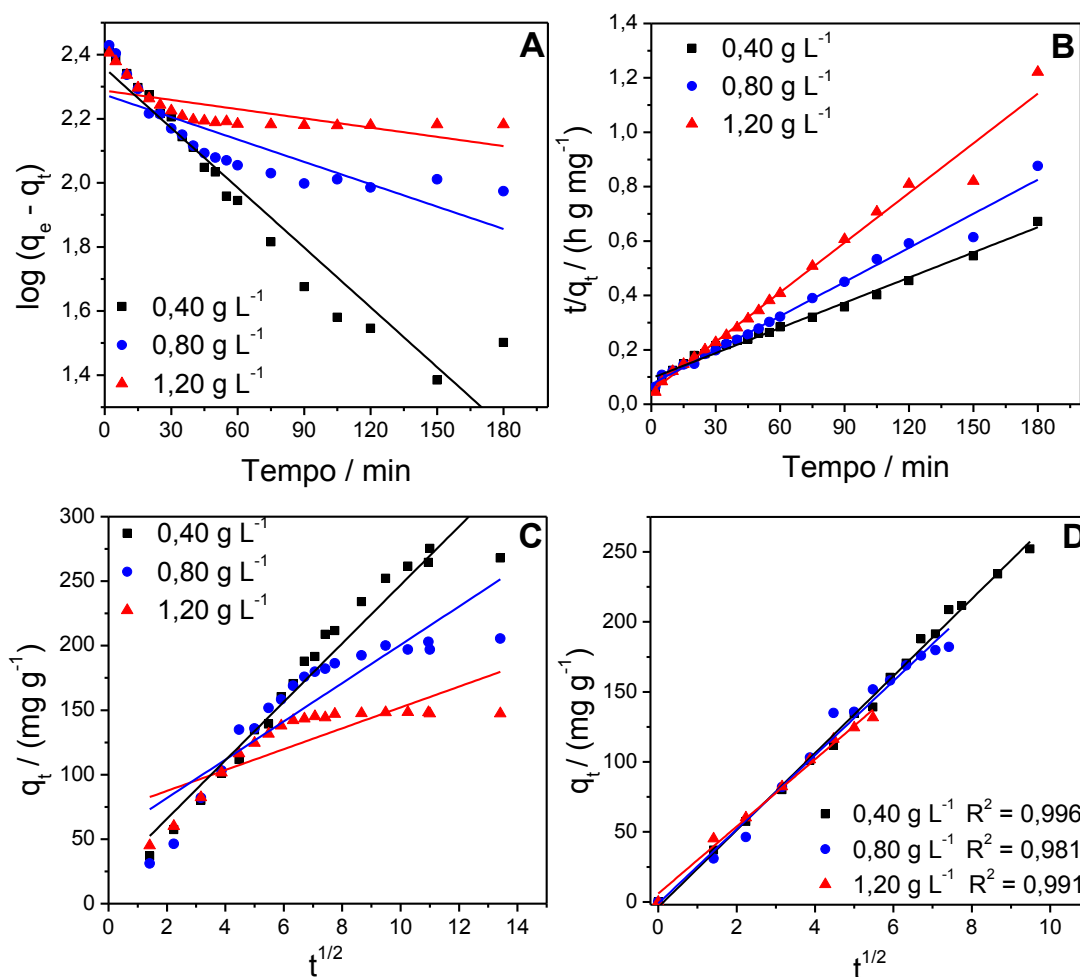


Figura 6.15: A) Modelo de pseudo-primeira ordem; (B) modelo de pseudo-segunda ordem; (C) modelo de difusão intrapartícula no intervalo de tempo de 0 – 180 min; (D) modelo de difusão intrapartícula no intervalo de tempo de 0 – 90 min. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 50,00 mL; dose de NP-NiHM = 0,40 – 1,2 g L⁻¹; T = 25 °C; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

Pode-se observar que os modelos de pseudo-primeira ordem e o modelo de difusão intrapartícula até o intervalo de tempo de 180 min não

forneem uma boa descrição da cinética de adsorção devido aos baixos valores de coeficiente de determinação (Tabela 6.2). No entanto, em intervalos de tempo menores observa-se que o modelo de difusão intrapartícula ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais (Figura 6.15D).

Tabela 6.2: Parâmetros cinéticos de adsorção do AR4 pelas NP-NiHM. Condições experimentais: C_0 AR4 = 200,0 mg L⁻¹; V = 50,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de remoção = 180 min; doses de NP-NiHM = 0,40; 0,80 e 1,2 g L⁻¹; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

Dose de NP-NiHM	0,40 g L ⁻¹	0,80 g L ⁻¹	1,2 g L ⁻¹
$q_{e \text{ experimental}} / (\text{mg g}^{-1})$ Tempo de 180 minutos	267,9	205,5	147,4
Modelo de pseudo-primeira ordem			
k_1 / min^{-1}	0,014	0,005	22,14
$q_{e \text{ teórico}} / (\text{mg g}^{-1})$	228,0	188,4	194,0
R^2	0,9256	0,6544	0,4179
Modelo de pseudo-segunda ordem			
$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$9,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$
$q_{e \text{ teórico}} / (\text{mg g}^{-1})$	333,3	238,1	163,9
R^2	0,9847	0,9849	0,9826
Modelo Difusão intrapartícula			
$k_{DI} / (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$	22,66	14,84	8,087
C	20,46	52,24	71,23
R^2	0,9397	0,7944	0,6464

* Em $q_{e \text{ experimental}}$ e $q_{e \text{ teórico}}$ (mg g⁻¹) são as capacidades de adsorção do AR4 por unidade de massa obtida experimentalmente e calculada pelo modelo respectivamente; k_1 (min⁻¹), k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) e k_{DI} (mg g⁻¹ min^{-1/2}) são as constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula respectivamente e C está relacionado a espessura do efeito da camada limite.

Se a inclinação da curva q_t versus $t^{1/2}$ é linear e passa pela origem, a difusão intrapartícula é o único fator que limita o processo de adsorção. Dessa forma, pode-se concluir que para as doses de 0,40, 0,80 e 1,20 g L⁻¹, até o tempo de 90, 55 e 30 min respectivamente, a difusão intrapartícula é o único fator que limita o processo de adsorção. Em intervalos de tempo mais longos a difusão intrapartícula não foi a única etapa de controle no processo de adsorção, havendo outras etapas que atuam no processo.

Liao e Wang (2018)⁵ observaram três etapas lineares de ajuste ao modelo de difusão intrapartícula. Os autores atribuíram a primeira região linear como sendo a fase de difusão-adsorção, que foi devido à difusão das moléculas de corante através da solução para a superfície externa do adsorvente. Acredita-se que este seja o fenômeno que ocorra na adsorção do corante AR4 pelas NP-NiHM.

No modelo intrapartícula, o parâmetro C é uma constante relacionada à espessura da camada limite. Quanto maior o valor de C , maior o efeito da camada limite na adsorção³⁶. De acordo com os dados obtidos, conclui-se que quanto maior a dose, maior o efeito da camada limite.

Uma vez que o equilíbrio é alcançado em 720 min (Figura 6.11), o mecanismo de difusão é pouco significativo no processo geral. Vale lembrar que este fenômeno é mais pronunciado apenas nos primeiros minutos de reação e isto não pode ser considerado como o passo limitador da taxa de remoção²¹. Dessa forma, nos primeiros minutos da reação, o modelo difusão intrapartícula é dominante na cinética de remoção do AR4. No entanto de um modo geral o processo de remoção do AR4 pelas NP-NiHM seguiu um modelo de pseudo-segunda ordem.

Segundo Crini e Badot³⁷ e Bouaziz e colaboradores³⁸, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem sugere que a quimiossorção pode ser o passo limitante da velocidade no processo de adsorção. O modelo de pseudo-segunda ordem mostra ser válido para a adsorção de corantes em diferentes adsorventes metálicos como Cu₂O⁵; nanopartículas de Co₃O₄⁶,

nanopartículas de níquel⁷, compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--ZrO}_2$ ²¹, nanopartículas de óxido de zinco¹⁹.

3.4. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são importantes uma vez que podem ser usadas para descrever a relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato a uma temperatura constante. Neste trabalho, os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros isotérmicos podem ser observados na Tabela 6.3, os quais foram calculados a partir das inclinações e intercepções das retas obtidas pelos modelos linearizados (Tabela 2.4, Capítulo 2). Os ajustes lineares podem ser observados na Figura 6.16.

Tabela 6.3: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich para a adsorção do corante AR4 pelas NP-NiHM.

Modelos	Parâmetros		
Langmuir	$K_L / (\text{L mg}^{-1})$	$q_{\max} / (\text{mg g}^{-1})$	R^2
	20,48	331,1	0,9932
Freundlich	$K_F / (\text{L g}^{-1})$	$1/n_F$	R^2
	87,76	0,2165	0,8776
Temkin	$K_T / (\text{L g}^{-1})$	$b / (\text{kJ mol}^{-1})$	R^2
	2,433	0,054	0,8953
Dubinin–Radushkevich	$K_{\text{DR}} / (\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$	$q_{\text{DR}} / (\text{mg g}^{-1})$	R^2
	0,0083	328,7	0,9535

*Em que K_L é constante de interação entre adsorvente e adsorvato (L mg^{-1}); $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F (L g^{-1}) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, b (kJ mol^{-1}) é uma constante associada com o calor de sorção, K_T (L g^{-1}) é a constante isotérmica de Temkin, q_{DR} (mg g^{-1}) e K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) representam as constantes isotérmicas de Dubinin–Radushkevich.

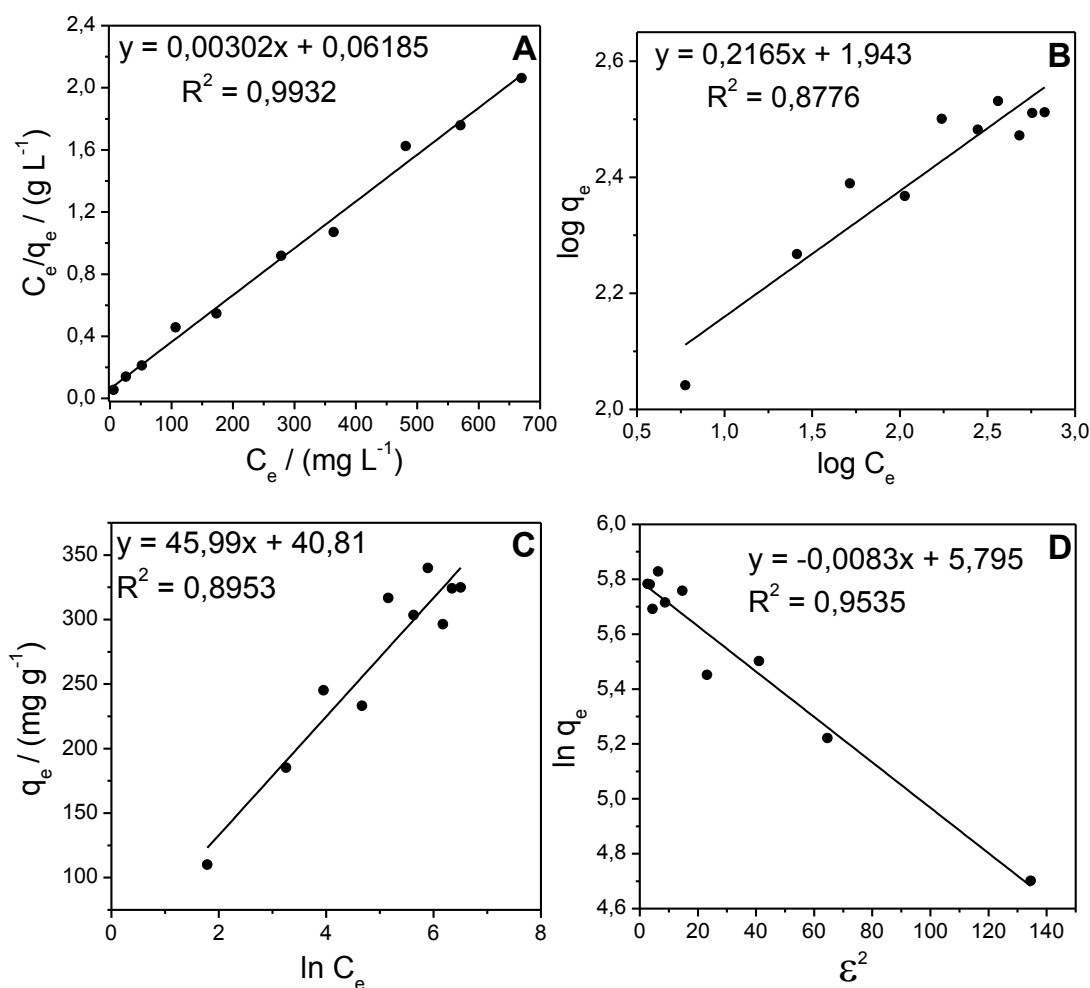


Figura 6.16: Isotermas de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Temkin e (D) Dubinin–Radushkevich. Condições experimentais: C_0 AR4 = 50,0 – 800,0 mg L⁻¹; V = 25,00 mL; dose de NP-NiHM = 0,40 g L⁻¹; temperatura = 25 °C; tempo de remoção = 14 horas; pH_{inicial} sem ajuste = 3,4.

A qualidade do ajuste foi avaliada pelos coeficientes de determinação, sendo possível verificar que o modelo Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais ($R^2 = 0,9932$). Esse modelo propõe que o processo de adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície homogênea e que não ocorre interação entre as espécies adsorvidas ²¹.

O modelo de Langmuir também foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais em outros trabalhos envolvendo a adsorção de corantes por materiais metálicos. Pandian e colaboradores (2015)⁷ utilizaram nanopartículas de níquel para adsorção dos corantes violeta cristal, eosina Y

e laranja II. Gautam e colaboradores (2015)²² utilizaram nanopartículas bimetálicas de Fe–Zn para adsorção dos corantes verde malaquita e vermelho congo.

A capacidade máxima de adsorção é um parâmetro muito usado para avaliar e comparar o desempenho de diferentes adsorventes. A partir do modelo de Langmuir foi possível calcular a capacidade máxima de adsorção do corante como sendo igual a 331,1 mg g⁻¹.

3.5. Ensaios de Reuso das NP-NiHM

Nos ensaios de reuso foi possível verificar que as nanopartículas não foram eficazes na reutilização, apresentando baixa eficiência de remoção, apenas 3%. Uma vez que a dessorção foi realizada com ácido cítrico, o citrato por ser um ligante forte pode ter permanecido ligado as NP-NiHM, o que reduz a taxa de remoção do corante nos ciclos posteriores. Além disso, durante o processo de dessorção do material, pode ocorrer modificações em sua estrutura, o que compromete processos de remoção posteriores.

3.6. Mecanismo de Remoção

As nanopartículas são constituídas por espécies que podem promover a adsorção do AR4. Pelos resultados de difração de raios X, detectou-se os metais Ni, Co e Cu em sua forma metálica, e após a reação observou-se a formação dos seus respectivos óxidos NiO, CoO e CuO

Dessa forma, foi proposto um mecanismo de remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM, em que as nanopartículas são constituídas pelos metais Ni, Co e Cu, de valência zero, que ficam mais internamente ao material, com camadas de óxidos dos metais em sua superfície. Esses metais na valência zero, juntamente com os óxidos, são as espécies responsáveis pela adsorção do corante AR4, como se pode observar pelo Esquema da Figura 6.17. Outros trabalhos na literatura relatam algumas das espécies presentes nas NP-NiHM que possuem propriedades adsorventes, como o Ni⁷, Co²⁰, nanopartículas bimetálicas de Cu/Co¹¹, NiO e CuO³⁹, NiO⁴⁰.

A oxidação do Cu^0 pode liberar no meio espécies de Cu^+ que podem promover a degradação do corante AR4, como observado por Resende e colaboradores (2017)⁴¹. Dong e colaboradores (2014) também verificaram que a espécie Cu^+ era uma das responsáveis pela remoção de corantes azo, uma vez que reage com a molécula formando radicais carbônicos que são posteriormente decompostos pelo $\bullet\text{OH}$ produzido *in situ*⁴².

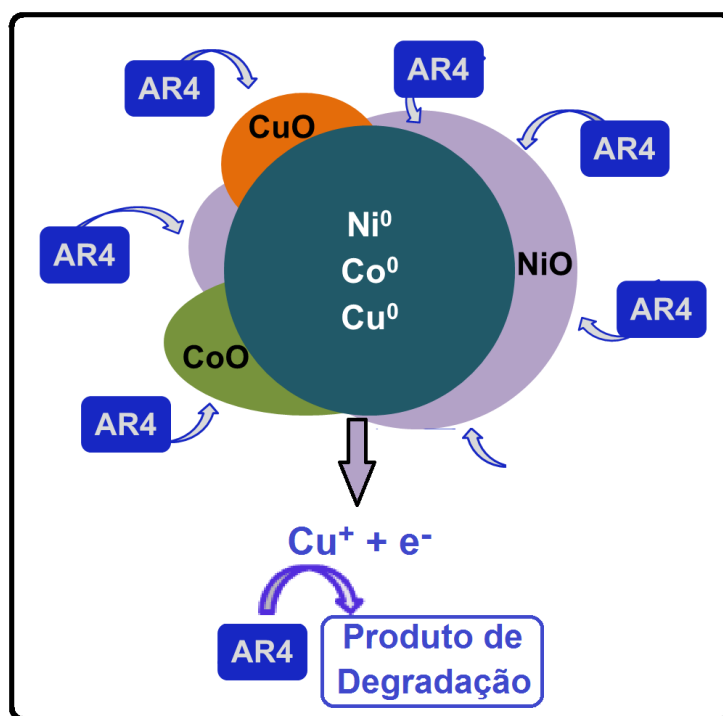


Figura 6.17: Mecanismo de remoção do corante AR4 pelas NP-NiHM.

Vale ressaltar que os elementos terras raras não foram apresentados no esquema, uma vez que se encontram em pequenas quantidades. Entretanto, esses elementos também possuem propriedades adsorventes como relatado por⁴³.

4. Conclusão

Pode-se concluir que foi possível sintetizar nanopartículas polimetálicas a partir de resíduos de baterias de níquel hidreto metálico (NP-NiHM), conferindo valor agregado ao novo material. As partículas sintetizadas apresentaram tamanho em escala nanométrica sendo constituídas principalmente pelos metais Ni, Co e Cu, além de alguns elementos terras raras. As nanopartículas possuem área superficial igual a $82,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro e volume de poros iguais a $4,54 \text{ nm}$ e $0,124 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. O ponto de carga zero ocorreu em pH igual a 8,6. Os resultados experimentais de remoção do corante AR4 mostram que as nanopartículas são capazes de remover o corante através de processos de adsorção e degradação. As melhores condições de remoção foram sem ajuste de pH inicial, com tempo de equilíbrio igual a cerca de 14 horas. Parâmetros como concentração inicial do AR4 e dose das nanopartículas também influenciam no processo de remoção, sendo que quanto menor a dose das NP-NiHM maior a capacidade de remoção do corante. Com relação à concentração inicial, com o aumento até $300,0 \text{ mg L}^{-1}$ corre um aumento da capacidade de adsorção, já em concentrações mais elevadas não ocorre mudança na capacidade de adsorção uma vez que os sítios de adsorção estão saturados. Os resultados indicaram que o modelo de Langmuir forneceu a melhor correlação com os dados experimentais, com capacidade máxima de adsorção igual a $331,1 \text{ mg g}^{-1}$. O modelo de pseudo-segunda ordem foi melhor ajustado aos dados experimentais. As nanopartículas sintetizadas apresentam um efeito notável sobre a remoção do corante AR4, e tem uma boa perspectiva de aplicação no tratamento de águas residuais provenientes da indústria têxtil.

5. Referências Bibliográficas

- ¹ ALVENTOSA-DELARA, E. et al. Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209-210, p. 492-500, 2012.
- ² ZAHRIM, A. Y.; HILAL, N. Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation–sand filtration and nanofiltration. *Water Resources and Industry*, v. 3, p. 23-34, 2013.
- ³ SHAJAHAN, A. et al. Comparative studies of chitosan and its nanoparticles for the adsorption efficiency of various dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 1449-1458, 2017.
- ⁴ SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 2, p. 1473-1483, 2016.
- ⁵ LIAO, H.; WANG, Z. Adsorption removal of amaranth by nanoparticles-composed Cu₂O microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 769, p. 1088-1095, 2018.
- ⁶ UDDIN, M. K.; BAIG, U. Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal: Characterisation, adsorption and response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 2018.
- ⁷ PANDIAN, C. J.; PALANIVEL, R.; DHANANASEKARAN, S. Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 8, p. 1307-1315, 2015.
- ⁸ TAMMINA, S. K.; MANDAL, B. K.; KADIYALA, N. K. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by nonconventional synthesized SnO₂ nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 10, p. 339-350, 2018.

- 9 TURHAN, K.; TURGUT, Z. Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonization in a semi-batch bubble column reactor. *Desalination*, v. 242, n. 1, p. 256-263, 2009.
- 10 KÖRBAHTI, B. K. et al. Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, n. 3, p. 677-688, 2011.
- 11 JIN, J. et al. Cu and Co nanoparticles co-doped MIL-101 as a novel adsorbent for efficient removal of tetracycline from aqueous solutions. *Science of The Total Environment*, v. 650, p. 408-418, 2019.
- 12 RIDA, K.; BOURAOUI, S.; HADNINE, S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, v. 83-84, p. 99-105, 2013.
- 13 HAMZEH, Y. et al. Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Materials Science and Engineering: C*, v. 32, n. 6, p. 1394-1400, 2012.
- 14 SAFA, Y.; BHATTI, H. N. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. *Desalination*, v. 272, n. 1, p. 313-322, 2011.
- 15 WANG, H.-D. et al. Adsorption of azo dye onto nanodiamond surface. *Diamond and Related Materials*, v. 26, p. 1-6, 2012.
- 16 CHEN, Y. H. Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n. 1, p. 136-139, 2011.
- 17 ABSALAN, G. et al. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, n. 2, p. 476-484, 2011.
- 18 MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, v. 27, n. 9, p. 1129-1138, 2007.
- 19 KATARIA, N. et al. Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of

- Victoria Blue B dye from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 4, p. 1180-1188, 2016.
- ²⁰ LIANG, X.; ZHAO, L. Room-temperature synthesis of air-stable cobalt nanoparticles and their highly efficient adsorption ability for Congo red. *RSC Advances*, v. 2, n. 13, p. 5485-5487, 2012.
- ²¹ SINGH, S. A.; VEMPARALA, B.; MADRAS, G. Adsorption kinetics of dyes and their mixtures with $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ composites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 4, Part A, p. 2684-2696, 2015.
- ²² GAUTAM, R. K. et al. Synthesis of bimetallic Fe–Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 212, p. 227-236, 2015.
- ²³ MESHRAM, P. et al. Two stage leaching process for selective metal extraction from spent nickel metal hydride batteries. *Journal of Cleaner Production*, v. 157, p. 322-332, 2017.
- ²⁴ VALADARES, A. et al. Separation of cobalt and nickel in leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using aqueous two-phase systems (ATPS). *Hydrometallurgy*, v. 181, p. 180-188, 2018.
- ²⁵ CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 3, p. 627-636, 2009.
- ²⁶ GRANATA, G. et al. Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations. *Journal of Power Sources*, v. 212, p. 205-211, 2012.
- ²⁷ RODRIGUES, L. E. O. C.; MANSUR, M. B. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 11, p. 3735-3741, 2010.
- ²⁸ VASSURA, I. et al. Chemical characterisation of spent rechargeable batteries. *Waste Management*, v. 29, n. 8, p. 2332-2335, 2009.

- 29 LUA, A. C.; WANG, H. Y. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 156-157, p. 84-93, 2014.
- 30 HU, P. et al. Magnetic properties of the nanoscale coral-shaped Ni-Co alloy powder with different Co contents. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 727, p. 332-337, 2017.
- 31 CHEN, T. et al. Hydrothermal synthesis of Ni-Co-Cu alloy nanoparticles from low nickel matte. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 766, p. 229-240, 2018.
- 32 YU, Y. et al. Enhanced performance and selectivity of CO₂ methanation over g-C₃N₄ assisted synthesis of NiCeO₂ catalyst: Kinetics and DRIFTS studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 32, p. 15191-15204, 2018.
- 33 HUANG, C.-C.; LO, S.-L.; LIEN, H.-L. Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 95-100, 2012.
- 34 BARBOSA, L. C. D. A. *Espectroscopia no Infravermelho*. 1^a. Viçosa-MG, 2013.
- 35 BHOWMIK, K. L. et al. Synthesis and characterization of mixed phase manganese ferrite and hausmannite magnetic nanoparticle as potential adsorbent for methyl orange from aqueous media: Artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 1010-1022, 2016.
- 36 WANG, X. et al. Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. *Chemosphere*, v. 206, p. 587-596, 2018.
- 37 CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.
- 38 BOUAZIZ, F. et al. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 903-911, 2015.

- 39 DARWISH, A. A. A.; RASHAD, M.; AL-AOH, H. A. Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Dyes and Pigments*, v. 160, p. 563-571, 2019.
- 40 WANG, R. et al. Synthesis of NiO using pine as template and adsorption performance for Pb(II) from aqueous solution. *Applied Surface Science*, v. 279, p. 129-136, 2013.
- 41 MARCELO, C. R. et al. Degradation of the Reactive Blue 4 dye in aqueous solution using zero-valent copper nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* 2017.
- 42 DONG, G.; AI, Z.; ZHANG, L. 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*, v. 66, p. 22-30, 2014.
- 43 LIU, J. et al. Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber. *Chemical Engineering Journal*, v. 215, p. 859-867, 2013.

Capítulo 7

Comparação dos materiais
sintetizados na remoção do corante
azul reativo 4

1. Introdução

Neste capítulo foi realizado um comparativo entre os materiais sintetizados a partir de diferentes resíduos eletrônicos: (1) nanopartículas polimetálicas sintetizadas a partir de resíduos de baterias de íon lítio (NP-BIL); (2) nanopartículas polimetálicas sintetizadas a partir de resíduos de placas de circuito impresso de computadores (NP-PCI); (3) micropartículas polimetálicas sintetizadas a partir de resíduos de pilhas alcalinas (MP-Alc) e (4) nanopartículas polimetálicas sintetizadas a partir de resíduos de baterias de níquel hidreto metálico (NP-NiHM).

2. Análise por Microscopia

Como pode ser observado na Tabela 7.1, as NP-BIL, NP-PCI e NP-NiHM possuem tamanho em escala nanométrica, com diâmetros similares, enquanto que as MP-Alc, possuem tamanho em escala micrométrica. Esse fato pode ser justificado pela composição das MP-Alc ser muito distinta dos demais materiais, como será discutido nos itens 3 e 4.

Tabela 7.1: Comparativo do tamanho médio dos materiais obtido pela análise de Microscopia Eletrônica.

Materiais	Tipo de microscopia	Tamanho médio dos materiais
NP-BIL	MET*	50 nm
NP-PCI	MET*	30 nm
MP-Alc	MEV**	10 μ m
NP-NiHM	MET*	40 nm

*Microscopia Eletrônica de Transmissão

** Microscopia Eletrônica de Varredura

3. Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva (EDS)

Pode-se verificar na Tabela 7.2 que as NP-BIL, NP-PCI e NP-NiHM possuem Cu em sua constituição, que é uma das espécies

responsáveis pela remoção do corante azul reativo 4 (AR4), como será discutido no item 8. As NP-BIL e NP-NiHM, além do Cu, possuem Co e Ni em comum o que torna muitas de suas características similares.

Tabela 7.2: Comparativo da análise qualitativa dos materiais por EDS.

Material	Elementos identificados	Elementos em maior quantidade
NP-BIL	O, Co, Si, Mn, Cu e Ni	Co e Cu
NP-PCI	Cu, O, Fe, Zn, Al, Ni, e Pb	Cu
MP-Alc	Mn, Zn e Fe	Mn e Zn
NP-NiHM	Ni, Cu, Co Zn, Mn, Ti, Si, O, La e Ce	Ni, Cu e Co

4. Difração de Raios X

As MP-Alc não apresentaram nenhum pico de cristalinidade. Dessa forma foi realizada análise no Raman em que foi possível identificar picos correspondentes ao óxido de manganês hausmannite (Mn_3O_4), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de manganês (MnO_2).

Tabela 7.3: Comparativo da composição dos materiais obtida por difração de raios X.

Material	Elementos identificados
NP-BIL	Cu^0
NP-PCI	Cu^0 e Cu_2O
MP-Alc	-
NP-NiHM	Ni^0 , Co^0 e Cu^0

5. Análise Superficial

Os materiais sintetizados a partir de placas de circuito impresso possuem maior área superficial, o que foi associado ao fato desses materiais possuírem volumes de poros também maiores em comparação com os demais materiais.

Tabela 7.4: Comparativo de análise superficial dos materiais.

Materiais	Área Superficial	Tamanho de poro	Volume de poro
NP-BIL	92,3 m ² g ⁻¹	5,84 nm	0,25 cm ³ g ⁻¹
NP-PCI	692,8 m ² g ⁻¹	3,12 nm	3,99 cm ³ g ⁻¹
MP-Alc	109,1 m ² g ⁻¹	12,5 nm	0,49 cm ³ g ⁻¹
NP-NiHM	82,1 m ² g ⁻¹	4,50 nm	0,12 cm ³ g ⁻¹

6. pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Como observado na Tabela 7.5, pH do ponto de carga zero dos materiais são muito parecidos, exceto para as NP-PCI. Esse fenômeno pode estar associado ao fato que os materiais são constituídos majoritariamente por metais com características similares.

Tabela 7.5: Comparativo do pH do ponto de carga zero dos materiais.

Material	Método	pH _{PCZ}
NP-BIL	Medida do potencial zeta	8,9
NP-PCI	Medida da ΔpH em meio salino	6,9
MP-Alc	Medida do potencial zeta	8,4
NP-NiHM	Medida da ΔpH em meio salino	8,6

7. Capacidade máxima de remoção do AR4

A capacidade máxima de remoção do corante AR4 pelos diferentes materiais pode ser observada na Tabela 7.6.

Tabela 7.6: Comparativo da capacidade máxima de remoção.

Materiais	Isoterma*	R ²	Q _{max} /(mg g ⁻¹)
NP-BIL	Langmuir	0,999	344,8
NP-PCI	Langmuir	0,995	555,6
MP-Alc	Langmuir	0,993	126,6
NP-NiHM	Langmuir	0,993	331,1

*Obtido pelo coeficiente angular da curva linearizada da isoterma de Langmuir

As MP-Alc apresentaram menor capacidade de remoção (126,6 mg g⁻¹). Essa característica pode estar associada a dois fatores: (1) seu tamanho é na escala micrométrica, (2) sua composição é muito distinta dos demais materiais, sendo compostas, principalmente, por óxidos de zinco e manganês além de Zn⁰.

As NP-BIL e NP-NiHM possuem uma composição similar, pois ambos possuem Co, Cu e Ni, mesmo que em proporções diferentes. O diâmetro das esferas (50 e 40 nm) e área superficial (92,3 e 82,1 m² g⁻¹) também são muito semelhantes. Dessa forma a capacidade de remoção destes materiais foi muito similar.

As NP-PCI apresentaram a mais alta capacidade de remoção (555,6 m² g⁻¹). Isso se deve principalmente ao fato de que sua área superficial foi a maior, igual a 692,8 m² g⁻¹.

Um comparativo da capacidade máxima de remoção do corante AR4 com outros materiais encontrados na literatura foi realizado, como observado na Tabela 7.7.

Tabela 7.7: Diferentes adsorventes usados na remoção do corante azul reativo 4.

Materiais	$Q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	Referências
Carbono ativado	131,9	[1]
Haste de mostarda ativada	25,8	[2]
Quitosana modificada com 3-aminopropiltrietoxisilano	433,8	[3]
Quitosana impregnada com hexadecilamina	454	[4]

8. Mecanismos de remoção

Os processos de remoção para os diferentes materiais são resumidos na Tabela 7.8.

Tabela 7.8: Comparativo entre os diferentes mecanismos de remoção do AR4 pelos diferentes materiais.

Materiais	Processo de remoção
NP-BIL	Adsorção e Degradação
NP-PCI	Adsorção e Degradação
MP-Alc	Adsorção
NP-NiHM	Adsorção e Degradação

Para as NP-BIL, NP-PCI e NP-NiHM, além do fenômeno de adsorção foi observado o fenômeno de degradação, com a formação de um pico com comprimento de onda máximo em 212 nm (Figura 7.1). Dessa forma acredita-se que uma espécie em comum nesses três materiais seria a

responsável pelo processo de degradação, como o cobre, conforme discutido nos capítulos anteriores.

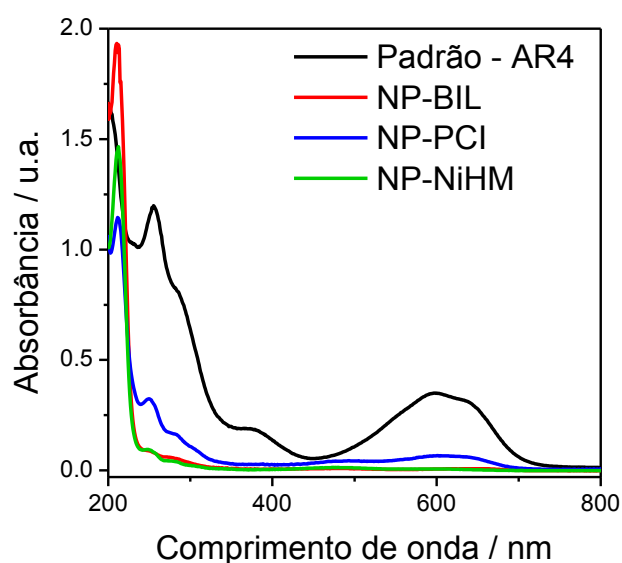


Figura 7.1: Espectros de absorção molecular na região UV/Vis das soluções de padrão do corante AR4 (10 mg L^{-1}) e do AR4 (200 mg L^{-1}) após a reação com NP-BIL, NP-PCI e NP-NiHM.

9. Conclusão

Diante do exposto foi possível concluir que diferentes materiais foram sintetizados a partir de resíduos eletrônicos. As NP-BIL, NP-PCI e NP-NiHM promoveram a remoção do AR4 por processos de degradação e adsorção. A degradação ocorre devido à presença do cobre na constituição dos três materiais. As NP-PCI foram as que apresentaram maior área superficial entre as três e com isso foi a que promoveu uma maior remoção do AR4. As NP-Alc apresentaram maior diferença em relação à sua constituição, contendo ZnO , Zn^0 e óxidos de manganês, além de possuir tamanho na escala de micrométrica. Esse material promoveu a remoção do AR4 apenas por processo de adsorção.

Todos os materiais sintetizados apresentam vantagens do ponto de vista ambiental, como a reciclagem de resíduos eletrônicos para a síntese de materiais com valor agregado que podem ser aplicados na remoção do corante têxtil AR4, com elevadas capacidades de remoção.

10. Referências Bibliográficas

- ¹ DESHUAL, S. et al. Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*. American Journal of Analytical Chemistry, v. 4, p. 17-26, 2013.
- ² ANUPA, U. Adsorption of reactive blue 4 dye from aqueous solution onto acid activated mustard stalk: equilibrium and kinetic studies. Global Journal of Biology, Agriculture & Health Sciences. 3: 98-105 p. 2014.
- ³ VAKILI, M. et al. Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. Carbohydrate Polymers, v. 132, p. 89-96, 2015.
- ⁴ VAKILI, M. et al. Chitosan hydrogel beads impregnated with hexadecylamine for improved reactive blue 4 adsorption. Carbohydrate Polymers, v. 137, p. 139-146, 2016.

Considerações Finais

A geração de resíduos eletrônicos tem aumentado acentuadamente a cada ano. Quando descartados de forma inadequada, esses resíduos podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, uma vez que possuem em sua composição vários compostos, dentre eles um elevado conteúdo metálico. Aliado a essa geração de resíduos eletrônicos a liberação contínua de corantes oriundos das mais diversas atividades industriais também se torna algo preocupante do ponto de vista ambiental. Os efeitos toxicológicos e a baixa biodegradabilidade de corantes fazem desses agentes químicos um potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana. Neste trabalho, foram utilizados diferentes resíduos eletrônicos tais como baterias de íon lítio, pilhas alcalinas, placas de circuito impresso oriundas de computadores e baterias de níquel hidreto metálico como matéria-prima para a síntese de materiais polimetálicos. Esses materiais foram então aplicados na remoção do corante azul reativo 4. Os materiais sintetizados a partir de baterias de íon lítio são compostos principalmente pelos metais Co e Cu, possuem tamanho nanométrico e foram capazes de remover o corante por processos de adsorção e degradação com uma capacidade de remoção igual a $344,8 \text{ mg g}^{-1}$. Os materiais sintetizados a partir de placas de circuito impresso são compostos principalmente por Cu, Fe e Zn possuem tamanho em escala nanométrica e removeram o corante por processos de adsorção e degradação, sendo a capacidade máxima de remoção igual a $555,6 \text{ mg g}^{-1}$. Os materiais sintetizados a partir de pilhas alcalinas são compostos principalmente de óxidos de manganês e zinco, possuem tamanho micrométrico e promoveram a remoção do corante através de adsorção com uma capacidade de $126,6 \text{ mg g}^{-1}$. Os materiais sintetizados a partir de baterias de níquel hidreto metálico possuem tamanho em escala nanométrica, são constituídos principalmente pelos metais Ni, Cu e Co e promoveram a remoção do corante por processos de adsorção e degradação com capacidade máxima de remoção igual a $331,1 \text{ mg g}^{-1}$. A proposta apresentada e concluída nesse trabalho apresenta-se como uma alternativa promissora na remediação de contaminantes ambientais, uma vez que faz uso de resíduos eletrônicos para a síntese de materiais com valor agregado os quais são eficazes na remoção do corante têxtil azul reativo 4.

Perspectivas

Algumas sugestões para a continuidade desta pesquisa estão listadas abaixo:

- Realizar análise de Espectrofotometria Atômica com Chama dos materiais sintetizados para quantificar os metais presentes na composição;
- Realizar análise de Espectrofotometria Atômica com Chama dos metais presentes após a reação, a fim de verificar se ocorre lixiviação após o processo;
- Investigar os possíveis produtos de degradação após a reação entre os materiais sintetizados e o corante azul reativo 4 utilizando a técnica de Espectrometria de Massas;
- Investigar as rotas mecanísticas da reação de degradação do corante azul reativo 4 pelos materiais sintetizados;
- Aplicar os materiais sintetizados na remoção de outras classes de contaminantes como agroquímicos, fármacos e metais pesados.