

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ALBERTO VALADARES NETO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE PILHAS NA DEGRADAÇÃO  
OXIDATIVA E REDUTIVA DE POLUENTES ORGÂNICOS EM  
SOLUÇÃO AQUOSA**

Belo Horizonte

2015

UFMG/ ICEx/ DQ. 1.071<sup>a</sup>  
D.589<sup>a</sup>

ALBERTO VALADARES NETO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE PILHAS NA DEGRADAÇÃO  
OXIDATIVA E REDUTIVA DE POLUENTES ORGÂNICOS EM  
SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Química do Instituto de  
Ciências Exatas da Universidade Federal  
de Minas Gerais como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em  
Química – Química Analítica.

BELO HORIZONTE

2015

V232u VALADARES NETO, Alberto.  
2015 Utilização de resíduos de pilhas na degradação  
D oxidativa e redutiva de poluentes orgânicos em solução  
aquosa [manuscrito] /Alberto Valadares Neto  
[xii], 98 f.: il.

Orientador: Rodinei Augusti.

Coorientadora: Ione Maria Ferreira de Oliveira

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Resíduos sólidos -  
Teses 3.Espectrometria de massas - Teses 4.Degradação



**"Utilização de Resíduos de Pilhas na Degradação Oxidativa e Redutiva de  
Poluentes Orgânicos em Solução Aquosa"**

**Alberto Valadares Neto**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rodinei Augusti - Orientador  
UFMG

Profa. Ione Maria Ferreira de Oliveira - Coorientadora  
UFMG

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira  
UFMG

Prof. Guilherme Dias Rodrigues  
UFMG

Belo Horizonte, 03 de março de 2015.

*“ Combati o bom combate,  
completei a carreira,  
gardei a fé.”*

Bíblia Sagrada

## **AGRADECIMENTOS**

À Jesus, meu único Senhor e melhor amigo. Obrigado Senhor por ter me sustentado durante essa jornada, revigorado minhas forças nos momentos em que mais necessitei e ter concedido a Graça de completar este trabalho. Tua é a glória!

À Thays, a quem posso dizer agora, no fim dessa caminhada, que somos uma só carne e com quem compartilharei todos os dias da minha vida. Obrigado pelo apoio incondicional e paciência mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Alberto e Maria de Lourdes e irmãos Rita de Cássia e Acácio pelo apoio e incentivo incondicionais mesmo estando à distância.

À Romilda, Davidson, Thalita, Charlyson e Thamyris por terem me recebido de braços abertos e com muito carinho em sua família.

Ao professor Rodinei Augusti por ter me recebido em um momento difícil e pelo apoio e orientação sempre presente.

À professora Ione Oliveira por estar sempre à disposição, orientando e pela alegria contagiante.

Aos colegas do laboratório 167, Binatti, Bruna, Camila, Igor, Júlia, Júlio, Júnia, Marina e Suzana pela ajuda sempre disponível e pelos momentos juntos.

Às agências de fomento CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

À todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

A contaminação da água por metais pesados e por contaminantes orgânicos são dois grandes problemas de preocupação mundial uma vez que se inserem dentro da problemática da escassez de recursos hídricos, uma das grandes preocupações atuais da sociedade. Uma das maiores fontes de poluição de água por metais pesados é o descarte incorreto de dispositivos eletrônicos, dentre eles as pilhas.

Neste sentido, o presente trabalho analisa a viabilidade de produção de materiais com atividade catalítica tendo como matéria prima pilhas de zinco-carbono descartadas. Foi avaliada a eficiência dos materiais produzidos em diversos processos de degradação catalítica dos corantes índigo carmim (IC) e vermelho de metila (VM), do fármaco diclofenaco de sódio (DCF), e dos pesticidas imidacloprid (IMD) e thiamethoxam (TMT).

Foi produzido um catalisador de composição mista de zinco e manganês ( $ZnMn_2O_4$ ) a partir da pasta eletrolítica das pilhas, o qual teve sua eficiência comprovada na degradação do corante IC em processo do tipo Fenton-*like*. Medidas de absorção das soluções do corante evidenciaram porcentagens de degradação superiores a 90 % após 2 horas de ensaio. A adição de zinco metálico pulverizado, obtido também a partir das pilhas, promoveu resultados de degradação ainda melhores.

Zinco metálico, obtido a partir dos invólucros das pilhas, foi usado como doador de elétrons em métodos redutivos de degradação em meio ácido dos pesticidas, imidacloprid e thiamethoxam, e do corante vermelho de metila. O material se mostrou eficiente neste tipo de sistema visto que promoveu a completa remoção dos contaminantes. A mineralização dos poluentes, por outro lado, não foi alcançada.

Um material com atividade fotocatalítica também foi produzido a partir de zinco metálico obtido das pilhas. Foram avaliados dois métodos de produção (calcinação e tratamento hidrotermal) sendo que em nenhum dos casos obteve-se um material de boa eficiência. A atividade catalítica dos fotocatalisadores produzidos foi testada para a degradação do corante índigo carmim em presença de radiação UVA e UVC obtendo-se um máximo de degradação de 48,34 %.

**Palavras-Chave:** Reciclagem. Lixo eletrônico. Contaminantes emergentes. Espectrometria de massas. Identificação de subprodutos.

## ABSTRACT

Water contamination by heavy metals and organic contaminants are two major issues of the global concern. They fall within the problem of water scarcity, one of the greatest concerns of modern society. One of the biggest sources of water pollution by heavy metals is the incorrect disposal of electronic devices, including batteries.

In this sense, the present work evaluates the feasibility of using raw materials from discarded zinc-carbon batteries as catalysts for the degradation of contaminants as dyes, indigo carmine (IC) and methyl red (VM), drug diclofenac (DCF), and pesticides imidacloprid (IMD) and thiamethoxam (TMT).

A catalyst compound by zero-valent zinc and manganese ( $ZnMn_2O_4$ ) from the electrolytic paste of batteries was produced and its efficiency was tested for the degradation of IC in a Fenton-like process. Absorption measurements of the dye solutions indicated degradation rates above 90 % after 2 hours of exposure. The addition of powdered zinc, also obtained from the batteries, promoted IC degradation with even higher rates.

Zinc, obtained from the casings of discarded batteries, was also used as an electron donor in acidic medium to cause the reductive degradation of two target pesticides (imidacloprid and thiamethoxam) and one dye (methyl red). The material promoted the complete removal of the contaminants, but with no mineralization.

A third material was also produced from the casing of the batteries (compound mainly by zero-valent zinc). Two synthetic methods (calcination and hydrothermal treatment) was evaluated. The materials were employed as photocatalyst in the degradation of IC but none of them showed good efficiency.

**Keywords:** Recycling. E-waste. Emerging contaminants. Mass spectrometry. Characterization of by-products.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Figura esquemática contendo os objetivos do trabalho. ....	16
Figura 2: Etapas de recuperação de cobre pelo processo Noranda [26]. ....	20
Figura 3: Exemplo de processo hidrometalúrgico de recuperação de metais [26]. ....	21
Figura 4: Fórmula estrutural do corante índigo carmim (IC). ....	23
Figura 5: Fórmula estrutural do corante vermelho de metila (VM). ....	23
Figura 6: Fórmula estrutural do fármaco diclofenaco (DCF). ....	24
Figura 7: Fórmula estrutural do inseticida thiamethoxam (TMT). ....	25
Figura 8: Fórmula estrutural do inseticida imidacloprid (IMD). ....	26
Figura 9: Mecanismo geral da fotocatalise usando um semi-condutor (adaptado [82]). ....	30
Figura 10: Foto das pilhas desmanteladas. ....	33
Figura 11: Difratomogramas de raios-x do material RPC5 (a) e do mineral hetaerolita (b), de fórmula química $ZnMn_2O_4$ . ....	41
Figura 12: Imagem do material RPC5 por microscopia eletrônica de varredura (MEV). ....	41
Figura 13: Mapa de linha para RPC5 obtido pela espectroscopia de energia difusa (EDS). ....	42
Figura 14: Curva TPR para o material RPC5 obtida pela técnica de redução à temperatura programada. ....	43
Figura 15: Curvas TPR para (a) $MnO_2$ (material comercial) e (b) $ZnO$ (material comercial) obtidas pela técnica de redução à temperatura programada. ....	43
Figura 16: Isoterma de adsorção/dessorção para o material RPC5. ....	44
Figura 17: Absorvância relativa ( $A/A_0$ ) da solução do IC em função do tempo de reação nos ensaios de degradação dos sistemas Fenton- <i>like</i> (50 mg de catalisador e 0,5 mL de $H_2O_2$ ). ....	46
Figura 18: Absorvância relativa ( $A/A_0$ ) da solução do corante IC em função do tempo de reação nos ensaios de adsorção (50 mg de catalisador) e degradação por $H_2O_2$ (0,5 mL). ....	47
Figura 19: Gráfico de Pareto para os fatores massa de catalisador RPC5 e volume de $H_2O_2$ avaliados na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5. ....	49
Figura 20: Superfície de resposta do planejamento fatorial estrela realizado para a otimização das condições (massa de catalisador e volume de $H_2O_2$ ) de degradação do IC pelo catalisador RPC5. ....	51
Figura 21: Degradação do corante IC em sistema Fenton- <i>like</i> com adição de 10 mg de Zn metálico obtido das pilhas à 50 mg dos catalisadores RPC1 a RPC5. ....	52

Figura 22: Esquema do mecanismo de transferência de elétrons do processo Fenton-like realizado sem adição de zinco metálico.....	53
Figura 23: Esquema do mecanismo de transferência de elétrons do processo Fenton-like realizado com adição de zinco metálico. ....	53
Figura 24: Cromatogramas de íon extraído de $[IC - 2H]^{2-}$ $m/z$ 209,9829 para tempos de reação (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min de degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	54
Figura 25: Área relativa do pico cromatográfico do íon $[IC - 2H]^{2-}$ de $m/z$ 209,9829 em função do tempo de reação de degradação do corante IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	55
Figura 26: Espectros de massas das amostras recolhidas nos tempos de reação de, (a) 0 min, (b) 15 min e (c) 120 min na degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	56
Figura 27: Cromatogramas de íon extraído de $[1e - H]^-$ $m/z$ 118,9425 para os tempos de reação de (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min de degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	57
Figura 28: Área do pico cromatográfico do íon $[1e - H]^-$ de $m/z$ 118,9425 em função do tempo na reação de degradação do corante IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	58
Figura 29: Cromatogramas de íon extraído de $[1b - H]^-$ $m/z$ 234,9705 para tempos de reação de (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min de degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	59
Figura 30: Área do pico cromatográfico do íon $[1b - H]^-$ de $m/z$ 234,9705 em função do tempo de reação de degradação do corante IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	60
Figura 31: Cromatogramas de íon extraído de $[1c - H]^-$ $m/z$ 215,9881 para tempos de reação de (a) 0 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 60 min (e) 120 min de degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	61
Figura 32: Área do pico cromatográfico do íon $[1c - H]^-$ de $m/z$ 215,9881 em função do tempo de reação de degradação do corante IC pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	62
Figura 33: Proposta de rota de degradação do corante IC induzida por radical HO $\cdot$ gerado pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	63
Figura 34: Espectro de massas da amostra inicial da reação de degradação do DCF pelo sistema Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	66
Figura 35: Cromatogramas de íon extraído do $[DCF - H]^-$ de $m/z$ 294,0056 / 296,0009 para os tempos de reação (a) 0 min e (b) 120 min de degradação do DCF no sistema Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ..	67
Figura 36: Espectros de massas das amostras recolhidas nos tempos de reação (a) 0 min e (b) 6 min de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn <sup>0</sup> ) do IMD sem controle de pH. ....	71

Figura 37: Espectro de massas da amostra recolhida no tempo de reação 60 min de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn <sup>0</sup> ) do IMD sem controle de pH.....	72
Figura 38: Espectros de massas das alíquotas retiradas nos tempos de reação (a) 0 min e (b) 30 min de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn <sup>0</sup> ) do IMD com controle de pH.....	73
Figura 39: Espectro de massas do solvente usado nas reações de degradação redutiva.....	74
Figura 40: Rota de degradação redutiva do IMD, em meio ácido e na presença de Fe <sup>0</sup> , proposto pela literatura (adaptado de [39]). .....	75
Figura 41: Espectros de massas da alíquota retirada após 60 minutos de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn <sup>0</sup> ) do IMD com controle de pH.....	76
Figura 42: Espectros de massas das alíquotas retiradas nos tempos de reação (a) 0 min e (b) 30 min de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn <sup>0</sup> ) do TMT com controle de pH. ....	77
Figura 43: Mecanismo de degradação redutiva do TMT, em meio ácido e na presença de Fe <sup>0</sup> , proposto pela literatura (adaptado de [39]). .....	78
Figura 44: Espectro de massas da alíquota retirada após 60 minutos de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn <sup>0</sup> ) do TMT com controle de pH. ....	79
Figura 45: Espectros de massas da solução inicial (a) e da alíquota retirada após 30 minutos (b) de reação de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn <sup>0</sup> ) do VM com controle de pH. .....	80
Figura 46: Rota proposta para a degradação redutiva do VM por Zn <sup>0</sup> obtido de pilhas descartadas (20 mg) em pH 3 com controle de pH (adaptado [77]).....	81
Figura 47: Espectro de massas da alíquota retirada após 60 minutos de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn <sup>0</sup> ) do VM com controle de pH.....	82
Figura 48: Absorvância relativa em 610 nm em função do tempo de reação para os ensaios de fotocatalise. ....	86
Figura 49: Absorvância relativa em 610 nm em função do tempo de reação para os ensaios de adsorção e fotólise. ....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições de lixiviação empregadas na obtenção dos materiais usados como catalisadores (RPC1 a RPC5).....	34
Tabela 2: Condições reacionais dos 6 sistemas de degradação dos ensaios analisados por HPLC-MS-IT-TOF. ....	37
Tabela 3: Teores de Mn e Zn e porcentagem de degradação após 2 horas de ensaio de degradação do IC (50 mg de catalisador e 0,5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) para os materiais RPC1 a RPC5.45	
Tabela 4: Fatores estudados no planejamento fatorial completo e seus níveis na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5. ....	48
Tabela 5: Resultados de porcentagem de degradação para os 7 experimentos do planejamento fatorial completo obtidos na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5. ....	48
Tabela 6: Fatores estudados no planejamento fatorial estrela e seus respectivos níveis na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5. ....	50
Tabela 7: Resultados de porcentagem de degradação para os 13 experimentos do planejamento fatorial em estrela obtidos na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5. ....	50
Tabela 8: Diferença entre as massas exatas, experimental e teórica, para o corante IC e seus possíveis produtos de degradação. ....	64
Tabela 9: Análise de carbono orgânico total de alíquotas provenientes dos 6 sistemas de degradação empregados na degradação do corante IC após 2 horas de reação. ....	64
Tabela 10: Porcentagens de degradação do corante IC a partir das áreas dos picos obtidos dos cromatogramas de íon extraído do [IC – 2H] <sup>2-</sup> de <i>m/z</i> 209,9829 após 2 horas de reação.....	65
Tabela 11: Eficiência da degradação do DCF pelos 6 sistemas testados. ....	67
Tabela 12: Condições de obtenção dos fotocatalisadores ZC2, ZC4, ZA3 e ZA4. ....	85
Tabela 13: Síntese dos principais resultados obtidos no uso de materiais catalíticos, produzidos a partir de pilhas descartadas, na degradação de poluentes orgânicos. ....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

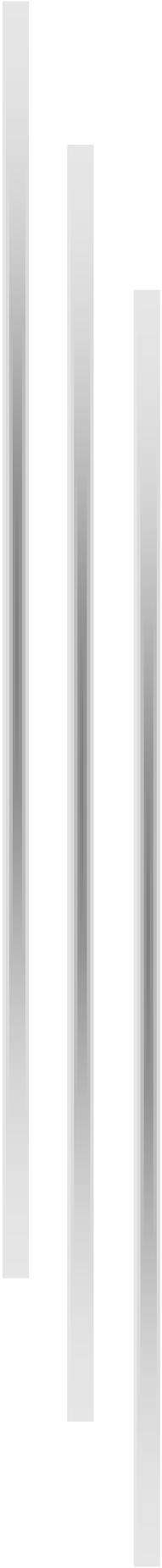
RPC	Resíduo de Pilha Calcinado
ABINEE	Associação Brasileira das Indústrias Elétrica e Eletrônica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
POA	Processos Oxidativos Avançados
IC	Índigo Carmim
DCF	Diclofenaco de Sódio
IMD	Imidacloprid
TMT	Thiamethoxam
VM	Vermelho de Metila
STEP	<i>Solving The E-wast Problem</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
ONG	Organização Não Governamental
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
ETA	Estação de Tratamento de Água
MO	Matéria Orgânica
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MS	Espectrometria da Massas
ESI	Ionização por <i>electrospray</i>
IT	<i>Ion Trap</i>
TOF	<i>Time of Flight</i>
CDL	<i>Curved Dessolvation Line</i>
CT	Carbono Total
COT	Carbono Orgânico Total
CI	Carbono Inorgânico
BJH	Barret, Joyner e Halenda
DA	Dubinin-Astakhov
DFT	Teoria da Densidade Funcional
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de energia difusa
TPR	Redução à Temperatura Programada

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	ii
<b>RESUMO</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	v
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	ix
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	13
1.1 O PROBLEMA DO LIXO ELETRÔNICO .....	14
1.2 O PROBLEMA DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS .....	15
1.3 OS OBJETIVOS DESTE TRABALHO .....	15
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
2.1 PILHAS E LIXO ELETRÔNICO.....	18
2.2 CONTAMINANTES ORGÂNICOS: CORANTES, FÁRMACOS E PESTICIDAS.....	22
2.2.1 Corantes.....	22
2.2.2 Fármacos .....	23
2.2.3 Pesticidas .....	24
2.3 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EM FASE AQUOSA.....	26
2.3.1 O processo Fenton .....	27
2.3.2 Os métodos redutivos.....	28
2.3.3 A Fotocatálise Heterogênea .....	29
<b>CAPÍTULO 3: CATALISADOR MISTO DE MANGANÊS E ZINCO</b> .....	32
3.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1.1 Desmantelamento das pilhas.....	33
3.1.2 Lixiviação ácida .....	34
3.1.3 Ensaio de degradação .....	34
3.1.4 Estudo de otimização .....	35

3.1.5 Ensaio de degradação na presença de Zn metálico obtido das pilhas .....	35
3.1.6 Ensaio de degradação analisados por HPLC-ESI/MS-IT-TOF .....	36
3.1.7 Técnicas de caracterização .....	38
<b>3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
3.2.1 Difração de raios-x .....	40
3.2.2 MEV-EDS .....	41
3.2.3 TPR .....	43
3.2.4 Área Superficial BET .....	44
3.2.5 Ensaio de degradação .....	45
3.2.6 Otimização das condições de degradação para RPC5 .....	47
3.2.7 Degradação com adição de zinco metálico obtido das pilhas .....	51
3.2.8 Análises por HPLC-ESI/MS-IT-TOF .....	54
<b>CAPÍTULO 4: MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO REDUTIVA</b> .....	<b>69</b>
4. 1. PARTE EXPERIMENTAL .....	70
4.1.1 Ensaio de degradação redutiva sem controle de pH .....	70
4.1.2 Ensaio de degradação redutiva com controle de pH .....	70
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
4.2.1 Degradação redutiva do pesticida imidacloprid (IMD) sem controle de pH .....	71
4.2.2 Degradação redutiva do pesticida imidacloprid (IMD) com controle de pH .....	73
4.2.3 Degradação redutiva do pesticida thiamethoxam (TMT) com controle de pH .....	76
4.2.4 Degradação redutiva do corante vermelho de metila (VM) com controle de pH .....	79
<b>CAPÍTULO 5: FOTOCATALISADORES A PARTIR DE INVÓLUCROS DE ZINCO DE PILHAS RECICLADAS</b> .....	<b>83</b>
5.1. PARTE EXPERIMENTAL .....	84
5.1.1 Material obtido por calcinação .....	84

5.1.2 Material obtido por tratamento hidrotermal .....	84
5.1.3 Ensaios de degradação .....	85
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
REFERÊNCIAS .....	92



## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## 1.1 O PROBLEMA DO LIXO ELETRÔNICO

O desenvolvimento acelerado da tecnologia digital e a crescente venda em massa de dispositivos eletrônicos, principalmente os portáteis, têm contribuído para o crescimento exacerbado do lixo eletrônico. Parte deste lixo eletrônico é constituída de pilhas e baterias que possuem, em sua constituição, metais pesados, tais como Cd, Hg, Zn, Cu, Pb, Ni, Mn entre outros, o que torna o seu descarte um sério passivo ambiental [1]. Segundo dados de 2012 da ABINEE – Associação Brasileira das Indústrias Elétrica e Eletrônica – são comercializadas anualmente 1,2 bilhão de pilhas e baterias de uso doméstico no Brasil, dado este que revela a dimensão do dano causado ao meio ambiente [2].

Metal pesado é o termo comumente usado para designar um grupo de metais que são tóxicos para o nosso organismo. Estas substâncias não fazem parte do ciclo metabólico da maioria dos seres vivos, por esta razão não são eliminados pelos organismos. A consequência deste fato é a bioacumulação destes metais, a qual gera aumento contínuo de suas concentrações nos tecidos vivos, acentuando ainda mais os efeitos toxicológicos. Este efeito cumulativo faz com que a concentração dos metais pesados nos tecidos aumente ao longo da cadeia alimentar o que torna a intoxicação ainda mais preocupante para os seres humanos, que estão no topo dessa cadeia [3].

Desde 1999, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) tem feito esforços no sentido de controlar os impactos ambientais causados pelo descarte de pilhas e baterias. Já em 2000 foram estabelecidos os primeiros limites de metais pesados em pilhas pela resolução nº 257/99 [4]. Desde então vários outros esforços foram feitos, tais como a resolução nº 401/08, que determina padrões de gerenciamento ambientalmente correto de dispositivos como pilhas e baterias, e a lei nº 12.305, de política nacional de resíduos sólidos, que responsabiliza as empresas produtoras pelos impactos ambientais causados pelos seus produtos, onde são incluídas as pilhas e baterias [5,6].

A literatura apresenta pesquisas relacionadas a processos ou metodologias de reciclagem e reutilização de pilhas, baterias ou mesmo de seus componentes. Três exemplos de trabalhos nessa linha são: reciclagem do zinco e manganês presente em pilhas usadas; uso de processos minerais, hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos combinados para separar e concentrar metais presentes nas pilhas de maneira a reaproveitá-los; desenvolvimento de uma metodologia para avaliar e reutilizar baterias recarregáveis de níquel-hidreto metálico, muito utilizadas em celulares [7,1,8].

## 1.2 O PROBLEMA DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Outra classe de contaminantes extremamente danosos são os compostos orgânicos. A sociedade atual consome e descarta uma infinidade de produtos contendo moléculas orgânicas dentre eles os fármacos, pesticidas e herbicidas, corantes, produtos de beleza e higiene pessoal, produtos veterinários, conservantes e aditivos alimentares, dentre outros [9]. Muitos destes compostos não são completamente metabolizados pelo organismo e, portanto, grande parte é eliminada nas urinas e fezes contaminando assim o esgoto residencial [10]. O mesmo acontece com os produtos veterinários. Outras formas de contaminação ocorrem através dos efluentes de indústrias farmacêuticas e químicas, além do descarte de produtos vencidos diretamente no lixo comum ou até mesmo na rede fluvial [11].

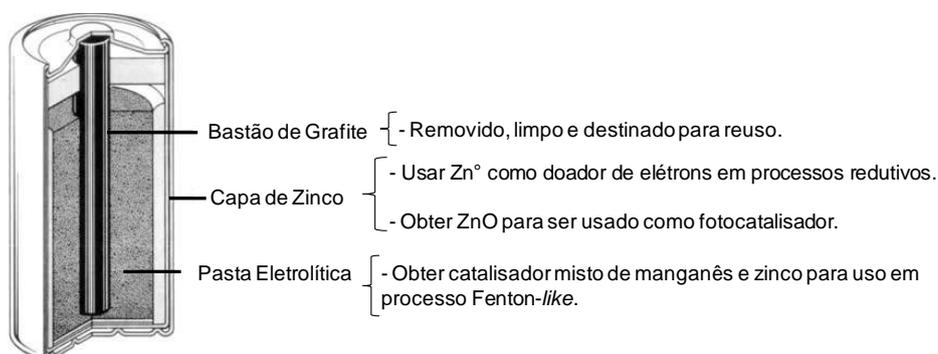
Algumas dessas substâncias podem causar sérios problemas de saúde, mesmo em concentrações baixíssimas da ordem de microgramas por litro ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) [12]. Ainda não há consenso da concentração a partir da qual tais substâncias podem causar malefícios, nem mesmo o total potencial tóxico que possuem [13]. Essas substâncias compõem a classe denominada de contaminantes emergentes.

Muitos destes compostos orgânicos contaminantes de corpos d'água apresentam comportamento recalcitrante, ou seja, são de difícil degradação, e por esta razão são apenas parcialmente removidos da água com os tratamentos convencionais [14]. Devido a esse fato, inúmeras pesquisas são realizadas anualmente no sentido de desenvolver processos capazes de remover ou degradar este tipo de poluente [15]. Alguns exemplos são os processos oxidativos avançados (POA), adsorção, métodos redutivos, eletrodegradação e outros [16], [17], [18].

## 1.3 OS OBJETIVOS DESTA TRABALHO

Tendo em vista o cenário apresentado, o presente trabalho tem como objetivo o uso de pilhas do tipo zinco-carbono recolhidas no lixo para a produção de três materiais, que serão usados em processos de degradação de contaminantes orgânicos em fase aquosa: um catalisador misto de Mn e Zn (a partir da pasta eletrolítica), Zn metálico pulverizado e ZnO (a partir das capas de zinco presentes nas pilhas). Por meio de medidas de absorvância de radiação UV, análises cromatográficas e espectrometria de massas, serão analisada a viabilidade do uso

desses materiais na degradação dos contaminantes: índigo carmim (IC), diclofenaco de sódio (DCF), imidacloprid (IMD), thiamethoxam (TMT) e vermelho de metila (VM). A figura 1 mostra de forma esquemática os objetivos deste trabalho.



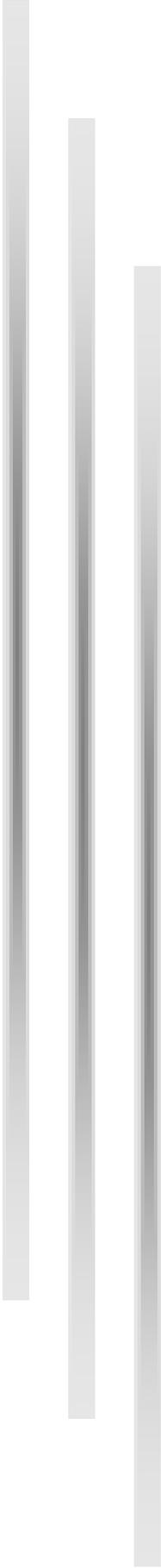
**Figura 1: Figura esquemática contendo os objetivos do trabalho.**

Neste sentido o trabalho é composto de seis capítulos. No primeiro capítulo é apresentada a Introdução. No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica do assunto discorrendo sobre o problema do lixo eletrônico, alguns contaminantes orgânicos presentes em corpos d'água, além de processos utilizados para a degradação destes contaminantes em fase aquosa.

O terceiro capítulo apresenta os procedimentos experimentais de obtenção de um compósito catalítico de composição mista de manganês e zinco, bem como análises de caracterização do material. Também são apresentados os resultados dos ensaios de degradação, com otimização de variáveis, do índigo carmim e diclofenaco de sódio bem como a identificação de subprodutos de degradação.

O capítulo 4 contém os resultados do uso do zinco metálico pulverizado (obtido das pilhas) como fonte de elétrons em métodos redutivos de degradação em meio ácido. Os experimentos avaliaram a degradação dos pesticidas imidacloprid e thiamethoxam e do corante vermelho de metila. Por meio da espectrometria de massas, foi verificado se houve degradação e quais foram os subprodutos gerados.

O capítulo 5 apresenta dois métodos de síntese de ZnO a partir de zinco metálico proveniente das pilhas. Foram testadas as atividades fotocatalíticas dos materiais obtidos e a eficiência de degradação do corante índigo carmim foi determinada. O trabalho é então finalizado com o capítulo 6 onde são apresentadas as conclusões finais.



## **CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA**

Este capítulo contém informações obtidas a partir de uma revisão bibliográfica sobre o tema e os objetivos deste trabalho. A presente revisão engloba os problemas do descarte do lixo eletrônico no meio ambiente, a contaminação da água por poluentes orgânicos e os processos de descontaminação aplicados neste trabalho.

## 2.1 PILHAS E LIXO ELETRÔNICO

O problema do gerenciamento do lixo eletrônico está entre os maiores desafios enfrentados por nossa geração e os prognósticos demonstram que a tendência é de agravamento. A STEP (*Solving the E-waste Problem*), uma iniciativa da Organização das Nações Unidas (ONU) em parceria com diversos governos e ONG's de todo o mundo, divulgou em 2013 o primeiro mapa mundial do lixo eletrônico (*E-Waste World Map*) [19]. Segundo este levantamento, em 2012, o total de lixo eletrônico produzido no mundo chegou muito próximo de 49 milhões de toneladas, o que corresponde à geração de 7 Kg deste tipo de rejeito por habitante. Dentro deste cenário o Brasil aparece com relativo destaque, haja visto o fato de o país ser o segundo maior produtor de lixo eletrônico da América Latina, com um total de 1,4 milhões de toneladas [20].

Neste contexto, uma consequência imediata é a produção de um grande passivo destes materiais, o que gera uma grande preocupação do ponto de vista ambiental, devido ao alto teor de metais pesados presentes nos componentes eletrônicos, por exemplo, chumbo, mercúrio, cádmio, níquel e outros [21]. A geração desse passivo tende a ser cada vez maior dada a característica de rápida obsolescência dos dispositivos eletrônicos. Dentre os materiais considerados lixo eletrônico se encontram as pilhas.

Pilhas são dispositivos que fornecem energia elétrica a partir de reações eletroquímicas que ocorrem em seu interior. Os elétrons são doados por uma das substâncias presentes no anodo (polo negativo) e recebidos no catodo (polo positivo). Nessa transferência os elétrons passam pelo circuito interno do aparelho ligado à pilha fornecendo energia elétrica ao mesmo. As substâncias usadas nas reações eletroquímicas no interior das pilhas vão desde placas de prata e zinco (ou prata e cobre) intercaladas por papel embebido em solução eletrolítica, usadas na pilha de Volta (século XIX), até os gases hidrogênio e oxigênio usados nas modernas pilhas a combustível cujo único resíduo é água [22].

George Leclanché, em 1866, criou uma pilha tendo uma placa de zinco como anodo e pó de  $\text{MnO}_2$  como catodo, a qual continha, também, um bastão de grafite funcionando como condutor de elétrons e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como eletrólito. Este dispositivo foi aprimorado por Carl Gassner 20 anos mais tarde trocando a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por uma pasta e criando um envoltório de zinco metálico contendo todas as substâncias. Este dispositivo teve suas propriedades mecânicas aprimoradas até se tornar a pilha seca, que proporcionou um enorme salto na produção e comercialização de pilhas, tendo como seu primeiro mercado consumidor os Estados Unidos, em torno de 1900, alcançando a marca de 2 milhões de unidades vendidas [22].

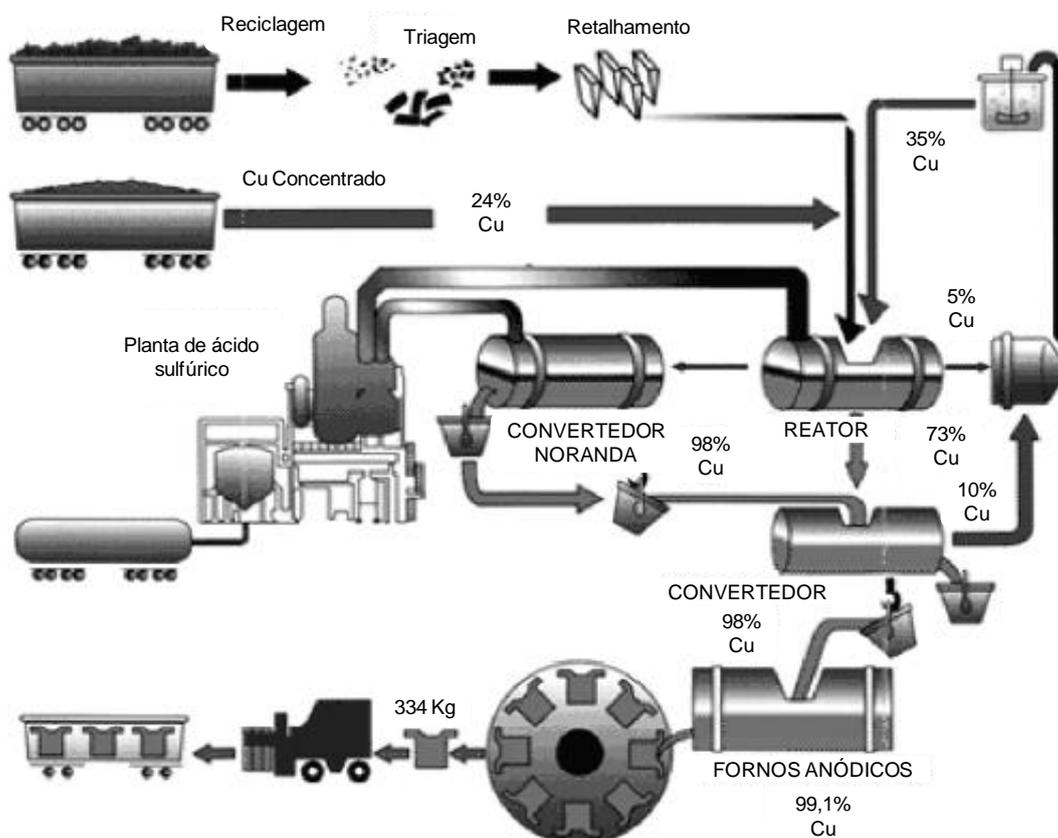
A partir de então se iniciou a produção em massa de pilhas, à qual acompanhava o desenvolvimento de diversos aparelhos eletrônicos portáteis, como rádios e vários outros. Para se ter uma ideia do volume da produção apenas no Brasil, em 1999 foram produzidas 800 milhões de pilhas, sendo a imensa maioria delas pilhas secas, comuns e alcalinas. Em 2003 uma estatística aponta um consumo de quase 1 bilhão de pilhas no Brasil [7,23].

Vários tipos de pilhas possuem metais pesados em sua constituição tais como: Cd, Hg, Zn, Cu, Pb, Ni, Mn entre outros. São eles os principais responsáveis pelos impactos ambientais gerados pelo descarte de pilhas uma vez que a contaminação do solo com esses elementos leva à contaminação de lençóis freáticos [1]. Esses elementos não são removidos completamente pelo tratamento convencional de esgoto ou efluente, muito pelo contrário, eles intoxicam os microorganismos usados para o tratamento biológico de remoção de carga orgânica e, com isso, reduzem a eficiência desse tratamento [24].

Desta forma estes contaminantes chegam aos corpos d'água, sendo introduzidos na cadeia alimentar e causando inúmeros danos a diversos seres vivos inclusive aos seres humanos (especialmente ao sistema nervoso, devido principalmente ao efeito bioacumulativo [3]). As duas principais formas pelas quais os metais pesados causam danos ao organismo humano é a formação de complexos com as enzimas e a interação com membranas celulares [24].

Atualmente, duas rotas principais de recuperação dos metais presentes em lixo eletrônico são empregadas: a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica. Na pirometalurgia os materiais podem ser usados como sucata em processos metalúrgicos secundários ou passar por processos específicos de recuperação de metais. Neste último caso são envolvidas etapas com muito gasto de energia para se atingir temperaturas muito elevadas em processos de pirólise, incineração e outros [25].

Durante algumas décadas esta foi a principal rota de recuperação de metais não ferrosos e metais de alto valor agregado a partir de lixo eletrônico [26]. Um exemplo prático é o processo “Noranda”, aplicado em uma empresa situada em Quebec no Canadá. A figura 2 mostra esquematicamente as etapas do processo.

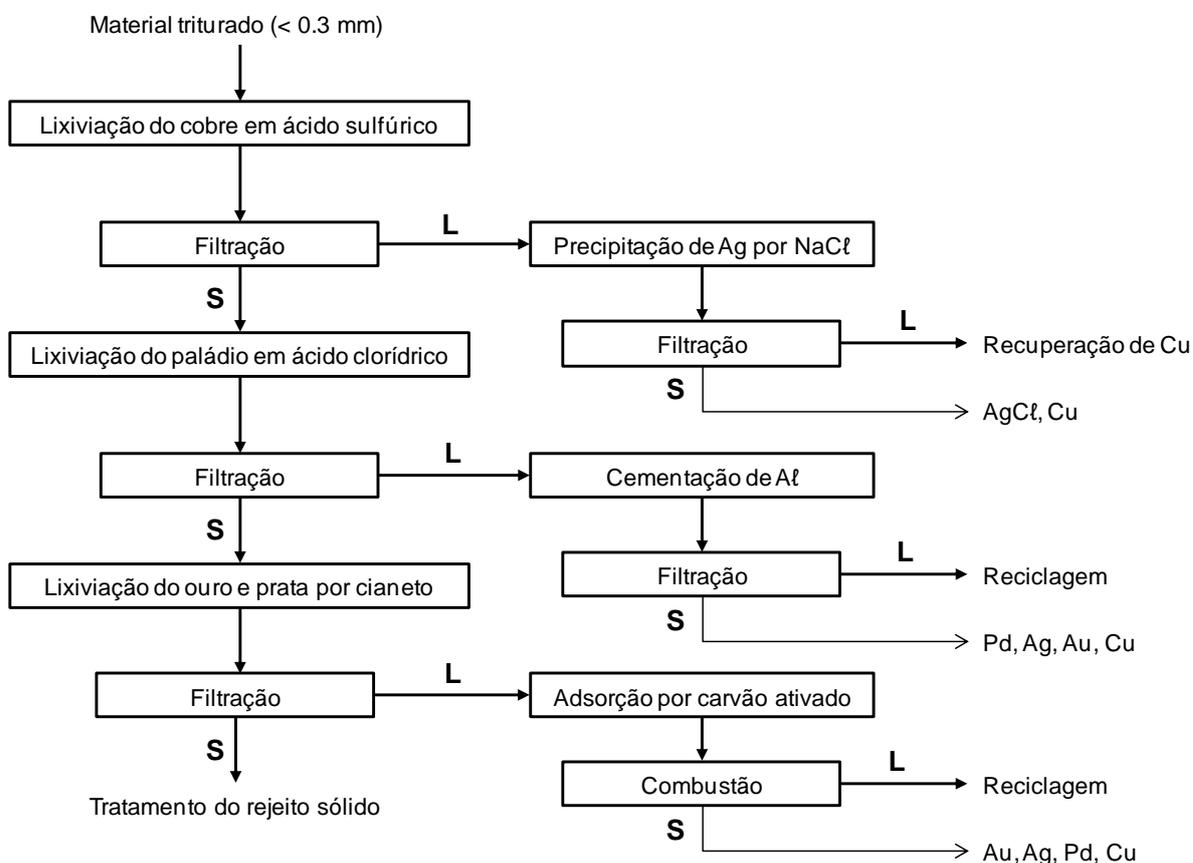


**Figura 2: Etapas de recuperação de cobre pelo processo Noranda [26].**

De uma maneira geral, o material proveniente do lixo eletrônico é separado e triturado, sendo em seguida adicionado ao cobre fundido (a 1250 °C) onde oxigênio é soprado. Ferro, chumbo, zinco e alguns outros metais são convertidos em óxidos que ficam retidos em uma escória de sílica que passa por outros processos de recuperação. O restante do material fundido é conduzido por meio de convertedores até o processo de refino eletrolítico, onde o cobre é recuperado no anodo com pureza de 99,1 %, restando ainda impurezas compostas de metais nobres contendo ouro, prata, platina, paládio e outros. Estes metais restantes passam por outros processos de recuperação eletrolítica anódica semelhantes à do cobre [26].

Outra rota de recuperação é a hidrometalúrgica, onde as etapas consistem de um ataque de soluções ácidas ou cáusticas para dissolver o material sólido. As soluções são então submetidas a procedimentos de separação, especialmente extração por solvente, visando isolar e concentrar os metais de interesse [27-30]. Em

relação ao processo pirometalúrgico, a hidrometalurgia é um processo de recuperação mais seletiva, mais previsível e de controle mais fácil [26]. A figura 3 apresenta um fluxograma que elucida bem, e de forma generalizada, as principais etapas de um típico processo hidrometalúrgico.



**Figura 3: Exemplo de processo hidrometalúrgico de recuperação de metais [26].**

De forma geral, estes processos são compostos de subsequentes etapas de lixiviação seletiva, ou seja, o material sólido triturado é adicionado em uma solução ácida ou básica onde parte dos metais é solubilizada e parte não. Após a filtração, a fração líquida (L) é conduzida a etapas de recuperação de cada um dos metais solubilizados separadamente por precipitação fracionada, cementação, adsorção, complexação, eletrodeposição ou outros mecanismos. A fração sólida (S) passa por nova lixiviação em condições onde outros metais são dissolvidos e posteriormente recuperados da mesma forma que os primeiros. E este ciclo se repete até que todos os metais presentes sejam recuperados separadamente [26].

Além de processos industriais envolvendo a recuperação de metais a partir de lixo eletrônico, diversos trabalhos acadêmicos já foram desenvolvidos com o objetivo de aproveitar este tipo de resíduo como fonte de metais. Alguns exemplos são: recuperação de Zn e MnO<sub>2</sub> a partir de pilhas portáteis [31], reciclagem de Ni presente

em baterias Níquel-Cádmio por precipitação química e eletrodeposição [32] e recuperação de Al, Co, Cu e Li a partir de baterias íon-Lítio [33].

## 2.2 CONTAMINANTES ORGÂNICOS: CORANTES, FÁRMACOS E PESTICIDAS.

Diversas são as classes de poluentes formados por compostos orgânicos tais como corantes, fármacos, pesticidas e outros. Nos últimos anos especial atenção tem sido dada a estas substâncias e muitos são os estudos relacionados com o impacto destes compostos no meio ambiente.

### **2.2.1 Corantes**

O primeiro corante mundialmente comercializado foi o corante Mauevin, descoberto, acidentalmente, por Henry Perkin. Estima-se a perda de 15 % na produção de corantes industriais sendo este montante lançado nos corpos d'água pelos efluentes têxteis [31]. O processo convencional de tratamento de água e esgoto é ineficiente para a remoção dos corantes sintéticos. [32]. A presença de corantes nos ambientes aquáticos torna-os intensamente coloridos o que impede a entrada de luz e dificulta a re-oxigenação, o que conseqüentemente causa sérios desequilíbrios ao ecossistema [33]. Muitos corantes amplamente usados apresentam atividade cancerígena e mutagênica para muitos seres vivos do ambiente aquático [34].

#### 2.2.1.1 O corante índigo carmim

O índigo carmim (IC), ou azul ácido 74, é classificado dentro da classe de corantes indigóides, que é conhecidamente formada por compostos carcinogênicos [42]. É um dos corantes mais usados para tingir fibras de poliéster e brim na indústria têxtil, além de ser utilizado como aditivo pela indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos. Também é usado na produção de papel e quando aplicado, juntamente com o ácido acético, facilita o diagnóstico de doenças do esôfago [43].

Acima de certos limites causa problemas cardiovasculares e respiratórios. Provoca irritação à pele e olhos e, em algumas situações, pode até causar danos irreversíveis à córnea e conjuntiva. Afeta também o sistema gastro intestinal causando

náuseas, vômitos e diarreia. Provoca irritação no sistema respiratório com tosses e dificuldades de respiração [44,45]. A figura 4 apresenta a estrutura do IC.

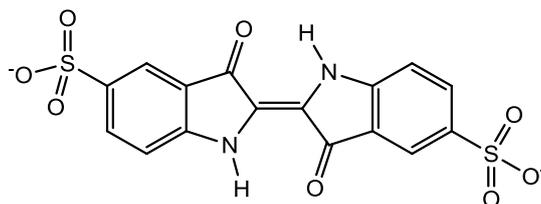


Figura 4: Fórmula estrutural do corante índigo carmim (IC).

### 2.2.1.2 O corante vermelho de metila

Vermelho de metila (VM), ou vermelho ácido 2, é um corante da classe azo, classe essa que é caracterizada pela presença da ligação -N=N- na estrutura química. Os corantes azo representam mais de 50 % do total de corantes usados por todos os setores industriais [46]. É usado nas indústrias têxtil e de impressão e, acima de determinados limites, causa irritação da pele e olhos, irritação do trato respiratório e gastrointestinal e há a suspeita de ser cancerígeno [47,48]. A figura 5 traz a fórmula estrutural do VM.

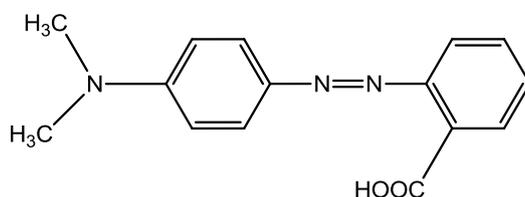


Figura 5: Fórmula estrutural do corante vermelho de metila (VM).

### **2.2.2 Fármacos**

Há um crescimento contínuo do uso de fármacos e seu descarte no meio ambiente nos últimos anos [35]. Esta classe de substâncias tem recebido atenção especial devido ao seu potencial farmacológico e alto consumo, tanto humano quanto veterinário [36], e por não serem totalmente eliminados pelos tratamentos de água convencionais [37].

Pesquisas apontam que em 50 % das residências no Reino Unido as pessoas não consomem toda a cartela de medicamento. Deste percentual, 62,3 % descartam

no lixo, 21,8 % devolvem às farmácias e 11,5 % descartam na pia ou vaso sanitário. Na Alemanha é estimado um volume total de 16 mil toneladas de fármacos descartados por dia e 60 a 80 % deste total é jogado na pia ou vaso sanitário [38].

### 2.2.2.1 O fármaco diclofenaco de sódio

Diclofenaco de sódio (DCF), ou 2-(2',6'-diclorofenil) aminofenil acetato sódico, é um anti-inflamatório não esteroide amplamente usado como analgésico, anti-reumático e anti-artrítico [49]. É um dos fármacos mais encontrados em águas tanto superficiais quanto subterrâneas [50]. As pesquisas revelam que não apenas o fármaco, mas também os seus principais metabólitos, têm sido encontrados em rios e em efluentes de estação de tratamento de esgoto [51]

Estudos detectaram uma concentração de 375 ng.L<sup>-1</sup> em águas superficiais e 20 ng.L<sup>-1</sup> em águas subterrâneas e uma concentração acima de 2,5 µg.L<sup>-1</sup> em efluente de estações de tratamento. Concentrações acima de 1 µg.L<sup>-1</sup> são capazes de causar danos crônicos a peixes e o principal revés associado à contaminação da água por este fármaco é o repentino declínio da população da espécie de ave “Vulture” no Paquistão por problemas renais [50,52]. A fórmula estrutural do DCF se encontra na figura 6.

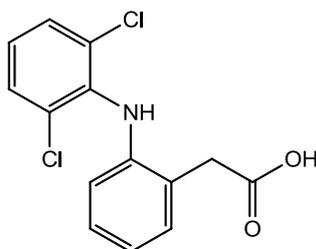


Figura 6: Fórmula estrutural do fármaco diclofenaco (DCF).

### **2.2.3 Pesticidas**

A produção em massa de alimentos, essencial no mundo moderno com uma população mundial superior a 7 bilhões de habitantes, gerou uma demanda grande pelo uso de pesticidas capazes de reduzir as perdas e aumentar a produtividade. Essa classe de substâncias muitas vezes é formada por moléculas cloradas e, portanto, de alta toxicidade [39].

Devido à forma como são pulverizados nas plantações, os pesticidas são facilmente carregados para os lençóis freáticos e rios. Pesticidas de alta toxicidade já foram identificados em altas concentrações em áreas rurais dos Estados Unidos [40] e em mananciais de Maria da Fé/MG [41].

### 2.2.3.1 O pesticida thiamethoxam

O Thiamethoxam (TMT), ou 3-(2-cloro-tiazol-5-ilmetil-(1,3,5)oxadiazinan-4-ilideno-N-nitroamina, conhecido comercialmente por Actara®, é usado no tratamento de folhas e solos em plantações de frutos de hortícolas, batatas, tabaco, noz-moscada, morango e algodão. É também comercializado com o nome de Cruiser® para o tratamento de sementes de algodão, cevada, trigo, batatas, girassol e legumes [53]. É eficaz para uma gama muito grande de pestes, principalmente contra insetos sugadores, cupins, insetos urbanos e moscas [54].

Pertence à classe dos neonicotinóides, que é a classe de pesticidas que mais cresce no mercado [55]. Essa classe de pesticidas interfere no receptor da acetilcolina nicotínica e por isso tem atividade específica no sistema nervoso de insetos. Este mecanismo de funcionamento tem feito com que essa classe de pesticidas se torne mais interessante que os clássicos inseticidas organofosfatos, carbamatos e piretróides. Tem grande atividade, mesmo em pequenas concentrações, contra larvas de moscas que atacam plantações de mirtilo [56]. A figura 7 apresenta a fórmula estrutural do TMT.

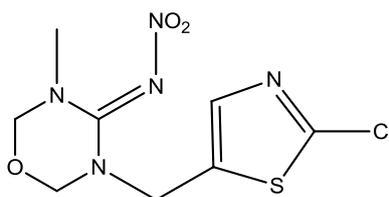


Figura 7: Fórmula estrutural do inseticida thiamethoxam (TMT).

### 2.2.3.2 O pesticida imidacloprid

O imidacloprid (IMD) é um pesticida da classe dos neonicotinóides [57] cuja comercialização teve início em 1991 para o tratamento de milho, cereais, girassóis e algodão, dentre outras culturas. Também é muito utilizado no cultivo de sementes [58].

É muito eficiente e amplamente usado no combate a besouros, cupins, pulgões e outras pragas [59].

A forma como o inseticida é usado, por pulverização de solução aquosa sobre a cultura, favorece muito a contaminação do solo e, conseqüentemente, os lençóis freáticos [60]. É um composto de baixa volatilidade, muito solúvel e estável em água, sendo, por estas razões, dificilmente removido pelos processos tradicionais de tratamento de água [61]. É um sério contaminante de rios devido a estas propriedades. Decompõe-se facilmente em solução aquosa na presença de radiação UV, com tempo de meia vida inferior a 3 horas [59]. A figura 8 traz a fórmula estrutural do IMD.

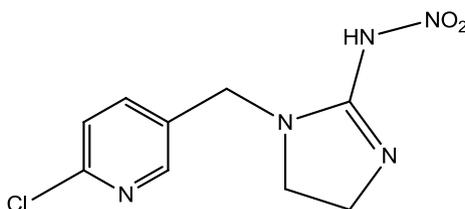


Figura 8: Fórmula estrutural do inseticida imidacloprid (IMD).

### 2.3 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EM FASE AQUOSA

A ineficiência na remoção de diversas classes de contaminantes orgânicos tais como corantes, fármacos e pesticidas, pelos processos tradicionais de tratamento de água e esgoto gera uma demanda por processos capazes de eliminar estes poluentes da água tratada. Neste sentido, os processos oxidativos avançados (POA) surgem como uma das principais alternativas para a remoção desses compostos persistentes em solução aquosa.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são classificados como processos nos quais são produzidos agentes oxidantes extremamente fortes, como o radical HO·, os quais promovem a degradação oxidativa de poluentes orgânicos podendo chegar até à mineralização (com produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) [62]. O diferencial dos POA está no alto poder oxidativo do radical hidroxila que é uma das espécies com maior capacidade oxidante (E<sub>ox</sub> = 2,8 V), inferior apenas ao radical F· (E<sub>ox</sub> = 3,03 V), o que permite a oxidação não seletiva de uma grande gama de contaminantes orgânicos [63].

Uma vez que o principal processo de descontaminação usado nas estações de tratamento de esgoto e efluentes é o tratamento biológico, diversos poluentes não

biodegradáveis não são eliminados. Neste cenário reside a principal importância dos POA, pois apresentam elevada capacidade de degradar poluentes não biodegradáveis. Outra grande contribuição destes processos é a capacidade de converter compostos não biodegradáveis em compostos biodegradáveis, os quais podem ser degradados no processo biológico convencional [64].

Neste trabalho foram produzidos catalisadores, a partir de materiais obtidos de pilhas usadas, para serem usados em dois tipos de POA, o processo Fenton-*like* e a Fotocatálise Heterogênea. A seguir é feita uma breve revisão sobre esses dois processos de degradação. É feita também uma breve explanação sobre os métodos redutivos de degradação, os quais não estão inseridos dentro dos POA, mas são processos muito utilizados na remoção e degradação de contaminantes em fase aquosa.

### **2.3.1 O processo Fenton**

No processo Fenton clássico, em sistema homogêneo, o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  promove a geração de radicais hidroxila *in situ* ao doar um elétron para a molécula de peróxido de hidrogênio. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  também atua na redução dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  de forma a restaurar o  $\text{Fe}^{2+}$ . Assim o processo se torna cíclico e o radical  $\text{HO}_2\cdot$  também é gerado como mostra as equações (1) e (2) [65], sendo este radical também responsável, em menor extensão, pela degradação oxidativa de poluentes.



Apesar de apresentar as vantagens de: (i) usar reagentes de baixo custo, (ii) gerar  $\text{HO}\cdot$  com muita rapidez e grande eficiência a pressão e temperatura ambiente, (iii) promover alta porcentagem de mineralização dos contaminantes orgânicos e (iv) ser facilmente inserido entre as etapas de tratamento de água nas estações de tratamento de efluentes (ETE's) e estações de tratamento de água (ETA's) [66,67], o processo é extremamente dependente de pH baixo.

O ferro é precipitado na forma de hidróxido em pH acima de 4 e, por esta razão, deve-se manter o pH do sistema em torno de 3 para que o processo seja eficiente. Esta é a principal desvantagem deste processo, pois há a exigência de alto consumo de ácido para manter o pH baixo e, ao fim do processo, gasta-se muita base

para regular o pH novamente [68]. Na tentativa de contornar este fato, sistemas Fenton Heterogêneos usando óxidos de ferro, como o compósito  $Fe^0/Fe_3O_4$ , têm sido empregados [88].

A grande vantagem deste processo heterogêneo é que, diferentemente do Fenton clássico, a reação acontece em faixas de pH próximas à neutralidade. Além de proporcionar redução de custos com ácidos e bases, também possui a vantagem de reaproveitamento do catalisador e com isso diminui o gasto com sais de ferro [69, 70]. Por outro lado, no sistema Fenton Heterogêneo a geração de radicais hidroxila é muito lenta se comparada com o processo homogêneo, além de muitas vezes ser necessária a irradiação UV para ativação do catalisador [71].

Na medida em que os processos envolvendo  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  apresentam desvantagens, muita pesquisa tem sido realizada na tentativa de gerar  $HO\cdot$  na presença de  $H_2O_2$  usando metais não ferrosos ou sistemas contendo ferro diferentemente do  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , sendo esses processos denominados *Fenton-like* [71]. As principais características que um metal deve ter para ser eficiente neste tipo de sistema é apresentar múltiplos estados de oxidação e os estados reduzidos e oxidados devem ser facilmente obtidos e regenerados de forma cíclica [71].

Neste sentido, os óxidos de manganês são ótimos candidatos para serem usados como catalisadores em sistemas *Fenton-like*. Os estados de oxidação do metal vão de 0 a 7+, sendo que os estados 6+ e 7+ são muito estáveis e pouco reativos. Por outro lado  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  se interconvertem com grande facilidade em pH próximo à neutralidade [72].

Os variados estados de oxidação, a facilidade de oxidação/redução de forma cíclica, o desempenho ótimo em pH neutro e a grande abundância são grandes vantagens do Mn para aplicação neste tipo de processo [73]. Por outro lado é necessário grande controle da composição do óxido caso contrário outros radicais com menor potencial de oxidação, tais como ( $O_2\cdot$ ,  $HO_2\cdot$  e  $HOO\cdot$ ), são formados preferencialmente em relação ao radical hidroxila [71].

### **2.3.2 Os métodos redutivos**

Os métodos redutivos de degradação utilizam metais de valência zero para promover a redução de certos grupos funcionais em meio ácido. É muito usado na descloração de pesticidas e quebra da ligação azo de corantes sintéticos [74, 75].

Nestes processos o metal atua como doador de elétrons e é necessário um meio com alta disponibilidade de hidrogênio, geralmente meio ácido, para promover a redução dos grupos funcionais orgânicos.

A aplicabilidade destes métodos é limitada uma vez que é útil principalmente na redução de alguns grupos funcionais e não promove a mineralização de compostos orgânicos. A maior parte das pesquisas nesta área é concentrada no uso de  $\text{Fe}^0$  devido a sua grande abundância, baixo custo e alta estabilidade [76]. Porém, muita atenção tem sido dada ao zinco metálico por ser agente redutor mais forte que o ferro [77]. Sua eficiência já foi comprovada na conversão de corantes azo em aminas aromáticas de fácil biodegradação [78].

### **2.3.3 A Fotocatálise Heterogênea**

A Fotocatálise Heterogênea é um dos tipos de POA mais estudados devido às suas grandes vantagens frente aos processos Fenton e aos métodos redutivos. As principais vantagens são a operação em meio neutro e sem a necessidade de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , além da possibilidade de reaproveitamento dos catalisadores [79].

Os fotocatalisadores são materiais semicondutores, geralmente óxidos metálicos, e que necessitam, a grande maioria deles, de radiação UV para serem ativados [79]. Uma vez que a necessidade de iluminação com lâmpadas UV é a principal desvantagem do método, muito esforço tem sido feito na tentativa de produzir fotocatalisadores capazes de serem ativados pela luz solar [80].

O mecanismo de geração de  $\text{HO}\cdot$  envolve a excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e a consequente formação de pares elétrons-lacuna, como mostra a figura 9. O elétron é promovido para a BC quando absorve um fóton com energia igual ou superior à energia de *band gap* do semicondutor [81]. Energia de *band gap* é o nome dado à diferença de energia entre a BV e BC.

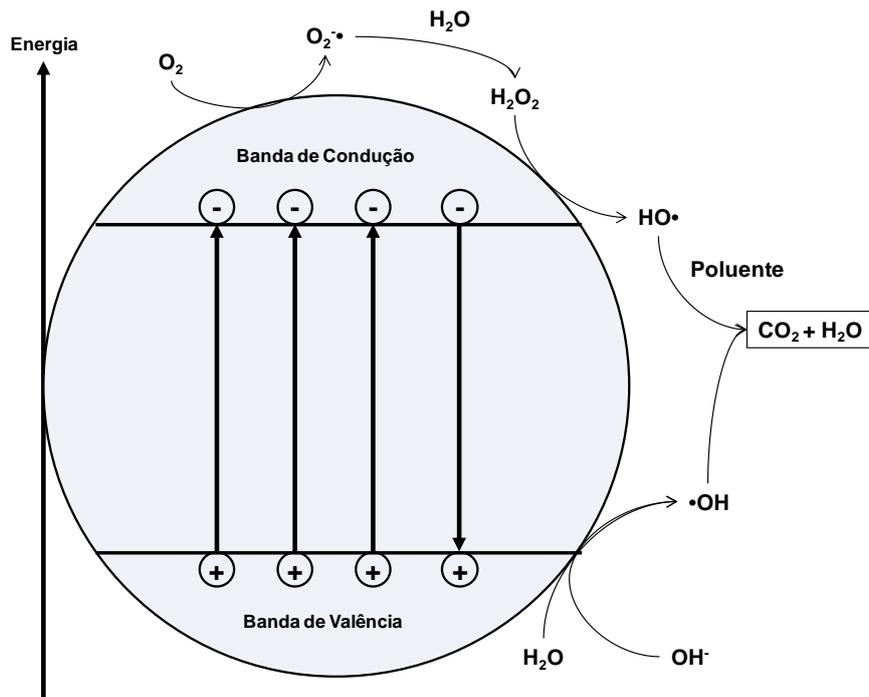


Figura 9: Mecanismo geral da fotocatalise usando um semi-condutor (adaptado [82]).

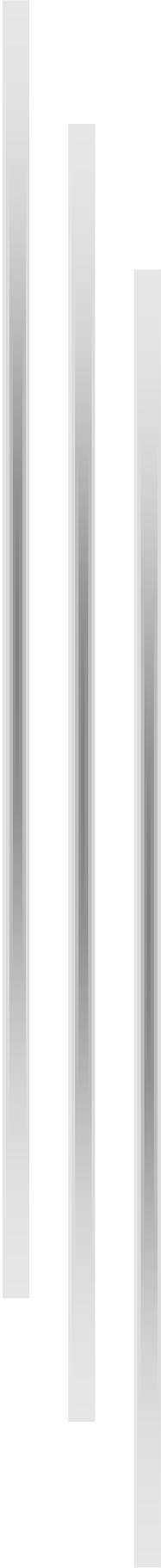
Na banda de valência, as lacunas ( $h_{BV}^+$ ) propiciam a formação de radicais hidroxila, a partir da molécula de água ou do ânion  $\text{OH}^-$ , como mostram as equações (3 e 4). Além da geração de  $\text{HO}\cdot$ , o alto poder oxidativo das lacunas promove também, de forma direta, a oxidação da molécula orgânica (MO) de acordo com a equação (5) [82].



Por outro lado, na banda de condução, os elétrons excitados ( $e_{BC}^-$ ) promovem a redução da molécula de oxigênio formando, com isso, os radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), como mostra a equação (6). Estes radicais podem reagir com  $\text{H}^+$  e formar  $\text{HO}_2\cdot$  (7) ou formar moléculas de peróxido de hidrogênio (8), as quais são reduzidas pelos elétrons da BC e geram também radicais hidroxila (9) [83].



O fotocatalisador mais amplamente usado é o  $\text{TiO}_2$  devido sua maior eficiência, além de outras vantagens como a não toxicidade e baixo custo [84]. Entretanto o ZnO está entre as principais alternativas ao dióxido de titânio por apresentar mesma faixa de custo e, devido o fato de possuir mesma energia de *band gap* (3,20 eV), apresenta eficiência fotocatalítica muito próxima ao  $\text{TiO}_2$ , sendo que, para determinadas aplicações, o ZnO apresenta melhores resultados [85]. Alguns estudos apontam o ZnO como mais eficiente que  $\text{TiO}_2$  para a degradação de alguns corantes específicos [86]. Uma importante vantagem do ZnO frente ao  $\text{TiO}_2$  é que o primeiro possui uma faixa de absorção mais ampla, tanto na faixa do UV quanto do visível [87].



## **CAPÍTULO 3: CATALISADOR MISTO DE MANGANÊS E ZINCO**

Este capítulo trata da obtenção do catalisador misto de manganês e zinco a partir da pasta eletrolítica das pilhas descartadas. São descritos os procedimentos de desmontelamento das pilhas, condições de lixiviação, ensaios de degradação, além das caracterizações do material obtido. Também são apresentados os resultados de porcentagem de degradação do indigo carmim e diclofenaco de sódio bem como a análise de subprodutos formados na degradação do corante.

### 3.1 PARTE EXPERIMENTAL

#### **3.1.1 Desmantelamento das pilhas**

As pilhas usadas neste trabalho foram obtidas em uma campanha de recolhimento de lixo eletrônico promovida na UFMG no ano de 2013. Para desmontelar as pilhas e recuperar o material de partida para a obtenção do catalisador, foi realizada uma operação manual de desmontelamento. Com a ajuda de uma espátula, foi removido manualmente o invólucro metálico externo e a camada de papelão que fica entre este invólucro e a capa de zinco. Em seguida, o invólucro de zinco foi serrado com uma pequena serra elétrica e aberto. Seguiu-se, então, com a remoção do bastão de grafite, a tampa metálica e a raspagem do sólido preto petrificado que se encontra no interior da capa de zinco. Esse material foi triturado em pistilo e graal até se obter um fino pó negro rico em óxidos de manganês, além de carvão, zinco, óxidos de zinco e outras substâncias em proporção de traço.



Figura 10: Foto das pilhas desmanteladas.

### 3.1.2 Lixiviação ácida

O pó preto obtido foi lixiviado em solução de ácido sulfúrico (Synth P.A.-A.C.S teor 95,0 % - 98,0 %) em variadas condições (tabela 1). A finalidade desta etapa é a dissolução do zinco presente no material. Foram realizadas 4 lavagens distintas para lixiviação do Zn do resíduo das pilhas variando a concentração ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , temperatura de lixiviação, tempo de lixiviação, volume de solução por grama de material lixiviado e adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Em seguida, procedeu-se com a filtração à vácuo e subsequente secagem do material retido no papel de filtro em estufa por 15 minutos. O sólido foi raspado do papel de filtro e levado em mufla (GP científica) para calcinação a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas. Observou-se uma coloração amarronzada no material calcinado, sendo este o catalisador misto de Mn e Zn o qual foi identificado como RPC (Resíduo de Pilha Calcinado). Foi feito um levantamento na bibliografia e encontradas quatro condições de lixiviação seletiva de Zn a partir de resíduos de pilha [89,90]. A tabela 1 apresenta as condições de lixiviação para os 5 materiais obtidos (RPC1 a RPC5).

**Tabela 1: Condições de lixiviação empregadas na obtenção dos materiais usados como catalisadores (RPC1 a RPC5).**

Material	$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{mol.L}^{-1}$	Temperatura / $^\circ\text{C}$	Tempo / min	Volume / $\text{mL.g}^{-1}$
RPC1	-	-	-	-
RPC2	0,01	50 – 60	20	200
RPC3	0,01	50 – 60	120	100
RPC 4	0,1	60 – 70	120	60
RPC5 <sup>1</sup>	0,01	50 – 60	20	200

<sup>1</sup> O catalisador RPC5 foi o único lavado com adição de 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à solução de lixiviação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para cada 1g de sólido lixiviado.

### 3.1.3 Ensaios de degradação

A fim de verificar a atividade catalítica do material obtido foram realizados ensaios de degradação do corante índigo carmin em solução aquosa para os catalisadores RPC1 a RPC5. Os testes foram feitos em béqueres sob agitação magnética contendo 50 mL de solução de IC a  $30\text{ mg.L}^{-1}$ , sem aquecimento e sem controle de pH. A solução foi preparada com índigo carmin (Hartman-Leddon teor 91 %) e água destilada (obtida por sistema de osmose reserva QUIMIS). Os experimentos tiveram a duração de 120 minutos sendo coletadas alíquotas de 10 mL nos tempos 0 min, 15 min, 30 min, 60 min e 120 min.

Foram realizados experimentos de: (i) degradação por processo Fenton-*like* com adição de 50 mg de catalisador e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth P.A. teor mínimo de 29,0 %), (ii) testes de adsorção com adição apenas de catalisador (50 mg) e (iii) testes controle com adição apenas de peróxido de hidrogênio (0,5 mL). As amostras que continham catalisador foram filtradas por filtração simples em funil de vidro com papel de filtro e coletadas em frascos âmbar. Imediatamente foi medida a absorvância da solução no comprimento de onda de 610 nm em espectrômetro de absorção UV-VIS (Varian CARY 50 Conc.) com medidas feitas em cubeta de quartzo de 1 mm de comprimento óptico.

#### **3.1.4 Estudo de otimização**

Uma vez constatado que RPC5 é o catalisador de maior eficiência (para as condições de degradação descritas no item anterior) foi realizada uma análise fatorial a fim de obter as condições ótimas de degradação (massa de RPC5 e volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os testes foram feitos em béqueres sob agitação magnética envolvidos com papel alumínio contendo 50 mL de solução de IC a 30 mg.L<sup>-1</sup>, sem aquecimento e sem controle de pH. A solução foi preparada com índigo carmim (Hartman-Leddon teor 91 %) e água destilada (obtida por sistema de osmose reserva QUIMIS). Os experimentos tiveram a duração de 120 minutos sendo coletadas alíquotas de 10 mL nos tempos 0 min, 15 min, 30 min, 60 min e 120 min.

Foram realizados experimentos de teste de degradação por processo Fenton-*like* com adição de catalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth P.A. teor mínimo de 29,0 %). As amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 4000 rpm (centrífuga Centribio mod. 80-20). Em seguida foi recolhido o sobrenadante e imediatamente foi medida a absorvância da solução no comprimento de onda de 610 nm em espectrômetro de absorção UV-VIS. O tratamento estatístico dos dados obtidos foi realizado no software Minitab v17.1.0.

#### **3.1.5 Ensaios de degradação na presença de Zn metálico obtido das pilhas**

Ensaios de degradação de índigo carmim com adição de Zn metálico pulverizado proveniente das pilhas foram realizados. Os invólucros de zinco removidos

das pilhas foram lavados com água da torneira e mantidos em nitrogênio líquido por poucos minutos e em seguida pulverizados em um moinho de argolas. Os experimentos de degradação foram feitos em béqueres sob agitação magnética envolvidos com papel alumínio contendo 50 mL de solução de IC a  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , sem aquecimento e sem controle de pH. A solução foi preparada com índigo carmim (Hartman-Leddon teor 91 %) e água destilada (obtida por sistema de osmose reserva QUIMIS).

Os experimentos que continham catalisador misturado com zinco metálico obtido das pilhas foram feitos com adição de 50 mg de catalisador (RPC1 a RPC5), 10 mg de Zn, e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Synth P.A. teor mínimo de 29,0 %). O ensaio com zinco metálico apenas foi realizado com adição de 10 mg de Zn e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os experimentos tiveram a duração de 120 minutos sendo coletadas alíquotas de 10 mL nos tempos 0 min, 15 min, 30 min, 60 min e 120 min. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 4000 rpm (centrífuga Centribio mod. 80-20). Em seguida foi recolhido o sobrenadante e imediatamente foi medida a absorvância da solução no comprimento de onda de 610 nm em espectrômetro de absorção UV-VIS.

### ***3.1.6 Ensaios de degradação analisados por HPLC-ESI/MS-IT-TOF***

Com o intuito de se identificar a formação de subprodutos de degradação foram realizados ensaios de degradação, cujos resultados foram analisados por cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas.

#### ***3.1.6.1 Ensaios com Índigo carmim***

Foram realizados ensaios em 6 condições diferentes, todos em béqueres de 100 mL envolvidos em papel alumínio contendo 100 mL de IC com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  sob agitação magnética sem aquecimento e sem controle de pH. A solução foi preparada com índigo carmim (Hartman-Leddon teor 91 %) e água deionizada (obtida por sistema Millipore, Milford, MA, USA).

O volume de solução de IC (100 mL), a massa de RPC5 (108 mg) e de zinco metálico obtido da pilha (20 mg), e o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,7 mL) correspondem ao dobro das condições ótimas para degradação com RPC5 (discutido no item 3.2.6). Foram

adotadas essas condições para que se tivesse o volume total de solução suficiente para a retirada das alíquotas para as análises de carbono orgânico total (COT). A tabela 2 apresenta as condições reacionais de cada um dos 6 sistemas de degradação.

**Tabela 2: Condições reacionais dos 6 sistemas de degradação dos ensaios analisados por HPLC-MS-IT-TOF.**

Sistema	Massa de RPC5 / mg	Massa de Zn <sup>0</sup> / mg	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / mL
RPC5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	108	-	1,7
RPC5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Zn	108	20	1,7
RPC5	108	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	1,7
Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	20	1,7
Zn	-	20	-

Os experimentos tiveram a duração de 120 min sendo coletadas alíquotas de aproximadamente 1 mL nos tempos 0 min, 15 min, 30 min, 60 min e 120 min. As amostras que continham catalisador ou zinco metálico foram filtradas em filtros de seringa (Millex HV (PVDF) 0,45 µm de poro, 33 mm de diâmetro). Foram recolhidas duas amostras de 30 mL cada para análise de COT, uma no tempo 0 min e outra no tempo 120 min. Essas amostras foram recolhidas com seringa e filtradas com filtros de seringa (Millex HV (PVDF) 0,45 µm de poro, 33 mm de diâmetro) e levada ao aparelho para análise. O instrumento usado foi o TOC-VPCH (Shimadzu, Kyoto, Japão). O programa utilizado obteve os resultados de carbono orgânico total (COT) pelo método indireto, ou seja, através da diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI).

As análises por HPLC/MS foram realizadas em um equipamento que consiste de um cromatógrafo líquido (sistema Prominence) equipado com bombas binárias, modelo LC-20AD (ShimadzuCorp., Quioto, Japão) e um amostrador automático modelo SIL 20AC (ShimadzuCorp.), e um espectrômetro de massas (Shimadzu IT-TOF) equipado com fonte de ionização *electrospray* (modo negativo: -3,5 kV; modo positivo: +4,5 kV). O aparelho possui dois analisadores de massas em série: um “*ion trap* (IT)” seguido de um “TOF – *time of flight*”, que confere alta sensibilidade e resolução na obtenção de espectros.

A fonte de *electrospray* foi operada no modo positivo e negativo simultaneamente, com fluxo de gás de nebulização (N<sub>2</sub>) constante a 1,5 L min<sup>-1</sup>. A interface e o CDL (*curved dessolvation line*) foram operadas a uma temperatura constante de 200 °C.

As amostras foram introduzidas utilizando o sistema cromatográfico. Para a separação cromatográfica utilizou-se uma coluna C18 ACE (100 mm x 2,1 mm x 3 µm de diâmetro de partícula). A fase móvel escolhida foi metanol (fase B) e água (fase A). O volume de amostra injetado foi 5,0 µL e o fluxo da fase móvel igual a 0,2 mL min<sup>-1</sup>. A corrida cromatográfica foi realizada no modo gradiente onde as razões entre os solventes (água/metanol) foram modificadas da seguinte forma: a proporção de metanol em água variou de 30 a 50 % em 4 minutos. Em seguida, aumentou-se para 100 % de metanol em 3 minutos e estabilizou-se por mais 3 minutos. Finalmente, reduziu-se e estabilizou-se para 30 % de metanol em 4 minutos, totalizando 14 minutos de análise cromatográfica.

### 3.1.6.2 Ensaio com diclofenaco de sódio

Os ensaios de degradação para o diclofenaco de sódio foram realizados nos mesmos 6 sistemas apresentados na tabela 2. Os experimentos foram feitos todos em béqueres de 100 mL envolvidos em papel alumínio contendo 100 mL de DCF com concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> sob agitação magnética, sem aquecimento e sem controle de pH. A solução foi preparada com diclofenaco de sódio (Sigma Aldrich) e água deionizada (obtida por sistema Millipore, Milford, MA, USA).

Os experimentos tiveram a duração de 120 minutos sendo coletadas alíquotas de aproximadamente 1 mL nos tempos 0 min, 15 min, 30 min, 60 min e 120 min. As amostras que continham catalisador ou zinco metálico foram filtradas em filtros de seringa (Millex HV (PVDF) 0,45 µm de poro, 33 mm de diâmetro). Não foram recolhidas amostras para análise de COT. As análises por HPLC/MS seguiram as mesmas condições descritas acima para a degradação do IC.

### **3.1.7 Técnicas de caracterização**

#### 3.1.7.1 Absorção Atômica

Os catalisadores RPC1 a RPC5, cujas condições de lixiviação se encontram descritas na tabela 1, foram analisados por espectrometria de absorção atômica em chama em um espectrômetro Varian Fast AA-240. Estas análises forneceram os dados de porcentagem em massa dos metais manganês e zinco nos cinco materiais

analisados (RPC1 a RPC5). Em todas as análises usou-se uma mistura de ar/acetileno com fluxo de 13,50 L.min<sup>-1</sup> de ar e 2L.min<sup>-1</sup> de acetileno. A corrente elétrica usada foi de 5A. Para as análises de Manganês, a faixa de leitura foi de 0 a 4µg.mL<sup>-1</sup>, sendo o comprimento de onda ajustado para 279,5 nm e fenda de 0,2 nm. Para as análises de Zinco, a faixa de leitura foi de 0 a 2 µg.mL<sup>-1</sup>, o comprimento de onda usado foi de 213,9 nm e fenda de 1 nm.

#### 3.1.7.2 Difração de raios-X

Análises de difração de raio-x foram realizadas para o catalisador RPC5, uma vez que este foi o material que apresentou os melhores resultados em termos de porcentagem de degradação. As análises foram feitas com um tubo de cobre em um difratômetro de raio-x Shimadzu modelo XRD-7000 com velocidade de varredura de 2 graus/min.

#### 3.1.7.3 MEV-EDS

Para o catalisador RPC5 foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersa (EDS) no Centro de Microscopia da UFMG. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEG-Quanta 200 FEI com voltagem de elétrons de 15.0 kV.

#### 3.1.7.4 TPR

Foram realizadas análises de redução à temperatura programada (TPR) no instrumento CHEMBET-3000 Quantachrome *Instruments* para o catalisador RPC5 e MnO<sub>2</sub> (P.A. Synth teor mínimo de 90,0 %). Foi utilizada uma mistura de gases 10 % H<sub>2</sub> e 90 % N<sub>2</sub> com um fluxo de 22 mL.min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10 K.min<sup>-1</sup> e temperatura final de 900°C.

### 3.1.7.5 Área superficial BET

As análises de área superficial BET foram realizadas apenas para o catalisador RPC5 em um aparelho Micromeritics (ASAP 2020) usando nitrogênio como adsorbato a 77 K. Para análise da distribuição de tamanho de poros dos materiais investigados, foram empregados os modelos de Barret, Joyner e Halenda (BJH) e de Dubinin-Astakhov (DA), além da teoria de densidade funcional (DFT).

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### **3.2.1 Difração de raios-x**

A análise por difração de raios-x revelou que o catalisador RPC5 é formado por um óxido contendo zinco e manganês de fórmula  $ZnMn_2O_4$ , que é característico do mineral hetaerolita. A figura 11 apresenta os difratogramas de RPC5 (a) e do mineral hetaerolita (b), de fórmula química  $ZnMn_2O_4$ , o qual foi gerado a partir de dados da biblioteca do software *Crystallographica Search-Match* (versão 2.0.3.0).

Ao se comparar os dois gráficos observa-se que todos os picos do catalisador produzido estão presentes também no composto padrão e na mesma posição. Este fato comprova que a composição de RPC5 realmente é  $ZnMn_2O_4$  e que, portanto, o manganês se encontra na forma de  $Mn^{3+}$ , que é um estado de oxidação instável para o manganês. A análise das espessuras dos picos revela que os mesmos são mais espessos em RPC5 o que indica que este é um material pouco cristalino.

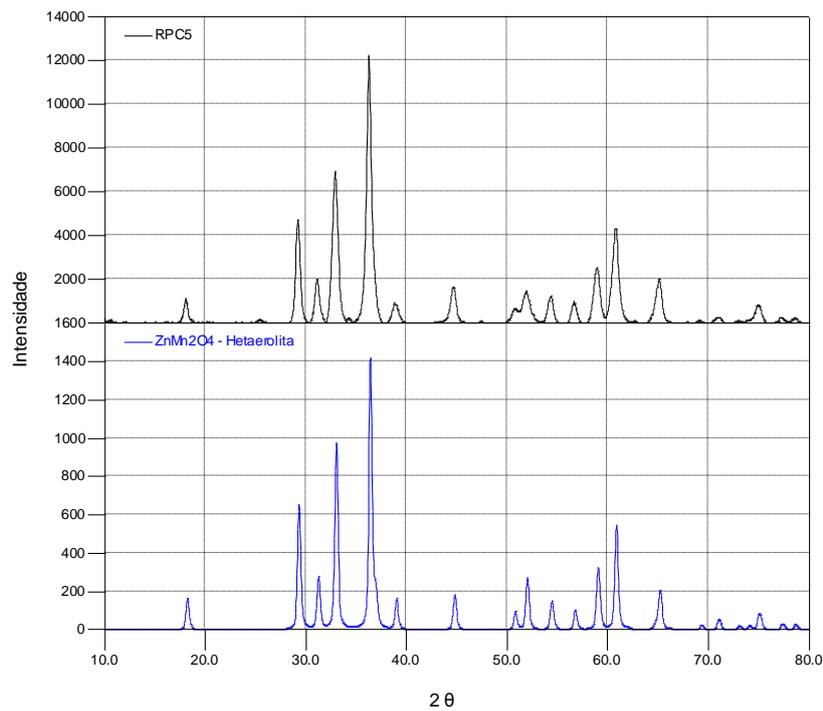


Figura 11: Difratogramas de raios-x do material RPC5 (a) e do mineral hetaerolita (b), de fórmula química  $ZnMn_2O_4$ .

### 3.2.2 MEV-EDS

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de RPC5, figura 12, revela que o material se apresenta bastante heterogêneo. É possível notar grãos de variados tamanhos, sendo que sobre a superfície de alguns dos grãos maiores é possível observar a presença de inúmeros grãos menores.

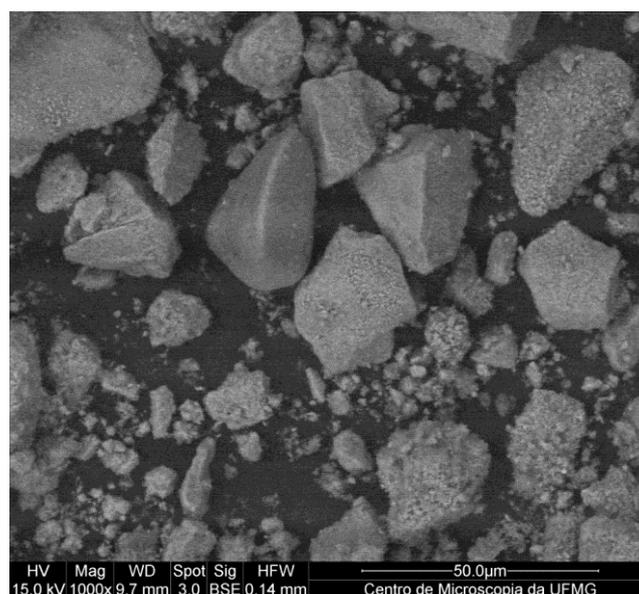
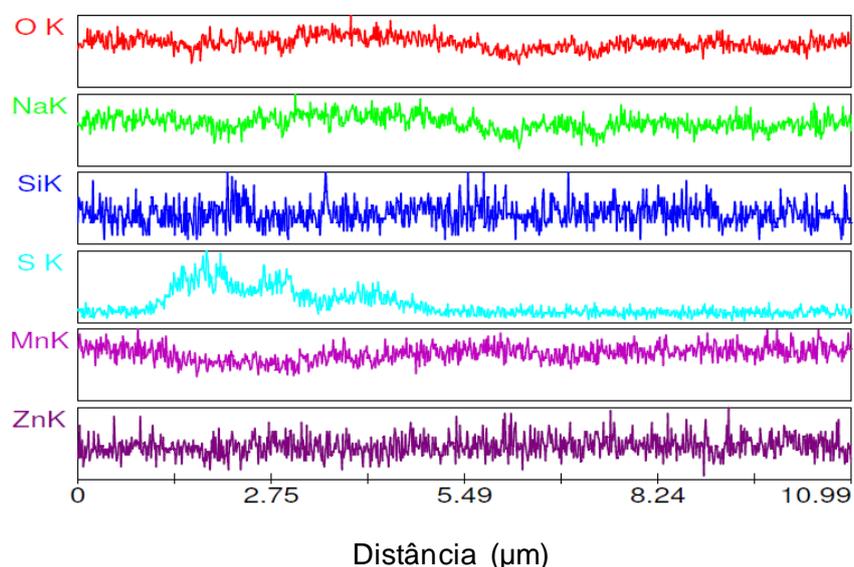


Figura 12: Imagem do material RPC5 por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Além de revelar a natureza heterogênea do material com respeito aos tamanhos de grãos, a técnica MEV-EDS fornece importantes informações a respeito da composição e distribuição dos diferentes elementos presentes no material. O mapa de linha, apresentado na figura 13, sintetiza essas informações.



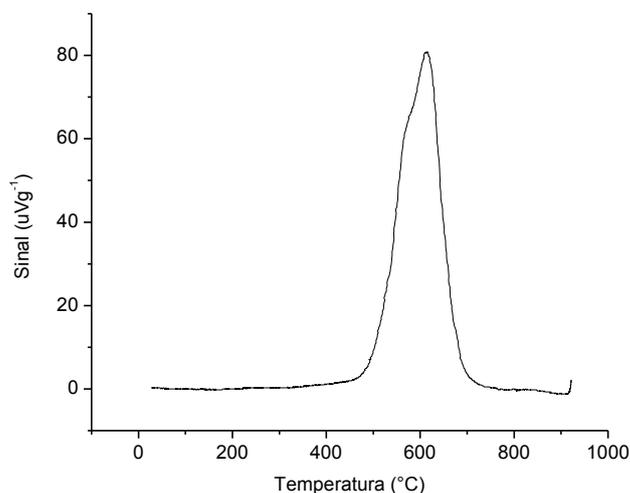
**Figura 13: Mapa de linha para RPC5 obtido pela espectroscopia de energia difusa (EDS).**

A análise EDS revela que os elementos presentes no material são: oxigênio, potássio, sódio, silício, enxofre, manganês e zinco. O sódio e potássio são provenientes da água utilizada na lavagem, que não era deionizada, mas sim destilada, e o enxofre provém do ácido sulfúrico. Os demais elementos (oxigênio, silício, manganês e zinco) estavam presentes no próprio resíduo da pilha.

O mapa de linha revela também que todos os elementos, exceto o enxofre, se encontram homogeneamente distribuídos na região analisada. Ao longo da linha analisada, o enxofre apresenta um sinal muito baixo na maior parte da linha SK e em apenas uma pequena região (próximo a 2.75  $\mu\text{m}$ ) aparece um sinal acentuado. Ou seja, enquanto os demais elementos estão distribuídos de forma homogênea, o enxofre se apresenta concentrado em regiões pontuais.

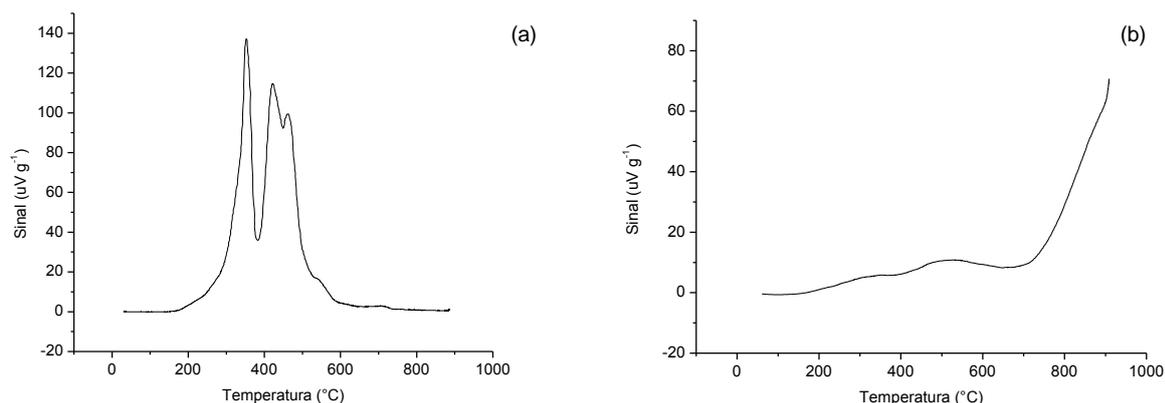
### 3.2.3 TPR

A curva da análise TPR de RPC5 é apresentada na figura 14.



**Figura 14:** Curva TPR para o material RPC5 obtida pela técnica de redução à temperatura programada.

A curva mostra que a redução do compósito acontece na região de 600 °C onde se observa o consumo de hidrogênio. Ao se fazer a comparação com as curvas da figura 15, que corresponde à análise TPR do  $\text{MnO}_2$  (15a) e  $\text{ZnO}$  (15b) padrão respectivamente, observa-se um perfil bem diferente.



**Figura 15:** Curvas TPR para (a)  $\text{MnO}_2$  (material comercial) e (b)  $\text{ZnO}$  (material comercial) obtidas pela técnica de redução à temperatura programada.

Na figura 15a existe um pico entre 300 °C e 400 °C, que corresponde à redução do  $\text{Mn}^{4+}$ , e outro entre 400 °C e 500 °C que corresponde às reduções do  $\text{Mn}^{3+}$  e do  $\text{Mn}^{2+}$ . Por outro lado, na figura 15b nota-se um aumento significativo do sinal

apenas após 800°C. Isto indica que apenas acima dessa temperatura o  $Zn^{2+}$  sofre redução nas condições empregadas na análise. Na curva TPR da figura 15b não observa-se um pico definido porque o equipamento alcança uma temperatura máxima de 900°C e o mais provável é que o pico correspondente à redução dos cátions  $Zn^{2+}$  ocorre acima dessa temperatura, haja visto o perfil de crescimento acentuado do sinal após 800°C.

A comparação entre as curvas revela uma grande interação entre o Zn e o Mn do material, uma vez que as reduções dos átomos de manganês em RPC5 acontecem em temperatura superior ao  $MnO_2$  padrão e inferior ao ZnO padrão. Como se pode observar, pelas curvas TPR da figura 15,  $Zn^{2+}$  tem maior potencial de oxidação que  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ . Por esta razão, a forte interação entre os átomos de Zn e Mn a redução dos átomos de manganês, o que conseqüentemente aumenta a capacidade de doar elétrons do material RPC5.

### 3.2.4 Área Superficial BET

Os dados obtidos pela análise de área superficial BET permitiram a construção da isoterma de adsorção/dessorção para RPC5, a qual é apresentada na figura 16. Os resultados revelam que RPC5 é um material não poroso e que não apresenta área superficial, o que fica claro pela isoterma.

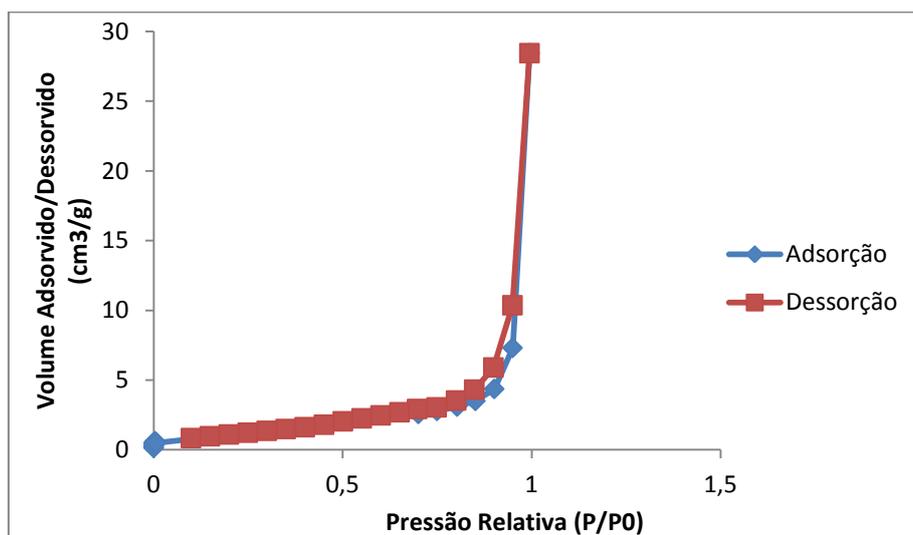


Figura 16: Isotherma de adsorção/dessorção para o material RPC5.

Praticamente não há adsorção de nitrogênio em valores baixos de pressão relativa, o que significa que o material não apresenta microporos. Uma vez que não é observado histerese na isoterma, conclui-se que o material não é mesoporoso.

### 3.2.5 Ensaios de degradação

Foram realizados ensaios de degradação a fim de verificar qual dos 5 materiais produzidos possui a melhor eficiência catalítica. As condições de reação foram as mesmas para todos os catalisadores (RPC1 a RPC5) e já foram descritas no item 3.1.3. A tabela 3 mostra as porcentagens de degradação com adição de 50 mg de catalisador (RPC1 a RPC5) e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para os 4 materiais lixiviados (RPC2 a RPC5) como também para o resíduo da pilha não lixiviado porém calcinado (RPC1). A porcentagem de degradação foi então mensurada pelo decréscimo da absorvância sendo o tempo zero a absorvância da solução de IC preparada para a degradação.

**Tabela 3: Teores de Mn e Zn e porcentagem de degradação após 2 horas de ensaio de degradação do IC (50 mg de catalisador e 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para os materiais RPC1 a RPC5.**

Material	% Mn <sup>1</sup> / (m/m)	% Zn <sup>1</sup> / (m/m)	% degradação após 120 min
RPC1	30,04	32,10	69,89
RPC2	31,89	25,74	59,80
RPC3	52,29	15,24	68,29
RPC 4	51,59	7,69	14,01
RPC5	44,05	22,71	92,52

<sup>1</sup> teores obtidos por espectrometria de absorção atômica

Observa-se pela tabela 3 que o material não lixiviado (RPC1) possui frações de Mn e Zn praticamente iguais (em torno de 30 %) e apresenta relativa atividade catalítica com degradação de 69,89 % do corante presente na solução contaminada. Os catalisadores RPC3 e RPC4 possuem proporção de Mn bem maior que o material não lixiviado, ambos acima de 50 %, e frações de Zn menores que o material não lixiviado. Observa-se pela tabela que esta proporção onde a fração de Mn é muito superior à de Zn não aumenta a atividade catalítica do resíduo obtido das pilhas.

Os catalisadores RPC2 e RPC5 foram lixiviados nas mesmas condições, exceto que em RPC5 foi adicionado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à solução ácida. Observa-se que a fração de Zn em ambos não variou muito (25,74 % para RPC2 e 22,71 % para RPC5), porém a fração de Mn é bem discrepante (31,89 % para RPC2 e 44,05 % para RPC5). A figura 17 apresenta um gráfico que mostra, de forma comparativa, o decaimento da

absorvância da solução de IC nos ensaios de degradação pelo processo Fenton-like dos catalisadores RPC1 a RPC5.

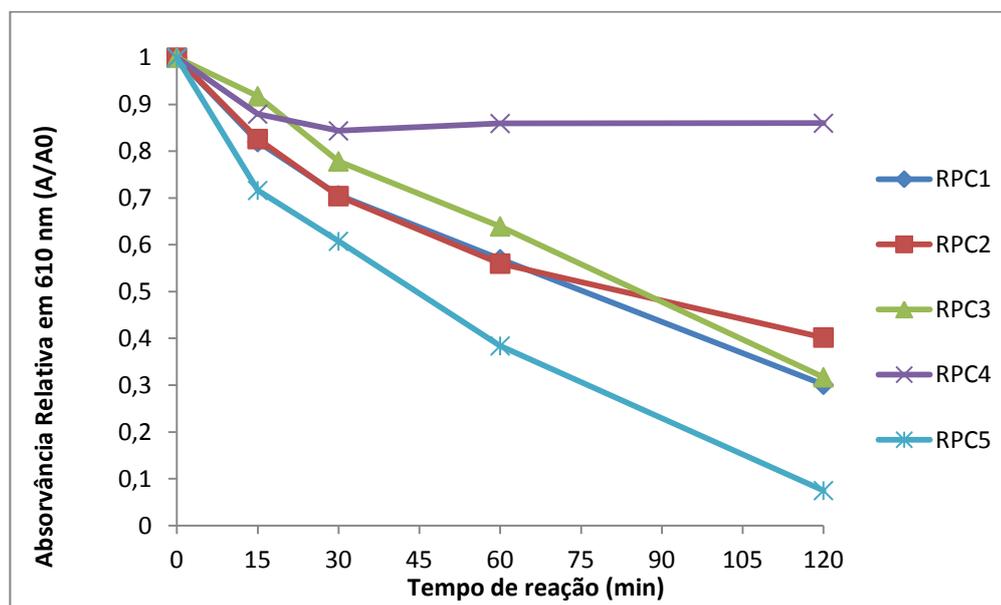


Figura 17: Absorvância relativa ( $A/A_0$ ) da solução do IC em função do tempo de reação nos ensaios de degradação dos sistemas Fenton-like (50 mg de catalisador e 0,5 mL de  $H_2O_2$ ).

Observa-se que apenas RPC5 apresentou resultados de remoção acima de 90%. RPC4 foi o material que apresentou a menor atividade catalítica e os demais apresentaram resultados semelhantes com uma porcentagem de remoção entre 60 % e 70 % ao fim de 120 minutos. Uma vez que, diferentemente de todos os outros materiais, RPC5 apresentou uma atividade catalítica bem superior aos demais catalisadores (92,52 % de degradação), podemos concluir que as condições de lixiviação de RPC5 são as que produzem o melhor catalisador.

Resultados de teste de adsorção (experimento onde foi adicionado 50 mg de catalisador na ausência de  $H_2O_2$ ) de cada um dos 5 catalisadores, e a degradação do índigo carmim por peróxido de hidrogênio, sem adição de catalisador, são apresentados no gráfico da figura 18.

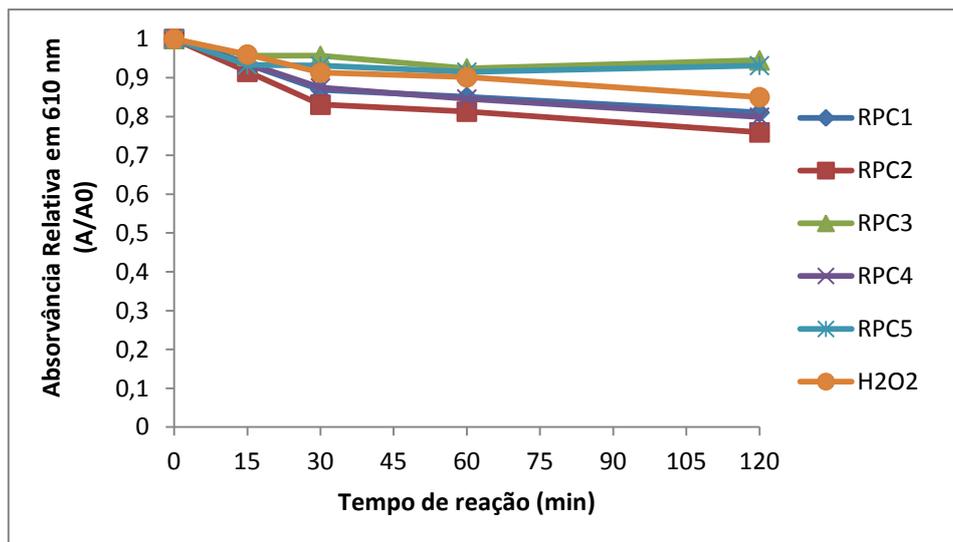


Figura 18: Absorvância relativa ( $A/A_0$ ) da solução do corante IC em função do tempo de reação nos ensaios de adsorção (50 mg de catalisador) e degradação por  $H_2O_2$  (0,5 mL).

Como pode ser observado pela figura 18, nenhum dos cinco catalisadores apresentou grande porcentagem de remoção do corante por adsorção. Os resultados variaram de 5 % para RPC3 a 24 % para RPC2. A porcentagem de remoção de corante pela degradação promovida apenas por  $H_2O_2$  na ausência de catalisador é 15 %, o que é um valor bem inferior às porcentagens de degradação de todos os catalisadores (exceto RPC4) na presença do peróxido de hidrogênio. A partir desses dados podemos concluir que a remoção do corante é, de fato, promovida pela atividade catalítica dos materiais obtidos na presença de  $H_2O_2$ . No caso de RPC4, diferentemente dos demais materiais, a porcentagem de degradação (14 %) é menor que a porcentagem de remoção por adsorção (20 %) o que prova que RPC4 não apresenta atividade catalítica pelo processo fenton-like.

### 3.2.6 Otimização das condições de degradação para RPC5

Após a constatação de que RPC5 é o material com maior atividade catalítica, passou-se então para o estudo das condições ótimas de degradação desse material, principalmente no que se refere à massa de catalisador e o volume de  $H_2O_2$ . As condições experimentais dos ensaios de degradação, cujos resultados são apresentados neste item foram descritas no item 3.1.4.

A otimização foi feita em duas etapas. A primeira por meio de um planejamento fatorial completo  $2^2$  com triplicata do ponto central com o objetivo de confirmar a significância das variáveis massa de catalisador e volume de peróxido de hidrogênio.

A segunda etapa consistiu de um planejamento fatorial em estrela com superfície de resposta para se obter os níveis ótimos dos dois fatores.

Os testes preliminares de degradação (item 3.2.5) da primeira etapa foram realizados com 50 mg de catalisador e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, por esta razão, estes foram os níveis do ponto central dos ensaios de otimização. Os fatores estudados nesta primeira etapa e seus respectivos níveis são apresentados na tabela 4.

**Tabela 4: Fatores estudados no planejamento fatorial completo e seus níveis na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5.**

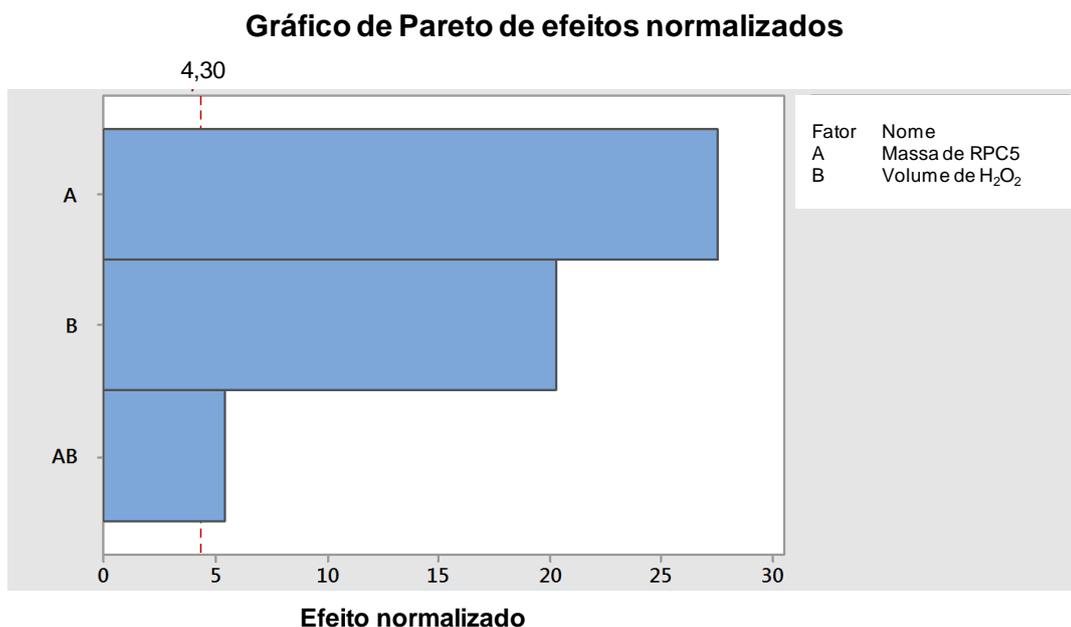
Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Massa de Catalisador / mg	25,00	50,00	75,00
Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / mL	0,25	0,50	0,75

Foram realizados experimentos para todas as combinações dos níveis -1 e +1 bem como uma triplicata do ponto central totalizando, portanto, 7 experimentos cujos resultados são apresentados na tabela 5.

**Tabela 5: Resultados de porcentagem de degradação para os 7 experimentos do planejamento fatorial completo obtidos na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5.**

Teste	Massa de Catalisador / mg	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / mL	Porcentagem de Degradação / %
1	75,00	0,75	95,00
2	75,00	0,25	78,00
3	25,00	0,75	73,00
4	25,00	0,25	63,00
5	50,00	0,50	88,00
6	50,00	0,50	89,00
7	50,00	0,50	89,00

A análise da tabela 5 revela que o experimento que usou a maior massa de catalisador e o maior volume de peróxido de hidrogênio, apresenta uma porcentagem de degradação de 95%, que é muito superior à dos demais experimentos. Somando-se a isso, o experimento 4 (menor massa de RPC5 e menor volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) apresenta a menor de todas as porcentagens de degradação (63 %), enquanto que os experimentos do ponto central apresentam porcentagem de degradação entre 88 % e 89 %. Essas observações nos levam a supor que tanto a massa de catalisador quanto o volume de peróxido de hidrogênio influenciam na porcentagem de degradação de forma direta, ou seja, o aumento do nível de qualquer um desses fatores leva a um aumento da resposta (porcentagem de degradação). Essa suposição é confirmada pela análise do gráfico de Pareto apresentado na figura 19.



**Figura 19: Gráfico de Pareto para os fatores massa de catalisador RPC5 e volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avaliados na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5.**

O gráfico revela um efeito positivo de aproximadamente 27 para a massa do catalisador e um efeito positivo de 20 para o volume de peróxido. Essa informação nos permite concluir que o aumento no nível de qualquer um dos fatores contribui de forma direta para o aumento da resposta, tendo a massa de catalisador um peso maior na variação da porcentagem de degradação. Essa conclusão pode ser facilmente corroborada pela análise da tabela 5.

Observando-se os resultados dos experimentos 4 (25 mg de RPC5 e 0,25 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e 3 (25 mg de RPC5 e 0,75 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), percebemos que ao triplicarmos o volume de peróxido de hidrogênio há um aumento de 10 % na porcentagem de degradação. Fazendo a mesma análise para os experimentos 4 e 2, notamos que ao triplicar-se a massa de catalisador o aumento na porcentagem de degradação é de 15 %, o que comprova a influência maior da massa de catalisador sobre o resultado final.

O gráfico de Pareto revela, também, um efeito positivo de aproximadamente 6 para a combinação entre os dois fatores (massa de catalisador e volume de peróxido de hidrogênio). Essa informação mostra que há uma interação entre os dois fatores de tal forma que o aumento dos dois simultaneamente apresenta um efeito maior sobre a porcentagem de degradação que o aumento de cada um deles separadamente.

Com esse planejamento fatorial completo comprovamos a influência direta das variáveis massa de RPC5 e volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre a porcentagem de degradação do corante. Porém, a maior porcentagem de degradação foi observada para o experimento com os maiores níveis dos dois fatores, ou seja, se fizermos ensaios de degradação com maiores massas de catalisador e maiores volumes de peróxido de hidrogênio podemos obter maiores porcentagens de degradação. Em outras palavras, com o planejamento feito não se pode determinar as condições ótimas de degradação.

Para tanto foi realizada uma expansão do planejamento para um planejamento fatorial em estrela. Os fatores analisados neste planejamento são os mesmos, porém com dois níveis a mais, como mostra a tabela 6.

**Tabela 6: Fatores estudados no planejamento fatorial estrela e seus respectivos níveis na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5.**

Fatores	Níveis				
	$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
Massa de Catalisador / mg	14,64	25,00	50,00	75,00	85,36
Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / mL	0,15	0,25	0,5	0,75	0,85

Foram realizados experimentos com as combinações dos níveis, além de uma quintuplicata do ponto central, chegando a um total de 13 experimentos. A tabela 7 apresenta os resultados de porcentagem de degradação para estes experimentos.

**Tabela 7: Resultados de porcentagem de degradação para os 13 experimentos do planejamento fatorial em estrela obtidos na degradação do corante IC pelo catalisador RPC5.**

Teste	Massa de Catalisador / mg	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / mL	% Degradação
1	85,36	0,50	84,00
2	50,00	0,85	92,00
3	75,00	0,75	95,00
4	75,00	0,25	78,00
5	25,00	0,75	73,00
6	25,00	0,25	63,00
7	50,00	0,15	83,00
8	14,64	0,50	61,00
9	50,00	0,50	88,00
10	50,00	0,50	89,00
11	50,00	0,50	89,00
12	50,00	0,50	80,00
13	50,00	0,50	80,00

Observa-se que dois dos treze experimentos (testes 2 e 3 da tabela 7) apresentaram porcentagem de degradação superior a 90 %. Sete experimentos apresentaram porcentagem de degradação entre 80 % e 90 % e quatro apresentaram

resultados inferiores a 80 % de degradação. Para encontrar as condições ótimas de massa de catalisador e volume de peróxido de hidrogênio foi traçada uma superfície de resposta, a qual é apresentada na figura 20.

### Superfície de Resposta da porcentagem de degradação vs massa de RPC5 vs volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

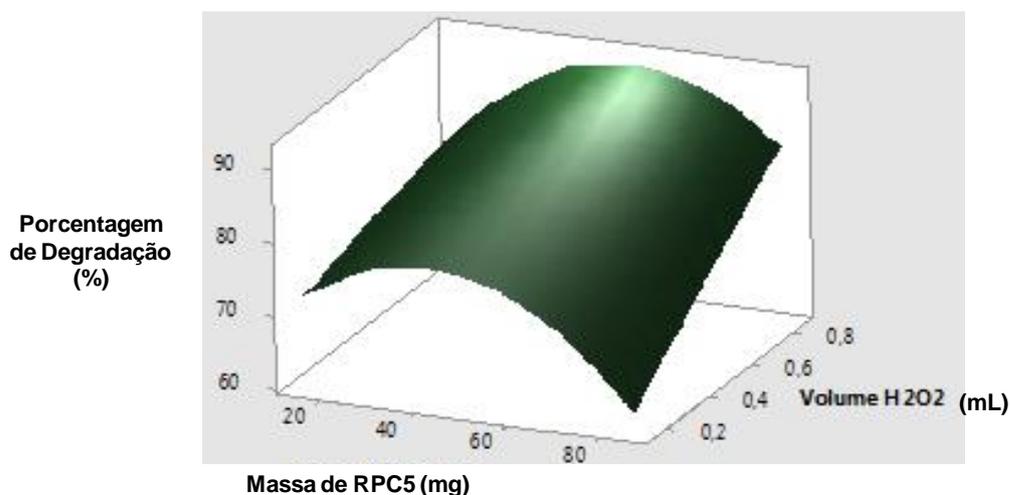


Figura 20: Superfície de resposta do planejamento fatorial estrela realizado para a otimização das condições (massa de catalisador e volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de degradação do IC pelo catalisador RPC5.

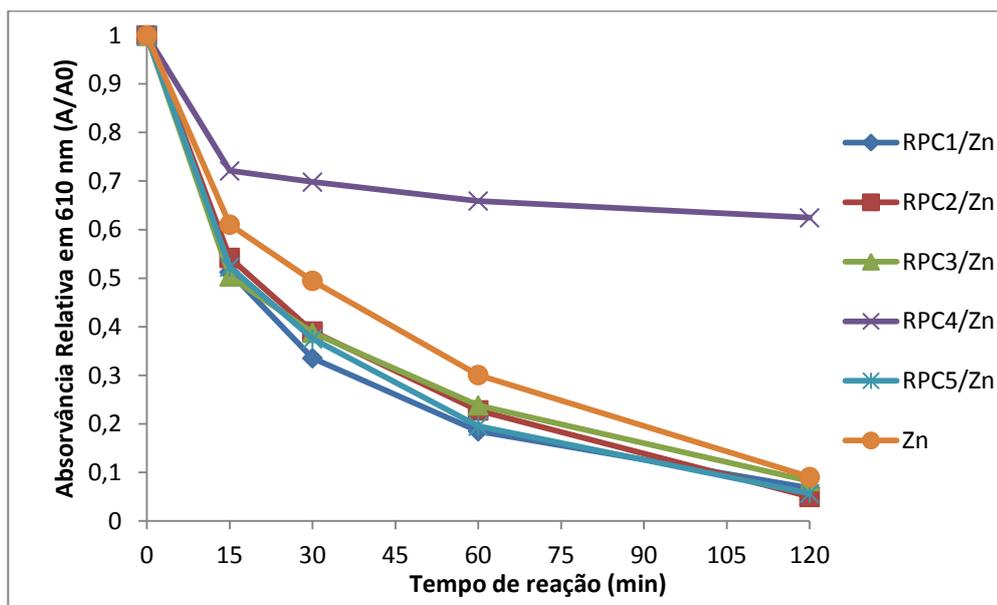
Analisando a superfície nota-se que há um máximo de massa de catalisador em torno de 50 mg, mais precisamente em 54 mg, o que não acontece com o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nesse caso, o valor ótimo está acima do maior valor testado (0,85 mL). Para se determinar precisamente o valor ótimo para o volume de peróxido é necessário um novo planejamento fatorial com quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superiores a 0,85 mL. Este estudo não foi feito, pois volumes muito altos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentam o custo do processo, sendo que porcentagens superiores a 90 % de degradação já foram alcançadas, o que é um resultado muito satisfatório.

#### **3.2.7 Degradação com adição de zinco metálico obtido das pilhas**

Estudos demonstram que a adição de metais de valência zero em sistemas de degradação do tipo Fenton Heterogêneo (usando catalisadores ferrosos) aumenta a eficiência do processo [88]. Com base nesses estudos, decidiu-se realizar ensaios de degradação com os materiais (RPC1 a RPC5) misturados com Zn<sup>0</sup> pulverizado obtido das capas das próprias pilhas. As condições experimentais usadas nos ensaios de

degradação na presença de zinco metálico proveniente das pilhas estão descritas no item 3.1.5.

A figura 21 mostra o decaimento da absorvância da solução de índigo carmim nos ensaios com catalisador (50 mg de RPC1 a RPC5) misturado com zinco (10 mg) e no ensaio com zinco (10 mg). Vale ressaltar que em todos os experimentos foi adicionado peróxido de hidrogênio (0,5 mL) ao sistema reacional.



**Figura 21: Degradação do corante IC em sistema Fenton-like com adição de 10 mg de Zn metálico obtido das pilhas à 50 mg dos catalisadores RPC1 a RPC5.**

Nota-se que, quando é adicionado  $Zn^0$  ao sistema, o decaimento da absorvância da solução do corante é consideravelmente maior, em relação aos resultados apresentados na figura 17, para todos os materiais. Este fato prova que a presença do zinco de fato aumenta a porcentagem de degradação do corante. O material menos efetivo continua sendo RPC4 apesar de, ao final de 2 horas, apresentar 40 % de degradação. Na ausência do zinco metálico a porcentagem é 20 %, (figura 17).

Todos os outros materiais misturados com zinco, além do próprio metal sozinho (experimento controle), apresentaram porcentagem de remoção superior a 90 %. Observa-se que ao final de 2 horas o sistema que continha apenas  $Zn^0$  apresenta porcentagem de degradação praticamente igual ao do sistema com o metal e os catalisadores conjugados. Porém, o sistema  $Zn^0$  possui velocidade de remoção menor pois, como pode ser visto nos tempos de 15 a 60 minutos de reação, a absorvância da solução é maior do que para os sistemas conjugados com os catalisadores. Estes



### 3.2.8 Análises por HPLC-ESI/MS-IT-TOF

Para efeitos de análise de subprodutos foram feitos ensaios de degradação do índigo carmim, em 6 sistemas diferentes usando RPC5, Zn<sup>0</sup> pulverizado a partir das pilhas, e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As condições experimentais dos 6 sistemas estão descritas no item 3.1.6.1.

#### 3.2.8.1 Índigo carmim

Dos seis sistemas empregados, o RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi o mais eficiente na degradação do corante IC. A figura 24 mostra os cromatogramas de íon extraído para o íon de  $m/z$  209,9829 correspondente à molécula do corante IC duplamente desprotonada e com duas cargas negativas ([IC - 2H]<sup>2-</sup>  $m/z$  209,9829), para os tempos de reação 0, 15, 30, 60 e 120 min.

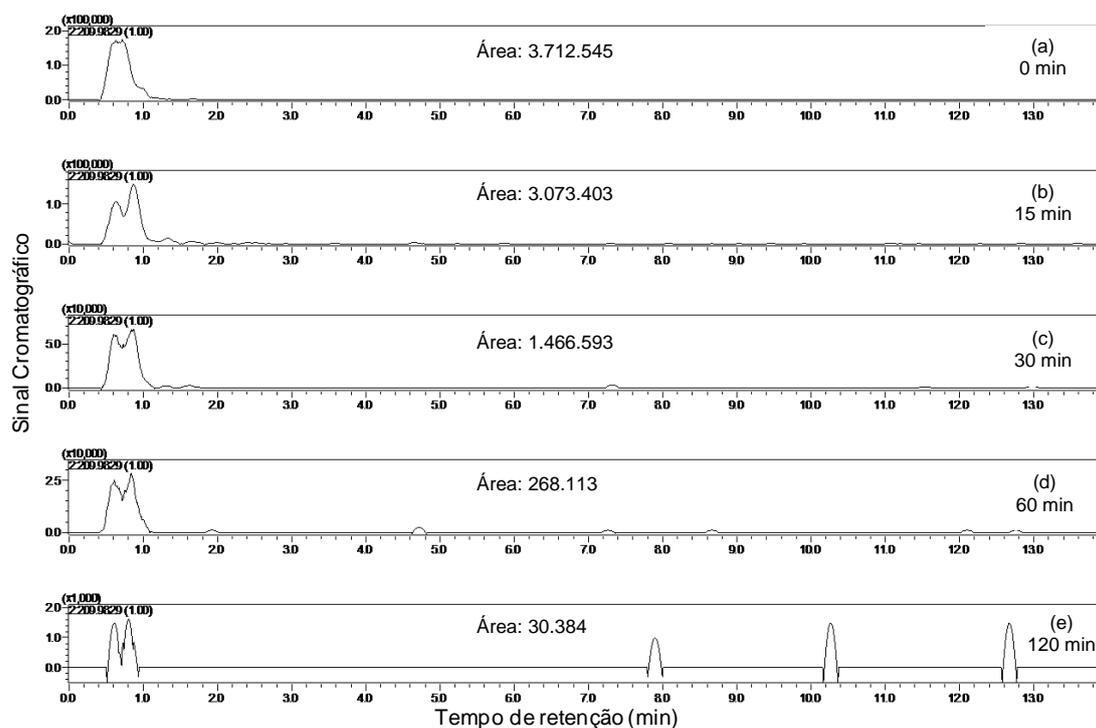


Figura 24: Cromatogramas de íon extraído de [IC - 2H]<sup>2-</sup>  $m/z$  209,9829 para tempos de reação (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min de degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os cromatogramas mostram que parte do corante já foi degradada nos primeiros 15 minutos de reação uma vez que a área do pico cromatográfico cai de 3.712.545 para 3.073.403. Essa diminuição da área continua até o tempo de 120 minutos de reação, onde seu valor é 30.384. A partir desses dados podemos fazer uma análise semi-quantitativa e chegar a uma porcentagem de degradação superior a 99 % como mostra a figura 25.

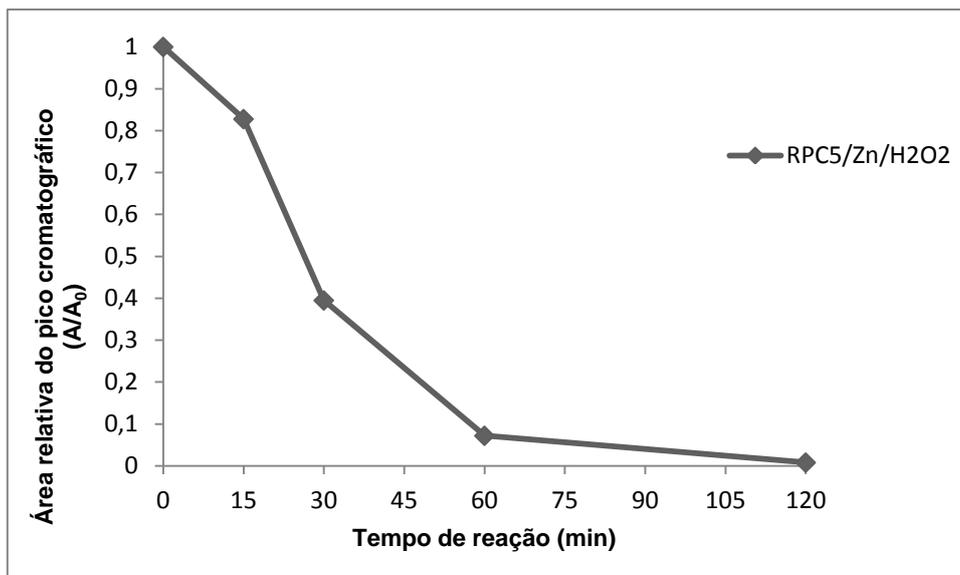
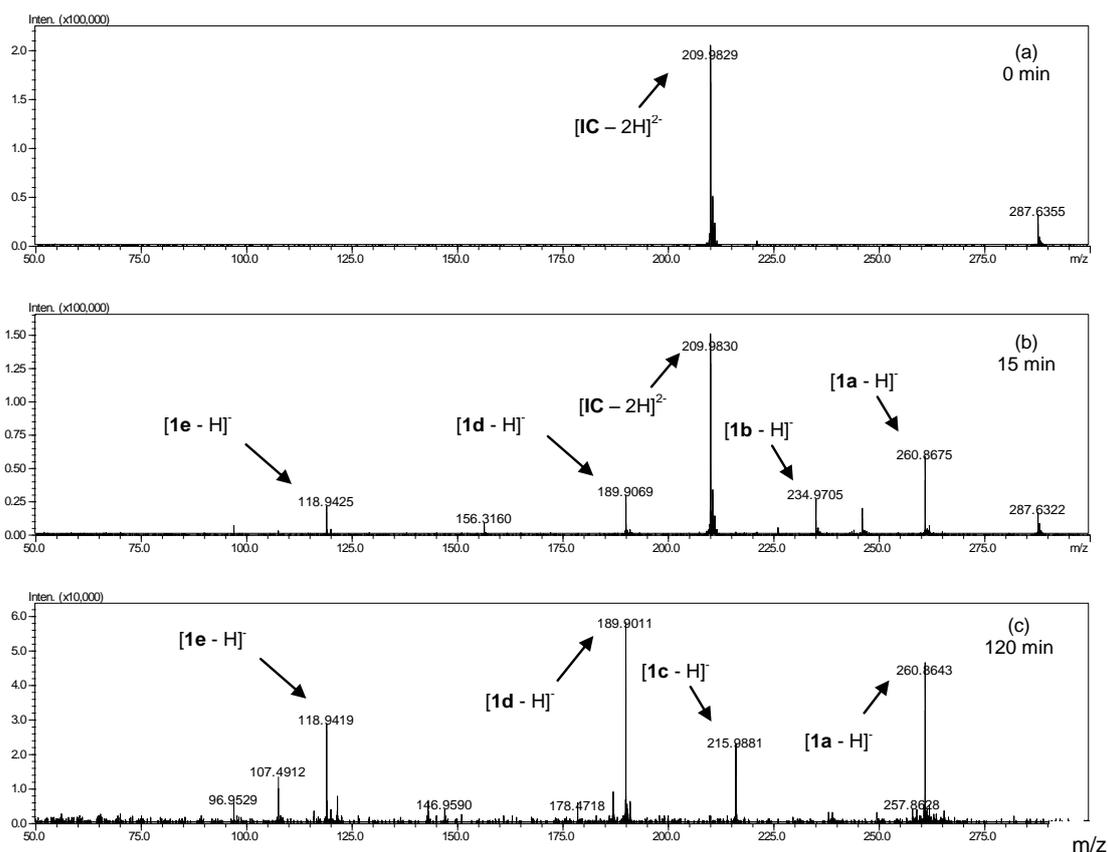


Figura 25: Área relativa do pico cromatográfico do íon  $[IC - 2H]^{2-}$  de  $m/z$  209,9829 em função do tempo de reação de degradação do corante IC pelo sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O gráfico mostra claramente que ao fim da primeira hora de reação a área do pico cromatográfico do íon  $[IC - 2H]^{2-}$  de  $m/z$  209,9829) é inferior a 10 % do valor da área no tempo inicial. Tendo essa relação como base para um cálculo semi-quantitativo verifica-se que 90 % do corante já foi degradado na primeira hora de reação. Este valor chega a 99,2 % ao fim de duas horas de reação.

A figura 26 apresenta os espectros de massas das amostras recolhidas nos tempos de reação de 0, 15 e 120 min. Observa-se claramente, e quase que exclusivamente (figura 26a), a presença do íon  $[IC - 2H]^{2-}$  de  $m/z$  209,9829. Com 15 minutos de reação (figura 26b) já é possível observar, com intensidade relativa consideravelmente alta, os íons de  $m/z$  118,9425 ( $[1e - H]^-$ ), 189,9069 ( $[1d - H]^-$ ), 234,9705 ( $[1b - H]^-$ ) e 260,8675 ( $[1a - H]^-$ ). Estes íons representam prováveis subprodutos de degradação.



**Figura 26: Espectros de massas das amostras recolhidas nos tempos de reação de, (a) 0 min, (b) 15 min e (c) 120 min na degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Uma análise comparativa dos espectros de massas (b) e (c) da figura 26 revela que os íons [1e - H]<sup>-</sup> de *m/z* 118,9425, [1d - H]<sup>-</sup> de *m/z* 189,9069, e [1a - H]<sup>-</sup> de *m/z* 260,8643 estão presentes em ambos os espectros, e com abundância relativa maior na amostra final (figura 26c). Outra observação é a ausência do íon [1b - H]<sup>-</sup> de *m/z* 234,9705 e a presença do íon [1c - H]<sup>-</sup> de *m/z* 215,9881 no espectro (c) da figura 26.

Para a confirmação destes íons como sendo referentes a subprodutos de degradação se faz necessária a análise dos cromatogramas de íon extraído para cada um deles. Na figura 27 são apresentados os cromatogramas para o íon [1e - H]<sup>-</sup> de *m/z* 118,9425.

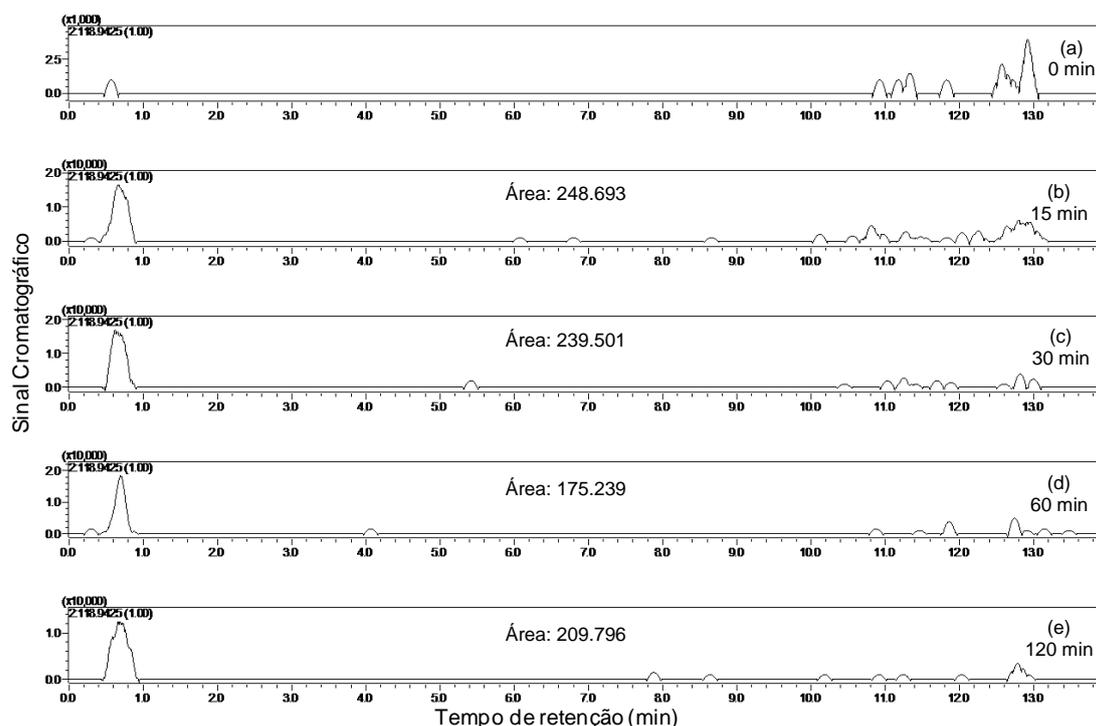


Figura 27: Cromatogramas de íon extraído de  $[1e - H]^-$   $m/z$  118,9425 para os tempos de reação de (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min de degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O comportamento dos cromatogramas ao longo do tempo é característico de um subproduto de degradação. Na alíquota inicial aparece um sinal cromatográfico pouco intenso no tempo de retenção entre 0 e 1 minuto que, provavelmente, está associado com alguma impureza na coluna cromatográfica. Picos a partir de 11 minutos de corrida aparecem em todos os cromatogramas de íon extraído de  $[1e - H]^-$   $m/z$  118,9425.

Na amostra coletada após 15 minutos de reação, contudo, observa-se um pico cromatográfico bem definido de área 248.693. Após 30 minutos de reação a área sofre pouca alteração (239.501), porém diminui para 175.239 após 1 hora de reação e volta a subir para 209.796 ao fim de 2 horas. Analisando esses dados podemos concluir que esse subproduto se forma logo nos primeiros minutos de reação e se mantém aproximadamente inalterado até 120 minutos de reação. A figura 28 mostra claramente este comportamento.

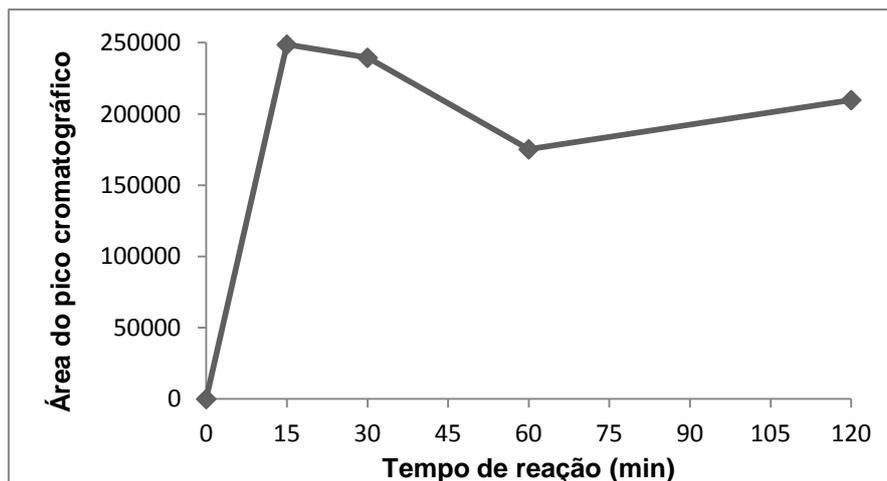
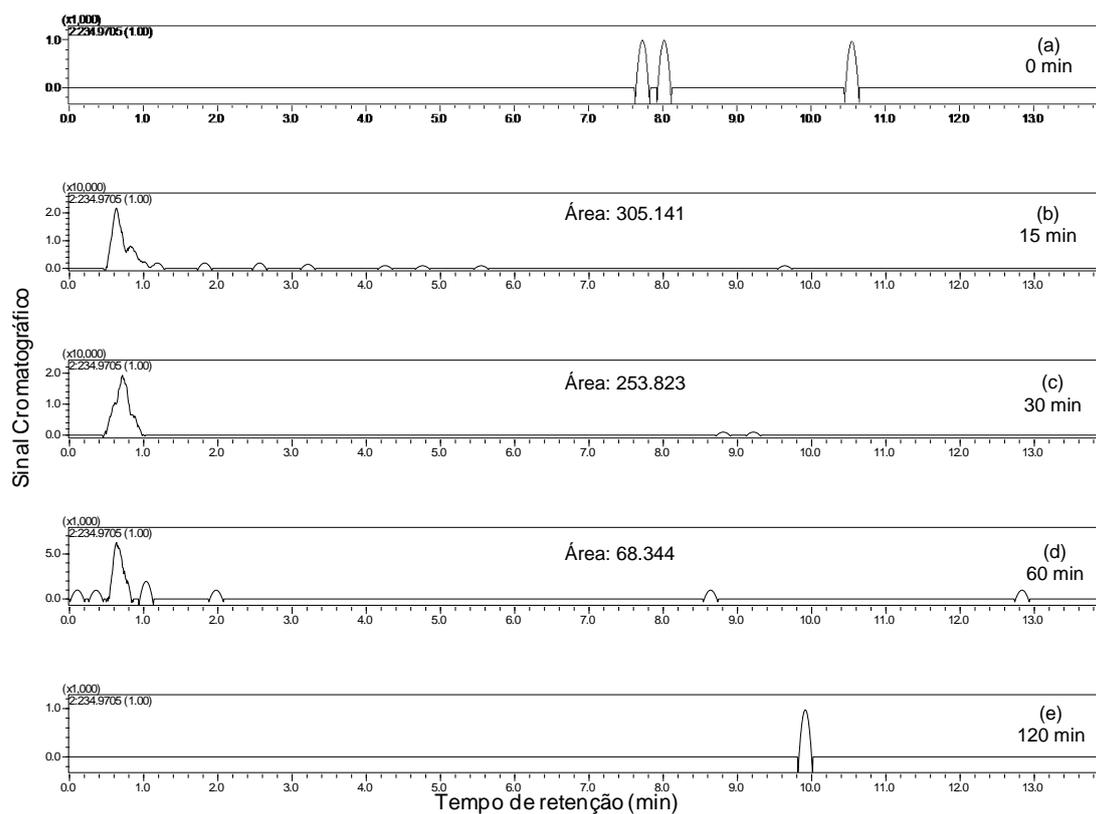


Figura 28: Área do pico cromatográfico do íon  $[1e - H]^-$  de  $m/z$  118,9425 em função do tempo na reação de degradação do corante IC pelo sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A análise da figura 28 revela o comportamento do subproduto **1e** ( $[1e - H]^-$   $m/z$  118,9425) durante os 120 minutos de reação. Como os dados cromatográficos já deixaram evidente, este subproduto se forma logo nos primeiros minutos de reação e, como se pode observar no gráfico (figura 28), a área do pico cromatográfico apresenta pequenas variações até o fim da reação. Com base nesta observação pode-se afirmar que este subproduto se mantém praticamente inalterado após os 15 primeiros minutos de reação.

Comportamento semelhante a esse é apresentado pelos subprodutos **1d** ( $[1d - H]^-$   $m/z$  189,9069), e **1a** ( $[1a - H]^-$   $m/z$  260,8643). Por outro lado, o subproduto **1b** ( $[1b - H]^-$   $m/z$  234,9705) apresenta comportamento bem diferente, como mostra a figura 29.



**Figura 29:** Cromatogramas de íon extraído de  $[1b - H]$   $m/z$  234,9705 para tempos de reação de (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min de degradação do IC pelo sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Como se pode observar, no cromatograma da alíquota inicial (figura 29a) não há pico cromatográfico bem formado na região entre 0 e 1 minuto de tempo de retenção, o que comprova a ausência deste composto na amostra inicial. Já aos 15 minutos de reação há o surgimento de um pico bem definido e com área de 305.141. Este valor decresce gradativamente até atingir 68.344 em 1 hora de reação, sendo que no tempo 120 minutos o pico não é mais observado. Isto demonstra que este subproduto foi formado e totalmente degradado nas 2 horas de reação, como pode ser visualizado também na figura 30.

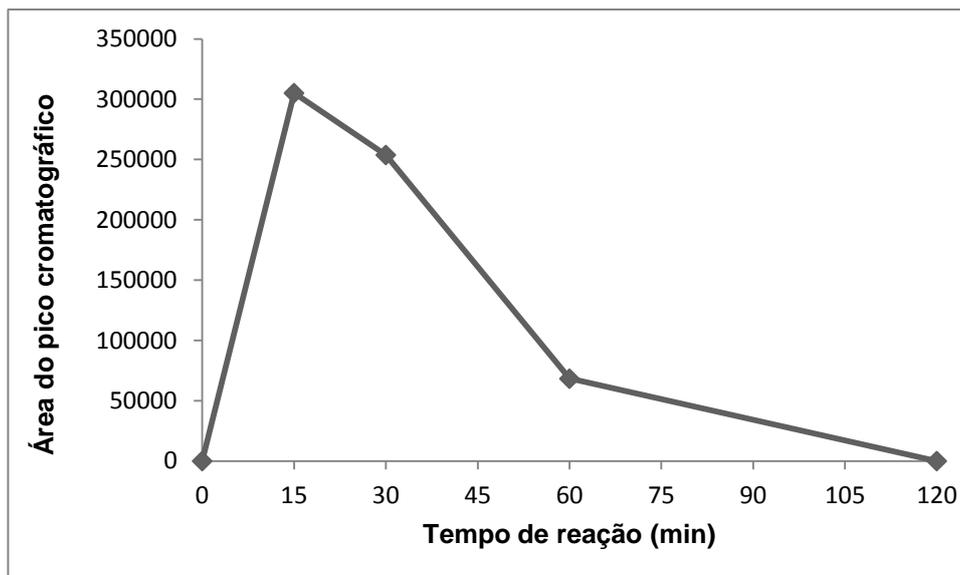
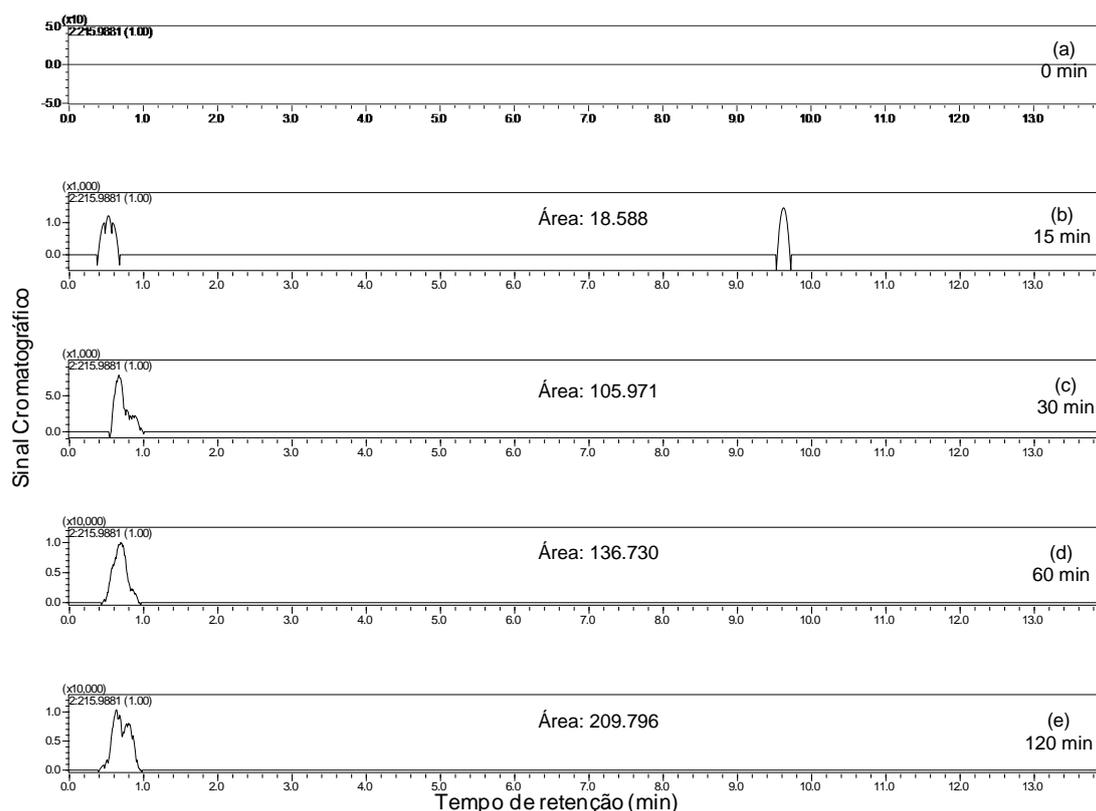


Figura 30: Área do pico cromatográfico do íon  $[1b - H]^-$  de  $m/z$  234,9705 em função do tempo de reação de degradação do corante IC pelo sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Na figura 30 o comportamento do subproduto **1b** ( $[1b - H]^-$   $m/z$  234,9705) é mais uma vez evidenciado. O gráfico mostra de forma clara a formação do subproduto já nos 15 minutos iniciais de reação e sua constante degradação até a completa remoção ao fim da reação. Um subproduto formado que também tem um comportamento que difere dos apresentados até aqui é **1c** ( $[1c - H]^-$   $m/z$  215,9881). A figura 31 apresenta os cromatogramas de íon extraído para este subproduto.



**Figura 31: Cromatogramas de íon extraído de  $[1c-H]$   $m/z$  215,9881 para tempos de reação de (a) 0 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 60 min (e) 120 min de degradação do IC pelo sistema  $RPC5/Zn/H_2O_2$ .**

Para a amostra inicial não é identificado nenhum sinal cromatográfico o que comprova a inexistência dessa substância na solução inicial. A partir de 15 minutos de reação, já é possível identificar um pico cromatográfico que mostra a presença da substância, porém com valor de área pequeno, o que significa baixa concentração. A partir deste momento até o fim do experimento, a área do pico cromatográfico deste subproduto cresce constantemente até 209,796. Este comportamento mostra que, a todo o momento, a porcentagem de formação desta substância é maior que sua degradação e ela se mantém no sistema, com concentração cada vez maior, até o fim do experimento. A figura 32 também comprova esse comportamento.

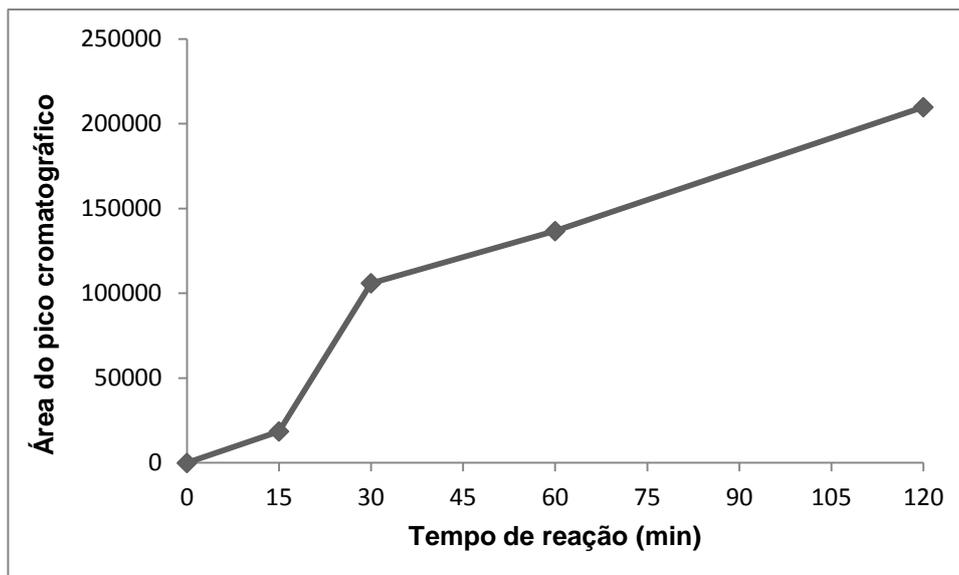
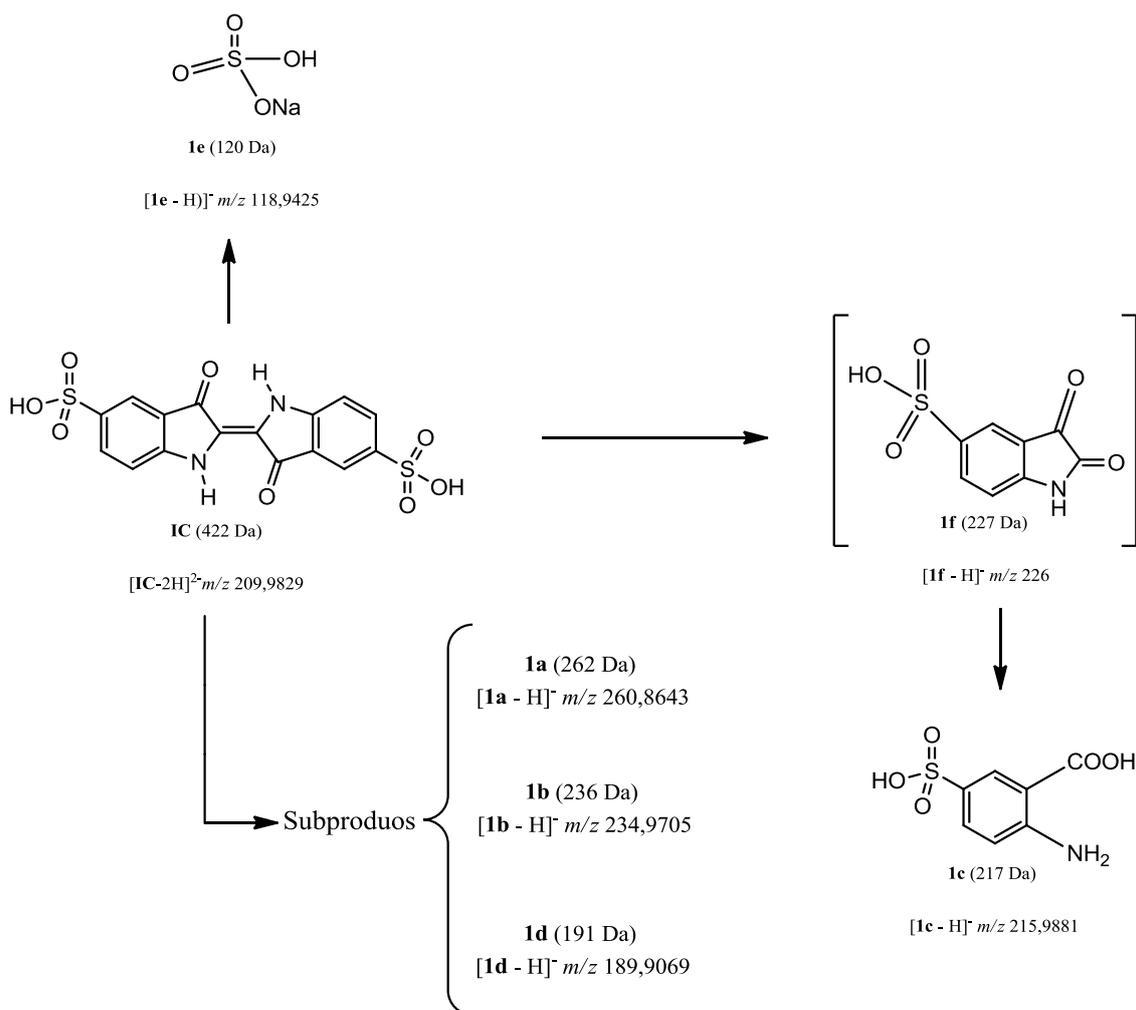


Figura 32: Área do pico cromatográfico do íon  $[1c - H]^-$  de  $m/z$  215,9881 em função do tempo de reação de degradação do corante IC pelo sistema  $RPC5/Zn/H_2O_2$ .

O resultado da figura 31 é apresentado de forma gráfica na figura 32. O comportamento apresentado é característico de um subproduto recalcitrante frente a este sistema de degradação. As figuras 27 a 32 revelam que os subprodutos formados na degradação oxidativa do IC pelo sistema  $RPC5/Zn/H_2O_2$  apresentam comportamento diferente frente ao sistema. Alguns são formados rapidamente e se mantêm praticamente inalterados no sistema durante 120 minutos de degradação (subproduto **1e**). Outros, como o subproduto **1b**, se formam logo no início da reação, porém são completamente degradados após 2 horas de reação. Ainda outros (subproduto **1c**, por exemplo) se formam lenta e gradativamente com concentração crescente até o fim da reação.

Uma rota de degradação do IC foi proposta, tendo como base dados provenientes dos espectros de massas, e a reatividade característica dos grupos funcionais da molécula do IC frente a agentes oxidantes fortes (radical hidroxila, no presente caso), a qual é apresentada na figura 33. A análise da rota proposta (figura 33) revela a tendência de ataque do radical  $HO\cdot$  aos grupos funcionais sulfonados ( $-SO_3H$ ) e à ligação  $C=C$  entre os anéis indólicos da molécula de IC.



**Figura 33: Proposta de rota de degradação do corante IC induzida por radical HO· gerado pelo sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

O ataque ao grupo sulfonado é evidenciado pela formação do subproduto **1e**, o qual é proveniente da dessulfonação da molécula de corante IC. Já a formação do subproduto **1c** envolve ataque do radical HO· à ligação dupla entre os anéis indólicos da molécula de IC levando à formação de um intermediário instável ( $[1f - H]^-$ ). A decomposição deste intermediário, via oxidação por radical hidroxila, explica a formação do subproduto **1c**. As massas exatas de **1c** e **1e** obtidas experimentalmente são coerentes com as massas exatas teóricas para as fórmulas moleculares dos subprodutos propostos, como mostra a tabela 8.

**Tabela 8: Diferença entre as massas exatas, experimental e teórica, para o corante IC e seus possíveis produtos de degradação.**

Substância	Fórmula	Massa	(M-H) <sup>-</sup>	(M-H) <sup>-</sup>	Erro / ppm
	Molecular	Molecular (M) <sup>1</sup>	Teórica <sup>2</sup>	Experimental <sup>2</sup>	
IC	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	421,9876	209,9867	209,9829	-18,10
1c	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>5</sub> S	217,0043	215,9972	215,9881	-42,13
1e	HSO <sub>4</sub> Na	119,9423	118,9420	118,9425	4.20

<sup>1</sup> massa molecular calculada pelo software LCMS-Solutions.

<sup>2</sup> no caso do IC a massa calculada corresponde à molécula duplamente desprotonada e com duas cargas negativas ([IC - 2H]<sup>-</sup>).

Os dados da tabela 8 revelam que as diferenças nos valores das massas exatas, experimental e teórica, para IC e **1e** são inferiores a 20 ppm (erro aceitável de acordo com a precisão do equipamento). Por outro lado, o erro para **1c** foi de 42,13 ppm. Apesar de ser um erro superior a 20 ppm, foi proposta para o subproduto **1c** uma estrutura de fórmula molecular C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>S (figura 33), devido à possível descalibração da máquina. Não foram propostas estruturas para os subprodutos **1b** ([**1b** - H]<sup>-</sup> m/z 234,9705), **1c** ([**1c** - H]<sup>-</sup> m/z, e **1d** ([**1d** - H]<sup>-</sup>) pois, maiores informações são necessária para a elucidação da estrutura.

A partir da análise dos subprodutos formados pode-se concluir que o sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é eficiente na degradação do índigo carmim, porém, vários subprodutos não são totalmente eliminados do sistema. Por esta razão faz-se necessário o estudo da toxicidade destes subprodutos, pois há a possibilidade de serem ainda mais tóxicos que o próprio corante. A detecção de subprodutos que se mantém no sistema após 2 horas de reação revela também que este sistema não é capaz de promover a completa mineralização (conversão em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) do IC. Para verificar esta possibilidade, análises de COT foram realizadas e os resultados são apresentados na tabela 9.

**Tabela 9: Análise de carbono orgânico total de alíquotas provenientes dos 6 sistemas de degradação empregados na degradação do corante IC após 2 horas de reação.**

Sistema	COT <sub>inicial</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	COT <sub>final</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Mineralização
RPC5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,131	7,902	-
RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,131	5,844	18,05
Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,131	8,146	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,131	8,293	-
RPC5	7,131	4,746	33,45
Zn	7,131	4,812	32,52

Ensaio de COT foram feitos com a finalidade de se verificar a porcentagem de mineralização do IC porém os resultados não se mostraram coerentes. Como se pode observar pela tabela 9 é atribuído ao sistema Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uma porcentagem de mineralização de 0 % (na verdade o COT presente na amostra aumentou). Porém este sistema apresentou uma porcentagem de degradação de IC de 70,43 %, como mostra a tabela 10. Outro dado inconsistente se refere ao sistema “Zn” ao qual é atribuída uma porcentagem de mineralização de 33,52 % (a maior obtida), enquanto os dados cromatográficos apontam a menor porcentagem de remoção de IC (4,86 %) dentre os 6 sistemas (tabela 10).

Os demais sistemas não apresentaram grande porcentagem de degradação do índigo carmim e por esta razão não foi feita análise mais aprofundada dos cromatogramas e espectros de massas. No caso desses sistemas foi feita apenas a comparação entre a área do pico cromatográfico para o íon [IC – 2H]<sup>2-</sup> de m/z 209,9829, o qual nos tempos de reação 0 e 120 min. A tabela 10 apresenta os resultados.

**Tabela 10: Porcentagens de degradação do corante IC a partir das áreas dos picos obtidos dos cromatogramas de íon extraído do [IC – 2H]<sup>2-</sup> de m/z 209,9829 após 2 horas de reação.**

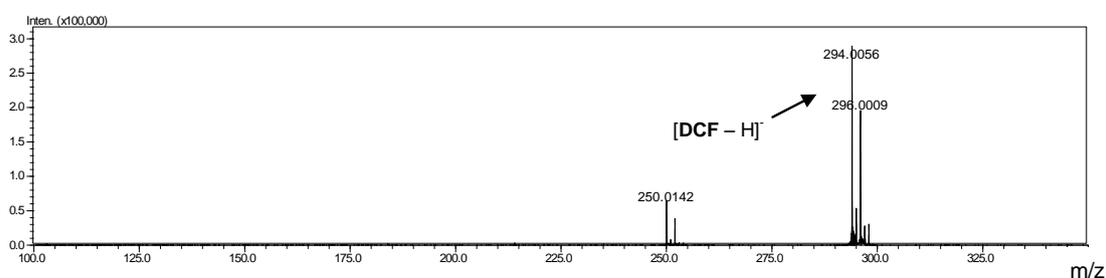
Sistema	Área em t <sub>0</sub>	Área em t <sub>120</sub>	Porcentagem de Degradação
RPC5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.712.545	2.688.945	27,57 %
RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.712.545	30.384	99,18 %
RPC5	3.712.545	2.630.991	29,13%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.712.545	2.052.893	44,70 %
Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.712.545	1.097.782	70,43 %
Zn	3.712.545	3.532.126	4,86 %

Os dados da tabela 10 revelam que apenas o sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou grande porcentagem de degradação, acima de 99 %. O sistema RPC5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta uma porcentagem de degradação bem inferior ao esperado uma vez que, as medidas de absorvância (item 3.2.5) revelaram uma porcentagem de degradação superior a 90 % (figura 17). Uma das possíveis explicações envolve a oxidação do catalisador porque os experimentos analisados por cromatografia (tabela 10) foram realizados mais de um ano após os experimentos analisados pelo UV-Vis (figura 17). Visto que o mecanismo de degradação proposto (figura 22) envolve a presença de Mn<sup>3+</sup>, a oxidação do catalisador exposto ao ar pode ter reduzido a fração de Mn<sup>3+</sup> no catalisador e com isso reduzido sua eficiência.

As porcentagens de degradação baixas apresentadas pelos sistemas RPC5, “H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>” e “Zn” já eram esperadas, pois os testes anteriores (item 3.2.5) revelaram que nem o catalisador tampouco o zinco metálico apresentam grande remoção por adsorção, e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sozinho não é capaz de degradar o corante em grande proporção. Também era esperada uma porcentagem de degradação relativamente alta para o sistema Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois testes anteriores (item 3.2.5) também mostraram que o zinco metálico na presença de peróxido de hidrogênio é capaz de degradar o corante com boa eficiência.

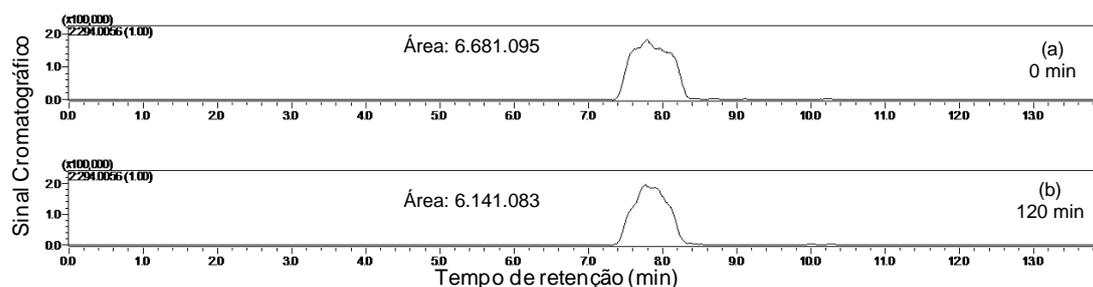
### 3.2.8.2 Diclofenaco de sódio

Os mesmos 6 sistemas de degradação usados para o IC foram testados para a degradação do fármaco diclofenaco de sódio. Os ensaios foram realizados exatamente nas mesmas condições usadas com o IC (descritos no item 3.1.6.1). Os resultados de degradação também foram analisados por HPLC-ESI/MS-IT-TOF. O sistema que se mostrou mais eficiente para a degradação do fármaco foi o sistema Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na figura 34 é apresentado o espectro de massas da amostra recolhida no tempo zero de reação.



**Figura 34: Espectro de massas da amostra inicial da reação de degradação do DCF pelo sistema Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Observa-se, claramente, o íon de  $m/z$  294,0056 (pico base) juntamente com o íon de  $m/z$  296,0009 com intensidade relativa de aproximadamente 2/3 do pico base. Esse é um padrão esperado para uma molécula que apresenta dois átomos de cloro em sua estrutura, tal como a do DCF. Na figura 35 estão representados os cromatogramas de íon extraído para a forma desprotonada do diclofenaco ([DCF – H] de  $m/z$  294,0056 / 296,0009) nos tempos inicial e final de reação.



**Figura 35: Cromatogramas de íon extraído do [DCF – H] de  $m/z$  294,0056 / 296,0009 para os tempos de reação (a) 0 min e (b) 120 min de degradação do DCF no sistema Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>..**

A análise destes cromatogramas mostra que a área do pico cromatográfico decaiu de 6.681.095 para 6.141.083. Esta diminuição representa apenas 5,96 % de degradação, o que é um valor muito pequeno. Com base nesta observação pode-se afirmar que este sistema não é eficiente para a degradação do DCF nas condições testadas e no tempo de 2 horas. Os demais sistemas também apresentaram porcentagens de degradação ou adsorção (sistemas “RPC5” e “Zn”) pequenas como mostra a tabela 11.

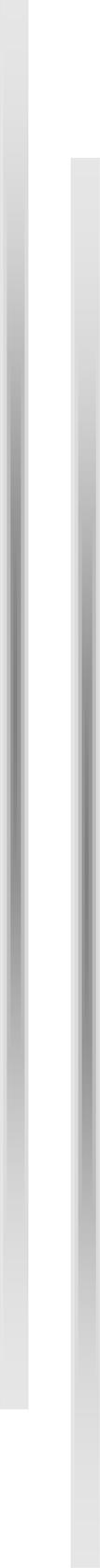
**Tabela 11: Eficiência da degradação do DCF pelos 6 sistemas testados.**

Sistema	Área em T <sub>0</sub>	Área em T <sub>120</sub>	Porcentagem de Degradação
RPC5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.224.859	8.741.519	5,24 %
RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.681.095	6.283.031	5,96 %
Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.681.095	6.141.083	8,08 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.224.859	9.039.296	2,01 %
RPC5	9.224.859	9.218.611	0,07 %
Zn	6.681.095	6.542.768	2,07 %

Pode-se observar que todos os sistemas (tabela 11) apresentaram porcentagens de degradação muito baixas (menores que 8%) após 120 min de reação, incluindo os experimentos controle (“H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, “RPC5” e “Zn”).

Neste capítulo foi descrito o procedimento de obtenção, a partir das pilhas descartadas, de catalisadores mistos de zinco e manganês. O material que apresentou maior atividade catalítica para o sistema de degradação Fenton-*like* foi RPC5, cujas condições de lixiviação foram: 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperatura 50 a 60 °C, tempo de 20 minutos, volume de solução ácida de 200 mL por grama de material lixiviado e adição de 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada grama de material lixiviado. Os diversos testes de degradação empregados mostraram que o sistema RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é o mais eficiente

para a degradação do corante índigo carmim, com porcentagens de degradação superiores a 90 %. Foram identificados 5 subprodutos de degradação do IC para este sistema (RPC5/Zn/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) através de análise por HPLC-ESI/MS-IT-TOF. Também foi testada a eficiência de RPC5 na degradação do fármaco diclofenaco de sódio, porém as porcentagens de degradação obtidas foram insignificantes para esta substância.



## **CAPÍTULO 4: MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO REDUTIVA**

Este capítulo trata do uso de zinco metálico (valência zero) pulverizado obtido a partir dos invólucros das pilhas, como um material para promover a degradação redutiva de moléculas alvo. Foi verificada a viabilidade do uso desse material para degradação dos pesticidas imidacloprid e thiamethoxam e do corante vermelho de metila por meio de métodos redutivos em meio ácido. São descritos os métodos e procedimentos adotados e os resultados obtidos, juntamente com sua análise.

#### 4. 1. PARTE EXPERIMENTAL

##### **4.1.1 Ensaios de degradação redutiva sem controle de pH**

Foram realizados ensaios de degradação redutiva dos pesticidas imidacloprid (Pestanal-Fluka *analytical*) e thiametoxam (Pestanal-Fluka *analytical*), além do corante vermelho de metila (PA.-A.C.S Synth). Todos os ensaios foram conduzidos em béqueres sob agitação magnética contendo 50 mL de soluções a 10 mg.L<sup>-1</sup> dos contaminantes a serem degradados. O pH destas soluções foi ajustado para 3 e adicionados 20 mg de Zn metálico pulverizado proveniente das capas de zinco das pilhas recicladas.

Foram recolhidas alíquotas de aproximadamente 1 mL a cada 6 minutos desde o tempo 0 até o tempo 30 minutos. Também foram recolhidas amostras nos tempos de reação 40, 50 e 60 minutos. As alíquotas foram filtradas com filtros de seringa (Millex HV (PVDF) 0,45 µm de poro, 33 mm de diâmetro) e armazenadas em geladeira. Posteriormente foram analisadas por injeção direta em espectrômetro de massas com ionização *electrospray* e analisador *ion trap* (LCQ-Fleet, Thermo-Scientific) no modo positivo de análise. O único preparo de amostra foi a adição de 1 mL de metanol (grau HPLC, J. T. Baker) a 1 mL de amostra.

##### **4.1.2 Ensaios de degradação redutiva com controle de pH**

Estes ensaios foram realizados nas mesmas condições anteriores, porém, o pH foi regulado inicialmente para 3, monitorado constantemente, e mantido sempre entre 3 e 3,5 por adição de gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Synth P.A.-A.C.S teor 95,0 % - 98,0 %) 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Sempre que o pH se aproximava de 3,5 era adicionado ácido até que o pH retornasse para 3.

## 4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.2.1 Degradação redutiva do pesticida imidacloprid (IMD) sem controle de pH

A figura 36 mostra os espectros de massas das alíquotas recolhidas nos tempos de reação 0 e 6 minutos de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $Zn^0$ ) do IMD sem controle de pH.

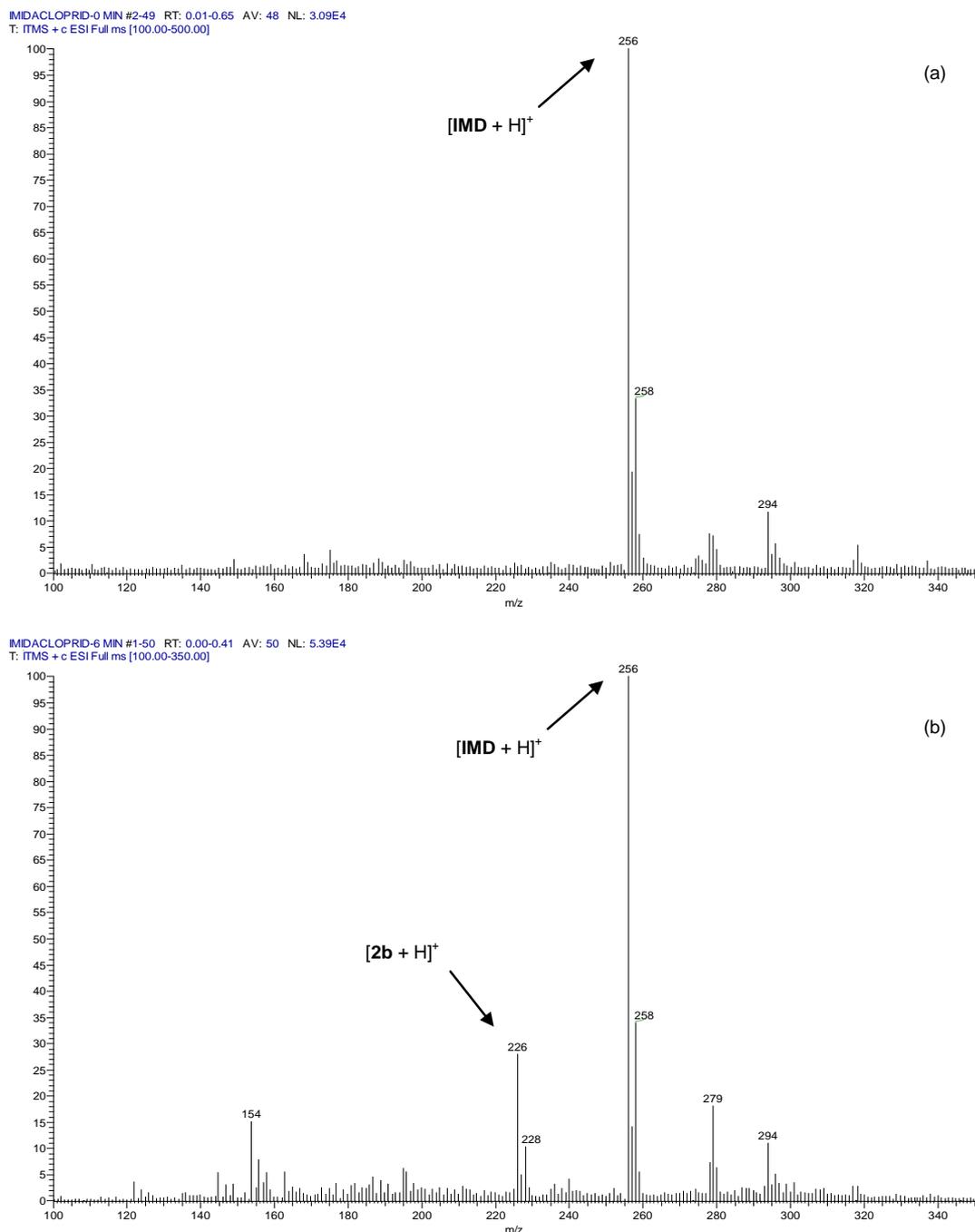


Figura 36: Espectros de massas das amostras recolhidas nos tempos de reação (a) 0 min e (b) 6 min de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $Zn^0$ ) do IMD sem controle de pH.

No espectro da figura 36a é observado apenas o íon de  $m/z$  256/258 com intensidade relativa de 100 %. Este íon é referente à molécula protonada do imidacloprid ( $[\text{IMD} + \text{H}]^+$ ). A intensidade relativa do íon de  $m/z$  258 é aproximadamente 1/3 da intensidade relativa do íon de  $m/z$  256. Este padrão é característico da presença de um átomo de cloro na molécula, o que de fato se observa na estrutura do IMD (figura 8). Um importante resultado observado é que nos primeiros 6 minutos aparece o íon de  $m/z$  226/228 ( $[\text{2b} + \text{H}]^+$ ) como o de segunda maior abundância relativa, sendo este um íon referente a um subproduto conhecido da degradação redutiva do imidacloprid. Ele é o resultado da redução do grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ) a grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ), como mostra o mecanismo da figura 40. Esse subproduto já foi encontrado em estudos de degradação do IMD por método redutivo usando  $\text{Fe}^0$  [39].

Quando se compara o espectro de massas do tempo 6 minutos com o espectro da amostra recolhida após 60 minutos de reação, apresentado na figura 37, é observado o mesmo perfil. Isto nos revela que a reação não continuou após os 6 minutos iniciais. Uma possível explicação para esse fato é que a concentração dos cátions  $\text{H}^+$ , que participam diretamente do processo de redução do imidacloprid, tenha diminuído consideravelmente após os minutos iniciais. A fim de comprovar a necessidade de uma alta concentração de  $\text{H}^+$  para a continuidade da reação foi repetido o ensaio de degradação novamente, desta vez com controle de pH (condições descritas no item 4.1.2).

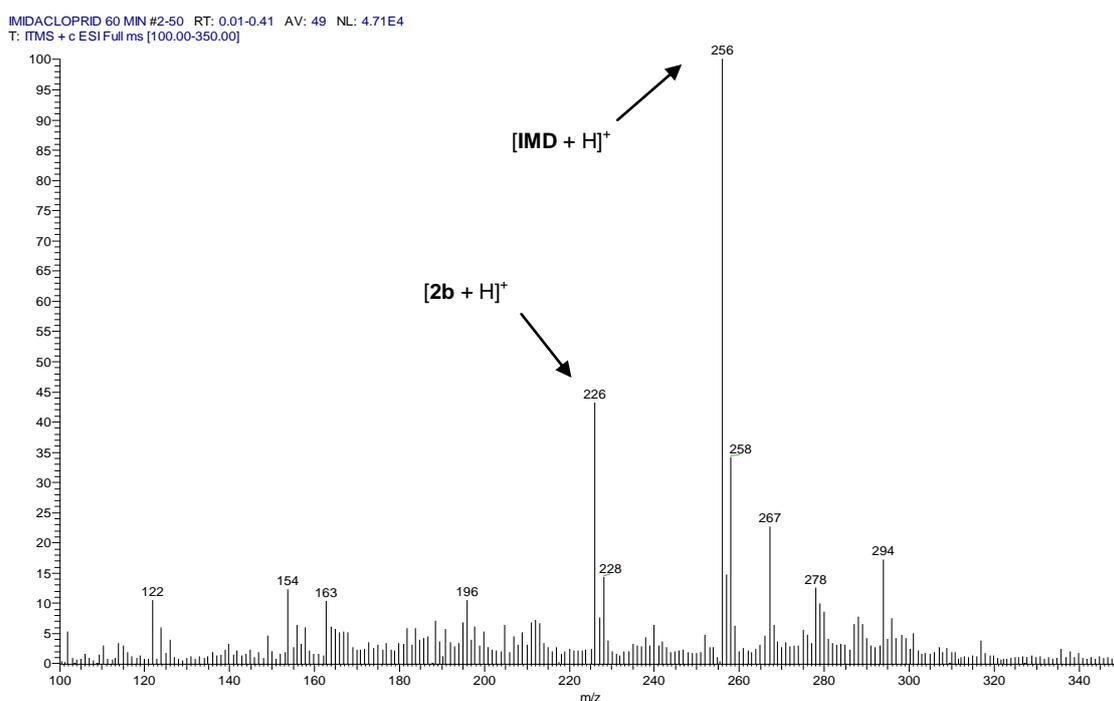


Figura 37: Espectro de massas da amostra recolhida no tempo de reação 60 min de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $\text{Zn}^0$ ) do IMD sem controle de pH.

#### 4.2.2 Degradação redutiva do pesticida imidacloprid (IMD) com controle de pH

A figura 38 mostra o espectro de massas das amostras recolhidas nos tempos 0 e 30 minutos de reação de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $Zn^0$ ) do IMD com controle de pH.

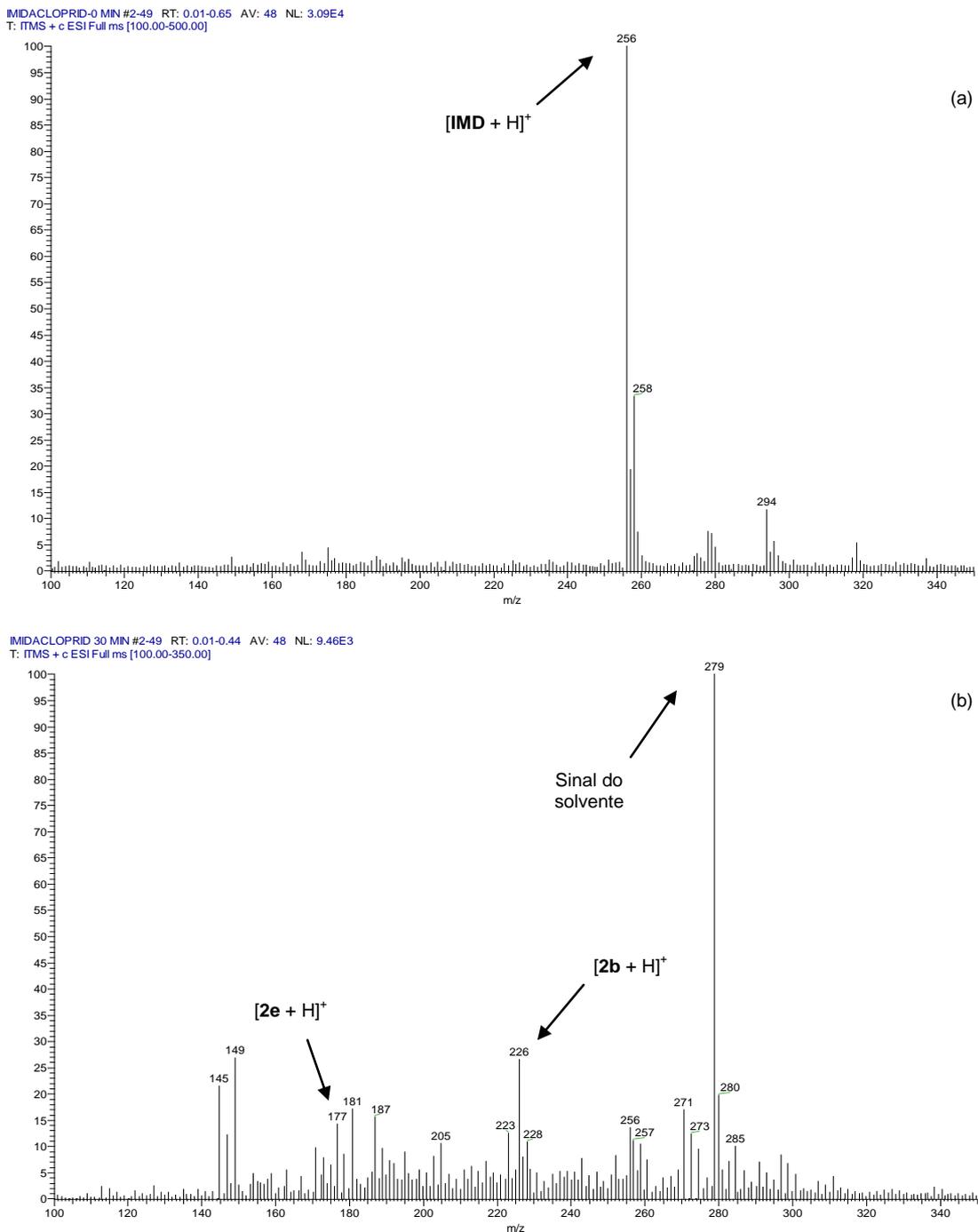
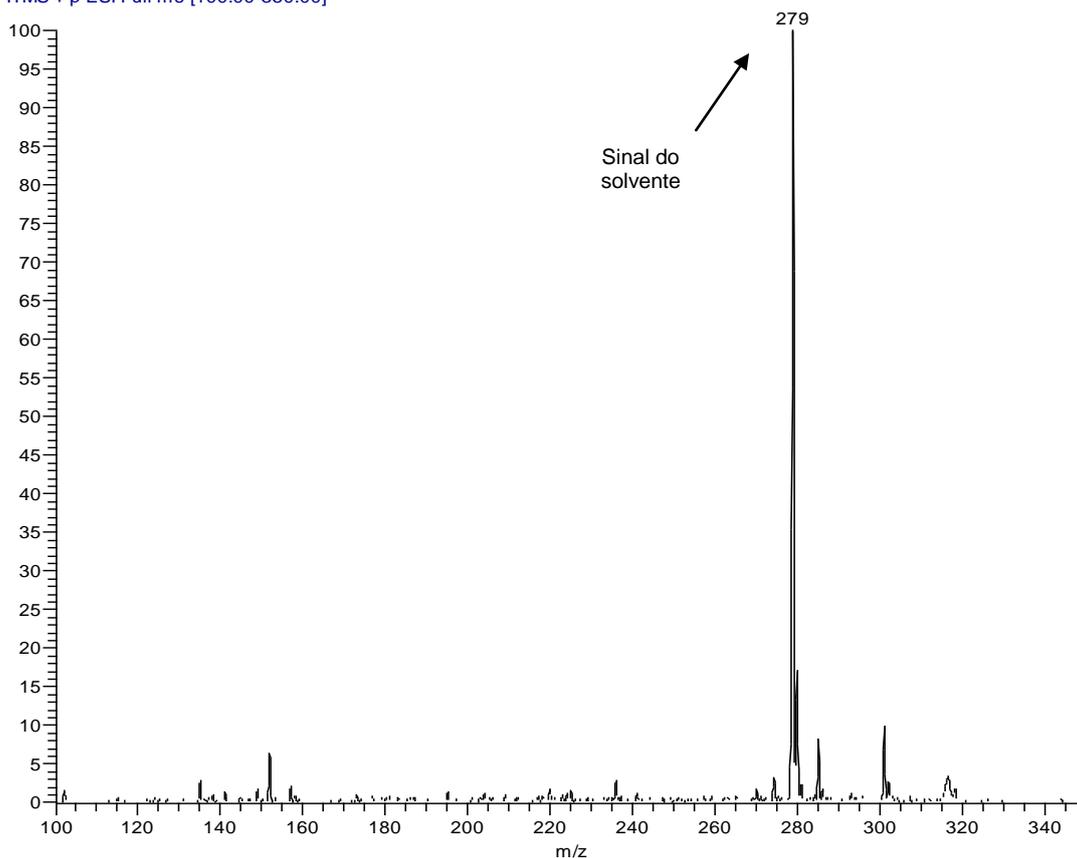


Figura 38: Espectros de massas das alíquotas retiradas nos tempos de reação (a) 0 min e (b) 30 min de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $Zn^0$ ) do IMD com controle de pH.

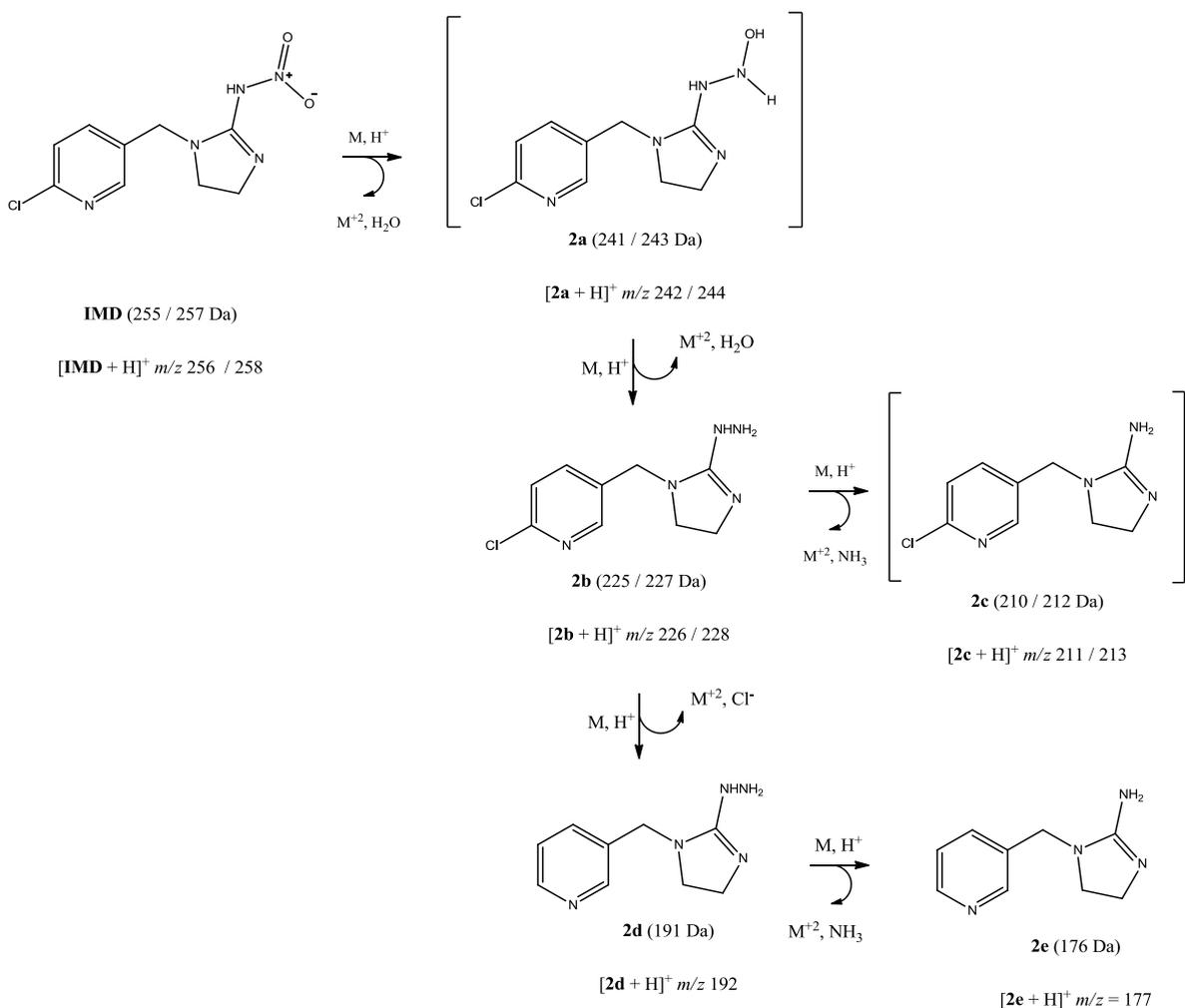
No espectro de massas referente à amostra recolhida no início do experimento (figura 38a) é notória a predominância do íon de  $m/z$  256/258 ( $[\text{IMD} + \text{H}]^+$ ) já identificado como referente à molécula protonada do pesticida. Na figura 38b, por outro lado, nota-se o íon de  $m/z$  279 como o mais intenso. Este íon é referente ao solvente usado (50 % metanol, 50 % água) como mostra o espectro de massas da figura 39.

BRANCO - 2\_150109104445 #1-50 RT: 0.00-0.25 AV: 50 NL: 1 31E4  
T: ITMS + p ESI Full ms [100.00-350.00]



**Figura 39: Espectro de massas do solvente usado nas reações de degradação redutiva.**

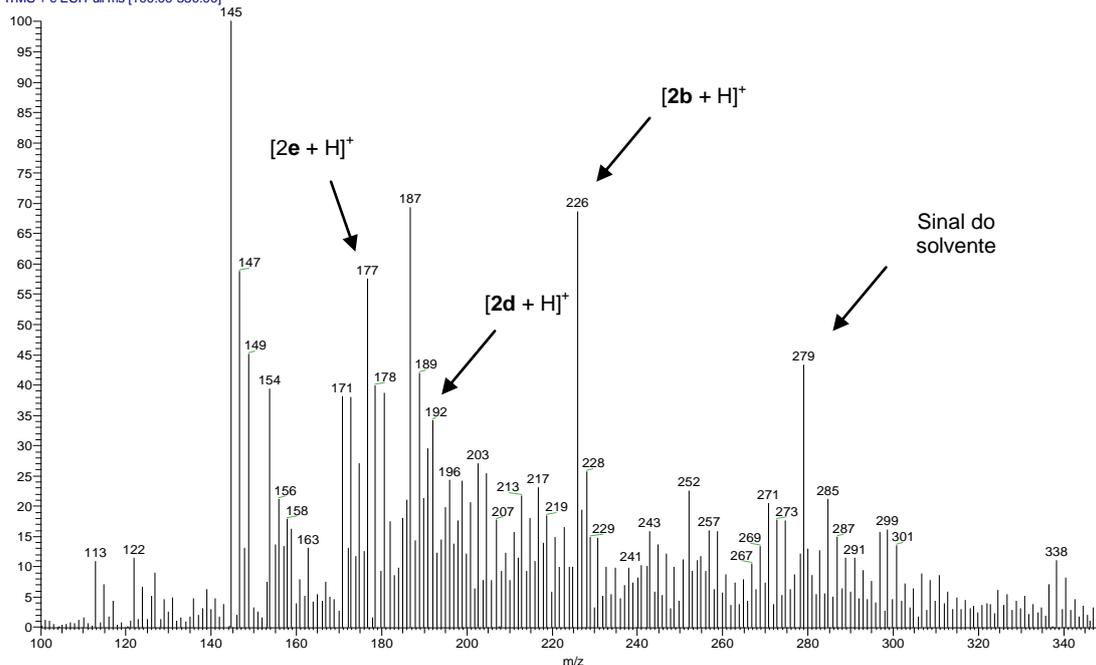
Ainda no espectro de massas da amostra obtida após 30 minutos de reação (figura 38b) nota-se que o íon  $[\text{IMD} + \text{H}]^+$  de  $m/z$  256/258 apresenta intensidade no nível do ruído, o que demonstra que o IMD foi completamente degradado. No mesmo espectro também foram destacados os íons de  $m/z$  226/228 ( $[\mathbf{2b} + \text{H}]^+$ ) e 177 ( $[\mathbf{2e} + \text{H}]^+$ ). Estes íons foram evidenciados porque são referentes a subprodutos de degradação redutiva do IMD promovida por  $\text{Fe}^0$  em meio ácido, já descrito na literatura [39], como mostra a figura 40.



**Figura 40: Rota de degradação redutiva do IMD, em meio ácido e na presença de  $\text{Fe}^0$ , proposto pela literatura (adaptado de [39]).**

Após 60 minutos de degradação (figura 41) já não é mais observado o íon  $[\text{IMD} + \text{H}]^+$  de  $m/z$  256/258, referente ao IMD protonado. Os íons referentes aos subprodutos **2b** ( $[\text{2b} + \text{H}]^+$  de  $m/z$  226/228) e **2e** ( $[\text{2e} + \text{H}]^+$  de  $m/z$  177), que já se mostravam presentes no espectro referente à amostra de 30 minutos, permanecem, mesmo após 1 hora de reação. O padrão isotópico característico da presença de cloro é observado para **2b**, porém não é identificado para **2e**.

As estruturas apresentadas na figura 40 evidenciam **2b** como, de fato, sendo uma substância com um átomo de cloro em sua estrutura diferente de **2e**. O íon de  $m/z$  192 ( $[\text{2d} + \text{H}]^+$ ), que é referente a outro subproduto, também é visto na figura 41. Isto prova que o IMD não é completamente mineralizado após 60 minutos de degradação redutiva em pH 3 na presença de 20 mg de  $\text{Zn}^0$  obtido das pilhas.



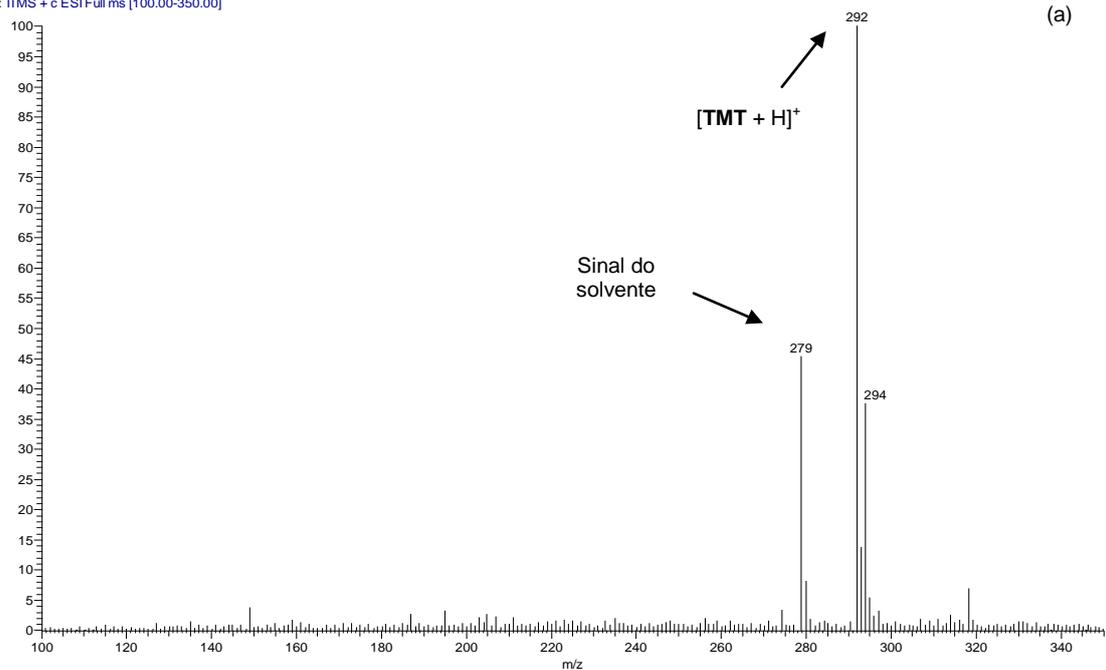
**Figura 41: Espectros de massas da alíquota retirada após 60 minutos de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn<sup>0</sup>) do IMD com controle de pH.**

A análise do espectro da figura 41 revela que os mesmos subprodutos descritos na literatura para a degradação redutiva na presença de Fe<sup>0</sup> (figura 40), são encontrados na degradação redutiva usando Zn<sup>0</sup> proveniente das pilhas. Por este motivo propõe-se que a reação com zinco metálico segue o mecanismo proposto na figura 40.

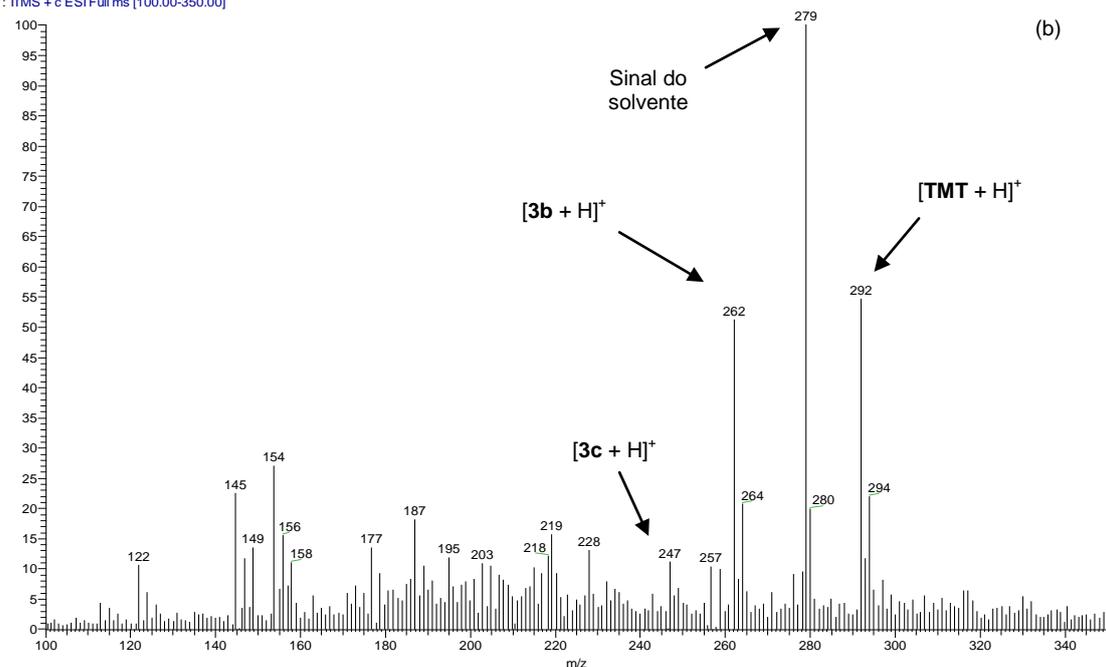
#### **4.2.3 Degradação redutiva do pesticida thiamethoxam (TMT) com controle de pH**

Na figura 42 são apresentados os espectros de massas correspondentes às amostras retiradas no início da reação e após 30 minutos de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn<sup>0</sup>) do TMT com controle de pH.

Thiamethoxam 0 min #1-49 RT: 0.00-0.42 AV: 49 NL: 2.91E4  
T: ITMS + c ESI Full ms [100.00-350.00]



THIAMETHOXAM 30 MIN #1-50 RT: 0.00-0.42 AV: 50 NL: 1.15E4  
T: ITMS + c ESI Full ms [100.00-350.00]

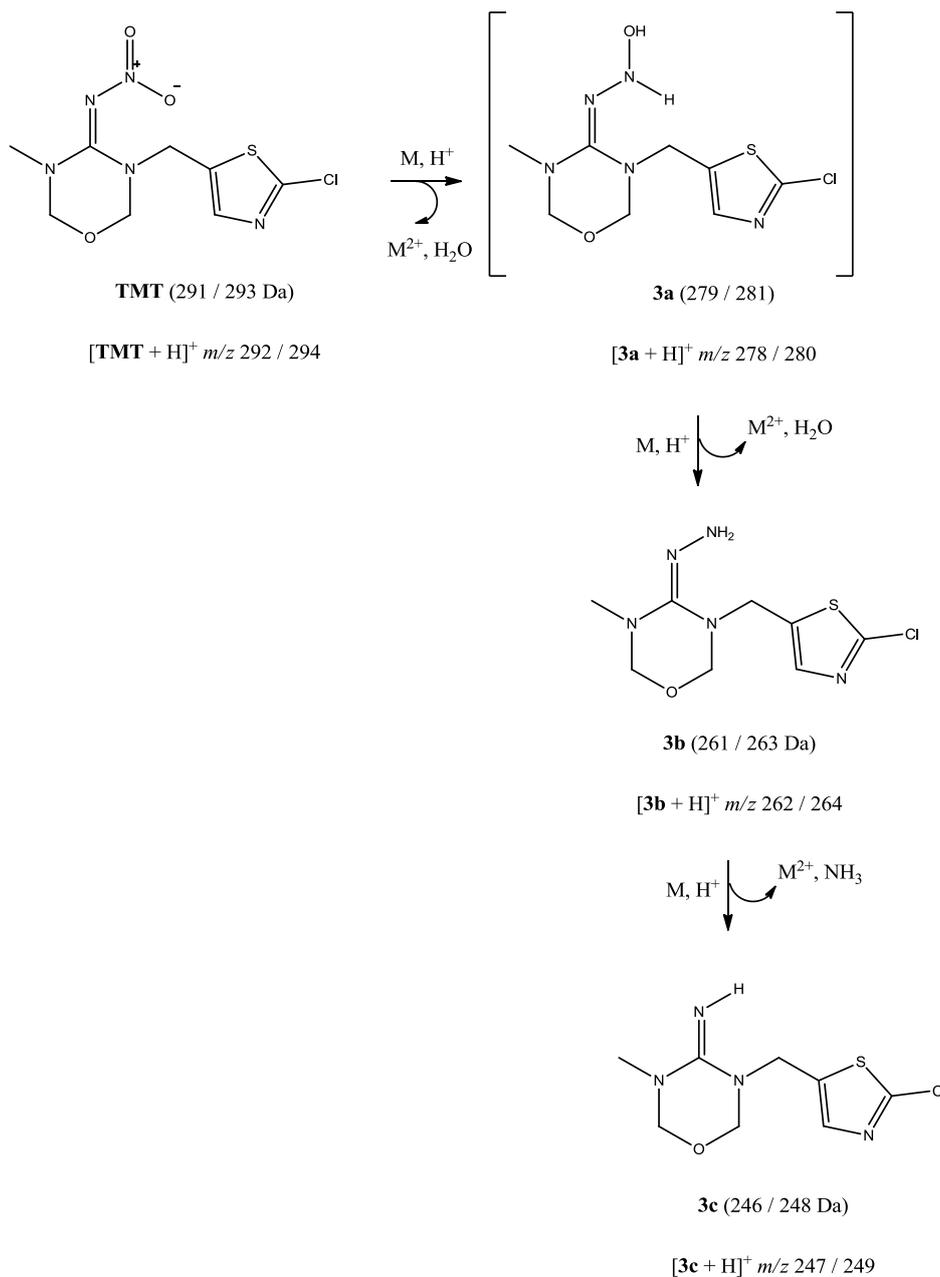


**Figura 42: Espectros de massas das alíquotas retiradas nos tempos de reação (a) 0 min e (b) 30 min de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de Zn<sup>0</sup>) do TMT com controle de pH.**

No espectro de massas correspondente ao início da reação (figura 42a) nota-se a presença do íon de  $m/z$  292/294 ( $[TMT + H]^+$ ) como o mais intenso, o qual é referente à molécula do thiamethoxam protonada. O íon de  $m/z$  279 também aparece com grande intensidade, sendo este referente ao solvente (figura 39). Após 30 minutos

de reação, porém, o íon de  $m/z$  279 (solvente) é o mais intenso e não  $[\text{TMT} + \text{H}]^+$  de  $m/z$  292/294.

Ainda na figura 42b foram destacados os íons de  $m/z$  262/264 ( $[\mathbf{3b} + \text{H}]^+$ ) e de  $m/z$  247/249 ( $[\mathbf{3c} + \text{H}]^+$ ). O destaque para estes íons se deve ao fato de serem subprodutos de degradação reductiva do TMT, promovida por  $\text{Fe}^0$  em meio ácido, como já descrito na literatura [39] (figura 43).



**Figura 43: Mecanismo de degradação reductiva do TMT, em meio ácido e na presença de  $\text{Fe}^0$ , proposto pela literatura (adaptado de [39]).**

Após 60 minutos de reação (figura 44), o espectro de massas revela ainda a presença dos íons referentes aos subprodutos **3b** ( $[3b + H]^+$  de  $m/z$  262/264) e **3c** ( $[3c + H]^+$  de  $m/z$  247/249), ambos clorados. Esta observação leva à dedução de que o método de degradação redutiva empregado não foi capaz de promover a mineralização completa do pesticida TMT, uma vez que subprodutos ainda persistiam na solução após 1 hora de reação. O espectro da figura 44 revela também que os mesmos subprodutos descritos na literatura para a degradação redutiva na presença de  $Fe^0$  (figura 43), são encontrados na degradação redutiva usando  $Zn^0$  proveniente das pilhas. Por esta razão propõe-se que a reação com zinco metálico segue o mecanismo proposto na figura 43.

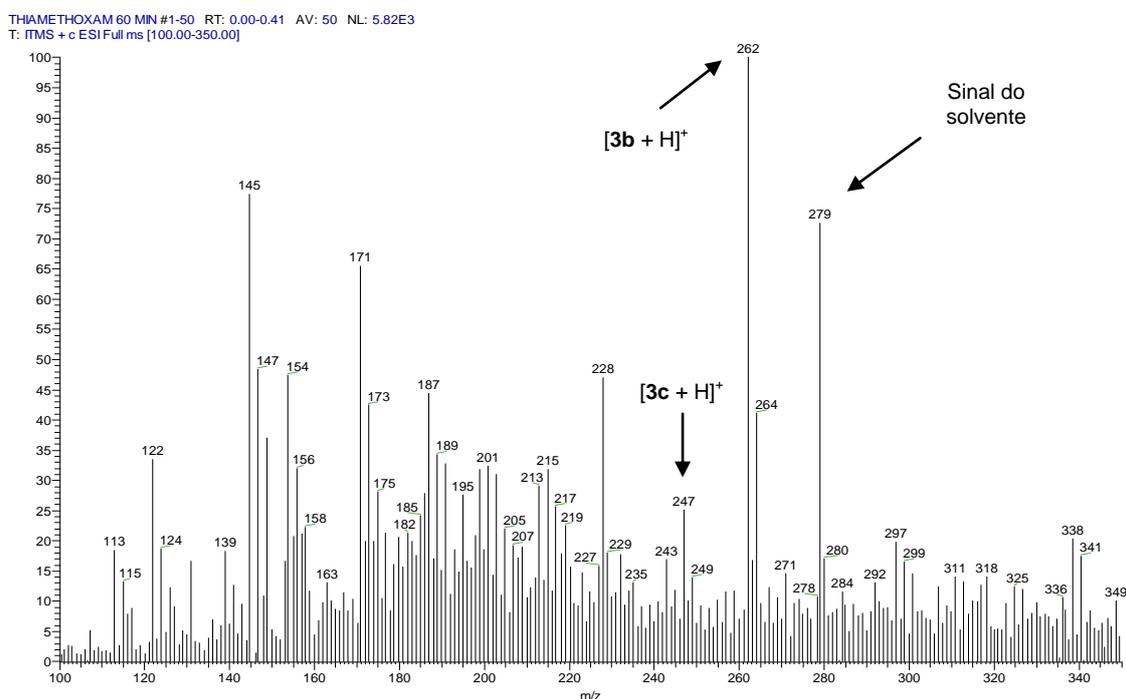
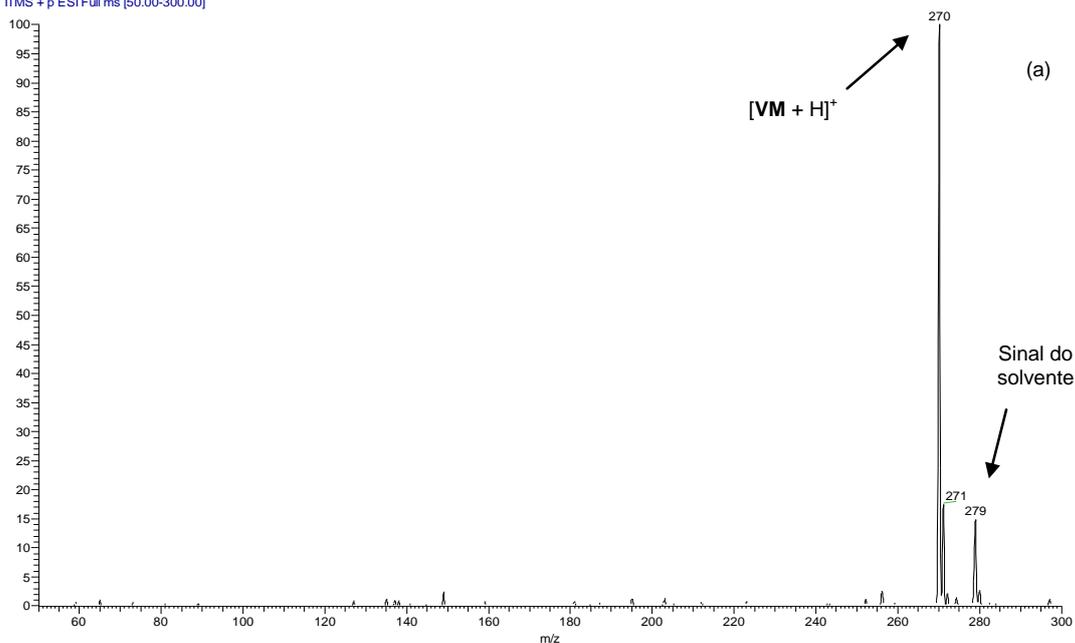


Figura 44: Espectro de massas da alíquota retirada após 60 minutos de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $Zn^0$ ) do TMT com controle de pH.

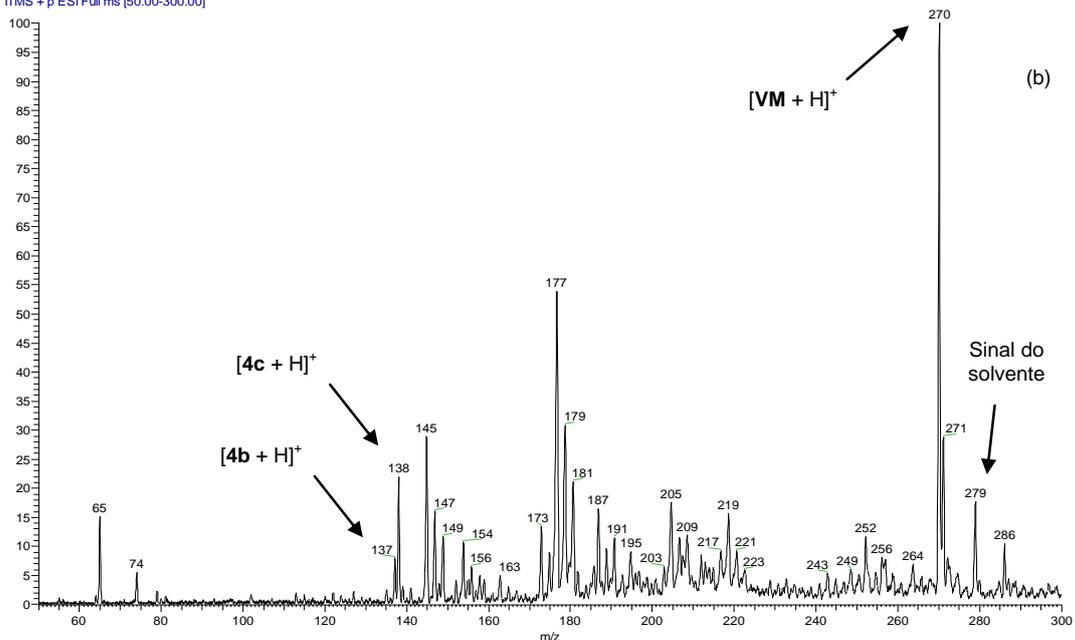
#### 4.2.4 Degradação redutiva do corante vermelho de metila (VM) com controle de pH

Os espectros de massas referentes à solução inicial e à alíquota coletada após 30 minutos de reação de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $Zn^0$ ) do VM com controle de pH são apresentados na figura 45.

Vermelho de Metila 0 min - 2 #1-49 RT: 0.00-0.25 AV: 49 NL: 2.47E4  
T: ITMS + p ESI Full ms [50.00-300.00]



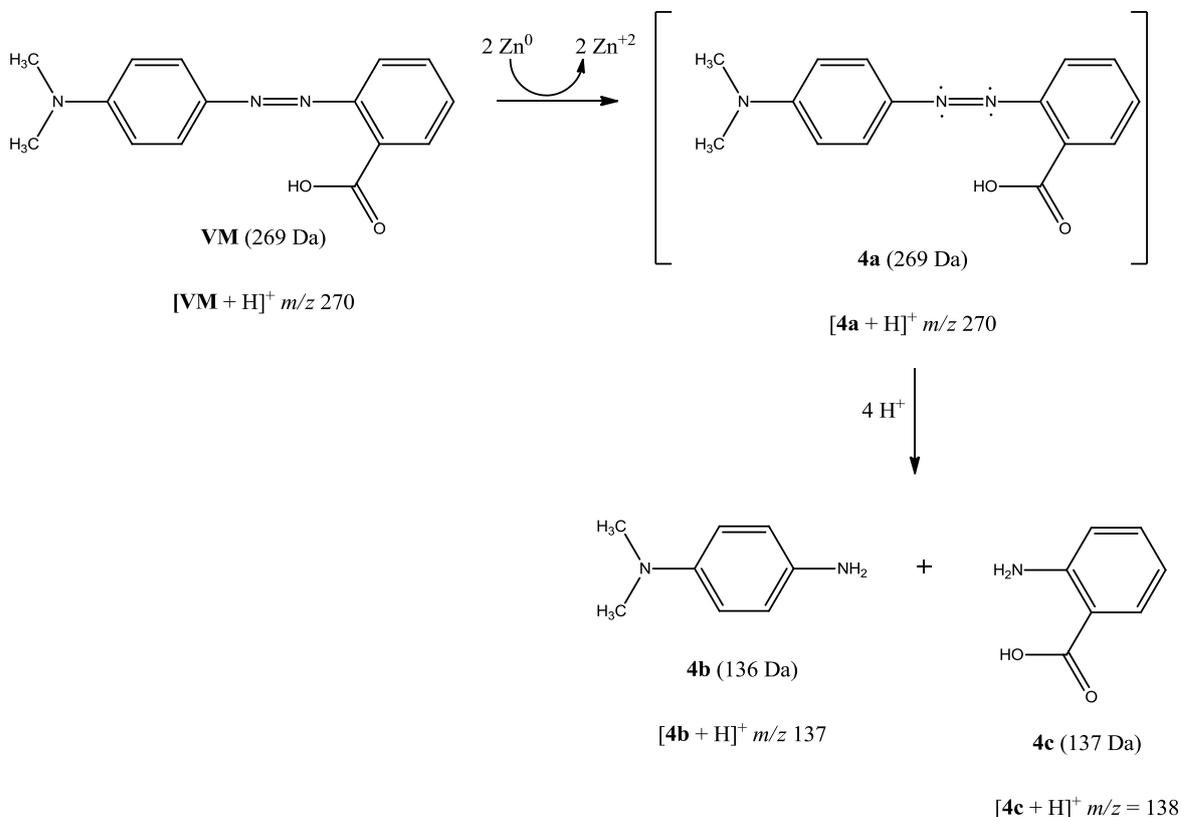
Vermelho de Metila 30 min #2-49 RT: 0.01-0.25 AV: 48 NL: 8.09E3  
T: ITMS + p ESI Full ms [50.00-300.00]



**Figura 45: Espectros de massas da solução inicial (a) e da alíquota retirada após 30 minutos (b) de reação de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $Zn^0$ ) do VM com controle de pH.**

O espectro de massas da solução inicial (figura 45a) mostra o íon de  $m/z$  270 ( $[VM + H]^+$ ) como o mais intenso. Este íon equivale à molécula protonada do corante VM. Após 30 minutos de reação (figura 45b) o íon  $[VM + H]^+$  de  $m/z$  270 continua sendo o mais intenso (o que não acontece na degradação redutiva com controle de pH do IMD e TMT), o que é um indício de que o VM é uma substância mais resistente à degradação redutiva nas condições empregadas. Análises quantitativas, porém, são necessárias para se chegar a conclusões definitivas a esta respeito. Ainda na figura

45b foram destacados os íons de  $m/z$  138 ( $[4c + H]^+$ ) e de  $m/z$  137 ( $[4b + H]^+$ ). Esta ênfase é justificada pelo fato de serem estes íons referentes a subprodutos de degradação do VM (figura 46).

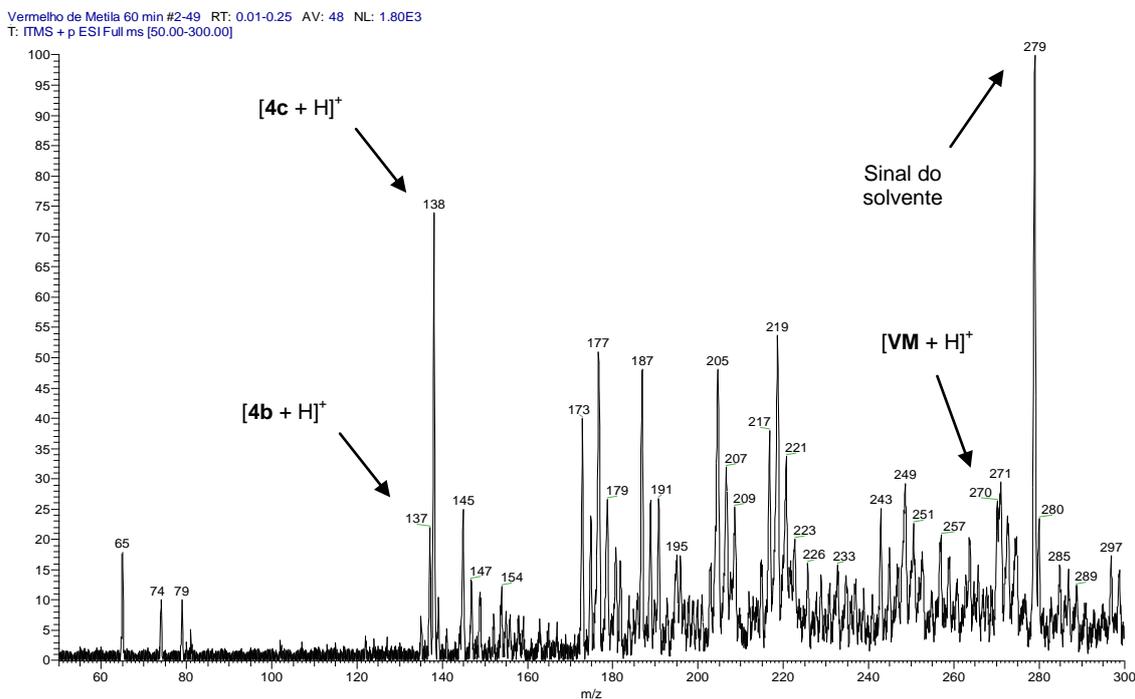


**Figura 46: Rota proposta para a degradação redutiva do VM por  $\text{Zn}^0$  obtido de pilhas descartadas (20 mg) em pH 3 com controle de pH (adaptado [77]).**

O mecanismo apresentado na figura 46 demonstra esquematicamente que os subprodutos  $[4c + H]^+$  de  $m/z$  138 e  $[4b + H]^+$  de  $m/z$  137 são provenientes da quebra redutiva da ligação azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ). Esta quebra é promovida na medida em que o zinco metálico doa elétrons para os átomos de N da ligação azo dando origem a um intermediário com elétrons desemparelhados nestes átomos de nitrogênio [77]. Uma vez que o meio é ácido (alta concentração de  $\text{H}^+$ ), rapidamente se formam, a partir do intermediário, os subprodutos cujas formas protonadas correspondem aos íons de  $m/z$  137 ( $[4b + H]^+$ ) e de  $m/z$  138 ( $[4c + H]^+$ ).

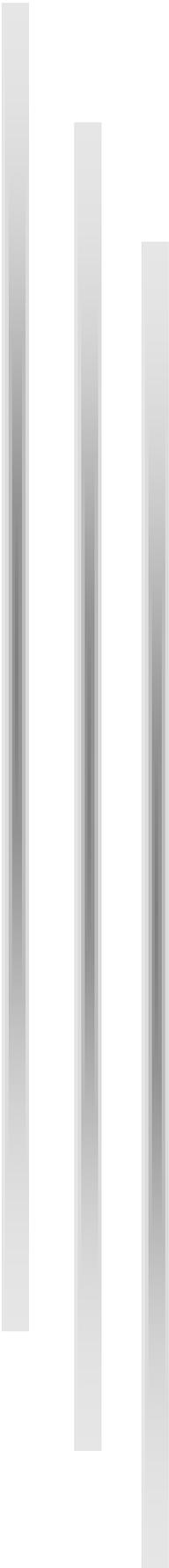
Após 60 minutos de reação (figura 47) observa-se a presença do íon  $[\text{VM} + \text{H}]^+$  de  $m/z$  270 ao nível de ruído, porém o subproduto **4c** ( $[4c + H]^+$  de  $m/z$  138) é o segundo íon de maior intensidade. Assim como o imidacloprid e thiamethoxam, o vermelho de metila também não é mineralizado por completo após 1 hora de ensaio de degradação redutiva, nas condições empregadas. Chega-se a essa conclusão pela

observação de íons referentes a subprodutos de degradação **4b** ( $[4b + H]^+$  de  $m/z$  137) e **4c** ( $[4c + H]^+$  de  $m/z$  138) no espectro da figura 47.



**Figura 47: Espectro de massas da alíquota retirada após 60 minutos de degradação redutiva (pH 3 e 20 mg de  $Zn^0$ ) do VM com controle de pH.**

Neste capítulo foi avaliado o uso do zinco metálico (de valência zero) pulverizado a partir dos invólucros das pilhas como agente redutor em processos de degradação redutiva em meio ácido. Análises de espectros de massas das amostras comprovaram que o sistema empregado foi capaz de degradar os pesticidas, imidacloprid e thiamethoxam, e o corante vermelho de metila. Subprodutos de degradação já registrados na literatura foram detectados para os dois pesticidas degradados. Apesar de ser eficiente na degradação, o sistema adotado não promoveu a mineralização dos contaminantes uma vez que os subprodutos persistiam mesmo após 1 hora de experimento.



**CAPÍTULO 5: FOTOCATALISADORES A  
PARTIR DE INVÓLUCROS DE ZINCO DE  
PILHAS RECICLADAS**

Este capítulo apresenta os experimentos e testes realizados com a finalidade de avaliar a viabilidade de se produzir um material com atividade fotocatalítica a partir dos invólucros de zinco das pilhas. Foram produzidos fotocatalisadores por meio de calcinação e tratamento hidrotermal e a eficiência destes materiais foi analisada por ensaios de degradação frente ao corante índigo carmim.

## 5.1. PARTE EXPERIMENTAL

### **5.1.1 Material obtido por calcinação**

Zinco metálico foi adicionado a um béquer de 100 mL onde foram adicionados 50 mL de água destilada (obtida por sistema de osmose reserva QUIMIS). A esse sistema foi adicionado, aos poucos, HNO<sub>3</sub> (P.A Anidrol 65,0 % - 70,0 %) sob agitação magnética até completa dissolução do metal. Foi adicionado, aos poucos, NH<sub>4</sub>OH (P.A. – ACS Synth 28,0 % - 30,0 %) até atingir o pH 7. A solução contendo um precipitado branco (Zn(OH)<sub>2</sub>) foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi secado em estufa, macerado e homogeneizado.

Em seguida foi levado à mufla (GP científica) para calcinação com rampa de aquecimento de 2 horas para atingir a temperatura de 400 °C. O material foi mantido nesta temperatura por 2 horas, e então deixado resfriar até atingir a temperatura ambiente. Os materiais feitos a partir de (i) zinco comercial (P.A Synth teor mínimo 99,0 %) e (ii) das capas de zinco das pilhas foram denominados ZC2 e ZC4, respectivamente.

### **5.1.2 Material obtido por tratamento hidrotermal**

Zinco metálico foi adicionado a um béquer de 100 mL onde foram adicionados 50 mL de água destilada (obtida por sistema de osmose reserva QUIMIS). A esse sistema foi adicionado, aos poucos, HNO<sub>3</sub> (P.A Anidrol 65,0 % - 70,0 %) sob agitação magnética até completa dissolução do metal. Foi adicionado, pouco a pouco, NH<sub>4</sub>OH (P.A. – ACS Synth 28,0 % - 30,0 %) até atingir o pH 7. A solução contendo um precipitado branco (Zn(OH)<sub>2</sub>) foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi secado em estufa, macerado e homogeneizado.

Este material foi colocado em uma autoclave de teflon à qual foram adicionados 70 mL de água destilada a 80 °C. Este sistema foi levado para uma estufa a 125 °C e mantido por 2 horas. Dois materiais foram preparados: ZA3, a partir de zinco comercial (P.A Synth teor mínimo 99,0 %), e ZA4 a partir das capas de zinco das

pilhas. A tabela 12 apresenta uma síntese das condições de obtenção dos 4 fotocatalisadores.

**Tabela 12: Condições de obtenção dos fotocatalisadores ZC2, ZC4, ZA3 e ZA4.**

Material	Tratamento	Fonte de zinco metálico
ZC2	Calcinação	Comercial
ZC4	Calcinação	Pilhas
ZA3	Hidrotermal	Comercial
ZA4	Hidrotermal	Pilhas
ZnO	Material comercial	

### **5.1.3 Ensaios de degradação**

Foram realizados testes de ensaio de degradação por fotocatalise com os materiais produzidos (ZC2, ZC4, ZA3 e ZA4) e com ZnO comercial. Também foram realizados ensaios de adsorção de todos os 5 materiais, além de ensaios de fotólise. Os testes de fotocatalise foram realizados em um reator (uma caixa de madeira toda revestida internamente de papel alumínio). Em um béquer de 50 mL foram adicionados 50 mL de solução de índigo carmim (Hartman-Leddon teor 91) 30 mg.L<sup>-1</sup> e 125 mg de um dos 5 catalisadores. O béquer foi colocado em um agitador magnético dentro do reator com uma lâmpada UVA (Soleil luz negra 26 W 127 V 370 mA 50/60 Hz Fp > 0,5) e três lâmpadas UVC (PL-S, Philips, potência nominal de 9 W), todas posicionadas acima do béquer. O sistema foi mantido sob agitação magnética.

Ensaios controle de adsorção e fotólise foram também realizados. O ensaio de fotólise foi realizado no mesmo reator e exatamente nas mesmas condições dos testes de fotocatalise, com a única diferença de não adicionar catalisador ao sistema reacional. Por outro lado, os ensaios de adsorção foram realizados fora do reator em béqueres de 50 mL envolvidos em papel alumínio para impedir o contato com a luz. Foram adicionados 50 mL de solução de IC 30 mg.L<sup>-1</sup> e 125 mg de catalisador (ZC2, ZC4, ZA3, ZA4, ou ZnO) e o sistema foi mantido sob agitação durante 4 horas.

Em todos os ensaios foram recolhidas alíquotas de 5 mL nos tempos 0, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. As amostras que continham fotocatalisador foram centrifugadas por 10 minutos a 4000 rpm (centrífuga Centribio mod. 80-20) e o sobrenadante foi recolhido e colocado na cubeta. Em seguida foi medida a absorvância da solução no comprimento de onda 610 nm em um espectrofotômetro

UV-Vis (Varian CARY 50 Conc.) com medidas feitas em cubeta de quartzo de 1 mm de comprimento óptico.

## 5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 48 apresenta o decaimento da absorvância da solução de IC durante as 4 horas de reação para os 5 fotocatalisadores.

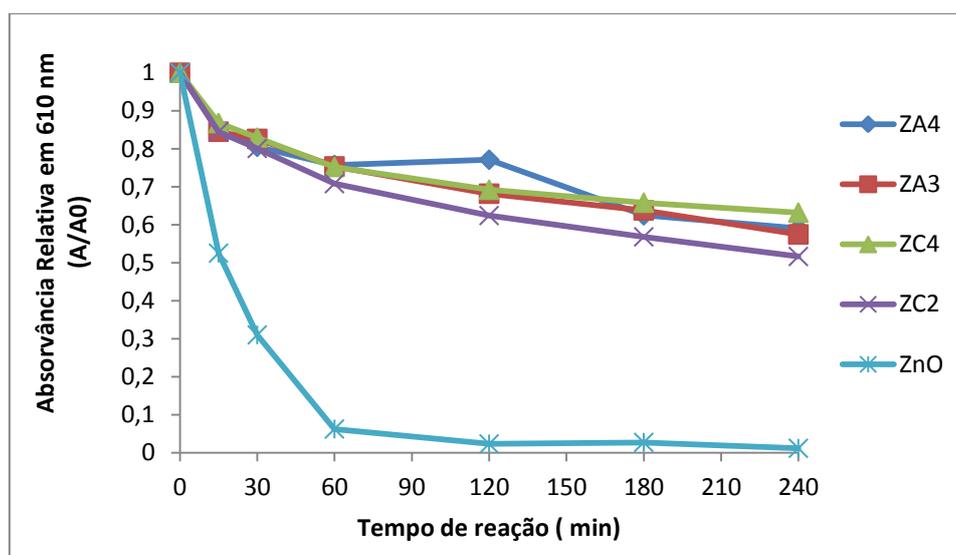
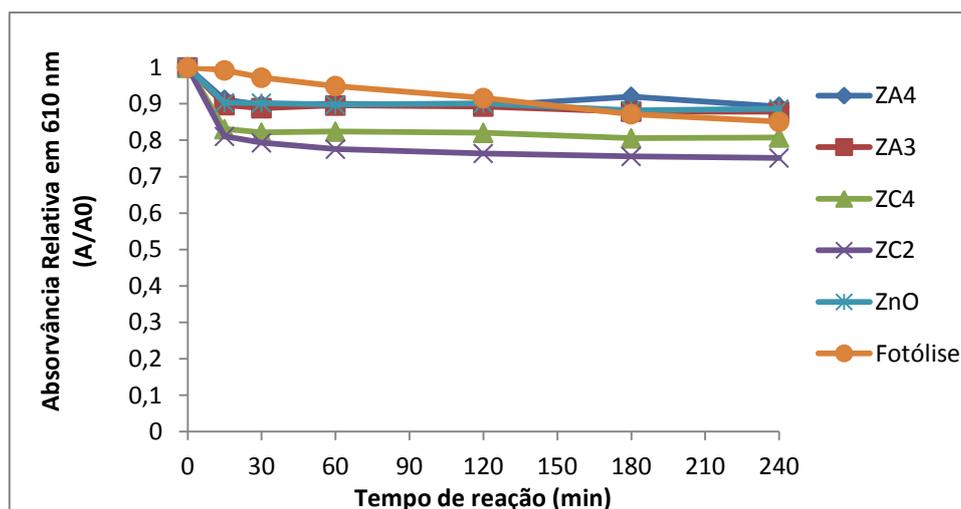


Figura 48: Absorvância relativa em 610 nm em função do tempo de reação para os ensaios de fotocatalise.

Os resultados demonstram que os 4 materiais produzidos apresentam atividade fotocatalítica bem inferior ao ZnO comercial. Enquanto este atinge 98,80 % de degradação em 2 horas de reação, os demais fotocatalisadores alcançaram porcentagens entre 36,81 % (ZC4) e 48,34 % (ZC2). Com isso conclui-se que tanto a calcinação a 400 °C quanto as condições usadas no tratamento hidrotermal não são as ideais para sintetizar ZnO, com boa atividade catalítica, a partir de zinco metálico.

Contudo, considerando que o desempenho de ZC2, ZC4, ZA3 e ZA4 é bem semelhante, pode-se concluir que o material de partida é conveniente, mas as condições de síntese é que não estão otimizadas. Os materiais sintetizados a partir do zinco da pilha, que é impuro (ZC4 e ZA4), apresentaram porcentagens de degradação inferiores, porém muito próximas, à dos catalisadores obtidos usando Zn<sup>0</sup> comercial (ZC2 e ZA3). Os resultados para os ensaios de adsorção e fotólise podem ser vistos no gráfico da figura 49.



**Figura 49: Absorvância relativa em 610 nm em função do tempo de reação para os ensaios de adsorção e fotólise.**

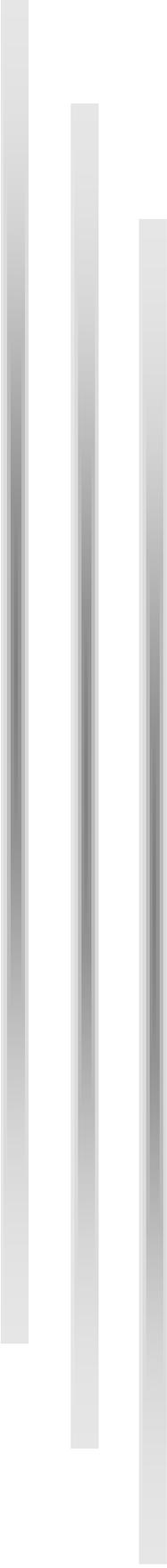
Os resultados mostram que nenhum dos materiais sintetizados, incluindo o ZnO comercial, apresentam grande porcentagem de adsorção do corante. A remoção de IC por adsorção ficou entre 10,78 %, para ZnO comercial, e 24,85 % para ZC2. Observa-se que ZC2 apresentou tanto a maior porcentagem de degradação por fotocatalise quanto de remoção por adsorção o que nos permite inferir que, possivelmente, sua atividade fotocatalítica não seja de fato superior à dos demais materiais sintetizados. A baixa porcentagem de degradação por fotólise (14,91 %) é mais uma constatação que, de fato, a remoção do IC nos ensaios de fotocatalise foi devido à geração de HO· pelo fotocatalisador e não apenas a quebra da molécula de corante pela radiação UV.

Neste capítulo foi avaliada a eficiência de fotocatalisadores produzidos a partir de zinco obtido das pilhas e zinco comercial. Foram realizados dois métodos de obtenção: calcinação e tratamento hidrotermal. Nenhum dos materiais produzidos apresentou grande eficiência na fotodegradação do corante índigo carmim, sendo o melhor resultado uma porcentagem de degradação de 48,34 %. Esta é uma porcentagem considerada pequena se comparada com a apresentada pelo ZnO comercial (98,80 %). Ainda são necessários mais estudos para que se encontre um procedimento de obtenção de ZnO, com boa atividade catalítica, a partir de zinco obtido de pilhas descartadas, com boa eficiência fotocatalítica.

Com a finalidade de sintetizar os principais resultados já descritos neste capítulo e nos capítulos anteriores, a tabela 13 apresenta as porcentagens de degradação obtidas pelos 4 materiais catalíticos produzidos a partir das pilhas zinco-carbono recolhidas do lixo.

**Tabela 13: Síntese dos principais resultados obtidos no uso de materiais catalíticos, produzidos a partir de pilhas descartadas, na degradação de poluentes orgânicos.**

Material de partida	Material produzido	Sistema de degradação	Porcentagem de degradação
Pasta eletrolítica	Catalisador misto de manganês e zinco	Indigo Carmim (30 ppm) degradado em sistema Fenton- <i>like</i> (RPC5 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	92,52 %
Pasta eletrolítica	Catalisador misto de manganês e zinco	Indigo Carmim (30 ppm) degradado pelo sistema RPC5/Zn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	94,35 %
Invólucro de zinco	Zinco metálico pulverizado	Thiametoxam, Imidacloprid e Vermelho de Metila (10 ppm) em pH 3.	Não foi determinada
Invólucro de zinco	Fotocatalisador obtido por calcinação	Indigo Carmim (30 ppm) na presença do fotocatalisador e lâmpadas UVA e UVC.	36,81 %
Invólucro de zinco	Fotocatalisador obtido por tratamento hidrotermal	Indigo Carmim (30 ppm) na presença do fotocatalisador e lâmpadas UVA e UVC.	40,87 %



## **CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES**

Este trabalho verificou a viabilidade de se obter materiais com atividade catalítica para a degradação de contaminantes orgânicos em fase aquosa a partir de pilhas descartadas. Neste sentido foi desenvolvido um processo de obtenção de um catalisador misto de manganês e zinco, a partir da pasta eletrolítica da pilha, cuja eficiência no processo Fenton-*like* foi testada para a degradação do corante índigo carmim e do fármaco diclofenaco de sódio. O zinco metálico do invólucro anódico da pilha foi pulverizado e testado como fonte de elétrons em processos redutivos de degradação em meio ácido dos pesticidas imidacloprid, thiamethoxam e do corante vermelho de metila. Um terceiro material foi produzido, também a partir do zinco metálico da pilha, e sua atividade fotocatalítica foi testada frente ao corante IC.

O composto produzido a partir da pasta eletrolítica das pilhas é, de fato, um óxido misto de zinco e manganês de fórmula  $ZnMn_2O_4$ , não poroso e que não apresenta área superficial BET. Este material se mostrou viável para degradação do corante IC por um sistema do tipo Fenton-*like* com porcentagem de degradação superior a 90 %. As condições ótimas de degradação, encontradas por meio de planejamento fatorial, são 54 mg de RPC5 e 0,85 mL de  $H_2O_2$ , para 50 mL de solução de Índigo Carmim 30 ppm..

Análises por HPLC-MS/IT-TOF mostraram que o sistema conjugado  $RPC5/Zn/H_2O_2$  apresenta a melhor eficiência de degradação do IC e 5 subprodutos de degradação foram identificados. Os sistemas  $RPC5/H_2O_2$  e  $RPC5/Zn/H_2O_2$  foram testados na degradação do fármaco DCF, mas não se mostraram eficientes.

Zinco metálico obtido a partir das pilhas se mostrou um bom doador de elétrons para a degradação redutiva dos pesticidas imidacloprid e thiamethoxam e do corante vermelho de metila. Análises por espectrometria de massas demonstraram que os substratos foram completamente degradados após 60 minutos de tratamento. Subprodutos de degradação foram identificados e, com isso, rotas de degradação foram propostas, estando coerentes com a literatura.

Dois métodos de síntese de ZnO a partir do zinco metálico dos invólucros das pilhas foram testados, um por calcinação e um por tratamento hidrotermal. Ensaios de degradação provaram que os materiais obtidos não apresentam atividade fotocatalítica considerável, principalmente se comparados com ZnO comercial. Sínteses realizadas com  $Zn^0$  comercial levaram a materiais com eficiência fotocatalítica muito semelhante aos sintetizados a partir de zinco da pilha, o que mostra que o baixo desempenho dos catalisadores está mais associado ao método de síntese que ao material de partida da pilha.

Finalmente, com base nos resultados apresentados e discutidos pode-se concluir que é viável o uso da pasta eletrolítica e invólucros de zinco metálico de pilhas zinco-carbono descartadas em lixo para a produção de materiais com atividade catalítica. No caso da síntese de ZnO os estudos mostraram que é viável o uso do zinco da pilha, porém os métodos adotados neste trabalho precisam ser otimizados.

Algumas perspectivas de trabalhos futuros envolvem um aprofundamento da pesquisa em torno de rotas de síntese de ZnO, a partir do zinco metálico dos invólucros das pilhas zinco-carbono, capazes de produzir um óxido com atividade fotocatalítica mais próxima do ZnO comercial. Com relação ao catalisador ativo no sistema *Fenton-like*, pesquisas podem ser desenvolvidas no sentido de se estudar a lixiviação dos metais presentes no catalisador e a influência do pH na eficiência da degradação.

## REFERÊNCIAS

- [1] Bernardes, A.M.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**. 130 (2004) 291-298.
- [2] ABINEE. A indústria elétrica e eletrônica impulsionando a economia verde e a sustentabilidade. Conferência Rio+20, 2012.
- [3] Reidler, N.M.V.L.; Günther, W.M.R. Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental, Cancún, México, 27 a 31 de Outubro de 2002.
- [4] RESOLUÇÃO CONAMA nº 257, de 30 de Junho de 1999, Diário Oficial da União, 22/07/1999.
- [5] RESOLUÇÃO CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008. Publicada no DOU nº 215, de 5 de novembro de 2008, Seção 1, página 108-109. 2008.
- [6] Lei nº 12.305, ou lei de Política Nacional de Resíduos Sólidos, de 2 de Agosto de 2010, Publicada no DOU de 03 de Agosto de 2010.
- [7] Afonso, J.C.; Barandas, A.P.M.G.; Silva, G.A.P.; Fonseca, S.G. Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas. **Química Nova**. 26, n. 4, (2003) 573-577.
- [8] Schneider, E.L.; Kindlein Jr, W.; Souza, S.; Malfatti, C.F. Assessment and reuse of secondary batteries cells. **Journal of Power Sources**. 189 (2009) 1264-1269.
- [9] Lapworth, D. J.; Baran, N.; Stuart, M, E.; Ward, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**. 1763 (2012) 287-303.
- [10] Santos, L. H.; Araújo, A. N.; Fachini, A.; Pena, A.; Deleure-Matos, C.; Montenegro, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**. 175 (2010) 45-95.
- [11] Taylor, D.; Senac, T. Human pharmaceutical products in the environmental – The “problem” in perspective. **Chemosphere**. 115 (2014) 95-99.
- [12] Shwaiger, J.; Ferling, H.; Mallow, U.; Wintermayr, H.; Negele, R. D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenaco. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. **Aquatic Toxicology**. 68 (2004) 141-150.
- [13] Zenker, A.; Cicero, M. R.; Prestinaci, F.; Bottoni, P.; Carere, M. Bioaccumulation and biomagnifications potencial of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. **Journal of Environmental Management**. 133 (2014) 378-387.
- [14] Méndez-Arriaga, F.; Torres-Palma, R. A.; Pétrier, C.; Esplugas, S.; Gimenez, J.; Pulgarin, C. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in

water by advanced oxidation hybrid processes. **Water Research**. 43 (2009) 3984-3991.

[15] Kümmerer, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**. 90 (2009) 2354-2366.

[16] Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksib, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J-M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**. 39 (2002) 75–90.

[17] Ciríaco, L.; Anjo, C.; Correia, J.; Pacheco, C. M. J.; Lopes, A. Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes. **Electrochimica Acta**. 54 (2009) 1464–1472.

[18] Méndez-Arriaga, F.; Torres-Palma, R. A.; Pétrier, C.; Esplugas, S.; Gimenez, J.; Pulgarin, C. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. **Water Research**. 42 (2008) 4243-4248.

[19] <http://www.step-initiative.org/index.php/overview-world.html>, acessado em Novembro de 2014.

[20] [http://step-initiative.org/index.php/Overview\\_Brazil.html](http://step-initiative.org/index.php/Overview_Brazil.html), acessado em Novembro de 2014.

[21] Rodrigues, G.D.; Lemos, L.R.; Silva, L.H.M.; Silva, M.C.H. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. **Journal of Chromatography A**. 1279(2013) 13-19.

[22] Silva, B.O.; Câmara, S.C.; Afonso, J.C; Neumann, R.; Neto, A. A. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**. 34, n. 5 (2011) 812-818.

[23] Bernardes, A.M.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. **Journal of Power Sources**. 124 (2003) 586-592.

[24] Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**. 25, n.6B (2002)1145-1154.

[25] Bernardes, A. M.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J.C.V. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**. 130 (2004) 291–298.

[26] Zhang, L.; Cui, J. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**. 158 (2008) 228-256.

[27] Rydberg, J.; Musikas, C ; Choppin, G.R.; *Principles and Practices of Solvent Extraction*, Marcel Dekker: New York, 1992.

- [28] Shibukawa, M.; Nakayama, N.; Hayashi, T.; Shibuya, D.; Endo, Y.; Kawamura. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol–sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions. **Analytica Chimica Acta**. 427 (2001) 293-300.
- [29] Espinosa, D. C. R.; Bernardes, A. M.; Tenório, J. A. S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. **Journal of Power Sources**. 135 (2004) 311-319.
- [30] Sayilgan, E.; Kukrer, T.; Civelekoglu, G.; Ferell, F.; Akcil, A.; Veglio, F.; Kitis, M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. **Hydrometallurgy**. 97 (2009) 158-166.
- [31] Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**. 39 (2002) 75-90.
- [32] Forgacs, E.; Cserha, T.; Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**. 30 (2004) 953-971.
- [33] Ashraf, S. S.; Rauf, M. A.; Alhadrami, S. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. **Dyes and Pigments**. 69 (2006) 74-78.
- [34] El Gaini, L.; Lakraimi, M.; Sebbar, E.; Meghea, A.; Bakasse, M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**. 161 (2009) 627-632.
- [35] Behera, S. K.; Kim, H. W.; Oh, J-E.; Park, H-S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment**. 409 (2011) 4351-4360.
- [36] Kosjek, T.; Heath, E.; Petrovic, M.; Barceló, D. Mass spectrometry for identifying pharmaceutical biotransformation products in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**. 26 n° 11 (2007) 1076-1085.
- [37] Freitas, J. R. L. Caracterização dos produtos de degradação do Captropil por espectrometria de massas de alta resolução e avaliação da toxicidade após a fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV-C). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade de Ouro Preto/MG, mestrado em engenharia ambiental, Ouro Preto, 2014. 93p.
- [38] Zhang, Y.; Geiben, S-U.; Gal Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**. 73 (2008) 1151-1161.
- [39] De Urzedo, A. P. F. M. Degradação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com ionização *electrospray*. Programa de Pós Graduação do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, doutorado em química, Belo Horizonte/MG, 2008. 179p.

- [40] Domagalski, J. L.; Dubrovsky, N. M. J. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, Califórnia. **Journal of Hydrology**. 130 (1992) 299-338.
- [41] Rigitano, R. L. O.; Gouvêa, A. V. Contaminação de manancial hídrico com resíduos de inseticidas em Maria da Fé - MG. Congresso Brasileiro de Entomologia, 15. Caxambú, 1995.
- [42] Palma-Goyes, R. E.; Silva-Agredo, J.; González, I.; Torres-Palma, R. A. Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. **Electrochimica Acta**. 140 (2014) 427-433.
- [43] Secula, M. S.; Cretescu, I.; Petrescu, S. An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. **Desalination**. 277 (2011) 227-235.
- [44] Mittal, A.; Mittal, J.; Kurup, L. Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. **Journal of Hazardous Materials**. B137 (2006) 591-602.
- [45] Barka, N.; Assabbane, A.; Nounah, A.; Ichou, Y. A. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibres. **Journal of Hazardous Materials**. 152 (2008) 1054-1059.
- [46] Sahoo, C.; Gupta, A. K.; Pal, A. Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub>. **Desalination**. 181 (2005) 91-100.
- [47] Badr, Y.; Abd El-wahead, M. G.; Mahmoud, M. A. Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**. 154 (2008) 245-253.
- [48] Khodadoust, S.; Ghaedi, M. Application of response surface methodology for determination of methyl red in water samples by spectrophotometry method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. 133 (2014) 87-92.
- [49] César, J. Avaliação e monitoramento dos subprodutos da fotodegradação de fármacos e disruptores endócrinos em meio aquoso por espectrometria de massas de alta resolução. Programa de Pós Graduação do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, doutorado em química, Belo Horizonte/MG, 2014. 145p.
- [50] Schulze, T.; Weiss, S.; Schymanski, E.; Von der Ohe, P. C.; Schmitt-Jansen, M.; Altenburger, R.; Streck, G.; Brack, W. Identification of a phytotoxic photo-transformation product of diclofenac using effect-directed analysis. **Environmental Pollution**. 158 (2010) 1461-1466.
- [51] Scheurell, M.; Franke, S.; Shah, R. M.; Hühnerfuss, H. Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan. **Chemosphere**. 77 (2009) 870-876.
- [52] Stülten, D.; Zühlke, S.; Lamshöft, M.; Spiteller, M. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. **Science of the Total Environment**. 405(2008) 310-316.

- [53] Mir, N. A.; Khan, A.; Muneer, M.; Vijayalakshmi, S. Photocatalytic degradation of a widely used insecticide Thiamethoxam in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: Adsorption, kinetics, product analysis and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**. 458–460 (2013) 388–398.
- [54] Wakil, W.; Riasat, T.; Lord, J. C. Effects of combined thiamethoxam and diatomaceous earth on mortality and progeny production of four Pakistani populations of *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) on wheat, rice and maize. **Journal of Stored Products Research**. 52 (2013) 28-35.
- [55] Nauen, R.; Ebbinghaus-Kintscher, U.; Salgado, V. L.; Kausmann, M. Thiamethoxam is a neonicotinoid precursor converted to clothianidin in insects and plants. **Pesticide Biochemistry and Physiology**. 76 (2003) 55–69.
- [56] Arthur, F. H.; Yue, B.; Wilde, G. E. Susceptibility of stored-product beetles on wheat and maize treated with thiamethoxam: effects of concentration, exposure interval, and temperature. **Journal of Stored Products Research**. 40 (2004) 527–546.
- [57] Chen, L.; Li, B. Determination of imidacloprid in rice by molecularly imprinted-matrix solid-phase dispersion with liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**. 897 (2012) 32– 36.
- [58] Bourgin, M.; Violleau, F.; Debrauwer, L.; Albert, J. Ozonation of imidacloprid in aqueous solutions: Reaction monitoring and identification of degradation products. **Journal of Hazardous Materials**. 190 (2011) 60–68.
- [59] Ding, T.; Jacobs, D.; Lavine, B. K. Liquid chromatography-mass spectrometry identification of imidacloprid photolysis products. **Microchemical Journal**. 99 (2011) 535–541.
- [60] Ding, T.; Lavine, B. K. Separation of imidacloprid and its degradation products using reversed phase liquid chromatography with water rich mobile phases. **Journal of Chromatography A**. 1218 (2011) 9221– 9226.
- [61] Patil, A. L.; Patil, P. N.; Gogate, P. R. Degradation of imidacloprid containing wastewaters using ultrasound based treatment strategies. **Ultrasonics Sonochemistry**. 21 (2014) 1778–1786.
- [62] Amorim, C.C.; Leão, M.M.D.; Moreira, R.F.P.M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante Azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. 14, n° 4 (2009) 543-550.
- [63] Flores, R.G. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados Homogêneos e Heterogêneos na Degradação de Efluentes de Curtume. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria Centro de Tecnologia, programa de pós graduação em engenharia civil. 2008. Santa Maria-RS
- [64] Mitre, T.K.; Leão, M.M.D.; Alvarenga, M.C.N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. 7, n° 2 (2012) 129-136.
- [65] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of Chemical Society**. 65 (1894) 899–910.

- [66] Pouran, S. R.; Raman, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**. 64 (2013) 24–35.
- [67] Nidheesh, P. V.; Gandhimati, R.; Ramesh, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**. 20 (2013) 2099–2132.
- [68] Garrido-Ramírez, E. G.; Theng, B. K. G.; Mora, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – a review. **Applied Clay Science**. 47 (2010) 182–192.
- [69] Centi, G.; Perathoner, S.; Torre, T.; Verduna, M. G. Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. **Catalysis Today**. 55 (2000) 61–69.
- [70] Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**. 99 (2010) 1–26.
- [71] Bokare, A. D.; Choi, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**. 275 (2014) 121–135.
- [72] Driehaus, W.; Seith, R.; Jekel, M. Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment. **Water Research**. 29 (1995) 297–305.
- [73] Han, Y. F.; Chen, F.; Zhong, Z.; Ramesh, K.; Chen, L.; Jian, W. W. Complete oxidation of low concentration ethanol in aqueous solution with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on nanosized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SBA-15 catalyst. **Chemical Engineering Journal**. 134 (2007) 276–281.
- [74] Ghauch A. Degradation of Benomyl, Picloram, and Dicamba in a Conical Apparatus by Zero-Valent Iron Powder. **Chemosphere**. 43 (2001) 1109–1117.
- [75] Shu, H. Y.; Chang, M. C.; Chen, C. C.; Chen, P. E. Using resin supported nano zero valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. **Journal of Hazardous Materials**. 184 (2010) 499–505.
- [76] G. Kim, W. Jeong, S. Choe, Dechlorination of atrazine using zero-valent iron (Fe<sup>0</sup>) under neutral pH conditions. **Journal of Hazardous Materials**. 155 (2008) 502–506.
- [77] Guo, J.; Jiang, D.; Wu, Y.; Zhou, P.; Lan, Y. Degradation of methyl orange by Zn(0) assisted with silica gel. **Journal of Hazardous Materials**. 194 (2011) 290–296.
- [78] Cao, J. S.; Wei, L. P.; Huang, Q. G.; Wang, L. S.; Han, S. K. Reducing degradation of azo dyes by zero-valent iron in aqueous solution. **Chemosphere**. 38 (1999) 565–571.
- [79] Nogueira, F. P.; Jardim, W. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. 21, n° 1 (1998) 69–72.
- [80] Khanna, A.; Shetty, V. Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. **Solar Energy**. 99 (2014) 67–76.

- [81] Flores, R. G. Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria Centro de Tecnologia, mestrado em engenharia civil, Santa Maria/RS, 2008. 76p.
- [82] Bürguer, T. S. Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise. Programa de Pós Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, mestrado em química, Porto Alegre/RS, 2011. 93p.
- [83] Suri, R. P. S.; Liu, J.; Hand, D. W.; Crittenden, J. C.; Perram, D. L.; Mullins, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental Resource**. 65 (1993) 665-673.
- [84] Nakata, K.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. 13 (2012) 169–189.
- [85] Siuleiman, S.; Kaneva, N.; Bojinova, A.; Papazova, K.; Apostolov, A.; Dimitrov, D. Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO<sub>2</sub> powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. 460 (2014) 408–413
- [86] Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M. V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 77 (2003) 65–82.
- [87] Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Hamzavi, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**. B133 (2006) 226–232.
- [88] Moura, F. C. C.; Araújo, M. H.; Costa, R. C. C.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Lago, R. M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. **Chemosphere**. 60 (2005) 1118–1123.
- [89] Veloso, L. R. S.; Rodrigues, L. E. O. C.; Ferreira, D. A.; Magalhães, F. S.; Mansur, M. B. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. **Journal of Power Sources**. 152 (2005) 295–302.
- [90] Souza, C. C. B. M.; Oliveira, D. C.; Tenório, J. A. S. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. **Journal of Power Sources** 103 (2001) 120–126.