

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Clara Vieira Diniz

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO CAFÉ PARA
REMEDIÇÃO AMBIENTAL**

**Belo Horizonte (MG)
2017**

Clara Vieira Diniz

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO CAFÉ PARA
REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial
para a obtenção do título de
Bacharel em Química Tecnológica.
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Raquel
Vieira Mambrini.**

CEFET-MG

**Belo Horizonte (MG)
2017**

Clara Vieira Diniz

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO CAFÉ PARA
REMEDIÇÃO AMBIENTAL**

**Trabalho de conclusão de curso do
Bacharelado em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 20 de novembro de 2017

**Prof^a. Dr^a. Raquel Vieira Mambrini
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Eudes Lourençon
(avaliador – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dr^a. Fernanda Gomes Mendonça do Pim
(avaliadora – CEFET-MG)**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as portas que tem se abrido para mim ao longo de minha vida. Agradeço também a minha família e amigos por todo apoio, carinho e compreensão. E por fim, agradeço a minha orientadora Raquel por toda paciência e dedicação em me orientar nos últimos 3 anos.

LISTA DE ABREVIATURAS

POAs – Processos Oxidativos Avançados
REEE – Resíduos de Equipamentos Eletro-Eletrônicos
CC – Cápsulas de Café
DRX – Espectroscopia de Difração de Raios-X
TG – Termogravimetria
IV – Espectroscopia na região do Infravermelho
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
AC – Ângulo de Contato
PP - Polipropileno
PET – Tereftalato de Polietileno
DQO – Demanda Química de Oxigênio
AM – Azul de Metileno
POP - Poluentes Orgânicos Persistentes
UV – Ultra Violeta
Vis – Visível

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Perdas de massa teórica e experimental para os materiais REEE/CC

Tabela 2 – Modos vibracionais e frequências de bandas identificadas nos espectros IV dos materiais CC, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%

Lista de Figuras

Figura 1 – Unidade química estrutural de repetição para o polipropileno

Figura 2 – Composição geral de REEE

Figura 3 – Esquema de preparação das cápsulas de café

Figura 4 – Esquema de preparação das placas de circuito impresso

Figura 5 – Esquema de síntese, caracterização e testes dos materiais

Figura 6 – Esquema do teste de adsorção (a) e teste Fenton (b) para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%

Figura 7 – Esquema do teste de foto-Fenton para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%

Figura 8 – Padrões de difração para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%

Figura 9 – Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%

Figura 10 – Espectros IV na região entre (a) 4000 – 400 cm^{-1} e (b) 3600 - 2100 cm^{-1} para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%

Figura 11 – Imagens obtidas por MEV para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%

Figura 12 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o percussor REEE

Figura 13 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o percussor CC

Figura 14 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o material REEE/CC 10%

Figura 15 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o material REEE/CC 20%

Figura 16 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o material REEE/CC 30%

Figura 18 – Imagens obtidas para as determinações (a) e Ângulos de Contato (b) dos materiais CC, REEE e REEE/CC

Figura 19 - Capacidade adsortiva dos materiais CC, REEE e REEE/CC após 24 horas em contato com a solução

Comentado [kvm1]: Falta a Figura 17, conferir

Figura 20 – Interação dos materiais com uma solução aquosa de AM

Figura 21 – Cinética de remoção de AM através do processo Fenton

Figura 22 – Remoção total de AM (Adsorção e Fenton) após 24 h

Figura 23 – Cinética de remoção de AM através do processo foto-Fenton

Figura 24 – Reuso do material REEE/PP 30% na remoção de AM através do processo foto-Fenton

Resumo

DINIZ, C.V.; MAMBRINI,R.,V. Reaproveitamento de resíduo da indústria do café para remediação ambiental

Neste trabalho, foram desenvolvidos novos materiais híbridos a partir de dois resíduos que tem se tornado um grande problema ambiental: Resíduos de Equipamentos Eletro-Eletrônico (REEE) e resíduo de Cápsulas de Café (CC). Os materiais foram sintetizados a partir da mistura física do REEE e CC nas concentrações de 10, 20 e 30%mm de CC. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e ângulo de contato. Através das caracterizações pode-se observar que os novos materiais híbridos combinam características de ambos os resíduos: as espécies metálicas ativas em processos Fenton e foto-fenton e o carácter hidrofóbico conferido pela parte polimérica principalmente do CC. Após, os materiais foram empregados em testes de adsorção e oxidação por processo Fenton e foto-Fenton de Azul de Metileno (AM), um contaminante muito comum em efluentes têxteis. Os testes de fenton mostram resultados de X, Y z % de remoção para os materiais de 10, 20 e 30%, respectivamente. Já para testes de foto-fenton a remoção é de %, para snddkj..... Concluir: São resultados bom? Atingiu o esperado?

Palavras Chave: Resíduo de Equipamentos Eletro-Eletrônicos; Cápsulas de Café; Fenton; foto-Fenton; Azul de Metileno.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	3
1.1	Objetivos	4
1.1.1	Objetivo Geral	4
1.1.2	Objetivos Específicos	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Resíduos Sólidos	5
2.1.1	Cápsulas de café	5
2.1.2	Resíduo de Equipamentos Eletroeletrônicos	8
2.2	Efluentes têxteis	10
2.3	Tratamento de efluentes	10
2.3.1	Processos Oxidativos Avançados	11
3	MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1	Preparo dos percussores	14
3.2	Síntese dos materiais	15
3.3	Caracterização dos materiais	16
3.2.1	Espectroscopia de Difração de Raios-X	16
3.2.2	Termogravimetria	16
3.2.3	Espectroscopia na região do Infravermelho	16
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	16
3.2.5	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	16
3.2.6	Ângulo de contato	17
3.3	Aplicação dos materiais REEE/CC	17
3.3.1	Adsorção de Azul de Metileno	17
3.3.2	Oxidação de Azul de Metileno por Fenton	17
3.3.3	Oxidação de Azul de Metileno por foto-Fenton	18
3.4	Testes de estabilidade dos catalisadores	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.2	Síntese dos materiais	20
4.3	Caracterização dos materiais	20
4.3.1	Espectroscopia de Difração de raios-X	20
4.3.2	Termogravimetria	21
4.3.3	Espectroscopia na região do Infravermelho	23
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	24
4.3.5	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	26
4.3.6	Ângulo de Contato	28
4.4	Aplicação dos materiais REEE/CC	29
4.4.2	Fenton	30
4.4.3	Foto-Fenton	32

4.5 Testes de estabilidade dos catalisadores..... 34

5. CONCLUSÃO..... 35

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 36

Comentado [kvm2]: Tem alguma coisa errada na caracterização dos materiais. De 3.3 passa para 3.2, conferir

Resultado e discussão, não tem 4.1

4.4 não tem 4.4.1 e nem 4.4.4

1 INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos tem sido um problema nos últimos anos. Há uma carência de soluções sustentáveis ao fim da vida útil de **bens de consumo duráveis e não duráveis**. Entre os destinos possíveis, o mais comum são os aterros que, por geralmente não serem controlados, não impedem a contaminação do ambiente por estes resíduos. Sendo assim, é de interesse da sociedade que novos métodos de tratamento ou reaproveitamento destes resíduos sejam desenvolvidos (RODRIGUES, 2007; AL-SALEM et al., 2017).

Com o objetivo de dar uma nova finalidade a esse tipo de lixo, neste trabalho foram desenvolvidos materiais a base de dois diferentes tipos de resíduo, Resíduo de Equipamentos Eletro Eletrônico e de Cápsulas de Café Instantâneo, para aplicação em descontaminação de efluentes. A molécula escolhida para avaliar a atividade destes materiais foi o corante catiônico Azul de Metileno, por ser um dos principais componentes dos efluentes dispensados nos corpos d'água por indústrias têxteis (ALMEIDA et al., 2012).

Os efluentes têxteis apresentam uma alta concentração de diferentes corantes como o Azul de Metileno que, ao chegarem aos corpos hídricos, promovem a coloração dos mesmos. A consequência disso é que a passagem de luz é comprometida, assim como a fotossíntese de organismos aquáticos. Além disso, há estudos sobre o potencial carcinogênico e mutagênico destes corantes, o que também pode comprometer a vida aquática (ALMEIDA et al., 2012).

Este tipo de efluente pode ser tratado por diferentes métodos, entre eles os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os materiais sintetizados tem potencial para serem aplicados neste tipo de tratamento, uma vez que apresentam em sua composição espécies metálicas ativas nas reações de Fenton e foto-Fenton (Cu^{2+} e Fe^{3+}). Pensando nisso, os materiais obtidos então foram caracterizados e aplicados em testes de remoção de AM em meio aquoso (MESQUITA, et al., 2016; CHEN et al., 2002; LIU et al., 2005).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é a síntese de novos materiais a partir do Resíduo de Equipamentos Eletro-Eletrônicos (REEE) e cápsulas de café usadas (CC), que são rejeitos sem destinação adequada atualmente. Os novos materiais serão empregados em reações de remediação ambiental.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar materiais a partir do REEE e das cápsulas de café via mistura física em diferentes concentrações: 10%, 20% e 30%mm de CC em REEE.
- Caracterizar o REEE e as cápsulas e os novos materiais por Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TG), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) e Ângulo de Contato (AC).
- Aplicação dos novos materiais em testes de adsorção de corante têxtil (poluente orgânico).
- Aplicação dos novos materiais em reações de oxidação de corante têxtil (poluente orgânico), utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos Sólidos

A destinação de resíduos sólidos consiste em um dos mais graves problemas ambientais na atualidade. Há uma dificuldade na implantação de novos aterros, devido à escassez de áreas, além disso, são poucas as alternativas existentes de tratamento e reciclagem. Esse conjunto de fatores representa um desafio principalmente aos países emergentes (RODRIGUES, 2007).

Ao longo dos últimos anos, vem havendo um aumento crescente na geração de resíduos originados do descarte de **bens de consumo duráveis e não duráveis**. Os resíduos gerados a partir de produtos eletrônicos e elétricos e de materiais plásticos, em geral, são acumulados em aterros, que sem as devidas precauções causam a contaminação do solo e dos lençóis freáticos. Por isso a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias que reduzam a quantidade desses tipos de materiais descartados no meio ambiente (RODRIGUES, 2007; AL-SALEM et al., 2017).

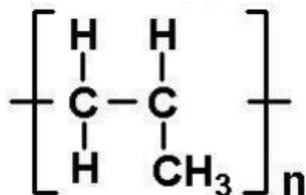
2.1.1 Cápsulas de café

O hábito de tomar café remonta ao século XVI, época no qual a bebida foi difundida pela Europa. Com o passar dos séculos, as pessoas passaram a ter um estilo de vida acelerado, de onde surgiu a necessidade de um método de preparação do café mais prático. Neste contexto, em 1970, as primeiras cápsulas de café foram fabricadas pelo suíço Jean-Paul Gaillard e 16 anos depois lançadas por umas das marcas de café mais comercializadas atualmente, a Nespresso (DOS REIS et al., 2012).

As cápsulas nada mais são que pequenos recipientes, preenchidos de café moído, que quando inseridos em um modelo de cafeteira específico, permitem a preparação instantânea do café. No mercado, há uma infinidade de cápsulas, que podem ser compostas por papel, plástico ou alumínio (DOS REIS et al., 2012) .

As cápsulas de plástico podem ser compostas por diferentes plásticos, destacando-se o polipropileno (PP) (Figura 1). Tanto o polipropileno, quanto o polietileno são comumente utilizados em embalagens para alimentos devido ao baixo peso, custo e flexibilidade. No entanto, esses polímeros de poliolefinas não constituem uma barreira eficiente à entrada ou saída de gases como o tereftalato de polietileno (PET). Por esse motivo, as cápsulas recebem uma camada fina de alumínio em seu interior (DOS REIS et al., 2012; NESTEC SA., 2016).

Figura 1 – Unidade química estrutural de repetição para o polipropileno



Fonte: (DOS REIS et al., 2012)

O Polipropileno é um termoplástico de baixa densidade, com risco mínimo de fratura, inerte quimicamente, resistente ao calor e a umidade e reciclável. Apesar disso, a reciclagem das cápsulas (Raquel, quis me referir a reciclagem das cápsulas como um todo, uma vez que os outros componentes também podem ser reciclados e contribuem para a contaminação ambiental) não funciona bem, devido à borra de café e ao fato de que essas embalagens são compostas por diferentes tipos de plástico, alumínio e papel. Esse problema é uma realidade até mesmo em países desenvolvidos, onde as cápsulas são populares a mais tempo. Hamburgo, na Alemanha, resolveu com uma solução radical e decretou o banimento da utilização de cápsulas de café em todos os prédios públicos (DOS REIS, et al., 2012; PONTES, 2016).

As indústrias produtoras das cápsulas, pressionadas devido ao impacto ambiental da disposição das mesmas após utilização, passaram a reaproveitar as cápsulas, mas somente se essas são devolvidas em um dos 23 pontos de coleta pelo país. O alumínio também pode ser reciclado e a borra de café utilizada como adubo, no entanto, o número de postos de coleta não é suficiente para atender a demanda do consumo nacional (DOS REIS et al., 2012; PONTES, 2016).

Apesar da falta de um destino para as cápsulas já utilizadas, o consumo das mesmas no Brasil só tem crescido. Houve um aumento de 100 mil para 146 mil máquinas de café de 2011 para 2012 no país e as vendas de cápsulas subiram de R\$24,5 milhões em 2008 para R\$206,4 milhões em 2012. É de interesse de todos que novas tecnologias de reciclagem dessas cápsulas sejam desenvolvidas, uma vez que o consumo e, conseqüentemente, o descarte das mesmas vem aumentando crescentemente no país e no mundo (CARNEIRO; D'ERCOLE, 2013).

Uma forma de reciclar as CC é a utilização das mesmas como uma fonte de carbono em materiais híbridos para serem aplicados em reações de oxidação de substratos orgânicos, uma vez que a presença de carbono na superfície desses materiais pode melhorar a interação dos sítios ativos dos materiais com as moléculas a serem oxidadas. O carbono depositado em um material híbrido concede um carácter pouco polar ao mesmo facilitando a utilização dos mesmos em reações que envolvam substratos ou ocorram em meios orgânicos, além de aumentar a capacidade adsortiva dos compósitos (BENTO et al, 2016; HU et al., 2012).

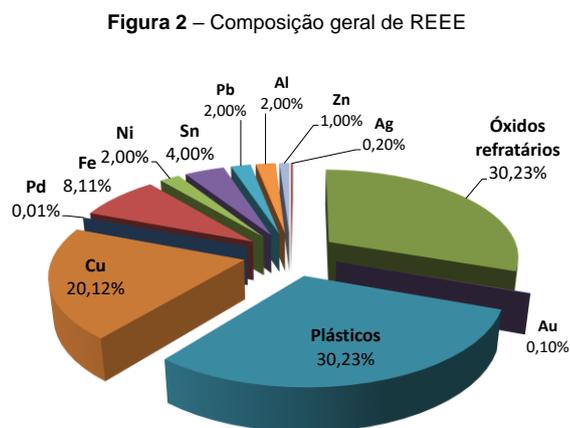
Outro fator de interesse na reciclagem das cápsulas é a presença de ferro e cobre na tinta que cobre as mesmas e no próprio polipropileno. O Fe e o Cu geram espécies ativas em processos Fenton e foto-Fenton. Logo materiais obtidos a partir das capsulas contam não apenas com a matriz polimérica que contribui para a interação dos materiais com os substratos, mas também com ions Fe^{2+}/Fe^{3+} e Cu^+/Cu^{2+} que na presença de H_2O_2 e luz UV geram radicais reativos (REDAÇÃO BRASILEMANHA NEWS, 2012; CHEN, 2002; LIU et al., 2005;).

Além dos cátions metálicos, o CC também apresenta em sua composição o TiO_2 . Este óxido é adicionado ao polipropileno como um pigmento e confere ao a aparência opaca de cor branca. Tanto as fases rutilo e anatase do dióxido de titânio apresentam características de materiais condutores, com band gap de 3,0 eV para a primeira fase e 3,2 eV para a segunda. Tal propriedade permite que o TiO_2 atue como um doador e receptor de elétrons, daí sua aplicação na degradação foto-eletrocatalítica de molécula orgânicas. (CAI et al., 2017).

2.1.2 Resíduo de Equipamentos Eletroeletrônicos

O descarte indevido dos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE) tem se configurado como um problema grave, já que o acúmulo desse tipo de material gera diversos impactos ambientais. REEE incluem todos os componentes, subconjuntos e materiais de equipamentos elétricos e eletrônicos obsoletos (e.g., placas de circuito impressos, aparelhos de televisão, refrigeradores, celulares e baterias) (ANDERSSON et al., 2012; ZHANG; XU, 2016).

O gerenciamento apropriado de REEE é importante para a reciclagem e tratamento desse material, isso porque o resíduo além de conter metais preciosos, também contém **substâncias e metais tóxicos**. A complexa matriz desses materiais (Figura 2) justifica a dificuldade de uma destinação adequada a esses resíduos que podem conter até mil substâncias diferentes (RODRIGUES, 2007).



Fonte: (FREITAS, 2012)

Apesar da preocupação crescente, o Brasil ainda não possui uma estratégia para lidar com o constante aumento na produção desse tipo de lixo. **Por esse motivo e pelos descritos anteriormente, novas tecnologias para reciclar, tratar e descartar esses materiais devem ser desenvolvidas** (QUINTANA e BENETTI, 2016).

Atualmente, os REEE produzidos no mundo têm sido reciclados através de pirometalurgia, cujo processo envolve enriquecimento por fundição e conversão dos metais, refinamento e outros processos para remoção da parte não metálica dos resíduos. A parte plástica é removida através de pirólise em banho fundido ou forno após ser triturada, sendo possível obter novos compostos com valor agregado como combustíveis. Tradicionalmente, os métodos de recuperação dos metais estão associados à solubilização dos mesmos em soluções ácidas ou alcalinas, este processo é chamado lixiviação (ZHANG; XU, 2016; ANDERSSON et al., 2011).

Quando agentes de lixiviação leves e tecnologias modificadas são utilizadas na etapa de lixiviação os custos do processo são reduzidos e a taxa de recuperação de metais adequada à reaplicação dos mesmos em pequena escala. No entanto, dentre os diversos métodos de reciclagem dos REEE, todos apresentam várias desvantagens. Além de serem limitados, alguns ainda causam efeitos negativos sob a saúde humana e no ambiente (ZHANG; XU, 2016).

Um das possibilidades para aproveitamento desse tipo de resíduo é o emprego em processos de Fenton e foto-Fenton já que dentre as fases metálicas geralmente presentes no mesmo, há aquelas que apresentam atividade catalítica nesses processos, como o Fe e o Cu. As espécies Fe^{2+}/Fe^{3+} e Cu^{+}/Cu^{2+} reagem com o peróxido de hidrogênio para formar radicais, entre eles o radical hidroxil ($\cdot OH$). Este radical, na presença de substâncias orgânicas, pode promover sucessivas hidroxilações das mesmas ou até mesmo decompô-las em CO_2 e H_2O (CHEN, 2002; LIU et al., 2005).

No entanto, apesar da capacidade de atuar nesses processos, os materiais obtidos a partir de REEE, apresentam taxa de lixiviação dos metais para a fase líquida, tanto é que a lixiviação é a principal forma de recuperação de metais de REEE. A lixiviação dos metais ativos comprometem a estabilidade do material como catalisador, impedindo seu reuso por mais de 1 ciclo de oxidação. Além disso, os metais lixiviados podem ser fonte de contaminação ambiental, caso não sejam removidos da fase líquida (DUARTE; MALDONADO-HÓDAR; MADEIRA, 2012; CORREA, 2014).

2.2. Efluentes têxteis

No último século diversas substâncias coloridas têm sido sintetizadas, cerca de 2000 destas substâncias estão disponíveis para a indústria têxtil, que produzem efluentes caracterizados pela alta DQO, pH elevado e coloração intensa devido aos resíduos de corantes (ALMEIDA et al., 2012; WEI et al., 2015).

Um manancial pode ser parcialmente colorido com apenas 1 mg L^{-1} de corante, reduzindo a passagem de luz solar pela superfície da água e, conseqüentemente, impedindo que as plantas aquáticas realizem fotossíntese. Sem a fotossíntese, a população de plantas aquáticas é reduzida, assim como o oxigênio disponível para outros organismos aquáticos que também não sobrevivem, contribuindo para a eutrofização do corpo d'água devido ao excesso de matéria orgânica proveniente dos restos das plantas e organismos aquáticos (ALMEIDA et al., 2012).

Os efluentes das indústrias têxteis contêm resíduos dos corantes utilizados no processo de tintura de tecidos, como o Azul de Metileno (AM). Esse composto é um corante orgânico catiônico com diversas aplicações. Ele é empregado não só no tingimento de algodão, lã e papel, na formulação de antissépticos e tinturas para cabelo, entre outros (ALMEIDA et al., 2012; LIU et al., 2011).

2.3. Tratamento de efluentes

Tanto os efluentes industriais quanto os domésticos podem conter substâncias que são consideradas contaminantes potenciais devido sua alta toxicidade, estabilidade e persistência no ambiente. É comum a utilização de tratamentos biológicos para oxidação de compostos orgânicos por serem mais vantajosos que os tratamentos químicos. No entanto, a diversidade da composição de efluentes pode inibir esses processos (MESQUITA, et al., 2016; LOFRANO, et al., 2013).

Há muitos estudos sendo conduzidos com o intuito de otimizar os tratamentos já utilizados, encontrar novos métodos de tratamento de efluentes e minimizar impactos. Entre os tratamentos já utilizados estão a adsorção,

coagulação/floculação, descoloração através fotocátalise, ozonização, decomposição por microrganismos, oxidação via ar úmido, decomposição sonoquímica e métodos eletroquímicos (BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017).

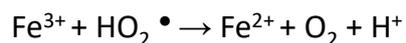
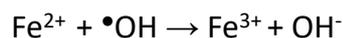
Uma alternativa para controlar a poluição ambiental é empregar Processos Oxidativos Avançados, que convertem substâncias tóxicas em produtos muito menos perigosos como dióxido de carbono, água e sais. Neste trabalho, esses processos e a adsorção serão tratados (MESQUITA, et al., 2016).

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados tem sido destaque como tecnologia para remoção de contaminantes em água residuais por se tratarem de métodos eficientes para reduzir impactos ambientais. Esses processos se baseiam na geração de radicais livres reativos, em especial o radical hidroxil (OH^\bullet). Esse radical apresenta um poder oxidante elevado, podendo degradar vários compostos em um intervalo curto de tempo (ARAUJO, et al., 2016; FIOREZE, SANTOS, SMACHTENBERG, 2014).

Vários tipos de POAs têm sido considerados no tratamento eficiente para destruir poluentes orgânicos persistentes (POP), como a fotólise, fotocátalise, ozonólise, reações Fenton e tipo Fenton, tratamento de água supercrítica, biodegradação, entre outros. Sendo que todos esses processos apresentam em comum a participação do radical hidroxil nos mecanismos de oxidação. Na oxidação de uma molécula orgânica, o radical OH^\bullet promove a abstração de um hidrogênio, dando origem a um radical orgânico, que ao ter um oxigênio adicionado, é convertido em um radial orgânico peróxido. Dessa maneira, as reações ocorrem em cadeia até que, após sucessivas etapas, ocorre a formação de CO_2 , água e sais orgânicos (ARAUJO et al., 2016).

As reações Fenton e tipo Fenton se baseiam na formação de radicais a partir da decomposição de H_2O_2 na presença de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. O mecanismo e cinética dessas reações vem sendo alvo de muitas pesquisas por serem um mecanismo de degradação de poluentes orgânicos eficiente. A formação dos radicais hidroxil e hidroperoxil através da reação de Fenton é apresentada nas reações abaixo (CHEN, 2002).

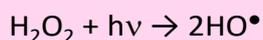
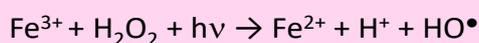


Cobre, assim como o Ferro, também pode catalisar a produção de radicais hidroxil na presença de H_2O_2 , como demonstrado na equação a seguir (LIU et al., 2005).



As constantes de velocidade das reações apresentadas acima revelam que a conversão de H_2O_2 na reação de cupro-Fenton é cerca de 3 vezes mais rápida que o processo Fenton via íons férricos. Os intermediários formados responsáveis pela oxidação dos substratos podem ser $\bullet\text{OH}$ ou Cu^{3+} . Apesar do complexo formado pelo Cu e o H_2O_2 ser mais estável que o formado entre o Fe e o H_2O_2 , a estabilidade dos íons Cu^+ é pequena comparada a estabilidade dos íons Fe^{2+} , dependendo da presença de quelantes ou compostos que reduzam constantemente Cu^{2+} a Cu^+ (AGUIAR et al., 2007).

O processo de foto-Fenton nada mais é que o processo de Fenton assistido por irradiação UV que promove a produção de radicais hidroxil ou aumenta a taxa de produção dos mesmos, melhorando assim a eficiência do processo. Em soluções contendo íons Fe^{3+} , Fe^{2+} e H_2O_2 por exemplo, a luz irradiada decompõe o peróxido de hidrogênio de acordo com as Equações 1 e 2 a seguir (GUZMÁN et al., 2015; ARAÚJO, 2016).



Este trabalho tem como objetivo a obtenção de materiais híbridos baseados no REEE e na CC para serem aplicados em reações de remediação ambiental. Os novos catalisadores combinam as características dos

Comentado [kvm3]: Clara, as equações tem que ser numeradas! E citadas anteriormente no texto

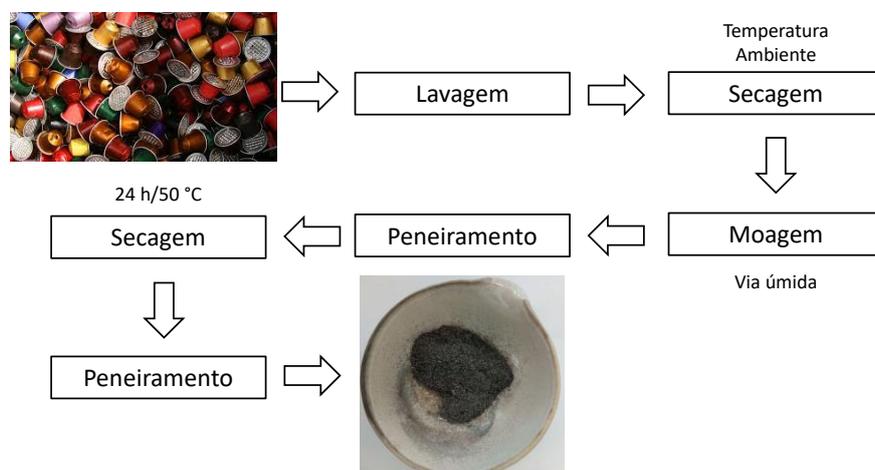
percussores, ou seja, a presença dos sítios metálicos ativos para processos Fenton e foto-Fenton e a superfície carbonácea proveniente do polímero constituinte das CC. O substrato escolhido para ser empregado nos testes de remoção de contaminantes foi o Azul de Metileno, por ser um dos corantes mais utilizados nas indústrias têxteis, cujos efluentes promovem diversos danos aos corpos hídricos, assim como a fauna e flora aquáticas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos percussores

Inicialmente, as cápsulas de café usadas foram lavadas de forma que toda a borra de café fosse removida e, então, secas a temperatura ambiente. Após secas, o plástico do lacre foi removido e, somente as cápsulas em si, picotadas com auxílio de uma tesoura. Essa redução de tamanho realizada manualmente teve como objetivo reduzir o tamanho das partículas a serem moídas. Os fragmentos obtidos foram então moídos via úmida, com água, em um moinho de panelas por várias vezes, até que o sólido suspenso fosse o menor possível. A suspensão foi peneirada para que o sólido fosse separado da parte líquida. O pó obtido foi seco em estufa por 24 h a 50 °C e peneirado mais uma vez para que os fragmentos maiores fossem separados dos menores. A Figura 3 ilustra o processo de separação das cápsulas.

Figura 3 – Esquema de preparação das cápsulas de café



Os REEE escolhidos para o desenvolvimento dos materiais foram placas de circuito impresso de computadores. As placas foram fragmentadas manualmente primeiramente, para facilitar a moagem. Em seguida foram moídas sucessivas vezes em um moinho de argolas até que um pó fino foi

obtido, segundo o esquema apresentado na Figura 4. Após a preparação dos resíduos, os mesmos foram empregados na síntese dos novos materiais.

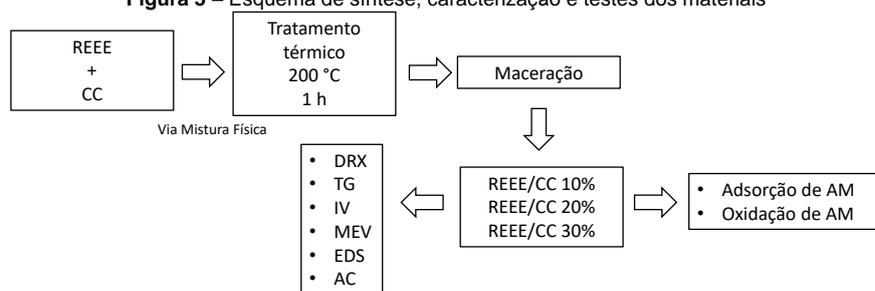
Figura 4 – Esquema de preparação das placas de circuito impresso



3.2 Síntese dos materiais

Os materiais REEE/CC foram preparados através da mistura física entre o REEE e CC em diferentes proporções (10, 20, 30%mm de CC). Os materiais foram termicamente tratados a 200 °C por 1 hora sob atmosfera de ar e nomeados de acordo com a concentração de CC: REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%. Os novos materiais foram macerados e caracterizados por Espectroscopia de difração de Raios-X, Termogravimetria, Espectroscopia na região do Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X e ângulo de Contato (Figura 5) (BENTO et al., 2016).

Figura 5 – Esquema de síntese, caracterização e testes dos materiais



A escolha do método de síntese dos materiais, via mistura física, teve como objetivo reduzir a perda dos metais presentes nos percussores por lixiviação. Além disso, esse método de síntese dispensa a utilização de solvente, o que o classifica como um processo verde. Uma vez que entre os

princípios da química verde se encontra a substituição ou dispensa de substâncias auxiliares, como solventes (LENARDÃO et al., 2003).

3.3 Caracterização dos materiais

3.2.1 Espectroscopia de Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de raios-X de Cu, utilizando o método de difração de pó. **As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 40 kV.** As varreduras foram feitas entre os ângulos de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} . As análises foram realizadas no **Laboratório de Caracterização e Microscopia DEMAT no CEFET-MG.**

Comentado [kvm4]: 3.3.1

3.2.2 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra em torno de 10 mg, fluxo de ar de 50 mL min^{-1} , submetidos ao aquecimento até 900°C , com rampa de aquecimento de $10^\circ \text{C.min}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais no CEFET-MG.

3.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de IV foram obtidos em um aparelho IRPrestige – 21, Shimadzu com acessório FTIR, por transformada de Fourier. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais no CEFET-MG.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com o intuito de observar a morfologia dos materiais, a análise foi feita no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan com as amostras dispersas sobre fita de carbono. As análises foram realizadas no **Laboratório de Caracterização e Microscopia DEMAT no CEFET-MG.**

3.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Os espectros EDS foram obtidos a partir das imagens de MEV. O equipamento empregado é da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan. As análises foram realizadas no **Laboratório de Caracterização e Microscopia DEMAT no CEFET-MG.**

3.2.6 Ângulo de contato

As medidas de Ângulo de Contato foram feitas sobre pastilhas obtidas a partir dos materiais. Sobre as pastilhas foram colocados cerca de 10 µL de água, e o ângulo de contato das gotas de água com a superfície dos materiais determinado.

3.3 Aplicação dos materiais REEE/CC

Após as caracterizações, com o objetivo de avaliar a atividade dos materiais sintetizados, testes de remoção de corante têxtil foram feitos. Azul de Metileno (AM) foi utilizado como molécula modelo nas reações. As cinéticas de adsorção, oxidação por Fenton e foto-Fenton foram acompanhadas através de espectrofotometria na região do UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm em um Espectrofotômetro Varian Cary SD Conc.

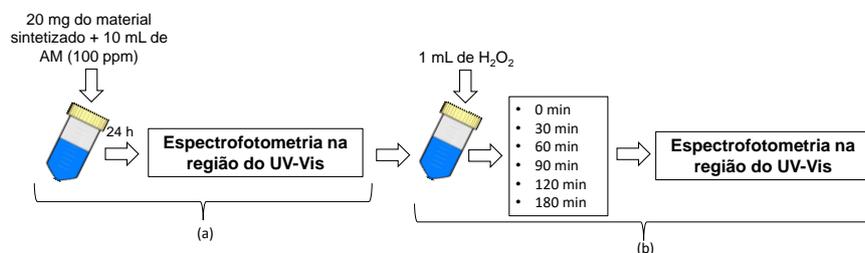
3.3.1 Adsorção de Azul de Metileno

Para o teste de adsorção de Azul de Metileno a metodologia apresentada em Liu et al. (2012) foi modificada de forma que 20 mg dos materiais REEE/CC, REEE e CC foram colocados em contato com 10 mL de uma solução 100 ppm de AM. A adsorção após 24 h determinada por espectrofotometria na região do UV-Vis em um equipamento Varian Cary SD Conc no comprimento de 665 nm, como esquematizado na Figura 6 (a).

3.3.2 Oxidação de Azul de Metileno por Fenton

Para o teste de oxidação a metodologia apresentada em Ji et al. (2011) foi modificada de forma que 20 mg dos materiais REEE/CC, REEE e CC foram colocados em contato com 10 mL de uma solução 100 ppm de AM durante 24 horas para eliminar o efeito de adsorção dos resultados. Em seguida, 1 mL de um agente oxidante, no caso H₂O₂ 30%, foi adicionado aos sistemas contendo a solução de AM e os materiais a serem avaliados. A cinética de oxidação foi acompanhada durante 3 horas, nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 min por espectrofotometria na região do UV-Vis no comprimento de 665 nm em um equipamento Varian Cary SD Conc como esquematizado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema do teste de adsorção (a) e teste Fenton (b) para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%



3.3.3 Oxidação de Azul de Metileno por foto-Fenton

Para o teste de oxidação a metodologia apresentada em Ji et al. (2011) foi modificada de forma que 80 mg dos materiais REEE/PP, REEE e PP foram colocados em contato com 40 mL de uma solução 100 ppm de AM sob agitação constante durante 24 horas para eliminar o efeito de adsorção nos resultados. Em seguida, 4 mL de H₂O₂ 30% foi adicionado aos sistemas contendo a solução de AM e os materiais a serem avaliados e os mesmos submetidos a irradiação de luz UV **de uma lâmpada de Hg de baixa pressão 250 W nos comprimentos de onda de UVA e UVB** em um reator fechado. A cinética de oxidação foi acompanhada durante 3 horas, nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 min por espectrofotometria na região do UV-Vis no comprimento de 665 nm, de acordo com esquema apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema do teste de foto-Fenton para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%



3.4 Testes de estabilidade dos catalisadores

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores, os materiais foram empregados em testes de reuso na oxidação do corante AM de acordo com a metodologia modificada de Ji et al. (2011).

Inicialmente, 20 mg dos materiais ficaram em contato com 10 mL de solução de AM 100 ppm para que o efeito de adsorção fosse eliminado. Ao fim dessa etapa, a solução foi trocada por 40 mL da mesma, 1 mL de H₂O₂ 30% foram adicionados e as suspensões contendo o material e a solução irradiadas com luz UV de uma lâmpada de Hg de baixa pressão 250 W nos comprimentos de onda de UVA e UVB. Ao fim de 3 horas, o procedimento foi repetido. As alíquotas inicial e final dos testes foram analisadas por Espectrofotometria na região do UV-Vis em um espectrofotômetro da Varian no $\lambda = 665$ nm. Ao total, 3 ciclos de oxidação foram acompanhados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 Síntese dos materiais

Comentado [kvm5]: 4.1

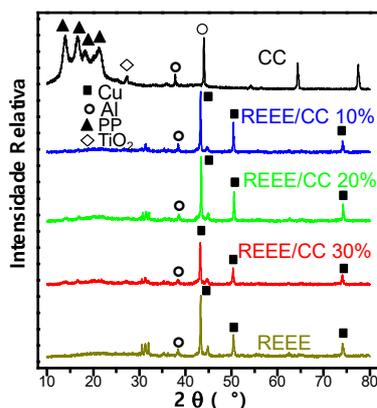
Os materiais preparados através de mistura física e tratamento térmico foram denominados de acordo com o percentual de CC nos mesmos: REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%. Após a síntese os materiais foram caracterizados por Espectroscopia de Difração de raios-X (DRX), Termogravimetria (TG), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS) e Medidas de Ângulo de Contato (AC). Após a caracterização, os materiais foram aplicados em diferentes testes para avaliação da atividade dos materiais para diferentes substratos e meios.

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Espectroscopia de Difração de raios-X

A Figura 8 apresenta os padrões de difração de raios-X obtidos para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%.

Figura 8 – Padrões de difração para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%.



Para o CC os picos atribuídos foram característicos polipropileno (PP: $2\theta = 13,92^\circ$ referente a difração do plano (110), $2\theta = 16,6^\circ$ referente a difração do plano (040), $2\theta = 18,44^\circ$ referente a difração do plano (130) e $2\theta = 21,25^\circ$

referente a difração do plano (111)), ao TiO_2 da fase rutilo ($2\theta = 27,36^\circ$) e Al ($2\theta = 37,8^\circ$ e $2\theta = 44,02^\circ$). Já para o REEE é possível observar picos característicos de Cu ($2\theta = 43,3^\circ$, $2\theta = 50,2^\circ$ e $2\theta = 74,2^\circ$) e Al ($2\theta = 37,8^\circ$).

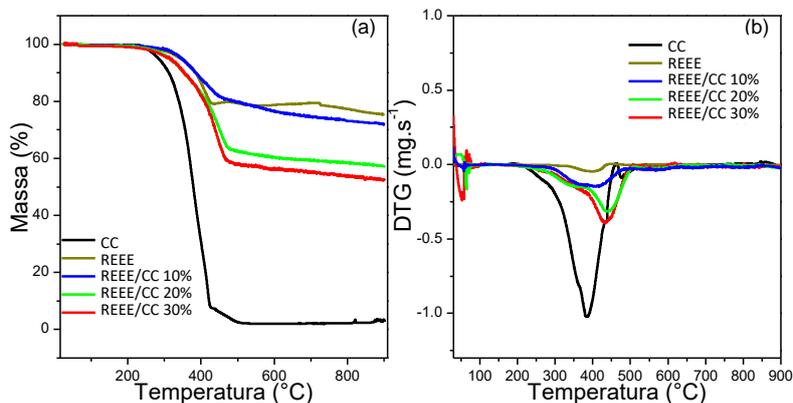
Foi possível identificar um pico característico de Al ($2\theta = 37,8^\circ$) tanto no padrão de difração do CC quanto do REEE que permaneceu nos padrões de difrações dos novos materiais. O alumínio presente na amostra de CC é atribuído à película de alumínio que cobre a superfície interna das cápsulas de café utilizadas neste trabalho, enquanto que o REEE é, em geral, composto por vários metais, inclusive por Al.

Os picos presentes no padrão de difração do REEE atribuídos ao Cu permaneceram nos padrões de difração dos novos materiais, indicando que o Cu gere as espécies ativas nos processos Fenton e foto-Fenton responsáveis pela atividade dos materiais. Além disso, é possível concluir que é do REEE a contribuição majoritária para a estrutura dos novos materiais, o que é explicado pela alta concentração de REEE em relação ao CC nos mesmos.

4.3.2 Termogravimetria

A Figura 9 apresenta as curvas TG e DTG para os materiais PP, REEE e para a série REEE/PP.

Figura 9 – Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%



As curvas TG e DTG para o material CC mostram que em aproximadamente 400 °C há uma perda de massa de 69,4%, referente à

decomposição do polipropileno que compõe **majoritariamente** as cápsulas utilizadas.

Através da análise da perda de massa em atmosfera oxidante para CC que a temperatura do tratamento térmico dos materiais REEE/CC foi escolhida (200 °C). O tratamento térmico pode alterar a estrutura do catalisador, uma vez que diferentes processos podem ocorrer, como reações no estado sólido e consequente formação de novos compostos, conversão de regiões amorfas em cristalinas, modificação dos poros e alteração nas propriedades mecânicas do mesmo. Logo, foi de interesse que a temperatura de síntese fosse inferior a de decomposição do PP. Isso porque o mesmo é uma fonte rica de C que confere um caráter hidrofóbico à superfície dos materiais híbridos, o que aumenta a afinidade dos mesmos com moléculas orgânicas (BENTO et al, 2016; HU et al., 2012; HAGEN, 2006).

O REEE apresenta uma perda de massa de 13,5% em torno de 400 °C, devido à parte polimérica presente nas placas de circuito impresso. Como essa perda de massa foi relativamente pequena, é possível observar que o REEE é composto majoritariamente por espécies inorgânicas, dentre elas os metais já citados neste trabalho.

Já os materiais REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30% apresentaram perdas de 12,03%, 16,98% e 18,17%, respectivamente, em torno de 400 °C. Os resultados indicam que quanto maior o teor de CC nos materiais, maior a perda de massa ao longo do aquecimento. O que já era esperado, uma vez que o material CC é constituído principalmente por polipropileno.

Através das curvas TG para os materiais foi possível calcular a perda teórica para os materiais REEE/CC e observar a perda de massa experimental dos mesmos. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 1 – Perdas de massa teórica e experimental para os materiais REEE/CC

Materiais	Perda de massa teórica (%)	Perda de massa Experimental (%)	Diferença (%)
REEE/CC 10%	31,62%	27,83%	- 11,99%
REEE/CC 20%	38,98%	42,55%	+ 9,16%
REEE/CC 30%	46,36%	47,34%	+ 2,11%

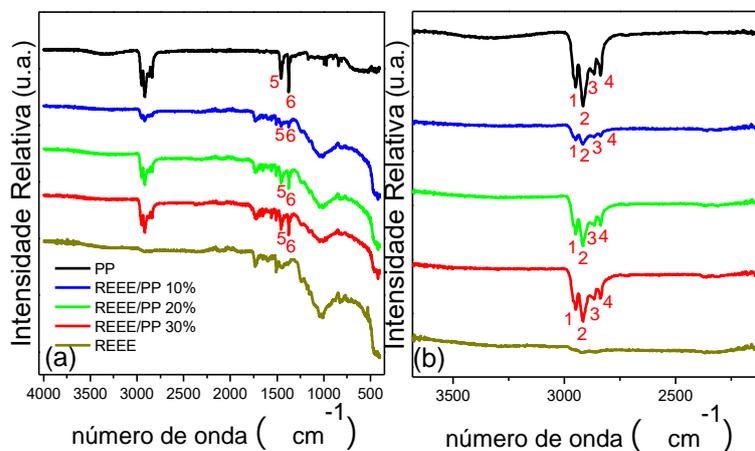
Foi possível observar que os materiais com as concentrações teóricas de 10 e 20% de CC são os que as concentrações reais dos resíduos mais se afastam das teóricas (11,99 e 9,16% de diferença, respectivamente). O material REEE/CC 10% apresenta um teor polimérico inferior ao esperado, enquanto que o REEE/CC 20% um teor polimérico superior ao esperado.

É possível pelas curvas DTG dos materiais REEE/PP que houve um deslocamento da banda atribuída à perda da fração orgânica dos materiais, indicando uma interação entre os precursores PP e REEE nos materiais. Além disso, é possível observar que a velocidade de perda de massa é superior nos materiais com maior teor de PP, o que se justifica novamente pela presença do polipropileno, que acima de 400 °C é decomposto.

4.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 10 (a) apresenta os espectros para os CC, REEE/CC 10%, REEE/CC 20%, REEE/CC 30% e REEE na região entre 4000 – 400 cm^{-1} , enquanto que a Figura 10 (b) apresenta os detalhes dos espectros na região entre 3600 – 2100 cm^{-1} .

Figura 10 – Espectros IV na região entre (a) 4000 – 400 cm^{-1} e (b) 3600 - 2100 cm^{-1} para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%



Através dos espectros obtidos foi possível perceber que os materiais REEE/CC **apresentam** bandas características de absorção na região do Infravermelho tanto do REEE quanto do CC. As bandas enumeradas de 1 a 6 foram identificadas no espectro do CC e permaneceram nos espectros dos materiais obtidos a partir deste precursor. Além disso, é visível que com o

aumento do teor de CC nos materiais, a intensidade relativa das bandas anteriormente citadas aumenta, o que já era esperado, uma vez que com o aumento do teor de CC também cresce a quantidade de grupos –C-H contribuindo para a intensidade dos modos vibracionais. Os modos vibracionais, assim como as frequências, atribuídos a estas bandas estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Modos vibracionais e frequências de bandas identificadas nos espectros IV dos materiais CC, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%

Banda	Frequência	Vibração
1	2949 cm ⁻¹	v _s CH ₃
2	2916 cm ⁻¹	v _{as} CH ₃
3	2866 cm ⁻¹	v _{as} CH ₂
4	2837 cm ⁻¹	v _s CH ₂
5	1456 cm ⁻¹	δ _{as} CH ₃
6	1375 cm ⁻¹	δ _s CH ₃

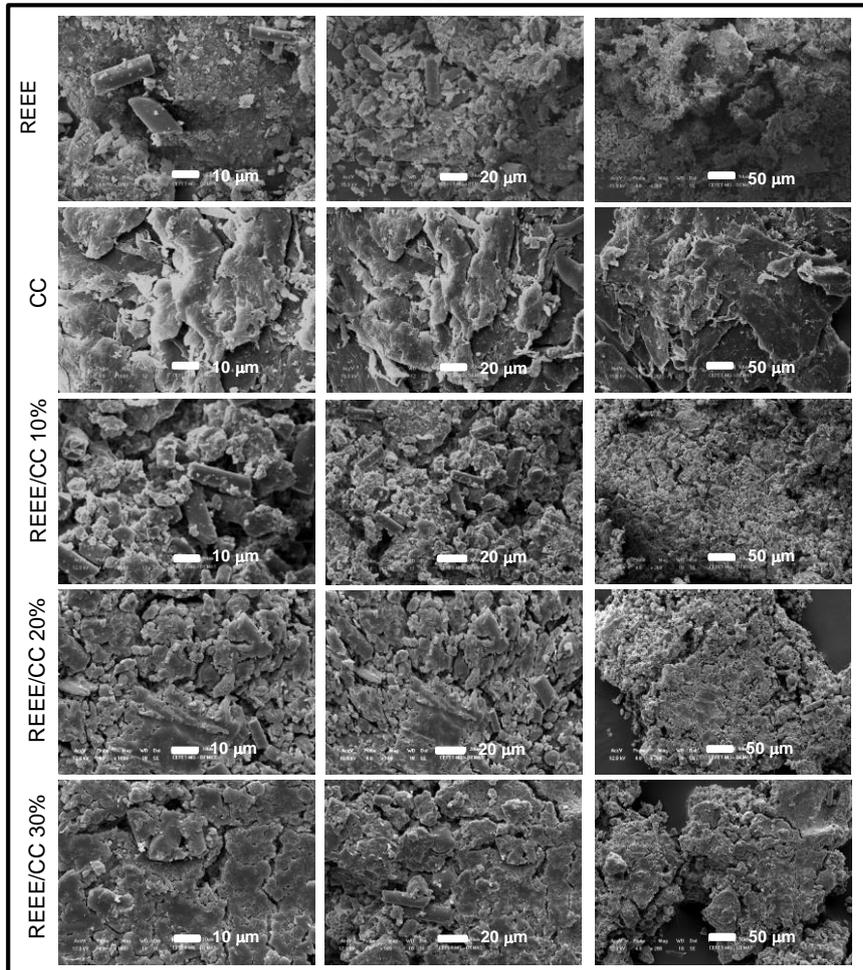
Os modos vibracionais são relativos às ligações –C-H presentes na estrutura do polipropileno, indicando que, apesar do aquecimento até 200 °C durante o **tratamento térmico** dos materiais REEE/CC, a estrutura do polímero se manteve.

O REEE apresenta bandas de absorção principalmente na região de 1300 – 900 cm⁻¹. O espectro nessa região apresenta bandas complexas, geralmente derivadas de modos vibracionais acoplados e que por isso, são de difícil atribuição. No entanto, é possível identificar as mesmas bandas presente no espectro do REEE nos espectros dos materiais REEE/PP, indicando que este precursor também contribuiu com a estrutura dos novos materiais (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 11 apresenta as imagens obtidas por MEV para os materiais CC, REEE e para a série REEE/CC. É possível perceber que o material CC apresenta uma superfície em camadas de PP e que o REEE é caracterizado por uma superfície heterogênea, irregular, com partícula de diferentes tamanhos e formatos.

Figura 11 – Imagens obtidas por MEV para os materiais CC, REEE, REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30%



Os materiais REEE/CC combinam características tanto do CC quanto do REEE. Com o aumento do teor de CC, observa-se uma tendência à aglomeração de partículas, dificultando mensurar o tamanho das mesmas através das imagens. Na imagem correspondente ao REEE/PP 30% pode-se visualizar inclusive a formação de um filme **polimérico** sobre as partículas de REEE.

4.3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

As Figuras 12, 13, 14, 15 e 16 apresentam as imagens obtidas por mapeamento químico através de EDS dos materiais REEE, CC e REEE/CC.

Figura 12 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o percussor REEE

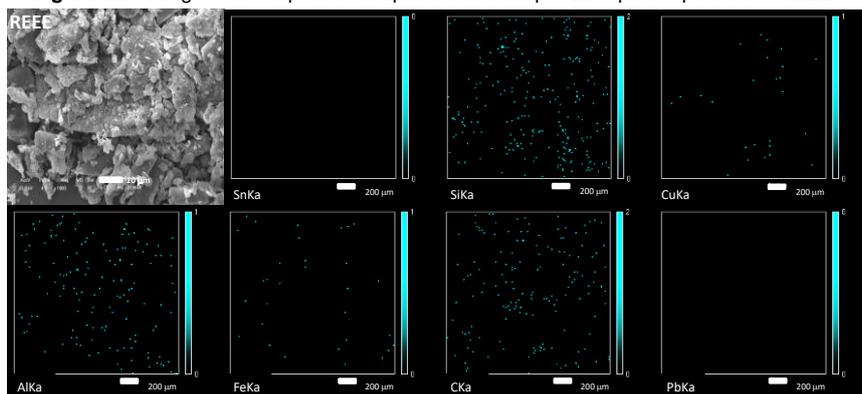


Figura 13 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o percussor CC

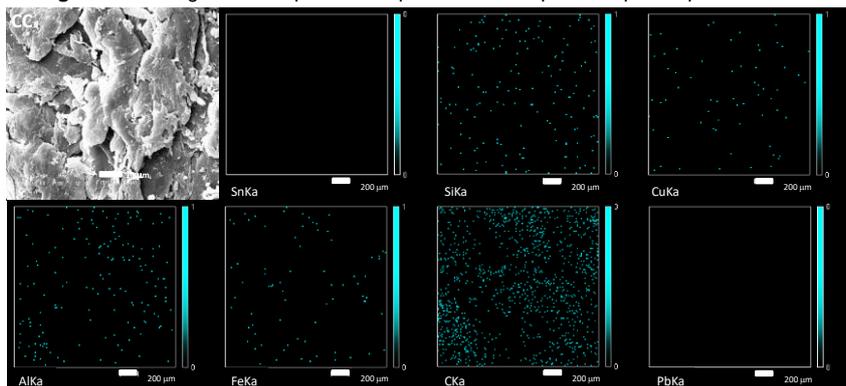


Figura 14 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o material REEE/CC 10%

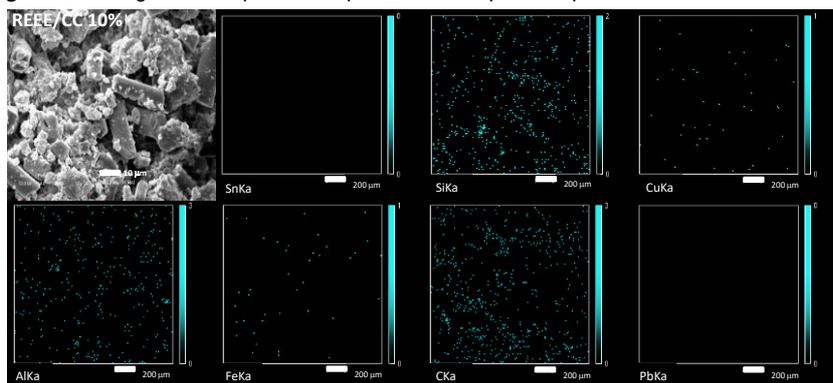


Figura 15 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o material REEE/CC 20%

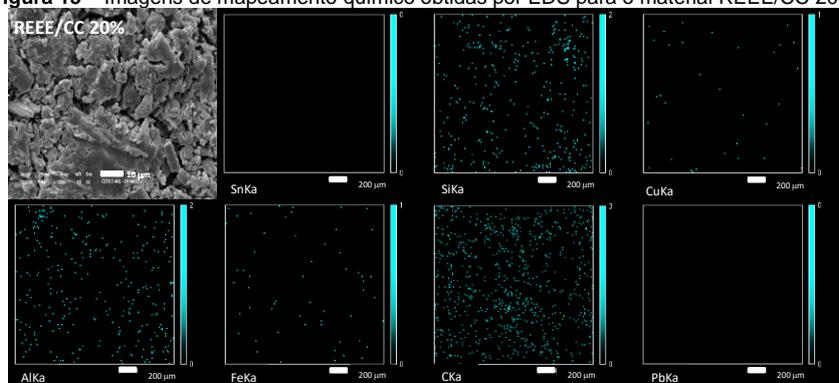
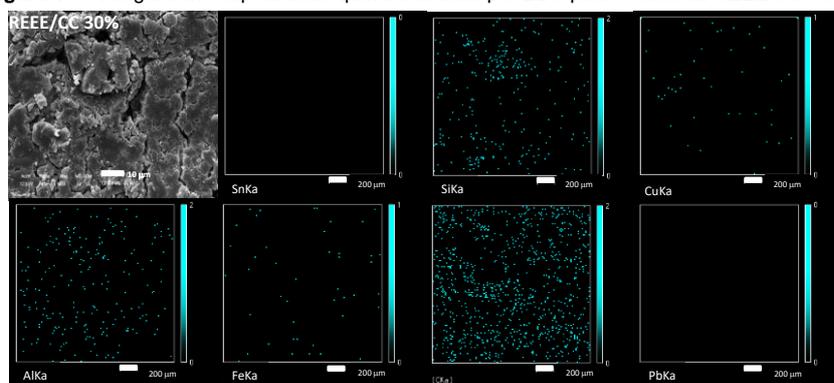


Figura 16 – Imagens de mapeamento químico obtidas por EDS para o material REEE/CC 30%



Através da técnica é possível perceber que nos materiais REEE/CC, com o aumento do teor de CC, há um aumento da distribuição de C sobre a superfície das regiões analisada. Tal tendência já era esperada, uma vez que os materiais foram calcinados a uma temperatura inferior a decomposição da parte polimérica do material CC, justamente para que o C proveniente do mesmo permaneça na superfície dos novos materiais.

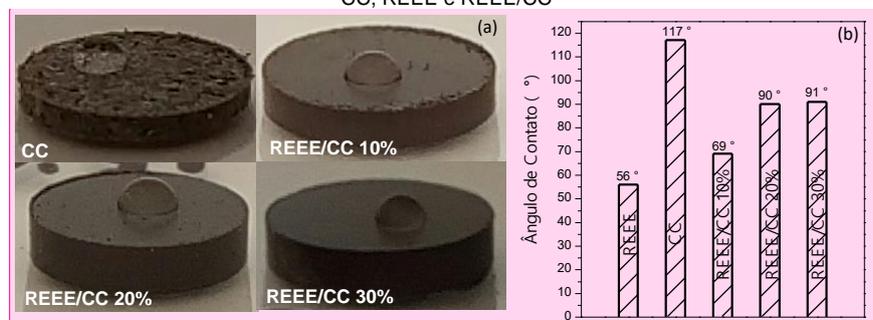
A deposição de C sobre a superfície dos materiais tem como objetivo melhorar a capacidade adsorptiva dos mesmos. Além disso, tal característica também pode aumentar a hidrofobicidade dos materiais, fazendo com que os mesmos tenham potencial para serem aplicados em testes em meios oleosos e apresentem afinidade com outras moléculas de contaminantes também hidrofóbicas (BENTO et al, 2016; HU et al., 2012).

A análise também mostrou que tanto o CC quanto o REEE apresentam Fe e Cu em sua superfície, assim como os materiais REEE/CC. A presença desses metais indica que os materiais, na presença de H_2O_2 , geram radicais hidroxil e hidroperoxil (REDAÇÃO BRASILEMANHA NEWS, 2012; CHEN, 2002; LIU et al., 2005).

4.3.6 Ângulo de Contato

A Figura 18 (a) apresenta as imagens obtidas para determinação dos Ângulos de Contato e (b) as medidas de Ângulo de Contato obtidas para os materiais REEE, CC e REEE/CC.

Figura 18 – Imagens obtidas para as determinações (a) e Ângulos de Contato (b) dos materiais CC, REEE e REEE/CC



Comentado [kvm6]: Clara, ⁹ é junto da unidade! Troca no gráfico

Os resultados obtidos demonstram que todos os materiais apresentam características hidrofóbicas, uma vez que os ângulos de contato de todos estão acima de 45° . Os resultados obtidos para os materiais REEE/CC se apresentaram dentro o esperado, ou seja, entre os ângulos medidos para seus percussores ($56^\circ < x < 117^\circ$).

O ângulo de contato para o material de 10% foi o que mais se aproximou do ângulo de contato do percussor REEE. Como foi observado através das curvas de TG dos materiais, o material de 10% apresenta um teor polimérico inferior ao esperado. Como a parte polimérica nos materiais REEE/CC é devido principalmente à contribuição do CC nos mesmo, ~~faz sentido dizer que se a concentração de CC é a mesma no material com concentração teórica de 10% REEE/CC 10% é muito pequena, o que justifica o ângulo de contato do mesmo será estar mais próximo do ângulo do REEE.~~

Foi observado que o ângulo medido para o material REEE/CC 20% foi muito próximo do material de 30%. Esse resultado corrobora com as

conclusões obtidas através das perdas de massa teórica e experimental fornecidas pela TG. A perda de massa dos materiais de 20 e 30% são muito próximas, indicando que o teor da parte polimérica dos mesmos é muito próximo. Como a parte polimérica é responsável pela hidrofobicidade dos materiais, era de se esperar que os ângulos de contato dos dois materiais fossem também muito próximos.

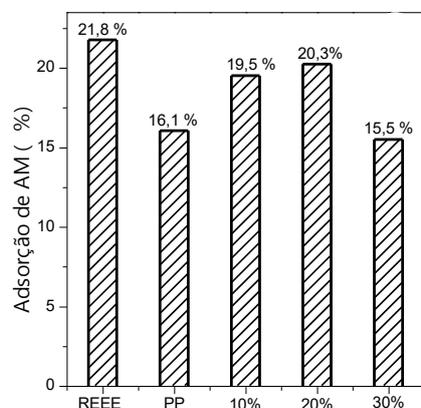
4.4 Aplicação dos materiais REEE/CC

Após as caracterizações, com o objetivo de avaliar a atividade dos materiais sintetizados, os mesmos foram empregados em testes de adsorção de AM e oxidação do corante via Fenton e foto-Fenton.

4.4.1 Adsorção

A Figura 19 apresenta a cinética de adsorção de AM para os materiais REEE, PP e REEE/PP, assim como o total removido após 24 horas dos materiais em contato com a solução de AM 100 ppm.

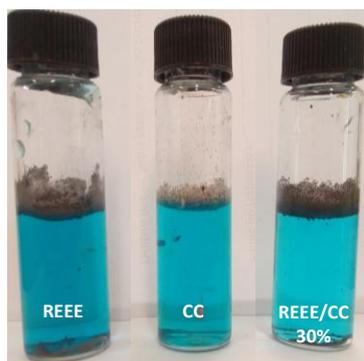
Figura 19 – Capacidade adsorptiva dos materiais CC, REEE e REEE/CC após 24 horas em contato com a solução.



Após 24 horas de contato dos materiais com a solução, a adsorção máxima obtida foi entre 15 e 20% da concentração inicial de AM. Tal resultado pode ser explicado pelo carácter hidrofóbico dos materiais, como foi observado com as medidas de ângulo de contato dos mesmos.

Os materiais não se dispersam bem em soluções aquosas e por serem pouco densos, tendem a se manter como sobrenadante nos sistemas, como pode ser visto na Figura 20, e, por isso, a área de contato dos materiais com o adsorbato pode não ter sido suficiente para que ocorresse um maior número de interações entre a superfície dos materiais e as moléculas de AM.

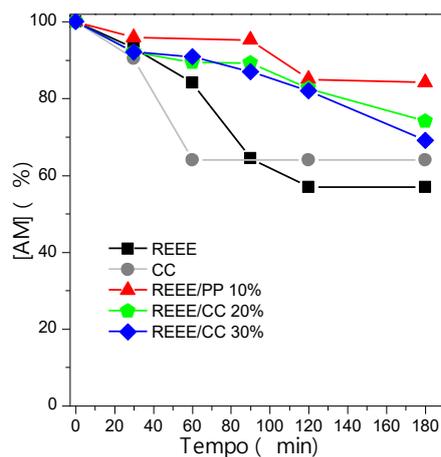
Figura 20 – Interação dos materiais com uma solução aquosa de AM



4.4.2 Fenton – ACHO MELHOR COLOCAR REAÇÕES DO TIPO FENTON

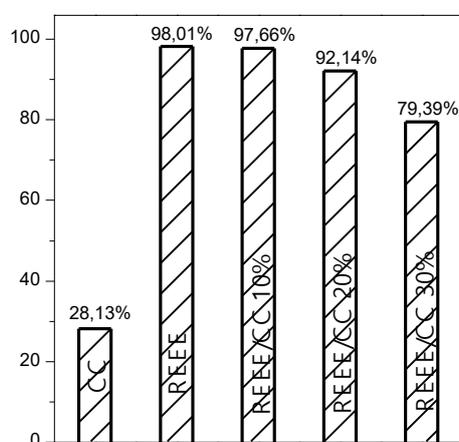
A Figura 21 apresenta a cinética de remoção de AM através do processo Fenton.

Figura 21 – Cinética de remoção de AM através do processo Fenton



A cinética de remoção de AM **DO TIPO** Fenton indica que ambos os percursores dos materiais REEE/CC apresentam atividade. No período de 180 minutos, os materiais REEE e CC oxidaram aproximadamente 45% e 35%, respectivamente, enquanto que os materiais REEE/CC 10%, REEE/CC 20% e REEE/CC 30% oxidaram aproximadamente 15%, 25% e 30%, respectivamente. A Figura 22 apresenta a capacidade de remoção total de AM para os materiais após 24 h.

Figura 22 – Remoção total de AM (Adsorção e Fenton) após 24 h



Os materiais REEE/CC e o REEE, diferentemente do CC, após 24 horas os materiais descoloriram até 98% da solução de AM, possivelmente porque as concentrações de Cu e Fe nos compósitos e no REEE devem ser maiores que no CC. Esse resultado também indicou que os materiais apresentam uma cinética lenta de oxidação, devido possivelmente à instabilidade dos cátions Cu^+ formados in situ. (AGUIAR et al., 2007)

No período em que a cinética foi avaliada, foi possível observar que o aumento da concentração de CC nos materiais colaborou com a cinética das reações. No entanto, ao observar a capacidade de remoção dos materiais após 24 h, foi visto que o aumento da concentração de CC é indiretamente proporcional à eficiência dos materiais REEE/CC.

A cinética de descoloração pode ter melhorado com o aumento da concentração de CC, devido melhor permeabilidade das moléculas de AM na superfície dos materiais. Com o aumento da concentração do CC e, conseqüentemente, de PP nos materiais, a interação das moléculas de AM

com a superfície dos mesmos melhora, fazendo com que a cinética da reação seja favorecida.

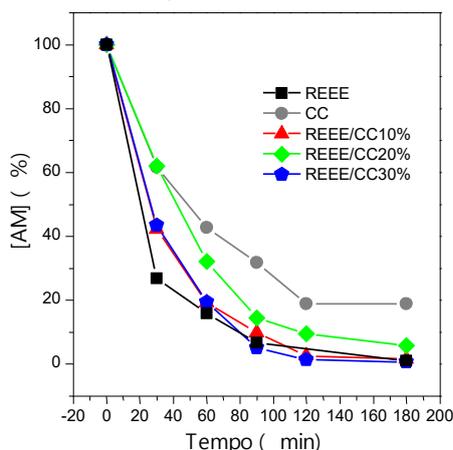
Por outro lado, um aumento na concentração de CC implica na redução da concentração de REEE nos materiais. Como o REEE apresenta maior atividade que o CC, os materiais com menor teor de CC e maior de REEE são os mais ativos.

4.4.3 Foto-Fenton

Os materiais também foram testados em reações de foto-Fenton. Na presença da radiação UV a formação de radicais do tipo hidroxil pode ser potencializada, uma vez que tanto as espécies metálicas ativas quanto a luz UV decompõem o peróxido de hidrogênio, produzindo os radicais $\cdot\text{OH}$. Sendo assim, é esperado que a remoção de AM do meio fosse maior no período de 3. (GUZMÁN et al., 2015; ARAÚJO, 2016). Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 23.

Comentado [kvm7]: 3 o que?

Figura 23 – Cinética de remoção de AM através do processo foto-Fenton



A cinética de remoção de AM por foto-Fenton indica que tanto o REEE quanto os materiais de 10, 20 e 30% foram capazes de oxidar cerca de 100% da solução de AM utilizada (99%, 98,5%, 94% e 99,5% de remoção respectivamente), enquanto que o material CC removeu 81,2% do AM na solução.

Todos os materiais se mostraram mais eficientes no processo foto-Fenton do que no processo do tipo Fenton. Tal resultado pode ser explicado

pelo fato de que a radiação UV potencializa a produção de radicais hidroxil. Além disso, o CC e, portanto, os materiais REEE/CC apresentam em sua composição TiO_2 . Esse óxido apresenta características de materiais condutores e, por isso, é amplamente empregado em reações de fotoeletrocatalise. Sendo assim, a presença do dióxido de titânio nos materiais pode ter contribuído para a atividade dos mesmos em reações de foto-Fenton (CAI et al., 2017).

O fato de a eficiência do REEE e dos materiais REEE/CC ser maior que a do percussor CC é possivelmente devido ao fato de a concentração de sítios ativos metálicos nos primeiros materiais serem superior à concentração no material CC. Apesar de o REEE apresentar uma remoção de AM de 99%, é conhecido que o mesmo possui uma alta taxa de lixiviação de metais para fase aquosa, o que prejudica a estabilidade do catalisador. Além disso, a lixiviação de metais tóxicos do material pode ser fonte de contaminação do possível efluente a ser tratado.

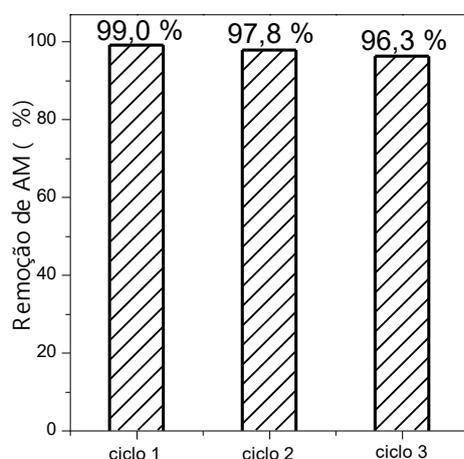
O material REEE/CC 20% apresentou uma remoção inferior ao material de 10%, o que não era esperado já que no teste de remoção via processo Fenton, a remoção aumentou com o teor de CC nos materiais. Tal comportamento pode ser devido à aglomeração de partículas no material de 20%.

O resultado obtido para o material de 30% revela que os materiais compostos são mais eficientes em foto-Fenton do que os percussores isolados e que, além disso, uma maior concentração de CC nos materiais REEE/CC promove um aumento na eficiência de remoção pelos materiais. Tal comportamento pode ser devido à redução da lixiviação das espécies ativas do REEE. A adição de CC teve como um dos objetivos que o C sobre a superfície interagisse com o REEE de forma a dificultar a passagem de metais presentes no último resíduo para a fase aquosa.

4.5 Testes de estabilidade dos catalisadores

A estabilidade do material que apresentou o melhor resultado no processo de foto-Fenton, REEE/PP 30%, foi avaliada. O resultado obtido está disposto na Figura 24.

Figura 24 – Reuso do material REEE/PP 30% na remoção de AM através do processo foto-Fenton



O gráfico apresentado na Figura 24 mostra que a atividade do material REEE/PP não sofre uma redução significativa mesmo após 3 ciclos de descoloração. Isso indica que os metais que geram as espécies ativas nas reações de Fenton e foto-Fenton permaneceram na fase sólida ao longo dos ciclos e, portanto, que o material pode ser empregado repetidas vezes para remoção do AM.

5. CONCLUSÃO

Materiais compostos baseados no REEE e no CC foram obtidos nas concentrações de 10, 20 e 30% de CC e caracterizados por DRX, TG, IV, MEV, EDS e AC. Os métodos de caracterização escolhido possibilitaram identificar características nos materiais REEE/CC tanto do REEE quando do CC isolado. Através das imagens de MEV, foram observadas mudanças na superfície dos novos materiais quando comparados aos seus percussores, o que indica que materiais únicos foram obtidos.

Em testes de Fenton, foi observado que os percussores foram mais eficientes na remoção de AM no período em que a cinética da reação foi avaliada. No entanto, os materiais REEE/CC assim como o REEE removeram cerca de 100% de AM após 24 h em contato com a solução do corante. Tal resultado indica que os mesmos apresentam uma cinética lenta de descoloração.

Apesar dos resultados obtidos para os testes Fenton no período de 3 h, os materiais REEE/CC apresentaram potencial para serem aplicados na descontaminação de efluentes têxteis, uma vez que removerem cerca de 100% de AM da solução por foto-Fenton. Além disso, o material REEE/CC 30% continuou removendo cerca de 100% de AM da solução mesmo após 3 ciclos de utilização. Os resultados indicam que, os materiais REEE/CC são ativos em processos Fenton e foto-Fento e são estáveis por pelo menos 3 ciclos de utilização.

A estabilidade dos materiais pode ser devido a uma redução da taxa de lixiviação de metais do REEE. O C depositado sobre a superfície dos materiais REEE/CC, além de aumentar a afinidade dos mesmos com moléculas orgânicas, teve também como objetivo a promoção de uma interação entre a matriz dos dois resíduos, de forma a reter os metais nos materiais sintetizados.

Como perspectivas futuras, testes de lixiviação dos mesmos serão feitos, para comprovar que houve uma redução na taxa de lixiviação dos metais. Além disso, as alíquotas finais após os testes de oxidação serão analisadas por ESI para verificar se houve remoção ou oxidação de AM. Os materiais REEE/CC também serão testados na remoção de outros contaminantes orgânicos, assim como no tratamento de um efluente real.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAUJO, Karla Santos de et al. *Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater*. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.387-401, 15 abr. 2016. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi).
2. AGUIAR, André et al. *Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro*. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.623-628, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO).
3. ALMEIDA, D. G. ; SILVA , M. G. C.; MIRANDA, R. C. M.; MACIEL , C. C. S.; GUSMÃO, N. B.. *Descoloração do corante Índigo Carmim e produção de Lacase por fungos filamentosos*. **Scientia Plena**, vol.8, num. 5, p. 1-2, 2012.
4. AL-SALEM, S.m. et al. *A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)*. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 197, p.177-198, jul. 2017. Elsevier BV.
5. ANDERSSON, Mattias et al. *Microwave assisted pyrolysis of residual fractions of waste electrical and electronics equipment*. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 29, p.105-111, mar. 2012. Elsevier BV.
6. BANERJEE, Sushmita; CHATTOPADHYAYA, M.c.. *Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product*. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 10, p.1629-1638, maio 2017. Elsevier BV.
7. BENTO, Natália I. et al. *Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water*. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 314, p.304-311, ago. 2016. Elsevier BV.
8. CAI, Jingsheng et al. *Immobilization of Pt Nanoparticles via Rapid and Reusable Electropolymerization of Dopamine on TiO₂ Nanotube Arrays for Reversible SERS Substrates and Nonenzymatic Glucose Sensors*. **Small**, [s.l.], v. 13, n. 19, p.1-12, 10 mar. 2017. Wiley-Blackwell.
9. CARNEIRO, Lucianne; D'ERCOLE, Ronaldo. *Vendas de café em cápsulas crescem mais de 8 vezes no Brasil desde 2008: Mais marcas entram na concorrência contra a líder Nespresso*. **O GLOBO**. 2013.

Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/economia/vendas-de-cafe-em-capsulas-crescem-mais-de-8-vezes-no-brasil-desde-2008-8592474>>.

Acesso em: 08 out. 2017.

10. CHEN, Feng et al. *Fenton Degradation of Malachite Green Catalyzed by Aromatic Additives*. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 106, n. 41, p.9485-9490, out. 2002. American Chemical Society (ACS).
11. CORREA, M. M. J.; MORAES, V. T.; SILVAS, F. P. C.; TENORIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. *Reciclagem de sucata eletroeletrônica: lixiviação de placas de vídeo de computadores descartados*. **54º Congresso Brasileiro de Química**, 2014.
12. DOS REIS, M. A. A.; MARTINS, M. D.; PINTO, P. C. M.; PEREIRA, P. M. R.; DUARTE, V. T. D. *Como se fazem cápsulas para café? Relatório*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2012.
13. DUARTE, Filipa; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, Luis M.. *Influence of the Particle Size of Activated Carbons on Their Performance as Fe Supports for Developing Fenton-like Catalysts*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 51, n. 27, p.9218-9226, 11 jul. 2012. American Chemical Society (ACS).
14. FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental*. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.79-91, 7 abr. 2014. Universidad Federal de Santa Maria.
15. FREITAS, Patrícia. **Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos: Transformando um problema ambiental em matéria-prima de valor agregado**. Belo Horizonte: IFMG, [2013]. 40 slides, color.
16. GUZMÁN, José et al. *Combined Photo-Fenton–SBR Processes for the Treatment of Wastewater from the Citrus Processing Industry*. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 63, n. 2, p.391-397, 21 jan. 2015. American Chemical Society (ACS).
17. HAGEN, Jens. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2. ed. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. Kga, 2006.
18. HU, Xiao-bin et al. *Transformation and reduction of androgenic activity of 17 α -methyltestosterone in Fe₃O₄/MWCNTs–H₂O₂ system*. **Applied**

- Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 127, p.167-174, out. 2012. Elsevier BV.
19. JI, Fei et al. *Heterogeneous photo-Fenton decolorization of methylene blue over $LiFe(WO_4)_2$ catalyst*. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 186, n. 2-3, p.1979-1984, fev. 2011. Elsevier BV.
20. LENARDÃO, Eder João et al. "Green chemistry": Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.123-129, jan. 2003. FapUNIFESP (SciELO).
21. LIU, Ran et al. *Electrochemical Study of 2,3-Dihydroxybenzoic Acid and Its Interaction with Cu(II) and H_2O_2 in Aqueous Solutions: Implications for Wood Decay*. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.175-180, jan. 2005. American Chemical Society (ACS).
22. LIU, Tonghao et al. *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene*. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, [s.l.], v. 90, p.197-203, fev. 2012. Elsevier BV.
23. LOFRANO, Giusy et al. *Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review*. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 461-462, p.265-281, set. 2013. Elsevier BV.
24. MESQUITA, Aline M. et al. *Boron as a promoter in the goethite (α - $FeOOH$) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction*. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 192, p.286-295, set. 2016. Elsevier BV.
25. NESTEC S.A. (Suíça). Nestec S.a.. **Coated container**. SWZ nº US 9415913 B1, 7 set. 2014, 16 ago. 2016.
26. PONTES, Nadia. *À espera de reciclagem, cápsulas de café sobrecarregam aterros sanitários*. **Folha de S. Paulo**. São Paulo. 23 jun. 2016. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/seminariosfolha/2016/06/1784370-a-espera-de-reciclagem-capsulas-de-cafe-sobrecarregam-aterros-sanitarios.shtml>>. Acesso em: 23 jun. 2016.

27. QUINTANA, J.F.; BENETTI, L.B. *Gestão de resíduos eletrônicos: estudo de caso em uma organização militar de São Gabriel/RS*. **Ciência e Natura**, v.38 n.2, 2016, p. 889 – 905.
28. REDAÇÃO BRASILEMANHA NEWS. **LANXESS lança pigmentos à base de óxido de ferro e cromo**. 2012. Disponível em: <<http://www.brasilemanhanews.com.br/inovacao/lanxess-lanca-pigmentos-base-de-oxido-de-ferro-e-cromo/>>. Acesso em: 08 nov. 2017.
29. RODRIGUES, A.C. **Impactos socioambientais dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos: estudo da cadeia pós-consumo no Brasil**. *Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo*. Universidade Metodista de Piracicaba, 2007, Piracicaba
30. SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.. **Identificação Espectrométrica de Compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2007. 400 p. Tradução de: Ricardo Bicca de Alencastro.
31. WEI, Dong; WANG, Bingfeng; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; HAN, Fei; WANG, Xiaodong; DU, Bin; Wei, Qin. *Role of extracellular polymeric substances in biosorption of dye wastewater using aerobic granular sludge*. **BioresourceTechnology**, 2015.
32. ZHANG, Lingen; XU, Zhenming. *A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment*. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 127, p.19-36, jul. 2016. Elsevier BV.