

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANDRIELE DA MOTA DUARTE

**PRODUÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE ZINCO A PARTIR DE PILHAS
EXAURIDAS PARA TRATAMENTO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

FRANCISCO BELTRÃO

2019

ANDRIELE DA MOTA DUARTE

**PRODUÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE ZINCO A PARTIR DE PILHAS
EXAURIDAS PARA TRATAMENTO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula de Oliveira

Coorientador: Prof.^o Me. Wagner da Silveira

FRANCISCO BELTRÃO

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

Produção de catalisadores a base de zinco a partir de pilhas exauridas para tratamento de poluentes orgânicos em solução aquosa

por

Andriele da Mota Duarte

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 10 horas e 30 min, do dia 26 de novembro de 2019, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho Aprovado () ou Reprovado ().

Coordenador do Curso

Nome: Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin

Orientador(a)

Nome: Prof.^a Dr.^a. Ana Paula de Oliveira

Coorientador(a) ou Membro da banca

Nome: Prof. Me. Wagner da Silveira

Membro da banca

Nome: Prof.^a Dr.^a Sheila Regina Oro

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter guiado meus caminhos e me proporcionar força para vencer todos os desafios.

Aos meus pais Eroni e Joceli Duarte pelo apoio, incentivo, pelo amor, paciência e por ter me ajudado nessa conquista.

À minha irmã Andréia Duarte que sempre me ajudou e incentivou em todos os momentos.

Ao meu namorado Matheus pela paciência, companheirismo e amor.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Ana Paula de Oliveira por toda orientação, paciência, dedicação, suporte e pela transferência de conhecimento.

Ao meu coorientador Prof. Me. Wagner da Silveira por toda ajuda prestada nas análises de caracterização.

À Prof.^a Dr.^a Sheila Regina Oro por ter aceitado participar da banca e por contribuído com as análises estatísticas e desenvolvimento do planejamento experimental.

À Prof.^a Dr.^a Silvane Morés pela amizade, disponibilidade e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Elisângela Düsmam pela ajuda com os testes de toxicidade e por tudo que me ajudou durante a graduação.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e incentivando.

À Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco pela realização das análises DRX e FTIR.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da UEL pela realização das análises de MEV com microanálise por EDS.

À UTFPR por fornecer a oportunidade de realização do curso.

Agradeço de certa forma a todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente na minha formação, deixo aqui meu muito obrigada.

RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a produção de catalisadores oriundo de pilhas de zinco/carbono exauridas, sendo aplicado no processo de degradação de corantes orgânicos têxteis de soluções aquosas. Para a síntese do catalisador RP1 foi realizado um planejamento experimental 2^2 tendo como variáveis independentes a temperatura e tempo de secagem, sendo a variável resposta a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G (100 mg L^{-1} , e pH inicial 2) por meio do processo de fotocatalise ($0,2 \text{ g}$ do catalisador/ 100 mL). A temperatura de 50°C por aproximadamente 41 horas de secagem, propiciou a melhor porcentagem de degradação (92,85%). Para os ensaios de degradação utilizando o corante vermelho reativo 4B (100 mg L^{-1}) com o catalisador RP2 ($0,15 \text{ g}$ do catalisador/ 100 mL de solução) foi realizado um planejamento experimental 2^2 tendo como variáveis independentes o pH e o tempo reacional, sendo a variável resposta a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B. Para este último catalisador não foi necessária a irradiação UV, sendo que o pH de 1,5 e tempo reacional de 100 minutos, teve a melhor porcentagem de degradação (99,85 %). As análises de caracterização de DRX, TXRF, MEV com microanálise por EDS e FTIR foram realizadas para identificação das características químicas, morfológicas e estruturais dos catalisadores produzidos. O teste de toxicidade utilizando como bioindicador a *Artemia salina*, identificou que a toxicidade pode ser decorrente do pH ácido do meio ou dos corantes avaliados. Por fim, a produção do catalisador RP2 mostrou-se viável economicamente e tecnicamente, indicando o potencial de aplicação deste material como catalisador no tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

Palavras-chaves: Pilhas de zinco/carbono. Azul reativo 5G. Vermelho reativo 4B. Fotocatálise. Degradação.

ABSTRACT

In the present work, it was studied the production of catalysts from exhausted zinc / carbon cells, being applied in the process of degradation of textile organic dyes in aqueous solutions. For the synthesis of catalyst RP1, a 2² experimental design was carried out, having as independent variables the temperature and the drying time, being the response variable the percentage of 5G reactive blue dye degradation (100 mg L⁻¹ and initial pH 2) by photocatalysis process (0.2 g of catalyst / 100 mL). The temperature of 50 ° C for approximately 41 hours of drying provided the best degradation percentage (92, 85%). For the degradation assay using the 4B reactive red dye (100 mg L⁻¹) with the RP2 catalyst (0.15 g of the catalyst / 100 mL of solution), a 2² experimental design was performed, having as independent variables pH and reaction time, being a response variable the percentage of degradation of 4B reactive red dye. For this last catalyst, UV irradiation was not necessary, and the pH of 1.5 and the reaction time of 100 minutes had the best degradation percentage (99.85 %). Characterization analyzes of XRD, TXRF, SEM with EDS and FTIR microanalysis were performed to identify chemical, morphological and filtering characteristics of the catalysts used. The toxicity test used as a bioindicator *Artemia salina* and identified that the toxicity may be due to the acidic pH of the medium or the dyes used. Finally, the production of catalyst RP2 proved to be economically and technically feasible, indicating the potential of application of this material as a catalyst in the treatment of wastewater from textile products.

Keywords: Zinc / carbon batteries. Reactive blue 5G. Reactive red 4B. Photocatalysis. Degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais partes da pilha de zinco/carbono.	13
Figura 2 - Mecanismo de fotocatalise utilizando um semiconductor.	18
Figura 3 - Desmantelamento das pilhas de zinco/carbono.	20
Figura 4 - Fluxograma da produção dos catalisadores.	21
Figura 5 - Estrutura do corante azul reativo 5G.	22
Figura 6 - Estrutura do corante vermelho reativo 4B.	22
Figura 7 - Esquema do reator fotocatalítico para ensaio de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador RP1.	23
Figura 8 - Representação do ensaio de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2.	24
Figura 9 – Esquema ilustrativo do sistema utilizado para a eclosão dos cistos de <i>Artemia salina</i> .	29
Figura 10 - Degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador RP1 (50°C)	31
Figura 11 - Degradação do corante Vermelho reativo 4B utilizando o catalisador RP2.	32
Figura 12 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para da porcentagem degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2.	36
Figura 13 - Superfície de resposta para da porcentagem degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2 em função do pH e tempo reacional.	38
Figura 14 - Perfil de resposta para avaliação da porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2 em função do pH e tempo reacional.	39
Figura 15 - - Difratomogramas de raios-X do (a) catalisador RP1 (400°C) e (b) da amostra padrão obtida pelo <i>software</i> .	40
Figura 16 - Difratomogramas de raios-X do (a) catalisador RP1 e da (b) amostra padrão ZnO obtida pelo <i>software Crystallographica Search-Match</i> .	41
Figura 17 - Difratomogramas de raios-X do (a) catalisador RP1 e da (b) amostra padrão Zn(OH) ₂ obtida pelo <i>software Crystallographica Search-Match</i> .	42

Figura 18 - Difractogramas de raios-X do (a) catalisador RP2 e da (b) amostra padrão $ZnMn_2O_4$ obtida pelo software <i>Crystallographica Search-Match</i> .	43
Figura 19 – Análise MEV e microanálise por EDS para o catalisador RP1.	45
Figura 20- Análise MEV e microanálise por EDS para o catalisador RP2.	46
Figura 21 - Análises de FTIR para o catalisador RP1 após o tratamento do corante azul reativo 5G por fotocatalise	47
Figura 22 - Análises de FTIR para o corante vermelho reativo 4B e para o catalisador RP2 antes e após o tratamento catalítico.	48
Figura 23 - Relação dos indivíduos mortos em função da concentração de cada diluição das seguintes amostras: (a) solução de corante azul reativo 5G em pH 2 (b) amostra após o tratamento fotocatalítico com o catalisador RP1 (c) solução de corante vermelho reativo 4B em pH 2 (d) amostra após o tratamento catalítico com o catalisador RP2 pela concentração do tratamento.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem dos principais componentes das pilhas de zinco/carbono.	13
Tabela 2 - Planejamento Experimental (DCCR) com 2 variáveis para o catalisador RP1.	25
Tabela 3 - Planejamento Experimental (DCCR) com 2 variáveis para o catalisador RP2.	26
Tabela 4 - Diluições das amostras para testes de ecotoxicidade com <i>Artemia salina</i> .	30
Tabela 5 - Resultados do DCCR para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador RP1.	32
Tabela 6 – Resultados do DCCR para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2.	33
Tabela 7 -Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G.	34
Tabela 8 -Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B.	35
Tabela 9 -Análise de variância do modelo a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2.	37
Tabela 10 - Concentrações elementares contidas para o catalisador RP1 e RP2.	44
Tabela 11 - Bandas características do espectro FTIR	47
Tabela 12 - Bandas características do espectro FTIR	48
Tabela 13- Teste preliminar de toxicidade	49
Tabela 14 - Relação da DL ₅₀ para a amostra obtida após o tratamento do corante azul reativo 5G por fotocatalise empregando o catalisador RP1.	51
Tabela 15 - Relação dos grupos para cada tratamento.	51
Tabela 16 - Custos dos catalisadores produzidos.	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1	LIXO ELETRÔNICO	12
3.2	PILHAS DE ZINCO/CARNONO	12
3.3	RECUPERAÇÃO DE METAIS	13
3.4	LEGISLAÇÃO NO BRASIL	14
3.5	CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL	15
3.6	PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS	16
3.6.1	Fotocatálise heterogênea	17
3.7	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO CATALISADORES	19
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	20
4.1	COLETA E DESMANTELAMENTO DAS PILHAS	20
4.2	PRODUÇÃO DOS CATALISADORES	20
4.2.1	Catalisador RP1	21
4.2.2	Catalisador RP2	21
4.3	APLICAÇÃO DOS CATALISADORES	22
4.3.1	Ensaio de degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador RP1	22
4.3.2	Ensaio de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2	23
4.3.3	Determinação da concentração dos corantes	24
4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	25
4.5	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	27
4.5.1	Difração de raios-X (DRX)	27
4.5.2	Fluorescência de raios-X por Reflexão Total (TXRF)	27
4.5.3	Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) com microanálise por EDS	28
4.5.4	Espectroscopia de Infravermelho (IR) com transformadas de Fourier (FTIR)	28
4.6	Testes de toxicidade aguda com <i>Artemia salina</i>	29

4.6.1	Eclosão dos cistos de <i>Artemia salina</i>	29
4.6.2	Ensaio de toxicidade	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1	TESTES PRELIMINARES	31
5.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	32
5.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	33
5.3.1	Catalisador RP1	34
5.3.2	Catalisador RP2	35
5.4	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	39
5.4.1	Difração de raio-X (DRX)	39
5.4.2	Fluorescência de raios-X por Reflexão Total (TXRF)	43
5.4.3	Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e microanálise por EDS	44
5.4.4	Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	47
5.5	TESTE DE TOXICIDADE	49
5.6	AVALIAÇÃO DO CUSTO DOS CATALISADORES	52
6	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, houve um crescimento elevado de resíduos contendo metais como Zn (zinco), Cd (cádmio), Hg (mercúrio), Pb (chumbo), Ni (níquel), Mn (manganês), Li (lítio), Co (cobalto) entre outros, sendo estes considerados sérios poluentes ambientais. A grande preocupação acerca da contaminação por estes elementos, consta em suas propriedades de bioacumulação e seus efeitos tóxicos no organismo dos seres vivos (CARLA; GOMES; MELO, 2013; ZHUANG et al., 2013)

Em meio a esses resíduos, encontram-se pilhas, computadores, baterias de celulares e lâmpadas, que são descartados diariamente ao fim da sua vida útil ou ainda em condições de uso, são trocados por novos modelos, gerando assim toneladas de lixo tecnológico (ALVES et al., 2015; RESENDE DE MORAIS et al., 2018).

Os relatórios da Plataforma para Aceleração da Economia Circular (PACE) e da Coalização das Nações Unidas divulgado em 2019, revelam que em 2017 mais de 44 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram produzidas no mundo, podendo chegar a 120 milhões de toneladas ao ano em 2050 (UNEP et al., 2019).

Dentre os diferentes tipos de lixo eletrônico existentes, encontram-se as pilhas de zinco/carbono. O descarte inadequado desse resíduo em aterros sanitários, pode acarretar a contaminação das águas subterrâneas em função da construção dos aterros, da localização e de sua proximidade com os lençóis freáticos (KEMERICH et al., 2013).

O processo de reciclagem é importante por proporcionar viabilidade econômica na obtenção de metais, auxiliar na preservação do meio ambiente, além de reduzir o volume de resíduo sólido gerado, aumentando o tempo de vida útil de aterros sanitários (CIBIN; ALBÉRIO; BEZERRA, 2018).

Tendo em vista o cenário apresentado, o presente trabalho teve por objetivo a produção de catalisadores a partir de metais presentes nas pilhas de zinco/carbono, bem como a aplicação destes materiais na degradação de contaminantes orgânicos em fase aquosa. Dessa forma, promove-se à destinação adequada desse resíduo que possui constituintes tóxicos, evitando assim a contaminação do meio ambiente com

metais pesados. Ademais viabiliza-se o desenvolvimento de materiais com aplicações de maior valor agregado e técnico, como é o caso dos catalisadores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o uso potencial dos catalisadores produzidos, sendo o primeiro denominado RP1 (resíduo de pilha 1) e o segundo RP2 (resíduo de pilha 2), na degradação de compostos orgânicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar pilhas do tipo zinco/carbono inutilizáveis em pontos de arrecadação;
- Desmantelar as pilhas manualmente para separação de todas suas partes;
- Produzir os catalisadores RP1 e RP2;
- Avaliar a eficiência dos catalisadores produzidos na degradação de contaminantes orgânicos em fase aquosa;
- Analisar os catalisadores produzidos por técnicas de caracterização como DRX, TXRF, MEV com microanálise por EDS e FTIR para identificação dos materiais obtidos;
- Avaliar a toxicidade de amostras antes e após o tratamento com os catalisadores produzidos pela exposição do organismo *Artemia salina* como bioindicador;
- Avaliar o custo da produção dos catalisadores.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 LIXO ELETRÔNICO

O avanço tecnológico trouxe inúmeras facilidades à sociedade moderna, sendo difícil imaginar a vida sem o uso de dispositivos eletrônicos. Na mesma proporção que ocorre o desenvolvimento tecnológico, a produção do lixo eletrônico no mundo aumenta, ocorrendo não só um problema ambiental, mas também um problema de saúde pública, tendo em vista os riscos que os componentes representam se descartados de forma inadequada (ANTONIO; MICHELUTTI; MENDONÇA, 2007).

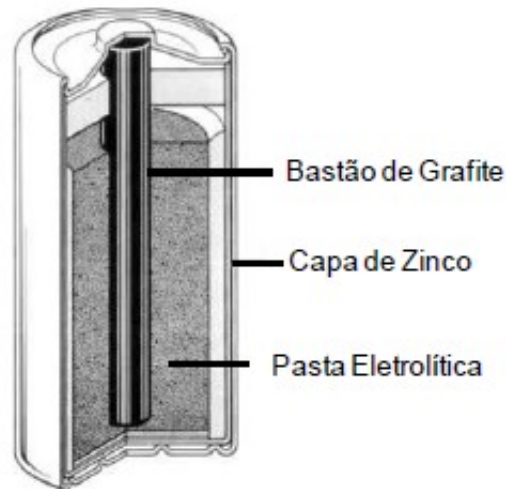
Dentre os diversos tipos de lixo eletrônico, podemos citar as pilhas, celulares, computadores, televisores, aparelhos de DVD, brinquedos, eletrodomésticos, controles remotos, entre outros, que contêm substâncias que prejudicam a saúde humana. O volume desse tipo de resíduo vem aumentando num ritmo três vezes mais rápido que outros tipos de resíduos (HSU; FROM, 2016).

3.2 PILHAS DE ZINCO/CARBONO

As pilhas são dispositivos amplamente utilizadas que transformam energia química em elétrica, sendo compostas de eletrodos, eletrólitos e outros materiais que são adicionados com o intuito de evitar a sua corrosão (MANTUANO et al., 2011).

Nas pilhas de zinco/carbono, o eletrodo negativo (ânodo) é constituído de um invólucro zinco (capa de zinco) que é revestido de metais pesados (chumbo, cádmio e mercúrio) atuando na melhoria das propriedades mecânicas, reduzindo a corrosão e aumentando o desempenho da pilha. O eletrodo positivo (cátodo) é constituído de um bastão de grafite, inserido em uma mistura de dióxido de manganês (MnO_2) e carbono em pó, imerso numa pasta úmida contendo o eletrólito composto por amônia e/ou cloreto de zinco ($NH_3/ZnCl_2$), formando a pasta eletrolítica. Além desses materiais, latão, plástico e papel/papelão são encontrados nesses dispositivos, evitando o contato elétrico entre cátodo e ânodo (MANTUANO et al., 2011; DA SILVA et al., 2011). Na Figura 1, indica-se as principais partes da pilha de zinco/carbono.

Figura 1 - Principais partes da pilha de zinco/carbono.



Fonte: Adaptado (Neto, 2015).

Na Tabela 1, apresentam-se os principais componentes presentes na pilha de zinco/carbono, bem como o percentual de cada item na composição da mesma.

Tabela 1 - Porcentagem dos principais componentes das pilhas de zinco/carbono.

Componentes	Zinco/Carbono (% em peso)
Zinco (Zn)	17
Manganês (Mn)	29
Mercúrio (Hg)	0,02
Níquel (Ni)	0,08
Cádmio (Cd)	0,08
Ferro (Fe)	16
Carbono(C)	7
Eletrólito	1
Papel/Plástico	10
Outros	19,64

Fonte: Adaptado (TRINDADE; SOARES, 2002)

Devido à quantidade predominante de Zn e Mn presente na pilha de zinco/carbono torna-se interessante a recuperação desses metais.

3.3 RECUPERAÇÃO DE METAIS

Um das alternativas para o correto destino do lixo eletrônico é a reciclagem, sendo esta alternativa para redução da extração de recursos naturais não renováveis. Existem duas rotas em que os metais presentes no lixo eletrônico podem recuperados: a rota hidrometalurgica e a pirometalurgica.

Na rota hidrometalúrgica, nos estágios de recuperação são utilizadas soluções ácidas para dissolver o material sólido, sendo posteriormente submetidas a processos de separação por meio de extração por solvente, com o objetivo de isolar e aumentar a concentração dos metais de interesse (SAYILGAN et al., 2009).

Na rota pirometalúrgica, os materiais podem ser utilizados como sucata em outros processos secundários metalúrgicos ou passar por processos mais específicos de recuperação de metais, sendo envolvidas etapas com muito gasto energético para se atingir temperaturas altas em processos como de pirólise e incineração (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004).

Apesar dos benefícios da reciclagem de resíduos de lixo eletrônico, esta alternativa é limitada, pois poucas empresas são especializadas devido ao alto custo, além da falta de tecnologia, coleta insuficiente e até mesmo, a exportação ilegal desses resíduos para outros países (MARINO et al., 2010).

3.4 LEGISLAÇÃO NO BRASIL

No Brasil, a Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010, dispõe pela Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) normas sobre a destinação dos resíduos eletrônicos, assegurando a responsabilidade compartilhada entre fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e dos consumidores, devendo estes, minimizar o volume de resíduos sólidos e rejeitos gerados, bem como reduzir os impactos causados à saúde humana e à qualidade ambiental decorrentes do ciclo de vida dos produtos (BRASIL, 2010).

A PNRS ainda trata sobre a logística reversa, a qual responsabiliza juridicamente a empresa que não der um destino adequado ao produto na etapa pós-venda e pós-consumo, ou seja, partindo do final da cadeia produtiva (cliente), até de volta às etapas iniciais, tendo por objetivo a máxima recuperação dos componentes, peças e materiais utilizados na produção dos produtos (HSU; FROM, 2016).

A Resolução CONAMA 257/1999, trata sobre a política de gerenciamento de resíduos sólidos, que determina procedimentos, responsabilidades e prazos de adequação quanto ao descarte e comercialização de produtos ou resíduos sólidos perigosos de uso industrial e domiciliar. De acordo com o Art. 13º da Resolução, as pilhas comuns, depois de exauridas, podem ser descartadas no lixo doméstico, desde

que atendam aos limites previstos pelos Art. 5º e 6º, quanto à quantidade dos metais, sendo mercúrio (Hg) 0,010%, cádmio (Cd) 0,015% e chumbo (Pb) 0,200% em peso na pilhas (BRAIL, 1999). No entanto, os metais como manganês (Mn) e zinco (Zn), que correspondem a aproximadamente 50% em peso da composição média da pilha de zinco/carbono, não apresentam limites estabelecidos pela legislação (TRINDADE; SOARES, 2002).

Desta forma, a contaminação inicia pela disposição inadequada, porém legalizada, das pilhas em aterros, para onde é destinada a maior parte dos resíduos sólidos domiciliares do Brasil. A lixiviação dos metais tóxicos atinge diretamente o solo e com o passar do tempo, migram para todo o ecossistema, atingindo diretamente o ser humano (AGOURAKIS et al., 2006).

3.5 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

A disposição de pilhas em aterros pode acarretar sérios problemas ambientais, visto que os metais presentes nas mesmas podem ser lançados para o meio ambiente, devido à geração de lixiviados causados pela percolação da água da chuva através da matéria orgânica presente no aterro (DA SILVA et al., 2011; DANIELA; DAVID; FONSECA, 2013)

A exposição prolongada a esses resíduos gera problemas como dores de cabeça, náuseas, irritações na pele e nos pulmões, além de diminuir as funções do sistema nervoso (KOEDRITH et al., 2013; ALVES et al., 2015; RESENDE DE MORAIS et al., 2018). Por este motivo, a ação de poluentes e de substâncias tóxicas ao meio ambiente e à saúde do homem, torna-se cada vez mais um preocupante fator a ser estudado, especialmente no que se refere às doenças neurodegenerativas (ZENDRON, 2015; GU; LIN; GAO, 2016).

Neste contexto, o descarte desse material juntamente com o resíduo doméstico, geram dificuldades nas estações de adicionamento de resíduo, poluição das águas superficiais e subterrâneas e acumulação de substâncias tóxicas na cadeia alimentar (bioacumulação) (YI; YANG; ZHANG, 2011). No caso específico do zinco e o manganês, metais predominantes na composição de pilhas de zinco/carbono, estes são essenciais aos seres vivos em baixas concentrações, porém tóxicos quando em concentrações elevadas (AGOURAKIS et al., 2006).

Além dos metais pesados, outra classe de contaminantes danosos ao meio ambiente são os compostos orgânicos, como os corantes têxteis. Estes não são completamente removidos pelo processo convencional de tratamento de água e esgoto, e em contato com ambientes aquáticos alteram as características do meio, prejudicando a entrada de luz e dificultando a oxigenação, causando sérios prejuízos no ecossistema (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; ASHRAF; RAUF; ALHADRAMI, 2006). Estudos indicam que alguns corantes têxteis amplamente usados, apresentam atividade cancerígena e mutagênica para muitos seres vivos do ambiente aquático (EL GAINI et al., 2009).

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 (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006). Devido a esse fato, inúmeras pesquisas são realizadas no sentido de desenvolver processos capazes de degradar esses poluentes (GIRALDI et al., 2016).

3.6 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Os contaminantes orgânicos como corantes têxteis, são convencionalmente removidos dos efluentes industriais por processos de tratamento como coagulação/floculação, adsorção, ozonização, entre outros. Porém, muitas vezes estes processos não propiciam a eficiência de degradação desejada, o que pode os tornar inviáveis quando aliados aos altos custos operacionais destes métodos e a geração de resíduos sólidos secundários (lodos, adsorventes, entre outros) (MARCELINO et al., 2013). Neste sentido, os processos oxidativos avançados (POA) encontram-se como uma das alternativas para a degradação desses compostos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são classificados como processos nos quais são produzidos agentes oxidantes, como o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), os quais possibilitam a degradação oxidativa de poluentes orgânicos sendo capaz de promover a mineralização dos mesmos (com produção de CO_2 e H_2O) (DE AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

Nas estações de tratamento de esgoto e efluentes o principal processo de descontaminação é o tratamento biológico, onde diversos poluentes não-

biodegradáveis não são eliminados. Neste cenário reside a principal importância dos POA, pois apresentam elevada capacidade de degradar poluentes não biodegradáveis, além da capacidade de converter compostos não biodegradáveis em compostos biodegradáveis, os quais podem ser degradados no processo biológico convencional (MITRE; LEÃO; ALVARENGA, 2012).

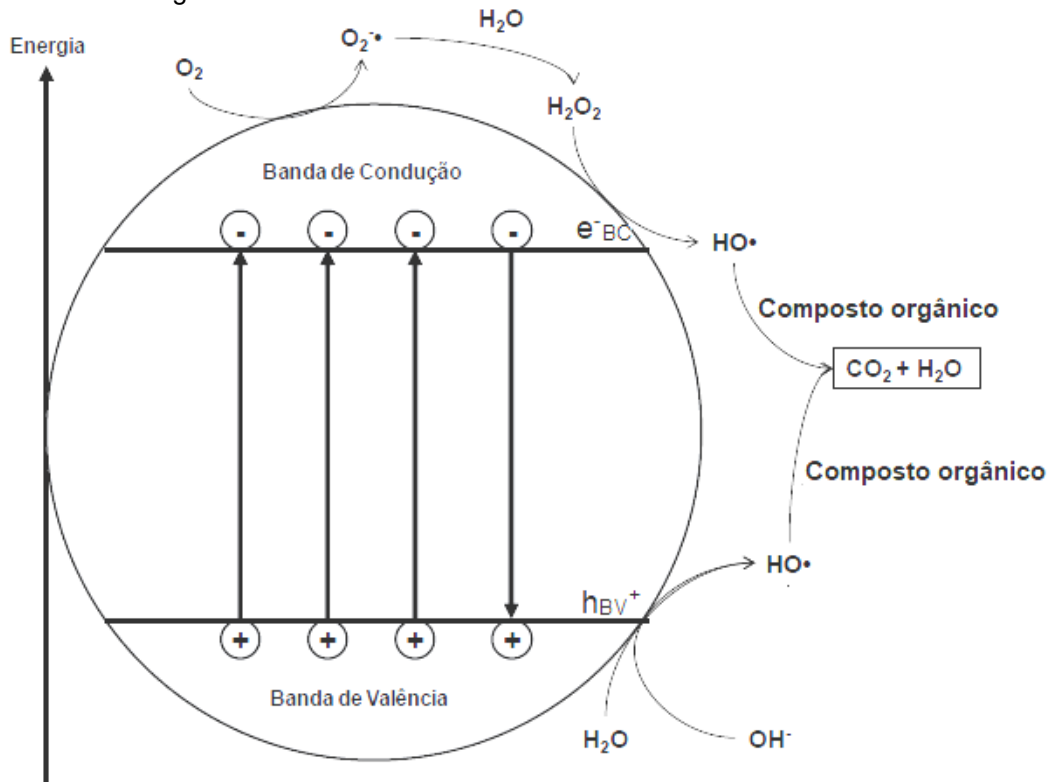
3.6.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um dos tipos de POA que vem sendo estudado devido as suas vantagens em relação aos demais processos, como a operação em meio neutro, não necessitando da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), além da possibilidade de recuperação dos catalisadores após o tratamento (FERREIRA; DANIEL, 2004; SIULEIMAN et al., 2014).

Os fotocatalisadores podem ser materiais semicondutores, normalmente óxidos metálicos, e que necessitam de radiação UV para serem ativados, sendo esta a principal desvantagem do método (MOURÃO et al., 2009). No entanto, estudos vem sendo realizados com o objetivo de ativar fotocatalisadores por meio da luz solar (PASCOAL et al., 2007).

O mecanismo de geração de $HO\cdot$ requer a excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e a decorrente formação de pares elétrons-lacuna (Figura 2). O elétron é promovido para a BC quando absorve um fóton com energia igual ou superior à energia de *band gap* do semicondutor. Energia de *band gap* é o nome dado à diferença de energia entre a BV e BC (GIRALDI et al., 2016).

Figura 2 - Mecanismo de fotocatalise utilizando um semiconductor.



Fonte: Adaptado de (Neto, 2015).

Na banda de valência, as lacunas (h_{BV}^+) facilitam a formação de radicais hidroxila, a partir da molécula de água ou do ânion OH^- , como apresentado nas mostram as equações (1 e 2). Além da geração de $HO\cdot$, o alto poder oxidativo das lacunas promove também, de forma direta, a oxidação da molécula orgânica (MO) de acordo com a equação (3).



Na banda de condução, os elétrons excitados (e^-_{BC}) promovem a redução da molécula de oxigênio formando, com isso, os radicais superóxidos ($O_2^{\cdot-}$), como mostra a Equação (4). Estes radicais podem reagir com H^+ e formar $HO_2\cdot$ (Equação (5)) ou formar moléculas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equação (6)), as quais são reduzidas pelos elétrons da BC e geram também radicais hidroxila (Equação (7)).





3.7 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO CATALISADORES

O óxido de zinco (ZnO) é um fotocatalisador semiconductor com características específicas (energia banda gap de 3,37 eV, alta energia de excitação de 60 meV, alta mobilidade de elétrons, alta atividade fotocatalítica) (FELTRIN, 2010; DAS; SARKAR, 2017). Devido a estas propriedades, possui diversas aplicações como na degradação de efluentes e aplicações em células solares (HONG et al., 2017; PASCARIU; HOMOCIANU, 2019).

Uma das aplicações mais utilizadas é no tratamento de soluções contendo corante têxtil, sendo largamente utilizado devido ao baixo custo e baixa toxicidade, além de possuir uma ampla faixa de absorção no espectro eletromagnético, tanto na faixa do Ultravioleta (UV) quanto do visível (vis) (GALLEGOS et al., 2018; SIULEIMAN et al., 2014). Estudos realizados por Giraldi et al (2016), reporta-se a eficiência do ZnO para degradação por fotocatalise dos corantes rodamina B com concentração de 5 mg L⁻¹ (89 %) e azul de metileno com concentração de 5 mg L⁻¹ (78 %), respectivamente.

Outro catalisador a base de zinco é o ZnMn₂O₄, sendo este um semiconductor que vem sendo investigado devido suas características de alta densidade de energia, baixa toxicidade, baixo potencial de oxidação e propriedades fotocatalíticas (SENTHILKUMAR et al., 2019). Além da aplicação no tratamento de efluentes, este material é utilizado para aplicações de super capacitores de alto desempenho (GUO et al., 2015).

Segundo Zhao, Li e Zhao (2013), o catalisador ZnMn₂O₄ apresenta atividade fotocatalítica, indicando eficiência na degradação (37,5 %) do corante rodamina B em solução aquosa (20 mg L⁻¹) motivando assim, a investigação acerca de outras possibilidades de aplicação desse catalisador no tratamento de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 COLETA E DESMANTELAMENTO DAS PILHAS

As pilhas de zinco/carbono foram recolhidas em postos de arrecadação situados na cidade de Francisco Beltrão/PR. Para a recuperação dos metais presentes nas pilhas, foi necessário realizar o desmontelamento da mesma manualmente com o auxílio de um alicate e uma espátula, sendo separada a capa metálica externa, a camada de papelão e o invólucro de zinco, removendo o bastão de grafite e a pasta eletrolítica (sólido preto), conforme indicado na Figura 3.

Figura 3 - Desmontelamento das pilhas de zinco/carbono.

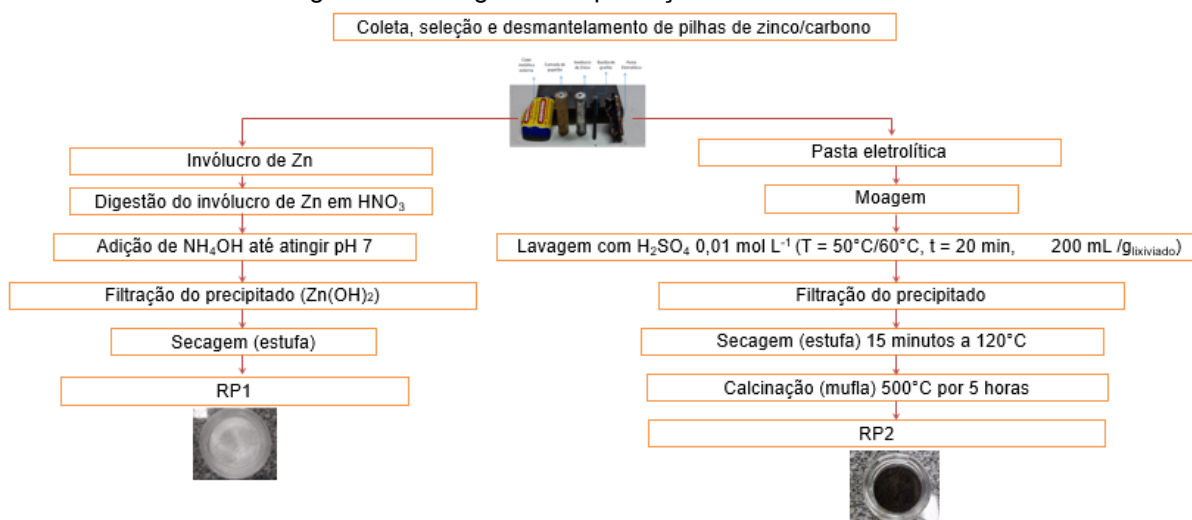


Fonte: Adaptado (Neto, 2015).

4.2 PRODUÇÃO DOS CATALISADORES

Foram produzidos dois catalisadores, sendo o primeiro resíduo de pilha 1 (RP1) e o segundo resíduo de pilha 2 (RP2). Na Figura 4, apresenta-se o fluxograma das etapas para produção dos catalisadores.

Figura 4 - Fluxograma da produção dos catalisadores.



Fonte: Autoria própria (2019).

4.2.1 Catalisador RP1

Para a produção do catalisador RP1, o invólucro de zinco foi colocado em um béquer, adicionados cerca de 50 mL de água destilada e ácido nítrico (HNO_3 P.A Anidrol 65,0%) sob agitação magnética até completa dissolução do metal. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio (NH_4OH P.A.-ACS Synth 30,0%) até atingir o pH 7 e o precipitado formado foi então filtrado à vácuo (NETO, 2015).

O processo de síntese para este catalisador seguiu procedimentos apresentados por Neto (2015), porém a metodologia foi adaptada avaliando-se os parâmetros de temperatura ($21,71^\circ\text{C}$ à 80°C) e o tempo de secagem (7,02 horas à 40,97 horas) do catalisador, visando melhoria na atividade fotocatalítica do mesmo.

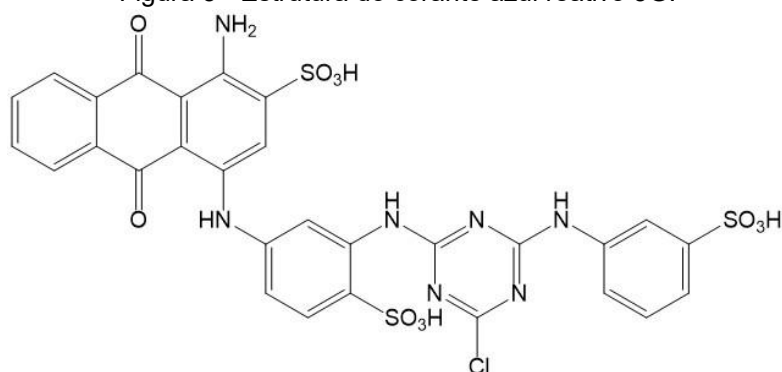
4.2.2 Catalisador RP2

Para a produção do catalisador RP2, a pasta eletrolítica foi macerada utilizando pistilo e gral, até a obtenção de um particulado preto fino. Em seguida, fez-se a lavagem do material com uma solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4 P.A Anidrol 98%) na razão de 200 mL por grama de material lixiviado. A finalidade desta etapa é a dissolução do zinco presente no material. A solução foi então filtrada à vácuo, seguida da secagem do material obtido em estufa à 120°C durante 15 min e calcinação à 500°C por 5 h (NETO, 2015).

4.3 APLICAÇÃO DOS CATALISADORES

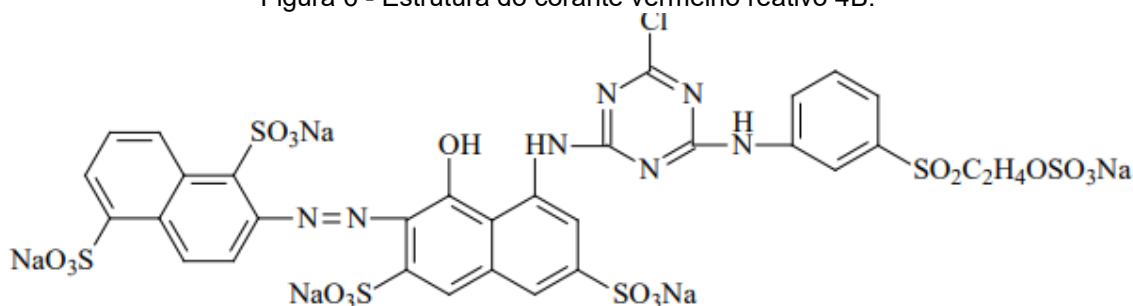
Visando avaliar a empregabilidade dos catalisadores produzidos, foram realizados ensaios para verificar a eficiência dos mesmos na degradação de compostos orgânicos, utilizando soluções contendo corantes têxteis como o azul reativo 5G e vermelho reativo 4B, sendo a estrutura química dos mesmos apresentada nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Figura 5 - Estrutura do corante azul reativo 5G.



Fonte: (LIMA; ALMEIDA; PAULA, 2016).

Figura 6 - Estrutura do corante vermelho reativo 4B.



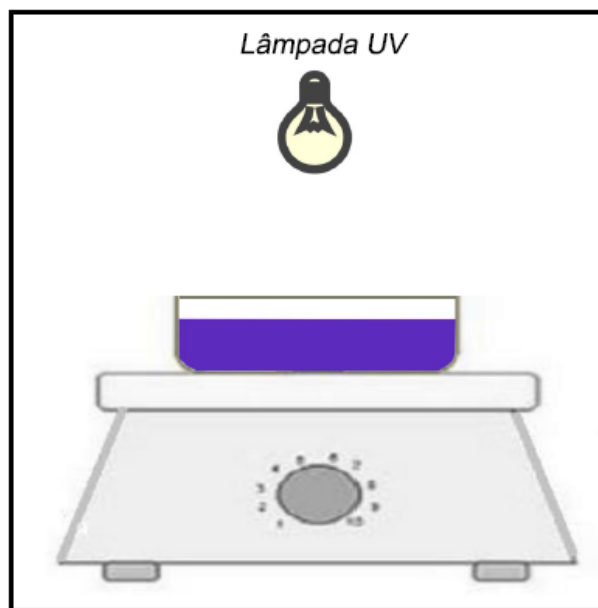
Fonte: (MAYARA; CRESPIÃO, 2017).

4.3.1 Ensaios de degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador RP1

A eficiência do catalisador RP1 foi avaliada pela aplicação do processo de fotocatalise em batelada, utilizando 100 mL da solução do corante azul reativo 5G com concentração inicial de 100 mg L⁻¹, pH inicial 2 e 0,2 g do catalisador obtido, sob agitação magnética constante. Fez-se necessária a etapa prévia de adsorção na ausência da luz por 15 min. Em seguida, a mistura foi submetida à exposição com a luz, utilizando uma lâmpada UV de vapor de mercúrio de alta pressão de 250W sem

bulbo de vidro (marca: Osram), em um reator fotocatalítico, conforme ilustra a Figura 7. O sistema foi mantido em operação por 90 minutos e feita análise da absorbância da solução de corante antes e após o tratamento em espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 614 nm.

Figura 7 - Esquema do reator fotocatalítico para ensaio de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador RP1.

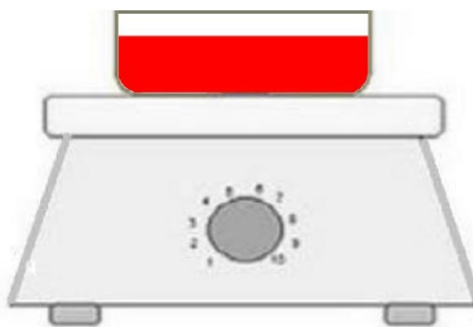


Fonte: Autoria própria (2019)

4.3.2 Ensaios de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2

A eficiência do catalisador produzido RP2 foi determinada utilizando um sistema em batelada. Para tanto, foram utilizados 100 mL de solução de corante vermelho reativo 4G, na concentração de 100 mg L^{-1} , com 0,15 g do catalisador, sob agitação magnética, sendo avaliados valores adequados de pH inicial da solução e tempo de reação. Neste caso, não foi necessária a etapa prévia de adsorção na ausência de luz, visto que a reação catalítica de degradação do corante ocorre sem a necessidade de exposição à luz ultravioleta. Após os ensaios, foi realizada a análise da absorbância das amostras antes e após o tempo reacional em espectrofotômetro UV-Vis (518 nm). Na Figura 8 ilustra-se o procedimento realizado.

Figura 8 - Representação do ensaio de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2.



Fonte: Autoria própria (2019).

4.3.3 Determinação da concentração dos corantes

A eficiência de degradação dos corantes foi analisada utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis). Para determinação do comprimento de onda de maior absorção dos corantes foi realizada a varredura, sendo de 614 nm para o corante azul reativo 5G e 518 nm para o corante 4B. Foi construída uma curva de calibração no intervalo de concentração dos corantes de 0 a 100 mg L⁻¹, com a finalidade de correlacionar a concentração do corante (Conc.) com a absorbância (Abs) medida em cada amostra.

A Equação (8) refere-se à curva de calibração do corante azul reativo 5G (R²=0,9979) e a Equação (9) refere-se à curva de calibração do corante vermelho reativo 4B (R² = 0,9931).

$$\text{Conc.}(\text{mg L}^{-1}) = 49,654 * \text{Abs} \quad (8)$$

$$\text{Conc.}(\text{mg L}^{-1}) = 54,871 * \text{Abs} \quad (9)$$

Para determinação da eficiência de degradação, utilizou-se a Equação (10).

$$\% \text{ Degradação} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

em que, C₀ é a concentração inicial do corante e C é a concentração do corante após o tratamento catalítico.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um delineamento experimental, com o objetivo avaliar as condições operacionais que favorecem a degradação dos corantes em estudo, com posterior análise estatística do processo.

O delineamento experimental utilizado foi o delineamento composto central rotacional (DCCR) com 2 variáveis independentes (parâmetros operacionais). Assim, empregou-se um planejamento fatorial 2^2 com quatro ensaios, mais quatro pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando onze experimentos, para avaliar a influência dos fatores sobre as variáveis respostas.

Para o catalisador RP1, as variáveis independentes foram: temperatura e tempo de secagem do catalisador, conforme indica a Tabela 2, e a variável resposta analisada no planejamento foi a eficiência de degradação do corante azul reativo 5G. Dessa forma, neste planejamento experimental buscou-se identificar condições de preparo do catalisador de RP1 que propiciem características no material que favorecem a degradação do corante. Cabe lembrar que neste caso as condições operacionais da reação catalítica foram mantidas constantes para todos os ensaios realizados (pH inicial 2, tempo de reação de 90 min, 2 g de catalisador por litro de solução).

Tabela 2 - Planejamento Experimental (DCCR) com 2 variáveis para o catalisador RP1.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais	
	Temperatura	Tempo	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	-1	-1	40	12
2	-1	1	40	36
3	1	-1	80	12
4	-1,41	0	21,71	24
5	0	-1,41	50	40,97
6	1,41	0	78,28	24
7	0	-1,41	50	7,02
8	1	1	80	36
9	0	0	50	24
10	0	0	50	24
11	0	0	50	24

Fonte: Autoria própria (2019).

Para o catalisador RP2, as variáveis independentes foram: pH inicial da solução e tempo reacional, conforme indica a Tabela 3, e a variável resposta analisada no planejamento foi a eficiência de degradação do corante vermelho reativo 4B. Neste

planejamento experimental, em que avaliou-se o catalisador RP2, o objeto de estudo foram combinações de valores de pH da solução e tempo reacional que maximizem a degradação do corante em solução. Entretanto, as condições de preparo do catalisador foram mantidas constantes para todos os ensaios realizados, conforme procedimento descrito anteriormente.

Tabela 3 - Planejamento Experimental (DCCR) com 2 variáveis para o catalisador RP2.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais	
	pH	Tempo reacional	pH	Tempo reacional (min)
1	-1	-1	1,5	80
2	-1	1	1,5	100
3	1	-1	2,5	80
4	1	1	2,5	10
5	-1,41	0	1,29	90
6	1,41	0	2,7	90
7	0	-1,41	2	75,85
8	0	1,41	2	104,14
9	0	0	2	90
10	0	0	2	90
11	0	0	2	90

Fonte: Autoria própria (2019).

A eficiência de degradação do corante foi analisada utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) (AquaMate Plus UV-Vis) (614 nm para o corante azul reativo 5G e 518 nm para o corante vermelho reativo 4B).

Os resultados foram analisados, sendo os coeficientes do modelo devidamente testados pelo teste t de Student a 5% de significância, utilizando-se a análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição ou não do modelo matemático. Além disso, foi realizada a análise dos resultados pela superfície de resposta, sendo esta uma ferramenta que baseia-se na variação simultânea de fatores independentes previamente selecionados por sua influência das propriedades do processos (variáveis dependentes) (GRIZOTTO et al., 2005). Ainda, foram realizadas análises da distribuição dos resíduos, visando avaliar a relação das variáveis operacionais com a eficiência do tratamento, bem como a representatividade dos dados coletados.

4.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Com o objetivo de identificar as características químicas, morfológicas e estruturais dos catalisadores produzidos, foram utilizadas técnicas de caracterização, visando elucidar o mecanismo de atuação catalítica dos mesmos. Foram analisados os catalisadores que apresentaram as maiores capacidades de degradação, com o intuito de averiguar as características que propiciaram o bom desempenho dos mesmos.

4.5.1 Difração de raios-X (DRX)

Os catalisadores foram analisados por Difração de raio-X (DRX) em um equipamento Rigaku Bruker, modelo Mini flex 600, operando com velocidade de varredura em 2 graus por minuto. Para a análise dos resultados, foi utilizado o *software Crystallographica Search-Match* verificando-se as estruturas cristalinas dos catalisadores e identificando a similaridade com a estrutura dos compostos de interesse.

4.5.2 Fluorescência de raios-X por Reflexão Total (TXRF)

Para determinação das concentrações elementares, foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF) (Marca: Bruker, Modelo: S2 PICOFOX), com a irradiação das amostras dispostas sob refletores de quartzo devidamente preparados.

Para o preparo da amostra, fez-se a homogeneização de 30 mg dos catalisadores previamente secos à 100 °C e moídos na granulometria de 50 µm, em 2,5 mL de solução de Triton™ X-100 (Sigma Aldrich) à 1% e 150 µL de solução padrão de Gálio (1000 mg L⁻¹).

Para o preparo dos refletores de quartzo, foram realizadas lavagens com a solução de RBS 50™ 5%, ácido nítrico 10%, água Milli-Q, sendo necessário aquecimento à 80°C em todas as etapas. Após a lavagem, os refletores foram submetidos a secagem e em seguida, foram pipetados no centro destes 5 µL de silicone em isopropanol para fixação da amostra no centro do refletor. Logo após, 5

μL de amostra preparada foram pipetados no centro do refletor, sendo então secos por 12 horas à temperatura ambiente.

Os refletores de quartzo foram irradiados por um feixe de Molibdênio com energia de 20 keV durante 400 segundos. Os raios-X característicos, emitidos pela amostra foram coletados em um detector semiconductor. O número de contagens de raios-X foi então convertido em concentração elementar, pelo *software Spectra*, relacionando-se a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, e ainda a concentração do padrão interno presente na amostra.

4.5.3 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) com microanálise por EDS

Para análise de MEV realizou-se uma varredura na superfície da amostra, possibilitando a amplificação da mesma em centenas de vezes. Os catalisadores RP1 e RP2 foram dispostos em uma placa de ouro e inseridos no equipamento. A incidência de um feixe de elétrons promove a interação com a amostra emitindo sinais que são detectados e amplificados para a composição das imagens características do material de forma ampliada, que traz informações acerca da sua morfologia e organização estrutural. A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permitiu a identificação a composição presente nas amostras. As análises foram realizadas na Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, Universidade Estadual de Londrina, com o equipamento FEI Quanta 200.

4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Para determinação dos grupos funcionais presentes na superfície das amostras, foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras submetidas a leitura foram do catalisador RP1 após o tratamento fotocatalítico, do corante vermelho reativo 4B, para o catalisador RP2 antes e após o tratamento catalítico. Cada amostra foi macerada e misturada com uma pequena quantidade de brometo de potássio (KBr), seguida de prensagem das amostras até a formação de uma pastilha fina. Os espectros foram coletados pela análise da pastilha preparada por meio da técnica de refletância difusa

entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro FTIR (Marca: PerkinElmer, Modelo: Frontier), na Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco.

4.6 Testes de toxicidade aguda com *Artemia salina*

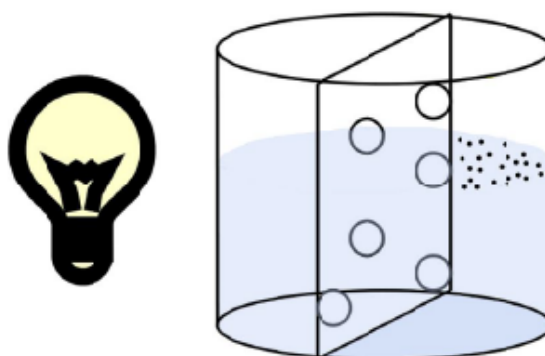
Foram realizados testes de toxicidade antes e após o tratamento das soluções dos corantes por processos catalíticos. As amostras coletadas após o tratamento com os catalisadores foram centrifugadas e com o sobrenadante, foi então realizado o teste de toxicidade utilizando o organismo bioindicador *Artemia salina*.

4.6.1 Eclosão dos cistos de *Artemia salina*

Para a eclosão dos cistos de *Artemia salina*, preparou-se uma solução de cultivo descrita por Meyer (1982), que consiste na mistura de 23,0 g de NaCl; 11,0 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4,0 g de Na_2SO_4 ; 1,30 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,70 g de KCl. Estes nutrientes foram dissolvidos aferindo-se para 1,0 L com água destilada e o pH ajustado para 9,0 usando uma solução de Na_2CO_3 .

Utilizando um béquer de 250 mL, dividido ao meio por uma placa de plástico perfurada, colocou-se a solução preparada anteriormente, conforme ilustra a Figura 9. Os cistos foram colocados em um dos lados do béquer e do outro lado foi colocada uma lâmpada de 40 W. O sistema foi mantido em temperatura ambiente. Após 48 h observou-se a eclosão e a migração das larvas mais resistentes para o lado da luz. As larvas mais resistentes foram utilizadas no ensaio de toxicidade.

Figura 9 – Esquema ilustrativo do sistema utilizado para a eclosão dos cistos de *Artemia salina*.



Fonte: Autoria própria (2019).

4.6.2 Ensaio de toxicidade

Os ensaios de toxicidade foram realizados em tubos de ensaios de fundo chato com capacidade de 10 mL. O controle consistiu de 5 mL de solução de preparada em triplicada. Para cada amostra de foram preparadas 5 diluições em triplicata de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Diluições das amostras para testes de ecotoxicidade com *Artemia salina*.

	% Efluente				
	20	40	60	80	100
Volume do efluente (mL)	1	2	3	4	5
Volume de solução de Meyer (mL)	4	3	2	1	0

Fonte: Aatoria própria (2019).

Em cada tubo de ensaio foram colocadas dez artemias, que foram incubadas à temperatura ambiente na presença de luz, por 24 horas. Após este período contou-se o número de artemias vivas em cada tratamento.

Para obtenção da dose que causa letalidade de 50% dos indivíduos (*Artemia salina*) (DL_{50}), foram realizados cálculos do método *Probit*. Sendo assim, diante dos valores da DL_{50} obtidos, as substâncias testadas em diferentes concentrações serão classificadas tóxicas quando a DL_{50} for menor que $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ e não tóxicas quando a DL_{50} for maior que $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ (MEYER, 1982).

Ainda, para verificação se há diferenças significativas nos valores de indivíduos mortos e quais são diferentes, o teste de *Kruskal-Wallis* foi realizado utilizando um software estatístico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

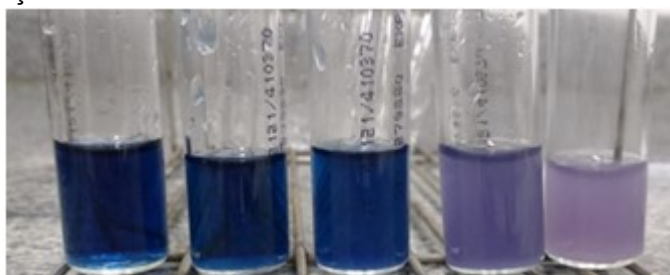
5.1 TESTES PRELIMINARES

Para síntese do catalisador RP1 foi inicialmente utilizada a metodologia descrita por Neto (2015), onde o catalisador produzido foi submetido a mufla com temperatura de calcinação de 400°C por duas horas.

A fim de avaliar-se a potencialidade de emprego dos catalisadores obtidos, foram realizados testes para avaliar a eficiência dos mesmos na degradação de corantes têxteis.

Para o catalisador RP1 (400°C), foi utilizado o corante azul reativo 5G (75 mg L⁻¹, pH inicial 2, 2 gramas de catalisador para 1 L de solução) submetido ao reator fotocatalítico, onde o mesmo não apresentou atividade fotocatalítica. No entanto, como o objetivo de produzir um material mais eficiente na degradação do corante em estudo, foram realizados testes modificando a temperatura de síntese do catalisador RP1, sendo estas de 50°C, 100°C, 200°C e 300°C em estufa por 24 horas. Novamente, foram realizados ensaios para avaliação da porcentagem de degradação nas mesmas condições descritas anteriormente, sendo verificado que apenas o catalisador RP1 (50°C) apresentou atividade fotocatalítica, sendo a porcentagem de degradação de 59,50 % em um tempo reacional de 90 minutos conforme pode-se observar na Figura 10.

Figura 10 - Degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador RP1 (50°C)



Fonte: A autoria própria (2019)

Para o catalisador RP2 foram realizados testes utilizando o corante vermelho reativo 4B (100 mg L⁻¹), em diferentes pH, (2,7,8 e 12), utilizando 0,15 g de catalisador para cada 100 mL de solução de corante, onde apenas a solução em pH 2 removeu o corante, como uma porcentagem de degradação de aproximadamente 80%. Na Figura 11, observa-se a descoloração após o tempo reacional de 90 minutos.

Figura 11 - Degradação do corante Vermelho reativo 4B utilizando o catalisador RP2.



Fonte: Autoria própria (2019)

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento composto central rotacional (DCCR), constituído de onze ensaios. Foi aplicado para o estudo das variáveis operacionais: temperatura e tempo de secagem para o catalisador RP1 e pH e tempo reacional para o catalisador RP2. A porcentagem de degradação do corante foi utilizada como variáveis resposta dos sistemas estudados. Os resultados obtidos, em cada experimento para os catalisadores de RP1 e RP2 o são apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 - Resultados do DCCR para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador RP1.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Con. Inicial (mg L ⁻¹)	Con. Final (mg L ⁻¹)	% Degradação
1	40	12	86,15	22,69	74,13
2	40	36	86,15	11,37	86,80
3	80	12	86,15	16,53	80,81
4	21,71	24	86,15	12,61	85,36
5	50	40,97	86,15	6,16	92,85
6	78,28	24	86,15	13,85	83,92
7	50	7,02	86,15	9,28	89,22
8	80	36	86,15	8,34	90,31
9	50	24	86,15	17,43	79,76
10	50	24	86,15	13,11	84,78
11	50	24	86,15	13,20	84,66

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: Con. Inicial- Concentração inicial; Con. Final- Concentração final.

Tabela 6 – Resultados do DCCR para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2.

Ensaio	pH	Tempo(min)	Con. Inicial (mg L ⁻¹)	Con. Final (mg L ⁻¹)	% Degradação
1	1,5	80	98,11	2,25	97,70
2	1,5	100	98,11	0,38	99,60
3	2,5	80	99,43	75,45	24,11
4	2,5	100	99,43	76,27	23,28
5	1,29	90	99,94	0,60	99,38
6	2,7	90	98,16	95,47	2,73
7	2	75,85	99,60	46,20	53,60
8	2	104,14	99,59	23,70	76,19
9	2	90	99,60	31,11	68,76
10	2	90	99,60	30,95	68,92
11	2	90	99,60	30,72	69,14

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: Con. Inicial- Concentração inicial; Con. Final- Concentração final.

Dentre as combinações testadas para as variáveis em estudo, utilizando o catalisador RP1 (Tabela 5), as condições operacionais que apresentaram os maiores valores de porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G (92,85%) foram a temperatura de secagem do catalisador de 50°C pelo tempo de secagem de aproximadamente 41 horas.

No caso do planejamento experimental para o catalisador RP2 (Tabela 6), pode-se observar que as condições operacionais que indicaram a maior capacidade de degradação do corante vermelho reativo 4B (99,60%) foram pH 1,5 e tempo de reação de 100 minutos.

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos da análise de eficiência de degradação dos corantes, aos quais foram empregadas as condições experimentais apresentadas no planejamento experimental (Tabela 5 e 6), foram analisados, a fim de se obter os parâmetros significativos, principais efeitos e interações, modelos matemáticos de correlação entre as variáveis experimentais estatisticamente, considerando um intervalo de significância de 5% ($p < 0,05$).

Com base nos resultados de eficiência de degradação relacionados à influência das variáveis operacionais (temperatura e tempo de secagem para o catalisador RP1 e pH e tempo reacional para o catalisador RP2), propôs-se um modelo

em termos lineares e quadráticos, bem como as interações dos coeficientes de acordo com a Equação (10).

$$R = a_0 + a_1.q_1 + a_2.q_2 + b_{12}.q_1.q_2 + b_{11}.q_1^2 + b_{22}.q_2^2 \quad (10)$$

em que: R = resposta experimental (% degradação)

q_1 = valor de parâmetro operacional ajustado (temperatura de secagem ou pH)

q_2 = valor de parâmetro operacional ajustado (tempo secagem ou tempo reacional)

$a_0, a_1, a_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$ = são parâmetros ajustados do modelo que definem a regressão polinomial de segunda ordem.

5.3.1 Catalisador RP1

Na Tabela 7 são apresentados os valores dos coeficientes lineares e quadráticos, para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador RP1. Na Tabela 7 apresentam-se ainda os valores dos efeitos principais, os coeficientes para cada variável estudada, interações, erro padrão e os valores calculados do teste t em função da porcentagem de degradação, onde os termos lineares estão associados à letra q_n e os termos quadráticos com a letra $(q_n)^2$. O fator apresentado em negrito e itálico (média) foi o único significativo ao nível de 5% de significância.

Tabela 7 -Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G.

Fatores	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	$t_{calculado}$	p (%)
<i>Média</i>	<i>a₀</i>	<i>82,3115</i>	<i>28,1132</i>	<i>28,1132</i>	<i>0,0001</i>
Temperatura (q_1)	a_1	1,04	0,28	0,28	21,65
Temperatura (q_1) ²	b_{11}	0,85	0,24	0,24	81,44
Tempo (q_2)	a_2	7,01	1,84	1,84	12,44
Tempo (q_2) ²	b_{22}	5,97	1,37	1,37	22,63
$q_1 \times q_2$	b_{12}	0,31	0,06	0,06	94,89

Fonte: Autoria Própria (2019).

Como pode ser observado pela tabela dos efeitos (Tabela 7), nenhuma nas variáveis analisadas apresentou-se estatisticamente significativa, visto que os valores de p não foram inferiores a 5%. O modelo matemático proposto não se ajustou adequadamente aos dados experimentais, visto que o valor de R^2 foi de 0,52874, possivelmente pelo processo ser influenciado fortemente por outra variável não contemplada nesse estudo.

Todavia, mesmo o modelo matemático avaliado não ter representado os dados adequadamente e as variáveis estudadas não tem sido estatisticamente significativas, foi possível observar que a condição de temperatura de 50°C e tempo de secagem de aproximadamente de 41 h propiciaram a melhor capacidade de degradação do corante (92,85%). Além disso, cabe ressaltar que para todas as condições avaliadas a porcentagem de descoloração da solução foi superior a 73%, o que indica valores satisfatórios de eficiência do processo em todos os casos.

5.3.2 Catalisador RP2

Na Tabela 8 são apresentados os valores dos coeficientes lineares e quadráticos do modelo matemático ajustado para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B, sendo os termos lineares estão associados à letra q_n e os termos quadráticos com a letra $(q_n)^2$. Os fatores significativos ao nível de 5% de significância para o processo estão apresentados em negrito e em itálico.

Tabela 8 -Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para a porcentagem degradação do corante vermelho reativo 4B.

Fatores	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	$t_{calculado}$	p (%)
<i>Média</i>	<i>a_0</i>	68,9565	3,2765	21,0454	0,0004
<i>pH (q_1)</i>	<i>a_1</i>	-71,917	4,019	-17,892	0,001
<i>pH (q_1)²</i>	<i>b_{11}</i>	-16,66	4,79	-3,47	1,77
Tempo(q_2)	a_2	8,25	4,01	2,05	9,48
Tempo(q_2) ²	b_{22}	-2,34	4,77	-0,49	64,40
$q_1 \times q_2$	b_{12}	-1,36	5,67	-0,24	81,94

Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando a tabela dos efeitos (Tabela 8), apenas a variável pH apresentou-se estatisticamente significativa, visto que os valores de p (%) foram inferiores a 5%. A equação do modelo pode ser rescrita pela Equação (11).

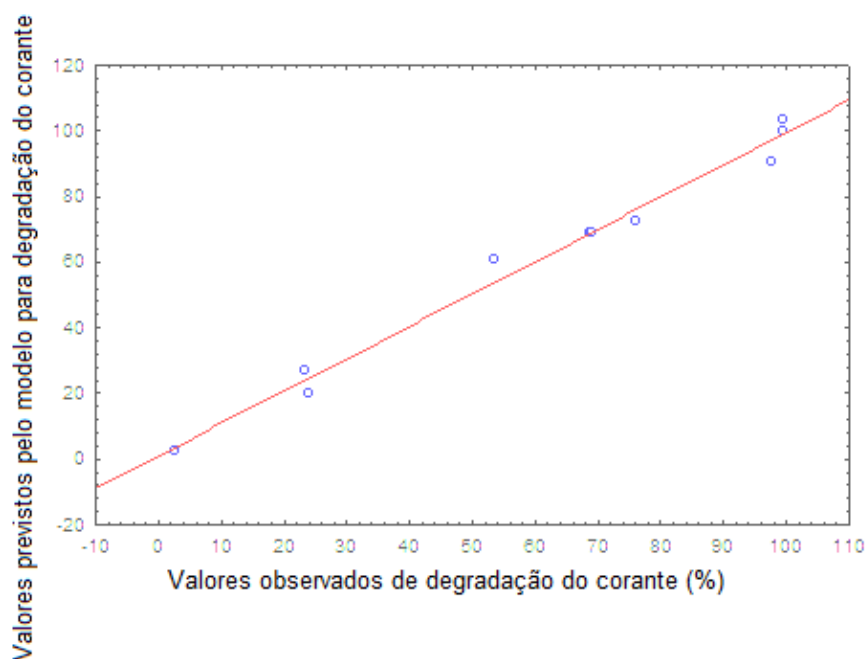
$$R = 68,9565 - 71,917.q_1 - 16,66.q_1^2 \quad (11)$$

Avaliando o valor de R^2 (0,98524), pode-se dizer que o modelo matemático proposto ajustou-se adequadamente aos dados experimentais. Quanto à interação dos fatores, esta não foi estatisticamente significativa pois apresentou valores de p (%) superiores a 5%. A variável tempo de reação não influenciou estatisticamente na porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B, dentro da faixa de tempo avaliada. Porém, para faixas de tempo mais amplas é conhecido que há aumento na eficiência do processo com o aumento do tempo reacional, até o equilíbrio ser atingido, condição tal em que o processo catalítico é cessado, sendo esta situação possivelmente alcançada em todos os tempos avaliados deste planejamento experimental.

Deve-se ressaltar, que o sinal negativo dos fatores avaliados é decorrente da relação inversa entre o pH e a variável resposta, uma vez que quanto menor o pH, maior a degradação do corante em solução.

Na Figura 12, apresenta-se ainda a distribuição dos resíduos (valores previstos pelo modelo versus valores observados).

Figura 12 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a porcentagem degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2.



Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme observado na Figura 12, os valores calculados em média estão próximos da reta e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso. Desta forma, pode-se dizer que o modelo proposto resultou em um ajuste razoável entre os valores previstos e os observados para a degradação do corante vermelho reativo 4B.

O modelo de correlação entre os parâmetros significativos e as variáveis experimentais, pH e tempo reacional, foram validados por meio da análise de variância (ANOVA), sendo os resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 -Análise de variância do modelo a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2.

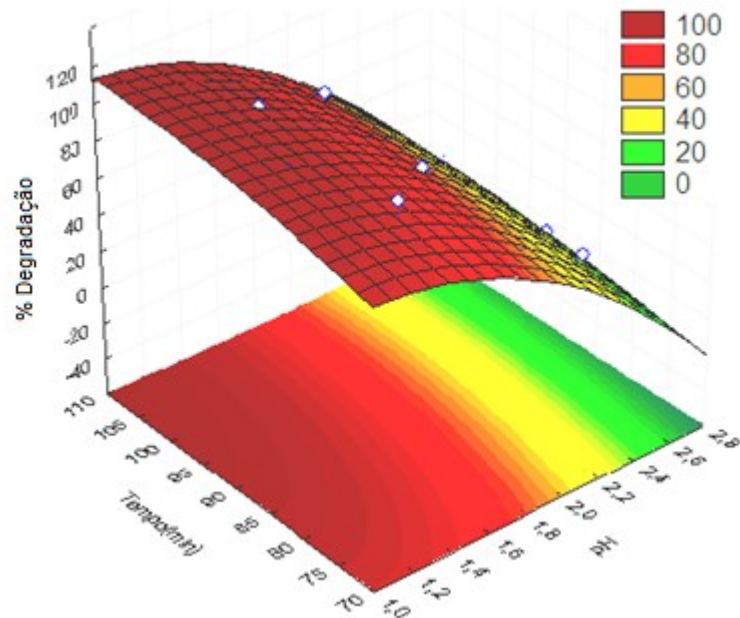
Fatores	Graus de liberdade	Soma de Quadrados (SQ)	Média dos quadrados (MQ)	F _{calculado}	F _{tabelado}	Nível de significância (%)
Regressão	2	10402,7	5201,4	76,19	19,3	0,018
Falta de ajuste	3	384,6	128,20	4,0	9,01	8,484
Erro puro	5	161,6	32,31			
Resíduos	8	546,2	68,3			
Total	10	10948,9	1094,9	33,9	3,33	0,058

Fonte: Aatoria própria (2019).

Para o modelo ser dito como válido, o fator resultante da análise ANOVA ($F_{\text{calculado}}$) deve ser maior que o fator F_{tabelado} (Tabela F de Fisher - 95% confiança) (TOBINAGA; GOMES, 2005), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Dessa forma, pode-se dizer que o modelo em estudo é válido uma vez que o $F_{\text{calculado}}$ foi de 76,19 sendo este maior que o F_{tabelado} que foi de 19,3, para um nível de significância de 5% (Tabela 9). Na Tabela 9, verifica-se ainda que a falta de ajuste não é significativa, visto que o nível de significância foi superior à 5%, o que sugere bom ajuste do modelo proposto.

Na análise da superfície de resposta, considerou-se a porcentagem de degradação como variável resposta, sendo construída a curva a partir dos resultados obtidos com o delineamento experimental, indicando as condições de operação do sistema de tratamento que maximizam a degradação do corante vermelho reativo 4B (Figura 13).

Figura 13 - Superfície de resposta para da porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2 em função do pH e tempo reacional.

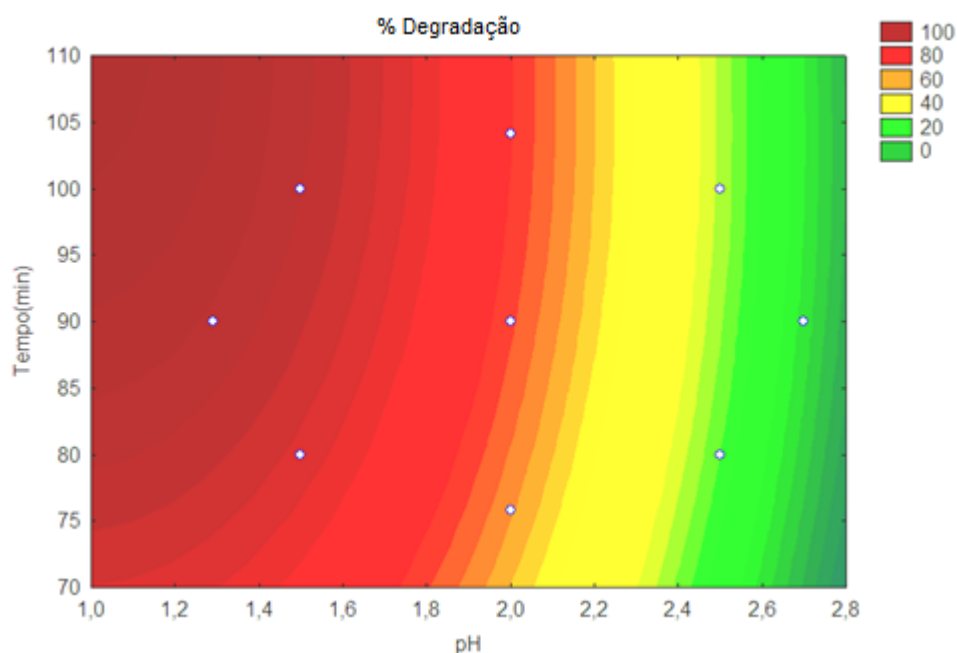


Fonte: Autoria Própria (2019).

Verifica-se que houve aumento na porcentagem de degradação do corante quando o valor do pH inicial da solução de corante foi reduzido, com eficiência do processo superior a 80% para valores de pH inferiores a aproximadamente 1,8, conforme apresentado na Figura 13. Por outro lado, com a variação do tempo reacional não foi observada influência significativa na degradação do corante, com a porcentagem de degradação nas curvas de níveis de coloração vermelho escuro, ou seja, acima de 80% para todos os tempos avaliados, desde que na condição adequada de pH.

Os resultados são apresentados ainda em termos do perfil de resposta (Figura 14), em que a análise das variáveis operacionais é realizada em duas dimensões, também chamado de gráfico de contorno com as curvas de níveis. Novamente, pode-se observar que para os menores valores de pH inicial avaliados (abaixo de 1,8), foram alcançadas porcentagens de degradação próximas a 100%, evidenciando a grande influência desta variável operacional. Por outro lado, para a variável tempo reacional, verifica-se que para a faixa de tempo avaliada não há distinção da faixa de porcentagem de degradação do corante (curva de nível), quando fixo o valor de pH.

Figura 14 - Perfil de resposta para avaliação da porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B para o catalisador RP2 em função do pH e tempo reacional.



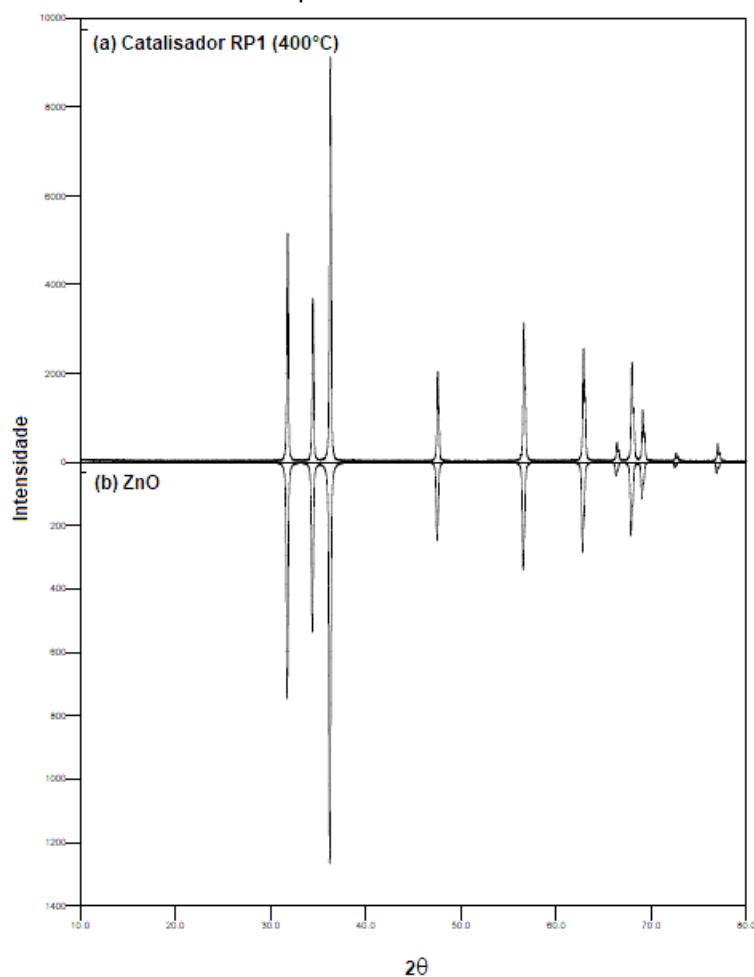
De forma geral, pela análise feita na superfície e perfil de resposta pode-se concluir que quanto menor o valor do pH, maior será o percentual de degradação do corante vermelho reativo 4B submetido ao tratamento utilizando o catalisador RP2.

5.4 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.4.1 Difração de raio-X (DRX)

Os resultados obtidos pela análise de caracterização por DRX do catalisador RP1 (400°C), indicaram que o mesmo é constituído por ZnO. Na Figura 15(a), apresenta-se o difratograma de raio-X da catalisador, o qual foi gerado a partir de dados da biblioteca de banco de dados do *software* Crystallographica Search-Match (versão 2.1). Na Figura 15(b) apresenta-se ainda um difratograma padrão de amostras contendo ZnO, fornecido pela biblioteca do *software*, evidenciando a semelhança entre o material produzido e o padrão, ou seja, uma estrutura típica de ZnO.

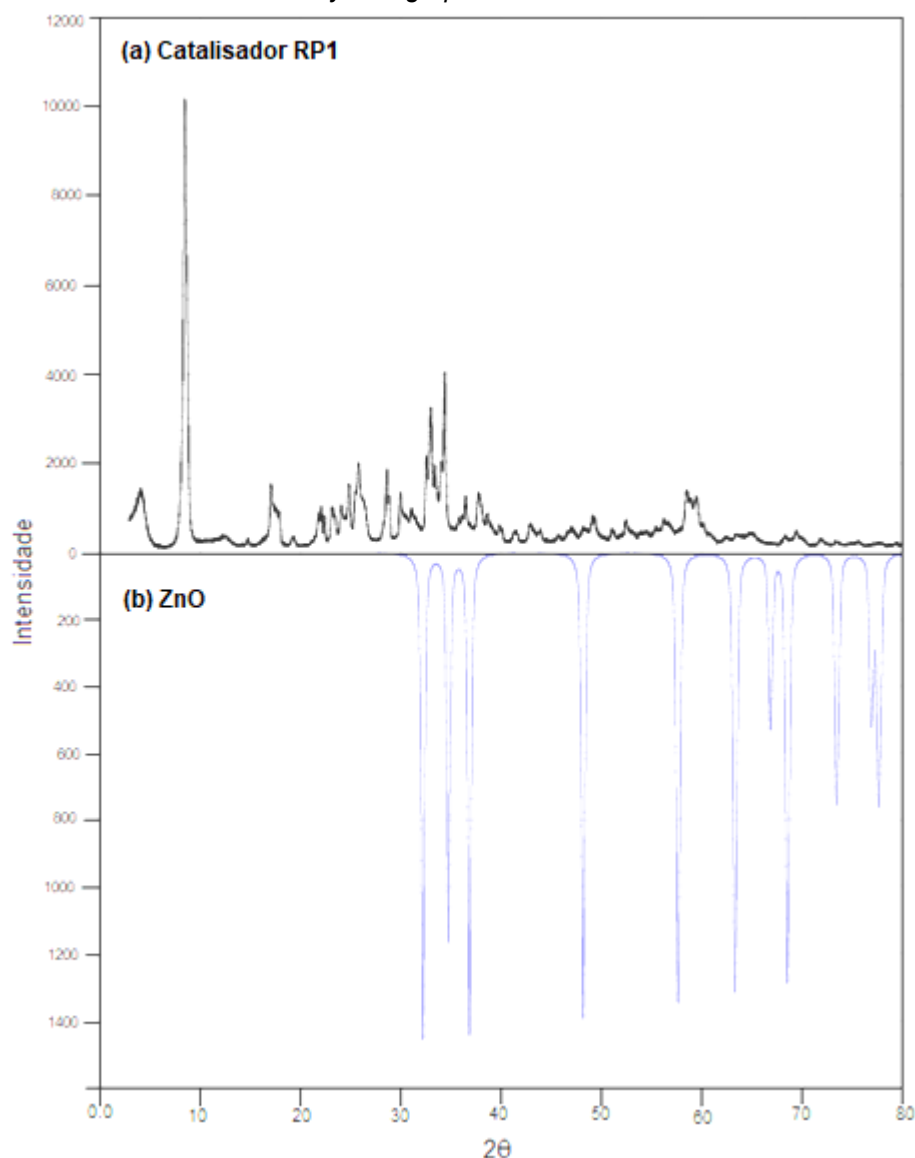
Figura 15 - - Difratogramas de raios-X do (a) catalisador RP1 (400°C) e (b) da amostra padrão obtida pelo *software*.



Fonte: Autoria Própria (2019).

No entanto, para os resultados obtidos pela análise de caracterização por DRX do catalisador RP1 (50°C e tempo de secagem de 24 horas), conforme difratograma de raio-X apresentado na Figura 16(a), indicaram que o mesmo apresentou estrutura cristalina distinta do composto ZnO apresentado pela biblioteca do *software* Crystallographica Search-Match (versão 2.1) (Figura 16(b)).

Figura 16 - Difratogramas de raios-X do (a) catalisador RP1 e da (b) amostra padrão ZnO obtida pelo software *Crystallographica Search-Match*.



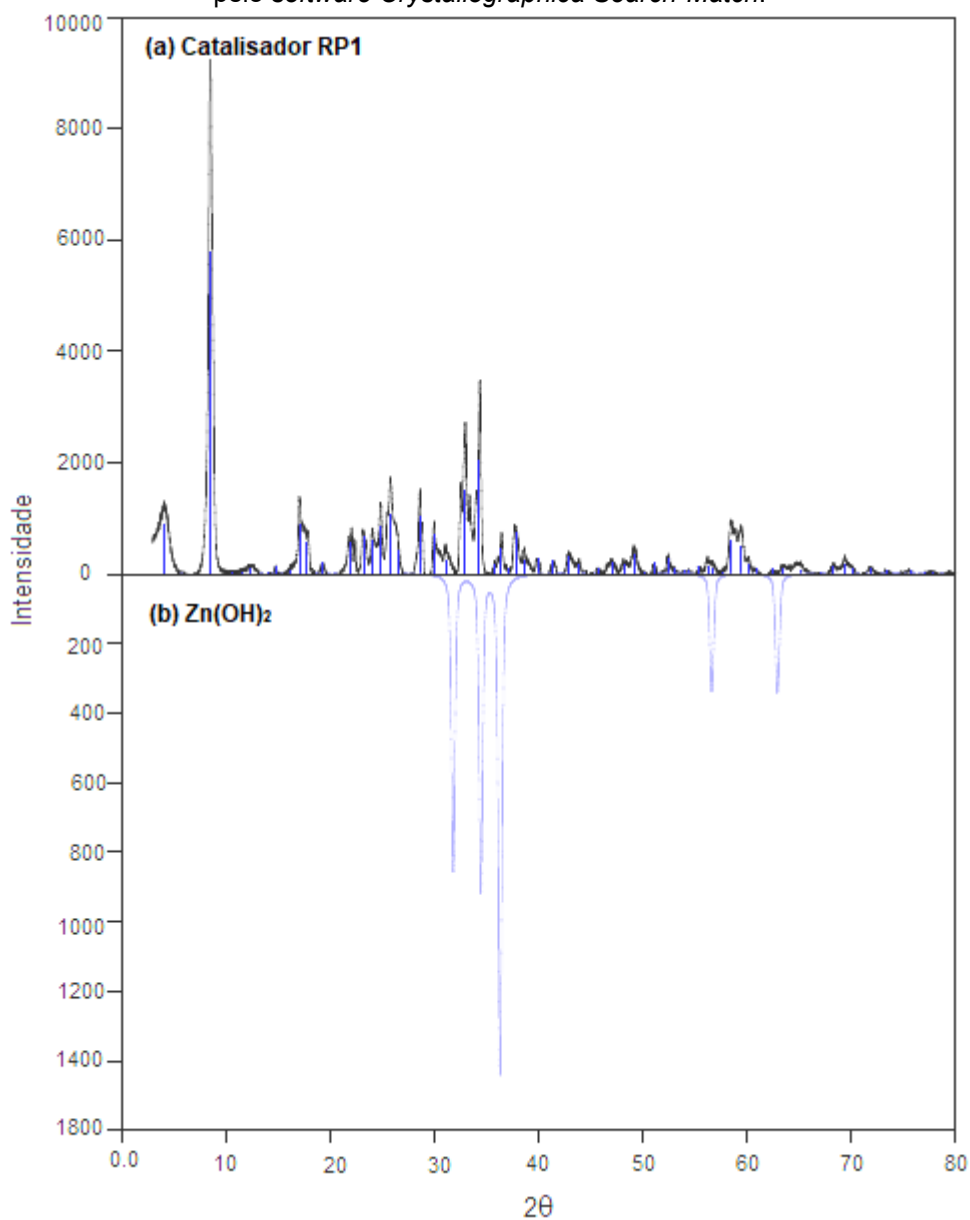
Fonte: Autoria Própria (2019).

Foi realizada ainda a tentativa de comparação do material produzido com a estrutura do composto $\text{Zn}(\text{OH})_2$, visto que esperava-se que esta seria uma das formas intermediárias do catalisador. No entanto, como pode ser observado na Figura 17(b), não houve similaridade entre a estrutura da amostra e o padrão de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ fornecido pela biblioteca do *software*.

Dessa forma, não foi possível aferir que o catalisador formado tratava-se de óxido de zinco (ZnO) como esperado, sendo necessárias análises complementares para elucidação do composto que foi sintetizado. No entanto, como o material apresentou atividade fotocatalítica, propiciando contemplar o objetivo de degradação

do corante azul reativo 5G, acredita-se que houve a formação parcial da estrutura desejada, requerendo estudos adicionais para identificação da estrutura do mesmo.

Figura 17 - Difratomogramas de raios-X do (a) catalisador RP1 e da (b) amostra padrão $Zn(OH)_2$ obtida pelo software *Crystallographica Search-Match*.

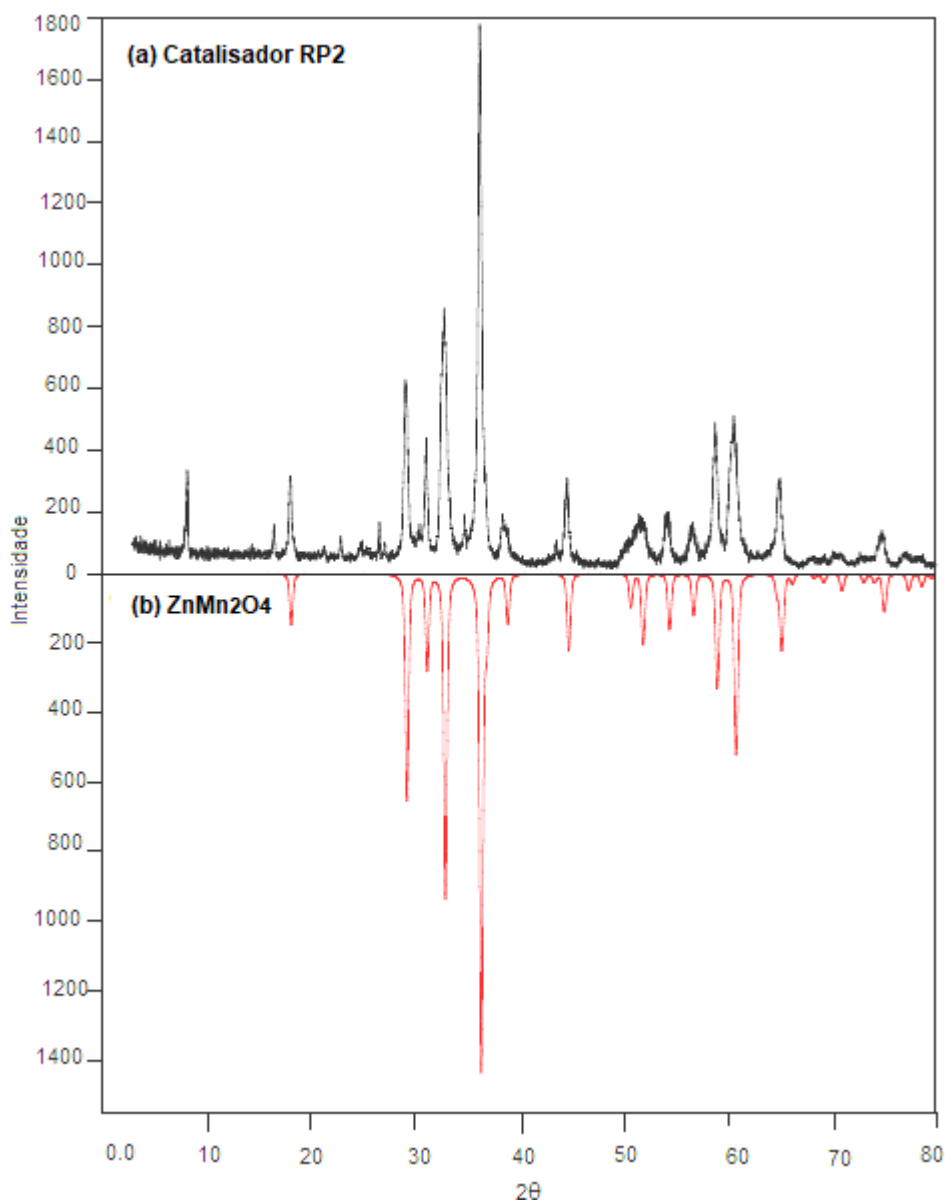


Fonte: A autoria própria (2019)

A análise por difração de raio-X do catalisador RP2 indicou que este é formado por um composto contendo zinco e manganês de fórmula $ZnMn_2O_4$, característico do mineral hetaerolita. Na Figura 18(a), apresenta-se o difratograma de raio-X do catalisador produzido, o qual também foi gerado a partir de dados da biblioteca do software *Crystallographica Search-Match (versão 2.1)* (Figura 18(b)). Neste caso, a comparação do difratograma da amostra de catalisador com à estrutura padrão

indicou similaridade do material produzido com a estrutura cristalina proposta pelo difratograma do respectivo material.

Figura 18 - Difratogramas de raios-X do (a) catalisador RP2 e da (b) amostra padrão $ZnMn_2O_4$ obtida pelo software *Crystallographica Search-Match*.



Fonte: Autoria própria (2019)

5.4.2 Fluorescência de raios-X por Reflexão Total (TXRF)

Para a caracterização elemental dos catalisadores produzidos, foi realizada a análise TXRF, sendo determinada a concentração dos elementos presentes nas amostras. Os resultados são descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Concentrações elementares contidas para o catalisador RP1 e RP2.

Elemento	RP1	RP2
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Conc. (mg kg ⁻¹)
Al	ND	8784 ± 2269
Cl	ND	13657 ± 380
K	ND	3298 ± 33
Ca	ND	1396 ± 6
Ti	ND	1034 ± 24
V	ND	457 ± 29
Mn	146 ± 44	403653 ± 5571
Fe	1195 ± 1364	13882 ± 623
Co	178 ± 4	ND
Ni	119 ± 20	272 ± 9
Zn	588988 ± 130550	145391 ± 2252
Pb	1955 ± 412	2121 ± 410

Fonte: Autoria própria (2019)

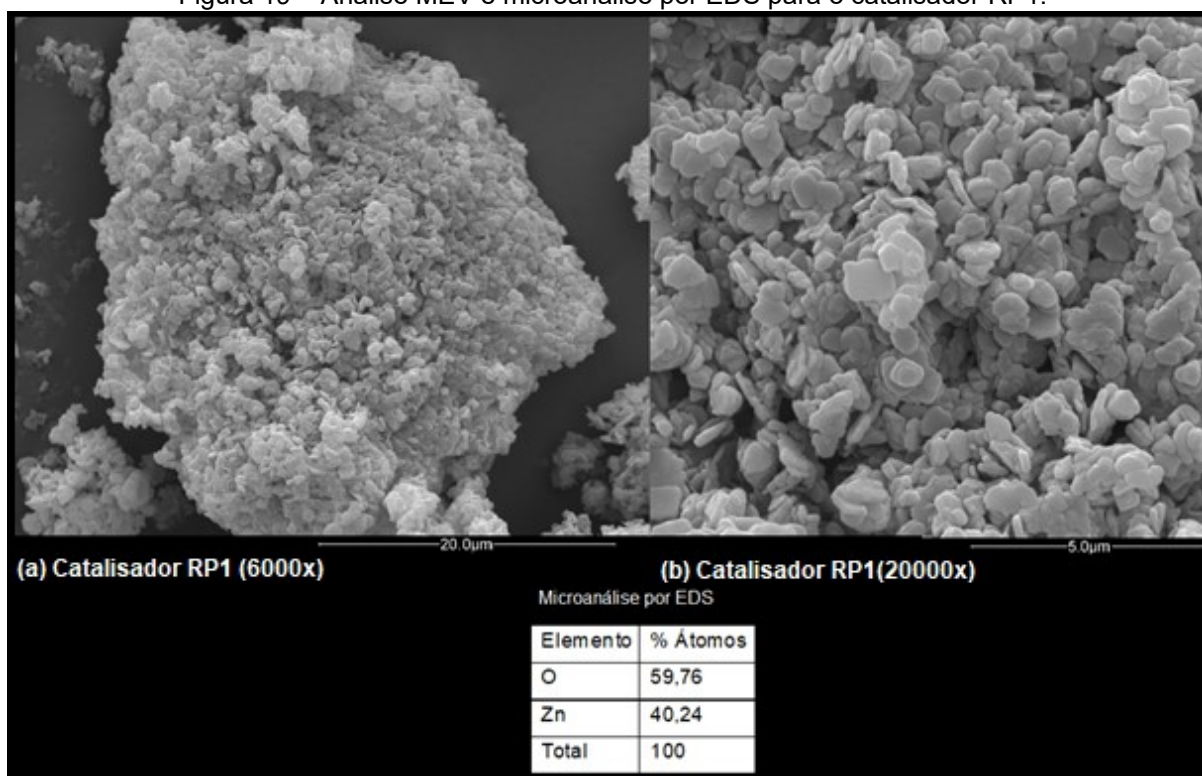
Legenda: Conc: Concentração; ND- Concentração abaixo do limite de detecção.

Nota-se a presença de altas concentrações de zinco (Zn) no catalisador RP1 e para o catalisador RP2, acrescida de elevada concentração de manganês (Mn), proveniente da composição da pasta eletrolítica. Além disso, é possível evidenciar determinada concentração de chumbo (Pb) nos catalisadores produzidos, o que já era esperado, visto que este elemento químico é utilizado no revestimento de pilhas para evitar a corrosão da mesma (MANTUANO et al., 2011), como outros elementos presentes em pequenas quantidades como sendo impurezas provenientes da composição das pilhas zinco/carbono, o que pode ter dificultado a aproximação da estrutura de ZnO pela análise DRX para o catalisador RP1.

5.4.3 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e microanálise por EDS

Na Figura 19, apresentam-se imagens da análise de microscopia eletrônica de varredura realizada bem como a microanálise por EDS, para o catalisador RP1 obtido, sendo possível observar a morfologia da amostra do mesmo.

Figura 19 – Análise MEV e microanálise por EDS para o catalisador RP1.



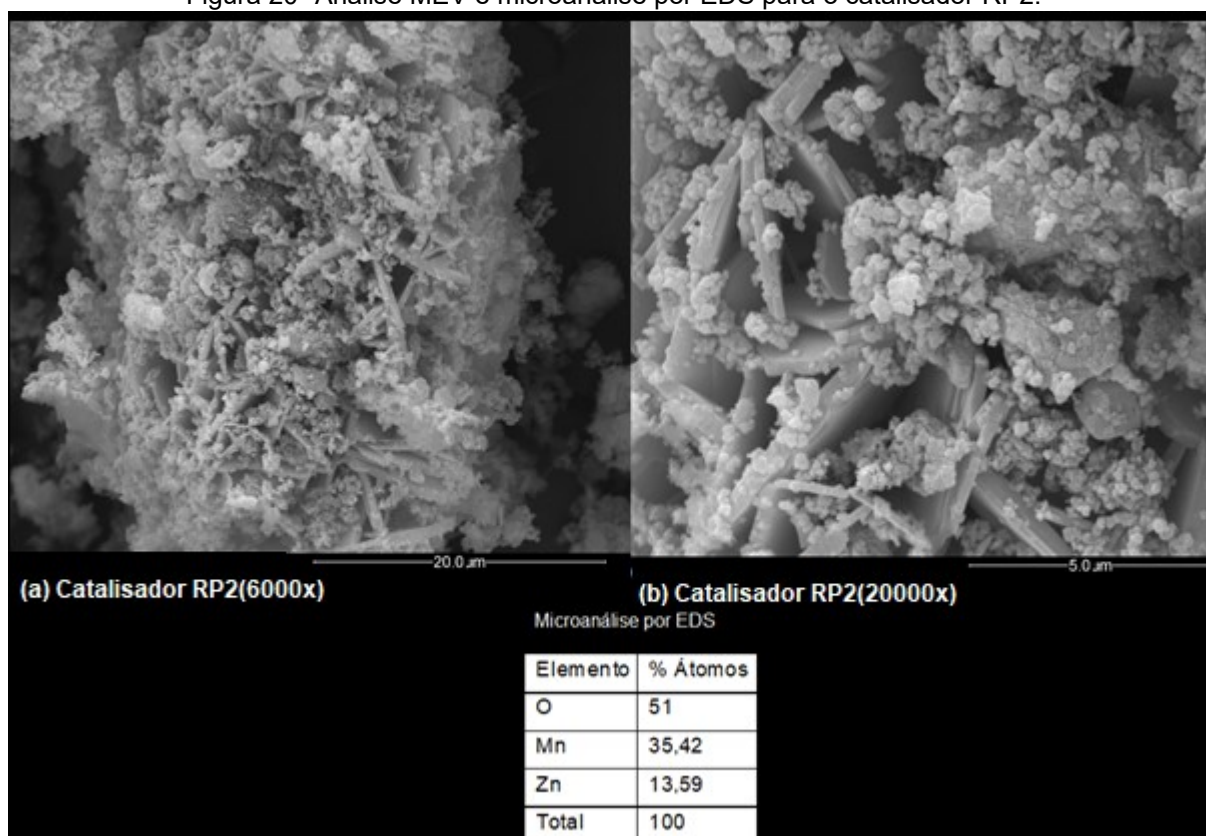
Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando as características morfológicas da estrutura, percebe-se que a mesma é homogênea e apresenta porosidade. Na Figura 19(b), pode-se observar que a temperatura de calcinação pode não ter sido suficiente para ocorrer a formação do ZnO, porém apresenta similaridade com a estrutura do catalisador RP1 apresentado por Costa (2015). Além disso, é possível verificar a presença de Zn comprovando os resultados obtidos pela análise TXRF, pela análise EDS, acrescido na identificação do oxigênio (O).

No estudo desenvolvido por Alves et al (2015), as amostras de ZnO apresentaram características morfológicas variáveis com a temperatura, sendo que na temperatura de 100°C o material apresenta-se no formato de bastão não muito homogêneo. Ao aumentar a temperatura de calcinação apresentam-se nanopartículas da estrutura em forma de bastão com maior definição.

Na Figura 20, apresentam-se imagens de microscopia eletrônica de varredura caracterizando a estrutura morfológica do catalisador RP2.

Figura 20- Análise MEV e microanálise por EDS para o catalisador RP2.



Fonte: Autoria própria (2019).

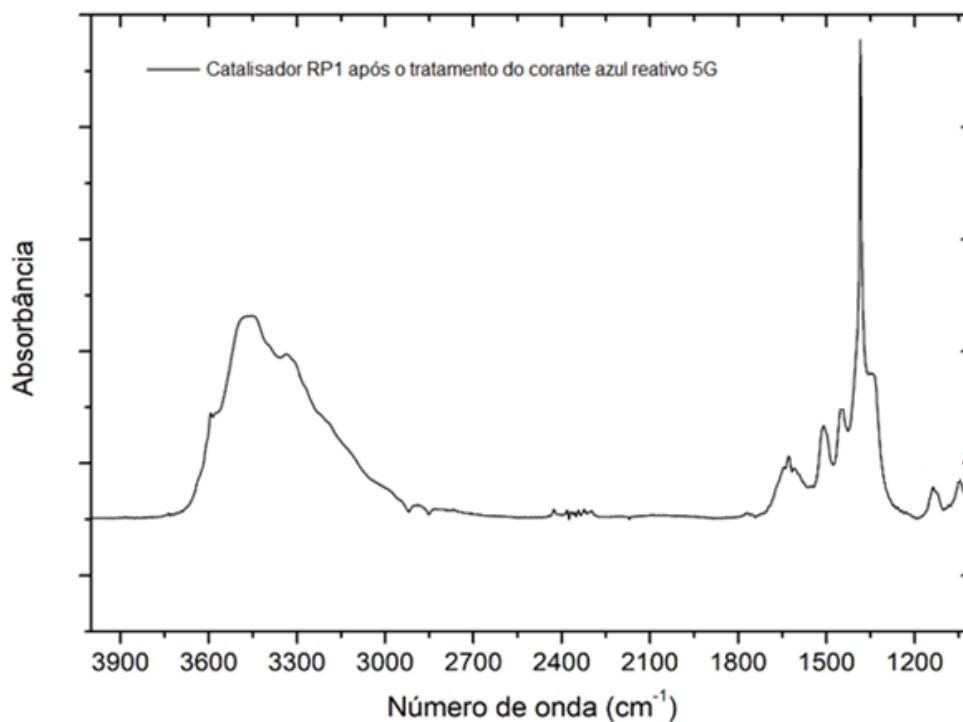
Conforme observa-se na Figura 20, há porosidade na estrutura do catalisador RP2. É possível verificar que o catalisador produzido apresentou estrutura distinta de outros estudos com o mesmo composto, como o material obtido por Zhao, Li e Zhao (2013), em que foi observada a estrutura com formato cubico do material. Tendo em vista que o catalisador produzido no presente estudo não apresentou atividade fotocatalítica como demonstrado no trabalho de Zhao, Li e Zhao (2013), sugere-se que as alterações observadas garantiram a vantagem ao catalisador produzido por apresentar atividade catalítica sem a necessidade de irradiação UV.

Na microanálise por EDS foi verificada a presença dos elementos Zn e Mn, conforme também observado na análise TXRF, acrescida da presença do oxigênio (O). A proporção entre os elementos que compõem o catalisador RP2 (Zn, Mn e O) foi de aproximadamente 1:2:4, respectivamente, conforme a proporção estequiométrica esperada para formação deste composto.

5.4.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Na Figura 21, apresenta-se o espectro FTIR do catalisador RP1 após a reação fotocatalítica do corante azul reativo 5G. Cada pico representado na imagem pode ser relacionado a grupos funcionais presentes na superfície do catalisador.

Figura 21 - Análises de FTIR para o catalisador RP1 após o tratamento do corante azul reativo 5G por fotocatalise



Fonte: Autoria própria (2019)

A faixa de comprimento dos picos observados e seus respectivas grupos funcionais são listadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Bandas características do espectro FTIR

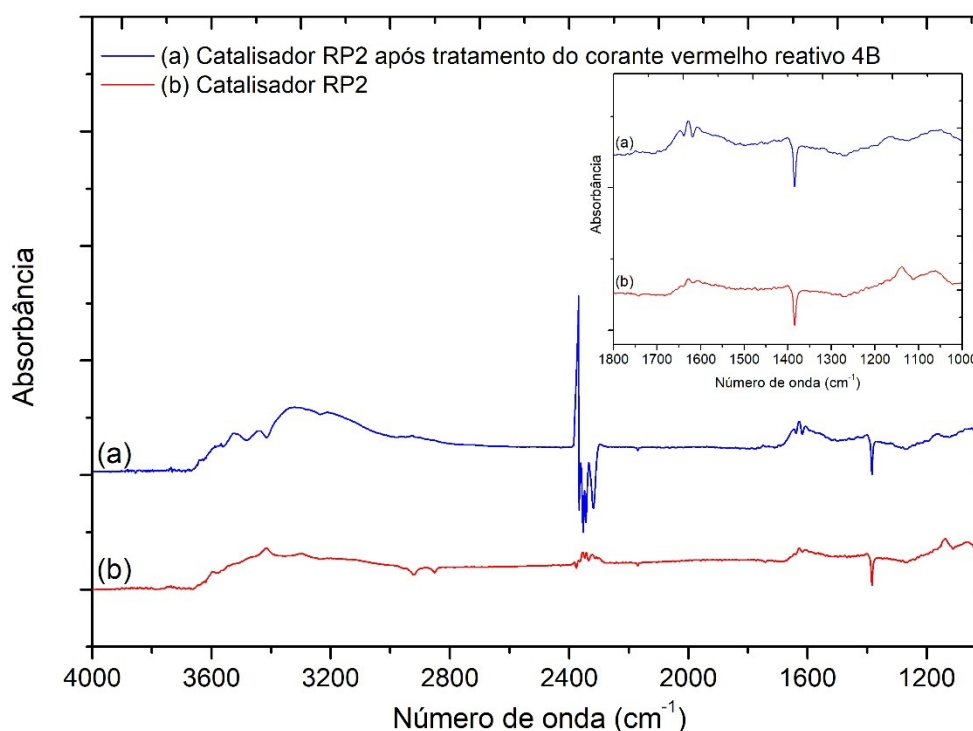
Faixa de comprimento (cm ⁻¹)	Características	Literatura
3000 - 3600	Alongamento O-H	LABHANE et al., 2015
1500 - 1800	Estiramento da ligação C=O	CESPEDES et al., 2011
1500 - 1650	Ligação C = O	ONDAS, 2006
1300 - 1500	Ligação – C=C-	ONDAS, 2006
1100 - 1300	Estiramento e dobramento acoplados ao grupo C-CO-C	ONDAS, 2006

Fonte: Autoria própria (2019)

Analisando os grupos funcionais presentes no catalisador RP1, indicados na Tabela 11, sugere-se que os mesmos possam ser responsáveis pelo processo fotocatalítico do catalisador RP1.

Na Figura 22, apresentam-se os espectros FTIR para o catalisador RP2 antes e após a reação catalítica. Na Tabela 11, são indicados os principais grupos funcionais presentes nas amostras analisadas.

Figura 22 - Análises de FTIR para o corante vermelho reativo 4B e para o catalisador RP2 antes e após o tratamento catalítico.



Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela 12 - Bandas características do espectro FTIR

Faixa de comprimento (cm ⁻¹)	Características	Literatura
3600-3000	Alongamento O-H	LABHANE et al., 2015 KATAOKA, 2011
1600-1700	Estiramento entre C-C	NASSAR; EL; MOETY; EL; SHAHAT, 2017
1300-1350	Alongamento de CH ₂	

Fonte: Autoria própria (2019)

Como pode ser analisado na Figura 22, não foi observada a presença de bandas com intensidade significativa. Como reportado por KATAOKA (2011), nas regiões de 1600-1700 cm⁻¹ e 1300-1350 cm⁻¹, podem ser evidenciadas vibrações correspondentes a grupos funcionais que possam causar impedimento estérico na superfície, o que poderia prejudicar a adsorção do corante no catalisador, bem como

grupos com características hidrofóbicas inviabilizando a formação de radicais hidroxila, respectivamente, prejudicando em ambos os casos o mecanismo de fotocatalise.

Além disso, analisando a Figura 23, não observa-se alteração na estrutura do catalisador, sendo este um indício de que o corante não permanece adsorvido nos sítios ativos citados anteriormente.

5.5 TESTE DE TOXICIDADE

O bioensaio com *Artemia salina* foi realizado com o objetivo de averiguar a toxicidade das soluções dos corantes utilizados antes e após os tratamentos catalíticos. Na Tabela 11 são apresentados testes preliminares utilizando a solução de Meyer com pH 2, solução de Meyer em contato com o catalisador RP1 e com o catalisador RP2 ambos em pó, bem como o controle (solução de Meyer).

Tabela 13- Teste preliminar de toxicidade

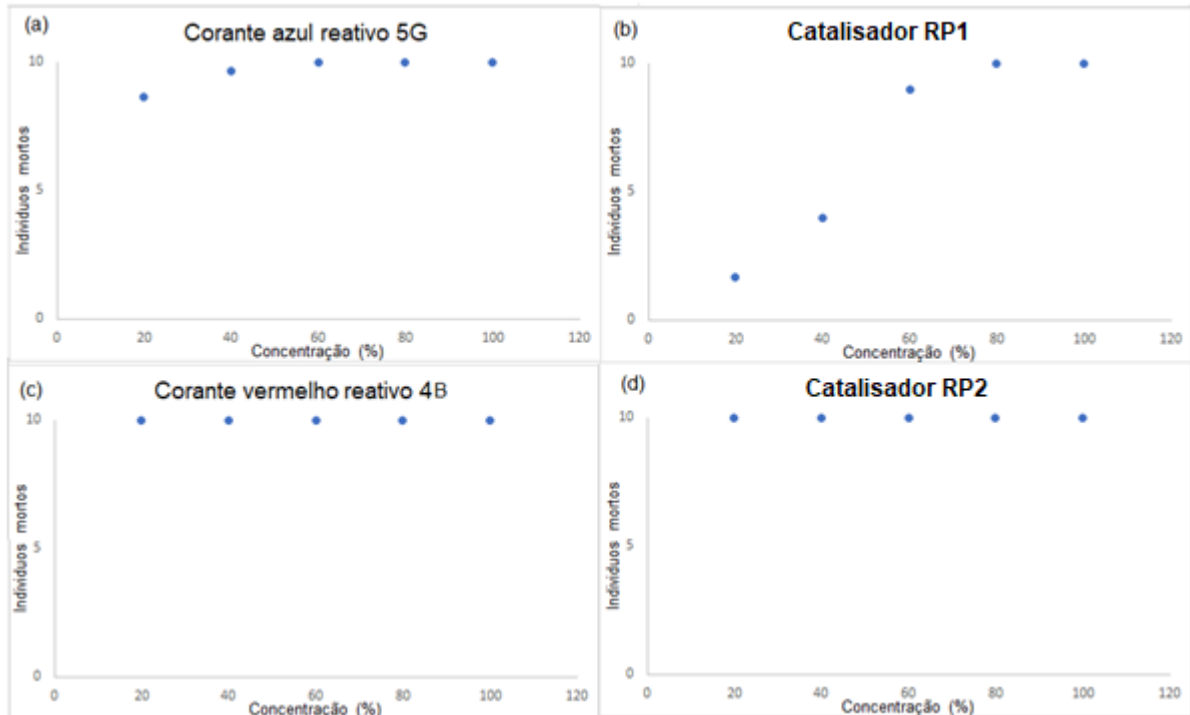
	Indivíduos mortos
Controle	2
Solução Meyer pH 2	10
Solução Meyer com o catalisador RP1	2
Solução Meyer com o catalisador RP2	2

Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando a Tabela 12, pode-se identificar que para a solução de Meyer um pH 2, ocorre 100% de mortalidade. Para a amostra controle e quando a solução de Meyer esteve em contato com os catalisadores, ocorre apenas a morte de 2 indivíduos, indicando a fator que influencia na toxicidade pode estar relacionado ao pH e não a liberação de compostos tóxicos do catalisador sólido para o meio líquido.

Na Figura 23, indica-se o número de indivíduos mortos em função das diferentes dosagens das amostras obtidas antes e após o tratamento catalítico com os catalisadores RP1 e RP2, com diferentes diluições das amostras.

Figura 23 - Relação dos indivíduos mortos em função da concentração de cada diluição das seguintes amostras: (a) solução de corante azul reativo 5G em pH 2 (b) amostra após o tratamento fotocatalítico com o catalisador RP1 (c) solução de corante vermelho reativo 4B em pH 2 (d) amostra após o tratamento catalítico com o catalisador RP2 pela concentração do tratamento.



Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme observado na Figura 23(a), a partir da concentração da diluição de 40% para a solução de corante azul reativo 5G, ocorreu a mortalidade de todos os indivíduos. Por outro lado, para as amostras de corante azul tratadas com o catalisador RP1, verificou-se redução da toxicidade em decorrência do tratamento para as diluições de 20 e 40%.

Nota-se pela Figura 23(c) para qualquer concentração da diluição do corante vermelho reativo 4B em pH inicial 2, há 100% de mortalidade dos indivíduos. O mesmo pode ser evidenciado após o tratamento catalítico da solução de corante vermelho 4B pelo para o catalisador RP2 (Figura 23(d)), indicando que qualquer dosagem apresenta elevada toxicidade, mesmo após o tratamento. Tendo em vista que o ensaio de toxicidade em que o catalisador RP2 foi mantido em contato apenas com a solução de Meyer (solução nutritiva), não indicou a mortalidade total dos organismos, pode-se atribuir a toxicidade do meio ao corante ou as condições de pH em que os indivíduos foram expostos.

Para determinação da dose letal para 50 dos indivíduos (DL_{50}) utilizou-se o método *Probit* e estes valores são indicados na Tabela 13.

Tabela 14 - Relação da DL₅₀ para a amostra obtida após o tratamento do corante azul reativo 5G por fotocatalise empregando o catalisador RP1.

Tratamento	DL ₅₀ (ug mL ⁻¹)
Corante azul reativo 5G	7,10
Catalisador RP1	36,01

Fonte: Aatoria própria (2019).

Conforme apresentado na Tabela 13, observa-se que tanto a solução do corante azul reativo 5G como a amostra após o tratamento por fotocatalise utilizando o catalisador RP1 apresentam DL₅₀ < 1000 ug mL⁻¹, indicando toxicidade do meio. Porém, verifica-se que a DL₅₀ para o corante azul reativo 5G é menor que a LC₅₀ para o catalisador RP1, o que indica que após o tratamento com o catalisador por fotocatalise, a toxicidade do meio é reduzida.

Para análise estatística do processo, foi utilizado o teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis*, adequado para os casos em que a distribuição dos dados não seguiu a normalidade, tendo como resultado os dados indicados na Tabela 14.

Tabela 15 - Relação dos grupos para cada tratamento.

Fatores	Grupos
Cor. Azul 100%	a
Cor. Azul 60 %	a
Cor. Azul 80 %	a
Cat. RP2 100%	a
Cat. RP2 20%	a
Cat. RP2 40%	a
Cat. RP2 60%	a
Cat. RP2 80%	a
Cor. Vermelho 100%	a
Cor. Vermelho 20 %	a
Cor. Vermelho 40 %	a
Cor. Vermelho 60%	a
Cor. Vermelho 80%	a
Cat. RP1 100%	a
Cat. RP1 80 %	a
Cor Azul 40%	ab
Cat. RP1 60%	ab
Cor. Azul 20%	b
Cat. RP1 40%	c
Cat. RP1 20%	c
Controle	c

Fonte: Aatoria própria (2019).

Legenda: Cor. Vermelho: solução de corante vermelho reativo 4B em pH 2; Cat. RP1: amostra após o tratamento fotocatalítico com o catalisador RP1; Cor. Azul: solução de corante azul reativo 5G em pH 2; Cat. RP2: amostra após o tratamento catalítico com o catalisador RP2.

A partir do teste estatístico de comparação não paramétrico de *Kruskal-Wallis* notam-se três grupos (a, b e c). Os fatores foram definidos antes e após o tratamento catalítico (para os catalisadores RP1 e RP2, nas diferentes concentrações de

diluição), enquanto o agrupamento (a, b e/ou c) foi definido como resposta do teste estatístico, indicado na Tabela 14.

Os fatores com a letra igual são de significativa semelhança ao nível de 95% de confiança, sendo ab, semelhante tanto com a quanto com b, indicando que os valores de mortalidade para a solução do corante vermelho reativo 4B em pH 2 são estatisticamente iguais aos valores de mortalidade da amostra após o tratamento fotocatalítico com o catalisador RP2. Além disso, o tratamento do catalisador RP1 nas concentrações de 20 e 40 % são estatisticamente semelhantes ao controle, indicando baixa toxicidade nessas concentrações.

5.6 AVALIAÇÃO DO CUSTO DOS CATALISADORES

Com o objetivo de avaliar a viabilidade econômica dos catalisadores produzidos, são indicados na Tabela 15 os custos de produção levando em consideração apenas os reagentes utilizados.

Tabela 16 - Custos dos catalisadores produzidos.

	Quantidade	Custo
Catalisador RP1	1000 g	R\$ 78,47
Catalisador RP2	1000 g	R\$ 3,33

Fonte: Autoria própria (2019).

Avaliando o custo do catalisador RP2, verifica-se que o mesmo é de baixo custo, tornando-se potencial a nível técnico, econômico e ambiental sua produção e aplicação para o processo de degradação de corantes têxteis. Já o catalisador RP1 apresentou um custo mais elevado, sendo necessários estudos complementares viabilizando a redução do custo de produção do mesmo, garantindo a atratividade econômica, mediante o potencial de aplicação catalítico demonstrado neste estudo.

São necessários mais estudos para a minimização do custo dos catalisadores para tornar a sua produção em grande escala economicamente viável, além da consideração de outras etapas do processo, como o custo energético do processo.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho verificou-se a viabilidade de se obter materiais com atividade catalítica para a degradação de contaminantes orgânicos em fase aquosa a partir de pilhas exauridas. Neste sentido, foi aplicado um processo para obtenção de um catalisador RP1, cuja eficiência foi avaliada para a degradação do corante azul reativo 5G. Além disso, foi produzido outro material, o catalisador RP2, onde sua eficiência foi avaliada através da degradação do corante vermelho reativo 4B, apresentando elevado potencial de degradação dos corantes em ambos os casos, sendo de 92,85 % para o catalisador RP1 e aproximadamente 100 % para o catalisador RP2.

Pela análise de difração de raio-X não foi possível a identificação do catalisador RP1, o qual era esperado ser óxido de zinco. Já o catalisador RP2 produzido é construído do mineral hetaerolita ($ZnMn_2O_4$). As análises de TXRF indicaram que ambos materiais produzidos apresentam vários metais presentes, o que pode ter dificultado a identificação do catalisador RP1. Além disso, as análises de MEV com microanálise por EDS indicaram que ambos os catalisadores apresentam estrutura poroso e homogênea. Já com a análise FTIR foi possível a identificação dos grupos funcionais presentes nos catalisadores produzidos.

Os ensaios de toxicidade indicaram que para o catalisador RP1 houve a diminuição da toxidade do corante após o tratamento fotocatalítico da solução de corante azul reativo 5G, necessitando de mais testes para averiguar se a toxicidade observada refere-se ao efeito tóxico dos elementos que compõe o catalisador ou ao pH do meio, que apresenta-se extremamente ácido, o que indica necessidade de correção do pH do meio antes do descarte do resíduo tratado. O mesmo vale para o catalisador RP2, onde este apresentou-se extremamente tóxico, necessitando também mais estudos para identificar se a toxicidade é referente ao meio ou ao catalisador produzido.

Destaca-se ainda a avaliação do custo de síntese dos catalisadores produzidos, onde o catalisador RP2 apresentou-se baixo custo e eficiente. Assim, os resultados demonstrados neste trabalho se mostram promissores no que se refere os tratamentos de efluentes contendo corantes têxteis.

Finalmente, o principal destaque do trabalho consiste na utilização de um resíduo sólido (pilhas de zinco/carbono), onde os metais presentes nele podem ser recuperados, contribuindo para a diminuição da contaminação ambiental proveniente

desses resíduos possibilitando de forma concomitante o tratamento de um resíduo líquido contendo corantes têxteis, o que gera um ciclo ambientalmente e economicamente viável.

Para trabalhos futuros, sugere-se o estudo para o catalisador RP1 e para o catalisador RP2, visando o trabalho com estes catalisadores em meio neutro, minimizando gastos com o ajuste de pH e facilidade operacional. Sugere-se ainda a sua aplicação na indústria têxtil, avaliando-se uma estratégia de maximização da escala de trabalho, bem como a implantação do processo de forma contínua. E por fim, sugere-se o estudo da cinética e a possível regeneração dos catalisadores.

REFERÊNCIAS

- AGOURAKIS, D. C. et al. Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 960–964, 2006.
- ALVES, F. M. et al. Um Estudo Realizado Sobre Qual O Destino Dos Equipamentos Eletrônicos , Baterias , Pilhas , Celulares E Computadores Na Cidade De Cacoal / Ro . **XXXV ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUCAO Perspectivas Globais para a Engenharia de Produção**, 2015.
- ANTONIO;, D. S.; MICHELUTTI;, K. B.; MENDONÇA, A. Peixes E a Bioacumulação De Metais Pesados. **8º Enepe Ufgd . 5º Epex Uems**, p. 12–15, 2007.
- 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**, v. 69, n. 1–2, p. 74–78, 2006.
- 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**, v. 130, n. 1–2, p. 291–298, 2004.
- BRASIL. Lei 12.305/2010. **Lei 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS**, p. 21, 2010.
- BRASIL. Senado Federal. Resolução nº 257, de 30 de junho de 1999. **Diário oficial da União**. Brasília, DF, 22 de julho 1999.
- CARLA, A.; GOMES, L.; MELO, S. R. DE. Pilhas E Efeitos Nocivos. **Arquivos do Museu Dinâmico Interdisciplinar**, v. 10, n. 3, p. 10–15, 2013.
- CESPEDES, G. F. et al. Use of FTIR in the obtention of resins and peptides synthesis in solid phase. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 589–594, 2011.
- CIBIN, E. G.; ALBÉRIO, E. D.; BEZERRA, J. P. DE P. Logística Reversa De Pilhas E Baterias Nos Principais Comércio Do Município De Alfredo Chaves - Es. **Revista Científica Intelletto**, v. v2, n. n1, p. 57, 2018.
- COSTA, I. M. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de Zn_{1-x}MT_xO (MT=Mn, Fe) obtidas por diferentes métodos de síntese**. 2015. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.
- DA FONSECA ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Degradação de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂ UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.
- DA SILVA, B. O. et al. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 812–818,

2011.

DANIELA, A.; DAVID, B.; FONSECA, M. Monitorização de metais pesados durante tratamento electroquímico em lixiviados de aterros sanitários. 2013.

DAS, M.; SARKAR, D. One-pot synthesis of zinc oxide - polyaniline nanocomposite for fabrication of efficient room temperature ammonia gas sensor. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 11123–11131, 2017.

DE AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543–550, 2009.

EL GAINI, L. et al. Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃-calcined layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 627–632, 2009.

FELTRIN, C. W. Síntese e Propriedades do ZnO: Correlação entre Propriedades Estruturais e Atividade Fotocatalítica. p. 82, 2010.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. TiO₂ Heterogeneous Photocatalysis in Secondary Wastewater Treatment. **Eng sanit ambient**, v. 9, n. 4, p. 335–342, 2004.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

GALLEGOS, M. V. et al. Structural, optical and photocatalytic properties of zinc oxides obtained from spent alkaline batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 103, p. 158–165, 2018.

GIRALDI, T. R. et al. Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 345–350, 2016.

GRIZOTTO, R. K. et al. Otimização via metodologia de superfície de respostas dos parâmetros tecnológicos para produção de fruta estruturada e desidratada a partir de polpa concentrada de mamão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 158–164, 2005.

GU, Y. G.; LIN, Q.; GAO, Y. P. Metals in exposed-lawn soils from 18 urban parks and its human health implications in southern China's largest city, Guangzhou. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 122–129, 2016.

GUO, N. et al. Synthesis and property of spinel porous ZnMn₂O₄ microspheres. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 1127–1134, 2015.

HONG, K. S. et al. Structure, chemical bonding states, and optical properties of the hetero-structured ZnO/CuO prepared by using the hydrothermal and the electrospinning methods. **Physica B: Condensed Matter**, v. 504, n. October 2016, p. 103–108, 2017.

HSU, L. M.; FROM, D. A. O correto destino do lixo eletrônico no Brasil. v. 4, n. 2, p. 170–177, 2016.

KATAOKA, F. Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico. **Aleph**, 2011.

KEMERICH, P. D. D. C. et al. Descarte Indevido De Pilhas E Baterias: a Percepção Do Problema No Município De Frederico Westphalen - Rs. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1680–1688, 2013.

KOEDRITH, P. et al. Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 216, n. 5, p. 587–598, 2013.

LABHANE, P. K. et al. Synthesis of Cu Doped ZnO Nanoparticles: Crystallographic, Optical, FTIR, Morphological and Photocatalytic Study. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 03, n. 07, p. 39–51, 2015.

LIMA, D. R. DE S.; ALMEIDA, I. L. A. DE; PAULA, V. I. DE. Degradação Do Corante Azul Reativo 5G Pelo Processo Oxidativo Avançado Uv/H₂O₂. **E-Xacta**, v. 9, n. 2, p. 101–109, 2016.

MANTUANO, D. P. et al. Pilhas e baterias portáteis: legislação, processos de reciclagem e perspectivas. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 21, p. 1–13, 2011.

MARCELINO, R. B. P. et al. Tendências E Desafios Efluentes Industriais Não Biodegradáveis : **Revista UFMG, Belo Horizonte**, v. 20, n. 2, p. 358–383, 2013.

MARINO, A. M. et al. O tráfico internacional de resíduos sólidos perigosos para o brasil : um problema da sociedade de risco e uma crítica. p. 1–6, 2010.

MAYARA, L.; CRESPIÃO, P. Universidade Estadual do Oeste do Paraná-UNIOESTE programa de pós-graduação em ciências ambientais-ppgca biossorção do corante têxtil vermelho 4b utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica. 2017.

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Medica**, v. 45, n. 1, p. 31–34, 1982.

MITRE, T. K.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 129–136, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

NASSAR, M. Y.; EL-MOETY, E. A.; EL-SHAHAT, M. F. Synthesis and

characterization of a ZnMn₂O₄ nanostructure as a chemical nanosensor: A facile and new approach for colorimetric determination of omeprazole and lansoprazole drugs. **RSC Advances**, v. 7, n. 69, p. 43798–43811, 2017

NETO, A. V. Utilização de resíduos de pilhas na degradação oxidativa e redutiva de poluentes orgânicos em solução aquosa. p. 102, 2015.

ONDAS, M. Espectroscopia na região infravermelho. n. 136, p. 136–159, 2006.

PASCARIU, P.; HOMOCIANU, M. ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 11158–11173, 2019.

PASCOAL, S. D. A. et al. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1082–1087, 2007.

RESENDE DE MORAIS, C. et al. Evaluation of toxicity, mutagenicity and carcinogenicity of samples from domestic and industrial sewage. **Chemosphere**, v. 201, p. 342–350, 2018.

SAYILGAN, E. et al. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Hydrometallurgy**, v. 97, n. 3–4, p. 158–166, 2009.

SENTHILKUMAR, N. et al. Studies on electrochemical properties of heterolite (ZnMn₂O₄) nanostructure for supercapacitor application. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 106, n. October 2018, p. 121–126, 2019.

SIULEIMAN, S. et al. Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO₂ powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO₂ thin films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 460, p. 408–413, 2014.

TOBINAGA, S.; GOMES, J. P. Otimização do processo de secagem osmótica na obtenção de produtos secos da manga Tommy e A produtos Tommy. n. 2001, p. 576–584, 2005.

TRINDADE, R. B. E.; SOARES, S. M. Alternativas de processo hidrometalúrgico reciclagem de pilhas domésticas usadas. **XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, p. 243–250, 2002.

UNEP et al. A New Circular Vision for Electronics Time for a Global Reboot. n. January, p. 24, 2019.

YI, Y.; YANG, Z.; ZHANG, S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2575–2585, 2011.

ZENDRON, R. Mecanismos de neurotoxicidade e doenças neurológicas

relacionadas à intoxicação por metais pesados. **Revista Brasileira de Nutrição Funcional**, v. 64, p. 45–51, 2015.

ZHAO, L.; LI, X.; ZHAO, J. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of cubic-like ZnMn₂O₄. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 274–277, 2013.

ZHUANG, P. et al. Heavy Metal Contamination in Soil and Soybean near the Dabaoshan Mine, South China. **Pedosphere**, v. 23, n. 3, p. 298–304, 2013.