



INFORMAÇÕES GERAIS DO TRABALHO

Título do Trabalho: Desenvolvimento de catalisadores híbridos a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos para aplicação em processos de descontaminação ambiental

Autor(es): Rafael Prado¹, Ana Carolina de Carvalho¹, Juliana V. Nascimento², Clara V. Diniz², Raquel V. Mambrini², Patrícia E. Freitas¹

Palavras-chave: resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, catálise, descontaminação ambiental

Campus: Itabirito

¹Instituto Federal de Minas Gerais. Rua José Benedito, 139, Santa Efigênia, Itabirito/MG

²Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - Departamento de Química. Av. Amazonas, 5253, Nova Suíça, Belo Horizonte/MG

Área do Conhecimento (CNPq): Cinética Química e Catálise

Tipo de bolsa: PIBIC Jr

Financiador: CNPQ

RESUMO

O aumento na geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) tem levado pesquisadores a buscarem novas alternativas de aproveitamento desses rejeitos. A diversidade de metais que compõe esses sistemas atribui ao mesmo elevado potencial catalítico. No presente trabalho, catalisadores híbridos foram preparados através da mistura física do REEE moído com bentonita, em diferentes concentrações em massa (10%, 15% e 20%). Após hidrofobização por via úmida com uma solução de surfactante CTAB 0,2 mol.L⁻¹, os materiais preparados, BARH10%, BARH15% e BARH20%, foram caracterizados por TG, DRX e Ângulo de contato e empregados em reações de oxidação de compostos nitrogenados e corantes têxteis. As caracterizações mostraram que os materiais adquiriram caráter anfífilo após a adição do CTAB, além de exibirem elevada atividade catalítica nos testes de oxidação empregados, removendo de 60, 70 e 75 % de quinolina para os materiais BARH 10%, BARH 15% e BARH 20%, respectivamente.

INTRODUÇÃO

A modernização e o crescimento tecnológico têm levando à geração de uma grande quantidade de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). A composição desses resíduos engloba vários elementos químicos como metais nobres, Fe e Pb, além de substâncias orgânicas, como os retardantes de chama. No mundo, os processos que envolvem o REEE têm como foco principal estruturar logísticas para facilitar o recebimento desses resíduos. Atualmente, processos hidrometalúrgicos, que visam recuperar os metais nobres, também têm sido estudados⁽¹⁾. Apesar de mostrarem relativa eficiência, esses processos apresentam alto custo e elevado poder de contaminação, o que os tornam menos viáveis e sustentáveis. Assim, novas rotas de aproveitamento devem ser criadas com menores impactos ambientais e custo.

A diversidade de metais presentes no REEE atribui a esses sistemas uma extensa gama de aplicações, principalmente na área de catálise⁽¹⁾. Através de modificações estruturais é possível obter novos materiais termicamente estáveis e com potencial atividade catalítica.



As bentonitas possuem estruturas lamelares, constituídas por uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas de tetraedros de sílica⁽²⁾. Por suas características, as argilas bentoníticas são bons suportes de catalisadores, uma vez que são materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, possuem abundância das reservas mundiais e o seu custo é baixo^(3,4). Em seu estado natural apresentam alto caráter hidrofílico. Contudo, propriedades hidrofóbicas podem ser incrementadas através de processos de hidrofobização, que melhoram sua interação com contaminantes orgânicos⁽⁵⁾.

A utilização da bentonita como suporte para do REEE fornece à argila propriedades catalíticas, uma vez que o resíduo possui metais que, em presença de peróxido de hidrogênio, geram radicais hidroxil, que oxidam grande parte dos contaminantes orgânicos, além de ser um meio de agregar valor à itens que entraram em desuso e oferecem perigo quando descartados inadequadamente. Dessa forma, pode-se agregar valor a um resíduo potencialmente tóxico que até então eram considerados sem utilidades para a sociedade.

As bentonitas hidrofobizadas são obtidas através da adição, normalmente, de sais quaternários de amônio, como, por exemplo, o CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio), às suspensões aquosas da argila, onde ocorre a substituição dos cátions interlamelares presentes na estrutura da bentonita pelo composto orgânico utilizado, conferindo hidrofobicidade à argila⁽⁶⁾. A presença do CTAB na região interlamelar da argila confere propriedades hidrofóbicas, aumentando a interação com substratos orgânicos e, conseqüentemente, aumentando sua atividade catalítica. Portanto, obtém-se um material com alto potencial de aplicação na remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso, oleoso ou sistemas bifásicos.

O presente trabalho consiste na síntese e caracterização de catalisadores híbridos, obtidos a partir do suporte de REEE em bentonita e posterior impregnação de surfactante CTAB para aplicação na remoção de contaminantes orgânicos.

METODOLOGIA:

1. Síntese dos Materiais

Placas de circuito impresso foram usadas nesse trabalho como fonte de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. Essas placas foram trituradas em moinhos de bolas e impregnadas, por via seca, com bentonita (BA). A impregnação foi realizada misturando-se 2,0 g de argila e proporções de 10, 15 e 20% em massa de REEE. Os dois sólidos foram macerados e calcinados a 350 °C por 3 horas.

Esses compósitos foram hidrofobizados através da adição do surfactante brometo de cetil trimetil amônio (CTAB, 0,2 mol L⁻¹). Para tal, adicionaram-se, lentamente, 50 mL da solução de CTAB à uma suspensão contendo, aproximadamente, 2,0 g dos compósitos em 100 mL de solução água/acetona (2:1 v/v), sob agitação constante e aquecimento (50 °C) por 24 horas. Os materiais hidrofobizados foram lavados 4 vezes, sendo 3 delas com água destilada e 1 com etanol, e secos por 24 horas a 60 °C.

Os materiais obtidos foram nomeados de acordo com o teor de REEE impregnado: BARH 10%, BARH 15% e BARH 20%. A Figura 1 apresenta o esquema de síntese.

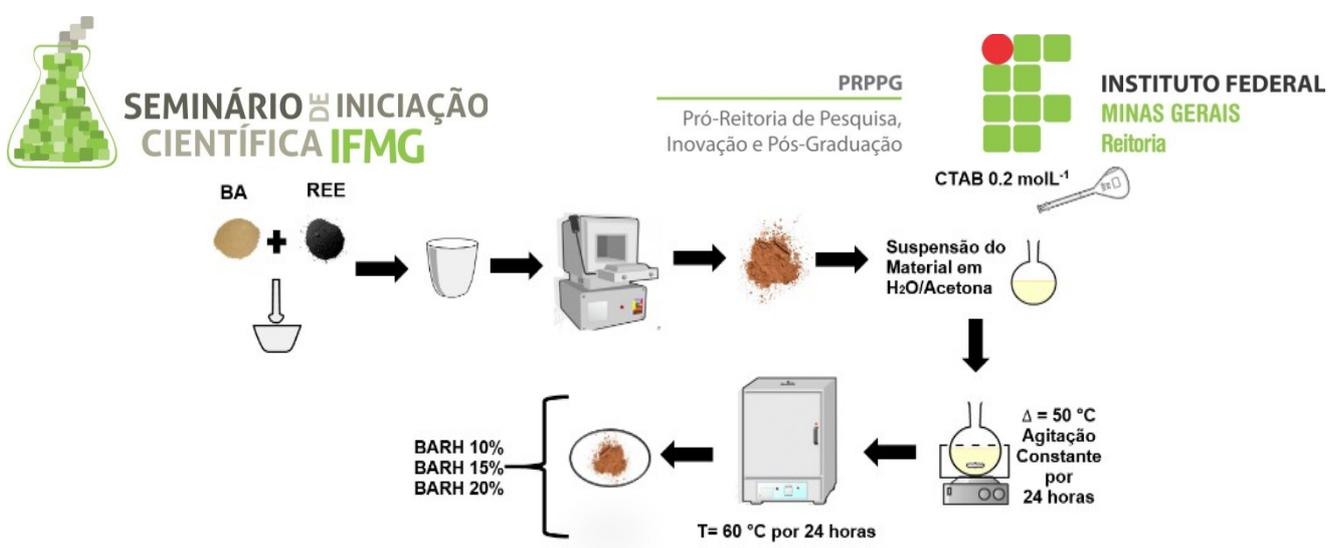


Figura 1. Síntese dos materiais

2. Caracterização dos novos materiais

Os materiais sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas, dentre elas Termogravimetria (TG), Difração de Raios-X (DRX) e Ângulo de contato.

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, utilizando-se entre 3 e 10 mg de amostra, fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} e aquecimento até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, com razão de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Os padrões de difração de raios-X foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático, com tubo de raios X de Cu, utilizando-se o método do pó. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos $4^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com velocidade de 4° min^{-1} .

As medidas de ângulo de contato foram realizadas adicionando-se, na superfície de uma pastilha dos materiais desenvolvidos, uma gota de água destilada ($3 \mu\text{L}$). As imagens da gota de água na superfície dos materiais foram úteis na determinação do ângulo de contato formado entre o solvente polar e os sólidos.

3. Aplicações dos materiais obtidos

Os materiais desenvolvidos foram empregados como catalisadores em testes de oxidação de corantes têxteis, utilizando-se como moléculas modelos o Azul de Metileno (AM) e o Índigo Carmim (IC). Além disso, testes de oxidação de compostos nitrogenados, como Quinolina (QN), em meio bifásico, também foram realizados.

Para os testes de oxidação dos corantes, primeiramente, colocaram-se 30,0 mg de material em contato com 10 mL de uma solução 1000 ppm dos corantes, por 24 horas, a fim de se eliminar os efeitos de adsorção. Feito isso, retirou-se essa solução, adicionando-se ao material mais 10 mL da solução 1000 ppm do corante e 1 mL de peróxido de hidrogênio. O experimento foi acompanhado através do desaparecimento da cor, medido pela variação da absorvância em um espectrofotômetro UV-VIS UV0901M0951 da marca Varian, nos comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes, respectivamente, $\lambda = 664 \text{ nm}$ para o Azul de metileno e $\lambda = 611 \text{ nm}$ para o Índigo Carmim.

Já para os testes de oxidação da quinolina, colocaram-se 50 mg dos materiais em contato com 10 mL de uma solução de 500 ppm de QN em ciclohexano e 2 mL de acetonitrila, em um balão de fundo redondo. Após 3 horas de adsorção, 320 μL de peróxido de hidrogênio foram adicionados ao balão e a reação foi



realizada sob refluxo a 60 °C por 3 horas. Os percentuais de remoção dos compostos orgânicos foram obtidos por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID: Gas Chromatography – Flame Ionization Detector) realizada no equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 6890N Network GC System.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Após a síntese, os novos materiais obtidos foram caracterizados, a fim de se verificar a eficácia do uso da bentonita como suporte para o REEE, bem como sua posterior hidrofobização. A Figura 2 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TG) para a bentonita, REEE e os compósitos hidrofobizados.

Para todos os sistemas, observou-se uma maior perda de massa referente à saída de moléculas de água superficial e interlamelar, entre 100 °C e 300 °C. Em temperaturas mais elevadas, entre 400 e 1000 °C, a perda de massa verificada é atribuída à desidroxilação da estrutura, que leva ao seu colapso e perda do arranjo lamelar característico da bentonita. Para a bentonita, foram constatadas duas perdas de massa principais, sendo a primeira em torno de 80 °C, relacionada à saída de moléculas de água adsorvidas na superfície da argila e a segunda, em torno de 400 °C, referente a desidroxilação da estrutura.

O REEE, por sua vez, apresenta uma perda de massa principal em torno de 400 °C, devido à oxidação dos compostos orgânicos poliméricos presentes na sua composição. O CTAB exibe, a 250 °C, uma perda de massa referente a sua oxidação.

A TG dos materiais sintetizados mostrou perda de moléculas de água adsorvidas na superfície. Entretanto, não foi possível distinguir as perdas referentes a oxidação do CTAB e dos polímeros presentes no REEE e ao colapso da estrutura da bentonita. Através das derivadas das curvas TG obtidas (Figura 3), foi possível visualizar a ocorrência de cada um dos eventos.

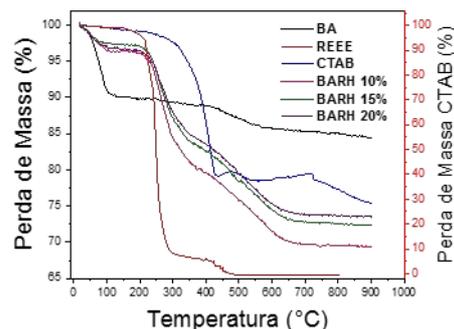


Figura 2. Curvas TG para os os materiais precusores e sintetizados

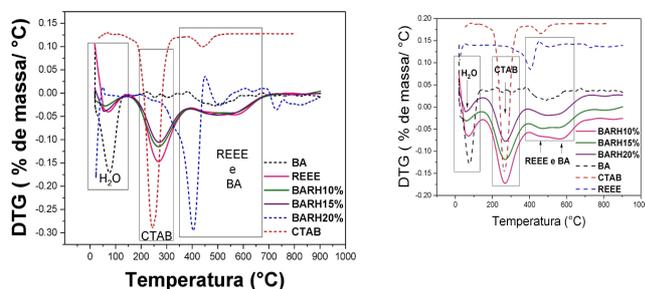


Figura 3. a) Curva de DTG para materiais precusores e sintetizados. b) Zoom da curva de DTG para materiais precusores e sintetizados

Os eventos relacionados ao REEE e ao colapso da estrutura da bentonita ocorreram em temperaturas muito próximas, não sendo possível distingui-los. Uma ampliação das curvas DTG (Figura 3b) permite identificar leves inflexões que poderiam ser atribuídas a eventos ocorridos com o REEE e a BA.

Através das curvas DTG (Fig. 3a) percebeu-se a perda de massa relacionada à oxidação de CTAB nos materiais sintetizados, confirmando sua presença nesses compósitos. O material BARH 10% exibiu a maior perda de massa atribuída à saída do CTAB, indicando melhor impregnação do surfactante nesse sistema.



Medidas de ângulo de contato foram realizadas a fim de verificar se os materiais se tornaram híbridos. Em materiais hidrofílicos, a gota de água se espalha na superfície do compósito, formando um menor ângulo de contato. O contrário se aplica quando os materiais são hidrofóbicos. A Figura 4 mostra os valores de ângulo de contato obtidos para os materiais.

Através desses resultados, observou-se que a bentonita tem ângulo de contato próximo a 20° , evidenciando sua característica hidrofílica, enquanto o REEE tem ângulo de contato igual a 56° , devido aos compostos poliméricos presentes em sua composição. Os materiais sintetizados adquiriram caráter anfifílico, com ângulos de contato de 56° para o material BARH10% e 43° tanto para BARH15% quanto para BARH20%. Em conformidade com os resultados da TG, observou-se uma maior impregnação de CTAB no material BARH 10%, evidenciada pelo maior ângulo de contato.

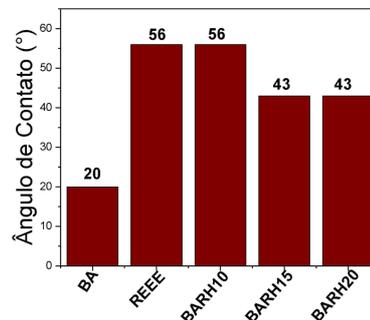


Figura 4. Ângulo de Contato dos materiais sintetizados

Como o processo de hidrofobização dos materiais ocorre em via úmida, não se pode controlar a quantidade de surfactante que é impregnado. Como resultado, nesse caso, notou-se a inserção de uma maior quantidade de CTAB foi inserido neste material. É importante ressaltar que o aumento da hidrofobicidade não pode ser associado também a presença do REEE, uma vez que a calcinação realizada durante a pelo fato da temperatura de calcinação no processo de síntese e dos materiais remove toda a matriz polimérica presentes nesse resíduo não terem mais a presença dos compostos poliméricos que poderiam contribuir no aumento do ângulo.

A Figura 5 apresenta os padrões de difração de raios-X para os materiais. Verificou-se, em todos os materiais sintetizados, o pico relativo à estrutura da bentonita, em 2θ igual a 27° . Em 2θ igual a 50° , constatou-se a sobreposição dos picos do REEE e da bentonita, o que impede distingui-los nos espectros dos catalisadores híbridos. A baixa intensidade dos picos de REEE nos materiais desenvolvidos pode ser explicada pela pouca quantidade impregnada, levando a baixa detecção do equipamento

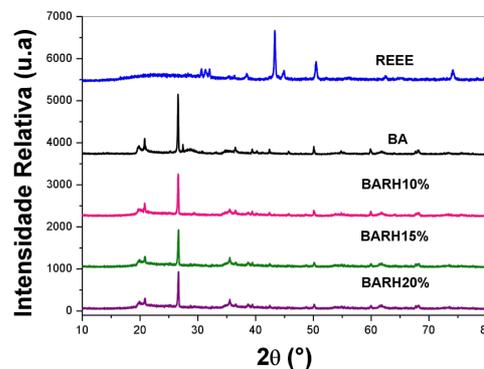


Figura 5. Padrões de difração para os materiais sintetizados e seus precursores

Após terem sido caracterizados, os materiais foram aplicados como catalisadores em reações de oxidação tanto de quinolina, molécula modelo utilizada para simular a remoção de compostos nitrogenados, quanto de Azul de Metileno e Índigo Carmim, moléculas modelos de corantes. O REEE possui quantidades significativas de ferro e cobre, metais ativos na geração do radical hidroxil a partir do peróxido de hidrogênio (Processo Fenton).

A Figura 6 mostra os percentuais de remoção de quinolina utilizando os materiais desenvolvidos como catalisadores.



Observou-se que a bentonita pura tem a capacidade de remoção de 49% da quinolina, principalmente pelo mecanismo de adsorção, não ocasionando a degradação da molécula orgânica. O REEE, por sua vez, mostrou uma remoção de 57%. Contudo, o resíduo não suportado lixivia alguns dos metais presentes em sua composição, contaminando a solução. Os materiais desenvolvidos, BARH10%, BARH15% e BARH20%, mostraram capacidade de remoção de 60, 70 e 75 %, respectivamente.

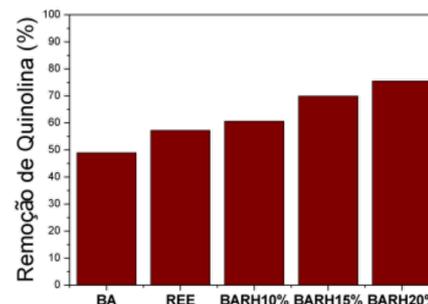


Figura 6. Percentuais de remoção de quinolina para os materiais sintetizados e precursores.

As reações de oxidação da Quinolina foram realizadas em meio bifásico (acetonitrila e ciclohexano), a fim de avaliar a interação do catalisador com a parte hidrofóbica. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se uma maior remoção de quinolina para os catalisadores híbridos quando comparados aos seus precursores, fato este justificado pela presença do surfactante CTAB, que alterou as propriedades do catalisador, conferindo-lhe hidrofobicidade e aumentando a atividade catalítica.

A cinética de oxidação do corante azul de metileno (Figura 7a) mostrou que os materiais BARH15% e BARH20% foram mais ativos, oxidando 38% do corante utilizado, seguido pelo material BARH10%, com percentual de oxidação de 31%. Para o corante Índigo Carmim (Figura 7b) verificou-se que o catalisador BARH15% exibiu maior atividade, oxidando 84% do corante. Os materiais BARH10% e BARH20%, por sua vez, provocaram a oxidação de 71% e 82% do corante, respectivamente.

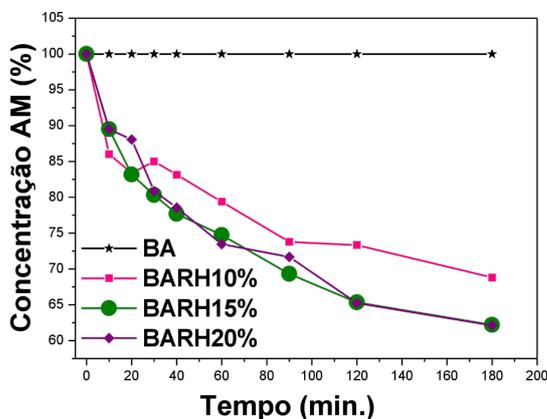


Figura 7a. Cinética de oxidação de AM para os materiais testados

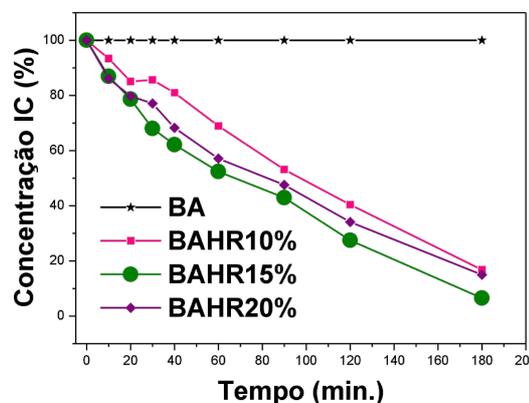


Figura 7b. Cinética de oxidação de IC para os materiais testados

CONCLUSÕES

Catalisadores híbridos foram sintetizados a partir da mistura física de bentonita e resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, seguida da impregnação por via úmida de CTAB. As caracterizações desses compósitos evidenciaram a presença do surfactante, utilizado para conferir propriedades hidrofóbicas aos materiais, confirmando a eficácia da síntese. Medidas do ângulo de contato mostraram que os materiais adquiriram caráter anfifílico mediante a adição do CTAB. Uma vez caracterizados, os materiais foram aplicados em processos de descontaminação ambiental, demonstrando boa atividade catalítica nos testes de oxidação empregados, removendo 60, 70 e 75 % de quinolina; 31, 38 e 38% de Azul de Metileno e



71, 84 e 82 % de Índigo Carmim, para BARH10%, BARH15% e BARH20%, respectivamente. A presença do CTAB provocou um acréscimo na atividade catalítica dos materiais à medida que aumentou sua interação com substratos hidrofóbicos. Assim, os catalisadores híbridos produzidos nesse trabalho a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos puderam ser aplicados na remoção de contaminantes orgânicos em efluentes, contribuindo duplamente para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kang, H. Y.; Schoenung J. M. *Resour Conserv Recy* 2005,. 45, 368-400.
2. D.A. Tonnesen et al., *Holos*, 2012, 28, 2-14.
3. F. Ayari; E. Srasra; M. Trabelsi-Ayadi, *Elsevier*, 2005, 301-397.
4. E. Teixeira-Neto; A. A. Teixeira-Neto, *Química Nova*, 2009, 809-817.
5. F. C. Alves, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
6. M. F. D. Oliveira, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

Participação em Congressos, publicações e/ou pedidos de proteção intelectual:

Toda a parte experimental desse trabalho foi realizada no CEFET-MG em parceria com a professora Raquel Vieira Mambrini. Esse trabalho foi submetido para apresentação no 19º Congresso Brasileiro de Catálise, que acontecerá em Ouro Preto, de 17 a 21 de setembro de 2017.