



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA

ERANDIR BRASIL DA SILVA

**RECUPERAÇÃO DE PRATA DOS RESÍDUOS DE INDÚSTRIA FARMACÊUTICA E
ESTUDO NANOCRISTALINO**

FORTALEZA - CE

2011

ERANDIR BRASIL DA SILVA

**RECUPERAÇÃO DE PRATA DOS RESÍDUOS DE INDÚSTRIA FARMACÊUTICA E
ESTUDO NANOCRISTALINO**

Dissertação de mestrado a ser apresentada como pré-requisito para a obtenção do grau de Mestre pelo curso de Pós-Graduação em Química, do departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho
Valentini

Co-Orientador: Prof. Dr. José
Marcos Sasaki

FORTALEZA – CE

2011

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Fotoativação do catalisador, Fonte: Suri et al, 1993.	8
Figura 2.2. Difração dos feixes de raios-X por planos.....	10
Figura 3. 1. Fluxograma de síntese das nanopartículas de prata rota direta.....	14
Figura 3.2. Fluxograma de síntese das nanopartículas de prata pela rota indireta	15
Figura 3.3. Imagens do eletrodo de grafite e da cuba de vidro.....	16
Figura 3.4. Programa controlador dos sistemas de eletrodeposição	17
Figura 3.5. Figura representativa de onda quadrada para o processo de eletrodeposição	18
Figura 3.6. Fotografia das esferas de catalisador com 5% Ag, após gotejamento na solução de hidróxido de amônio	19
Figura 3.7. Fotografia das esferas de catalisador com 5% Ag, após secagem a temperatura ambiente diâmetro médio de 2mm.....	19
Figura 3.8. Esferas de catalisador após calcinação a 700°C/ 3h.....	20
Figura 3.9. Fluxograma de síntese do catalisador.....	21
Figura 3.10. Diagrama esquemático do sistema para reação de fotocatalise heterogênea.....	22
Figura 3.11. Fotografia do sistema para reação de fotocatalise heterogênea	23
Figura 4.1. Fluorescência de raios-X amostra de resíduo AgCl.....	25
Figura 4.2. Imagens do resíduo seco pulverizado e peneirado exibindo pequenos aglomerados	26
Figura 4.3. Análise Diferencial Calorimétrica (Resíduo)	27
Figura 4.4. Padrão de difração (calculado e observado) para amostra AgCl (Resíduo).	28
Figura 4.5. Gráfico de Williamson-Hall para amostra do resíduo (AgCl).....	30
Figura 4.6. Regressão linear da evolução da fase cristalina de prata em % molar	33
Figura 4.7. Gráfico de evolução das fases cristalinas das amostras série1	34
Figura 4.8. Detalhe dos picos fase de AgCl para a amostra de razão 1:3,5	34
Figura 4.9. Gráfico comparativo de perfil do tamanho de partícula – 1ªsérie	36
Figura 4.10. Gráficos de Williamson-Hall – rota direta.....	37
Figura 4. 11. Espectros de infravermelho das amostras de resíduo - AgCl e Ag recuperada, pastilha de KBr, massa da amostra = 0,01g	39
Figura 4. 12. Padrão de difração (calculado e observado) amostra 1000 ms obtida por eletrodeposição	41
Figura 4.13. Gráficos comparativos de Williamson-Hall – 2ªsérie.....	42

Figura 4.14. Fotografia da amostra de 1000 ms obtida por.....	43
Figura 4.15. FRX amostra de 1000 ms obtida por eletrodeposição.....	44
Figura 4.16. Difratomogramas das esferas do catalisador	45
Figura 4.17.a Isotermas de adsorção de N ₂ para as amostras de:	47
Figura 4.18. Distribuição média de volume de poros das amostras de Al ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃ – 5% Ag	48
Figura 4.19. Curva de calibração do azul de metileno (27°C)	49
Figura 4.20. Espectro Ultravioleta e Visível e molécula do [Azul de metileno]= 5,32.10 ⁻⁶ mol/L, meio aquoso, pH= 6,96, T = 28,5°C	50
Figura 4.21. Gráfico de decomposição a temperatura ambiente 28°C, [Al ₂ O ₃]= 2g/L,	51
Figura 4.22. Gráfico de decomposição de [Al ₂ O ₃] = [Al ₂ O ₃ – 5%]= 2g/L, 28°C, lâmpada=9W, λ≈350 nm, vazão do ar injetado no sistema = 2mL.s ⁻¹ , 500 mL de Solução.....	52
Figura 4.23. Gráfico de decomposição do corante azul de metileno, com variação da temperatura, [Al ₂ O ₃ – 5% Ag] = 2g/L, vazão do ar = 2 mL.s ⁻¹ , (500 mL de solução)	54
Figura 4.24. Conversão versus temperatura de reação, do experimento da Figura 4.24	55
Figura 4.25. Gráfico de decomposição da alumina com 5% e 10 % de prata, 50 mL de solução, T=28,5°C, [catalisador] = 2g/L, ar= 4 mL.s ⁻¹	56
Figura 4.26. Gráfico de varredura dos espectros de decomposição catalisador com 10 % de prata, 50 mL de solução, T=28,5°C, [catalisador]=2g/L, ar= 4 mL.s ⁻¹	56
Figura 4.27. Detalhe da Figura 4.26, mostrando o aumento da absorbância dos espectros.....	57
Figura 4.28. Produtos de degradação possíveis, para o azul de metileno figura construída pelo software ACD/ChemSketch Freeware,	58
Figura 4.29. a) Espectros de UV-Vis solução diluída de nitrato de prata e	59
Figura 4.30. Gráfico de variação de concentração do corante azul de metileno, 500 mL de solução, [Al ₂ O ₃ – 10% Ag] = 2g/L, 28 °C, (vazão do ar = 2 mL.s ⁻¹).....	59
Figura 4.31. Gráfico de comparação da variação de pH para a variação da concentração inicial de corante	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Dados obtidos pelo refinamento de estrutura pelo método Rietveld para o resíduo antes e após adição de solução de HCl 0,5 molar.....	29
Tabela 4.2. Tamanho de partícula para o resíduo de AgCl para as famílias de planos	29
Tabela 4.3. Composição das amostras série 1	31
Tabela 4.4. Fluorescência de raios-X, amostra 1: 3,5 - serie 1.....	32
Tabela 4.5. Tamanho de nanopartícula da prata para amostras da reação direta.....	35
Tabela 4.6. Tamanho de partícula médio amostras de reprodutibilidade	38
Tabela 4.7. Influência do tempo de deposição (pulso) sobre o tamanho de partícula das amostras de prata (nm)	40
Tabela 4.8. Série de amostras do catalisador.....	46
Tabela 4.9. Tabela comparativa da fluorescência de raios-X das esferas do catalisador	46
Tabela 4.10. Dados das isotermas de adsorção	48
Tabela 4.11. Cálculo do número de mols consumidos.....	60
Tabela 4.12. Fluorescência de raios-X resíduo de lixiviação do catalisador Al ₂ O ₃ -10% Ag, solução de 7.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	61

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os amigos e colegas de laboratório, espero não esquecer nenhum:

Núbia, Joel, Yuri, Joelma, Zilma, Édipo, Joseane, Eulivana, Tiago, Narcisio, Bruno, Bacana, Bárbara, Izabel, professora Alcinéia, Rômulo, e todos os outros com quem compartilhei cada dia de estudos e conversas amistosas e descontraídas.

Agradeço muito a minha família que me deu a base para todas as minhas realizações.

Agradeço o apoio e carinho de minha namorada Angela.

Agradeço aos órgãos de fomento, tanto da bolsa de estudos, FUNCAP, quanto do projeto de estudos, CNPq.

Agradeço a todos os âmbitos institucionais da Universidade Federal do Ceará.

Agradeço muito aos professores que tanto me orientaram quanto resistiram a meu comportamento imediatista, Professores Sasaki e Antoninho, e que realizaram todos os esforços não só para me auxiliar com a pesquisa, mas principalmente me ensinaram a ter mais maturidade e perseverança ao enfrentar desafios.

Agradeço acima de tudo a Deus.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS.....	V
AGRADECIMENTOS.....	VI
SUMÁRIO.....	VII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Recuperação de Resíduos de Ag	4
2.2. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	4
2.3. Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (Sistema UV/H ₂ O ₂).	5
2.6. Difração de Raios-X	9
2.7. O Método Rietveld de Refinamento de Estrutura	10
2.8. Tamanho da Partícula – Equação de Scherrer.....	11
2.9. Gráfico de Williamson-Hall.....	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1. Tratamento do Resíduo	13
3.2. Obtenção de (Ag ⁰) prata metálica.....	13
3.2.1. Rota direta	13
3.2.2. Rota indireta	15
3.2.2.1. Cuba para eletrodeposição	16
3.3. Síntese de Esferas Para Aplicação Catalítica das Nanopartículas.....	18
3.4. Sistema Reacional para Fotocatálise	22
3.5. Infraestrutura das Análises	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1. Resíduo Farmacêutico - Cloreto de Prata (AgCl).....	25
4.1.1. Fluorescência de raios-X.....	25

4.1.2. Análise Diferencial Calorimétrica (ADC)	26
4.1.3. Difração de raios-X.....	27
4.2. Obtenção de Ag a partir do resíduo seco	30
4.2.1. Rota direta	31
4.2.2. Reprodutibilidade da reação de recuperação da prata	38
4.2.2.2. Infravermelho da reação de recuperação da prata	38
4.2.3. Rota indireta	40
4.2.4. Cálculos de rendimento da síntese.....	44
4.3. Catalisador de Prata disperso em Al ₂ O ₃	45
4.5. Testes Catalíticos e Análises de Uv-Vis	49
5. CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES	62
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

RESUMO

A presente dissertação trata da recuperação de resíduos inorgânicos sólidos de uma indústria farmacêutica, os quais são produzidos pelo setor de controle físico-químico de qualidade de seus medicamentos. Metais tóxicos fazem parte da composição desse resíduo, em especial prata (Ag), que pode vir a causar diversos prejuízos ambientais em caso de descarte inadequado. Apresenta-se o desenvolvimento de uma metodologia simplificada de recuperação do componente prata, com alta eficiência e rendimento. Com o intuito de reduzir a geração de poluentes, apresentando alternativas para a aplicação tecnológica do resíduo recuperado, na produção de um catalisador para fotocatalise heterogênea. O catalisador contendo prata recuperada do resíduo é aplicado na degradação do corante azul de metileno (reação modelo). Foi efetuado um tratamento inicial com o intuito de promover a separação e a concentração, a fim de obter um sólido homogêneo e com poucas fases espúrias, seguido de caracterização para o adequado desenvolvimento da metodologia. Houve a utilização de reagentes simples e de baixo custo, para recuperação e mineralização do resíduo de modo econômico. A recuperação do resíduo ocorre com rendimento superior a 95% em massa de prata e sua caracterização foi realizada por Fluorescência de raios-X e Difração de raios-X. A reação de fotocatalise, que utiliza o catalisador sintetizado com prata recuperada do resíduo, tem princípio nos processos oxidativos avançados, onde se busca a degradação completa de poluentes orgânicos e serve de proposta para fechar o ciclo de recuperação do resíduo até sua aplicação. Destaca-se o benefício da diminuição da poluição ambiental pelo metal tóxico prata, além da obtenção de matéria prima de baixo custo para emprego nobre, por se tratar de material sem valor aparente. A aplicação prática de um processo de recuperação a um resíduo de origem industrial tem seu maior benefício na prevenção da poluição ambiental, sem deixar para o futuro a pesquisa de métodos eficientes para recuperação de resíduos e/ou de áreas afetadas pelo descarte inadequado.

Palavras - chave: Resíduo, Prata, Recuperação, Fotocatalise

ABSTRACT

This dissertation is related to the recovery of waste inorganic solid from a pharmaceutical industry, the residues are produced by sector of physical-chemical quality control of their medicinal products. Toxic Metals are part of the residue composition; in particular silver (Ag), which in the case of inappropriate discarding could bring diverse environmental damage. It is presented the development of a simplified methodology for the recovery of the component silver, with high efficiency and yield. With the aim of reducing the contaminant generation, presenting alternatives for the technological implementation of the residue recovered, in the production of a catalyst for heterogeneous photocatalysis. The catalyst containing silver, which was recovered from residue, was applied in the degradation of methylene blue (reaction model). It was performed an initial treatment with the intention of promoting the separation and the concentration, in order to obtain a solid homogeneous with few spurious phases, followed by characterization to the adequate development of methodology. There was the use of simple reagents and with low cost, for the recovery and mineralization of the residue at the economical mode. The residue recovery occurs with efficiency greater than 95% by weight of silver and their characterization was carried out by X-ray fluorescence and X-ray diffraction. The photocatalytic reaction, which uses the catalyst synthesized with silver recovered from the residue, has the principle in advanced oxidative processes, which seeks to complete degradation of organic pollutants and provide a proposal to close the cycle of recovery of the residue until the application. Is emphasized the benefit of the reduction of environmental pollution by the metal toxic silver, in addition to the obtaining of raw material of low cost for a noble employment, since the material is without apparent value. The practical application of a recovery procedure in an industrial origin residue has its greater benefit in the prevention of environmental pollution, and does not left for the future the research of efficient methods for the recovery of waste and/or areas affected by discarding.

Keywords: Residue, Silver, Recovery, Photocatalysis

1. INTRODUÇÃO

No atual estado de desenvolvimento tecnológico da humanidade um importante setor industrial gerador de resíduos é o setor farmacêutico, devido à complexidade dos mecanismos de reação envolvidos nas rotas de síntese e análise de fármacos, além do usual consumo de solventes nas etapas de purificação [Linninger, et al., 2000]. A poluição e a geração de resíduos pelas indústrias farmacêuticas são uma realidade para a qual existem poucas soluções e propostas eficazes de tratamento, logo se faz mais que necessário a proposição de projetos e alternativas que possam inserir métodos compatíveis com um modelo sustentável de reaproveitamento, descarte e ou recuperação dos resíduos gerados [Günther, 1998], [Gil e Mathias, 2005].

A partir de dados coletados em uma indústria farmacêutica do estado e da constatação da produção de resíduos contendo metal tóxico prata (Ag), iniciou-se um estudo de pesquisa em nível de iniciação científica (processo: N° 105158/2007-0, CNPq) sobre a recuperação do resíduo, onde se verificou a possibilidade de recuperação do mesmo. Dando prosseguimento no desenvolvimento da pesquisa agora em nível de mestrado, estudando os parâmetros necessários a uma recuperação controlada do resíduo com obtenção de prata nanoparticulada e sua aplicação em processo fotocatalítico.

Foi verificado que a principal porção dos resíduos sólidos gerados na indústria continha o elemento químico prata, o qual se encontra presente nos resíduos numa forma inorgânica de difícil descarte, o cloreto de prata. Existem poucas empresas especializadas capazes de realizar a recuperação do mesmo nem uma forma segura de disposição no meio ambiente que não comprometa sistemas biológicos. O resíduo é gerado em grande quantidade, cerca de 85g de resíduo seco por mês numa planta instalada de 500.000 m², apenas em uma empresa de pequeno porte, pois na mesma região tem-se o conhecimento da existência de indústrias com produção pelo menos três vezes maior.

Resíduos deste tipo, contendo metais, geram muita poluição pelo fato de ter efeito cumulativo, propriedade comum aos metais tóxicos, ainda por poder afetar grandes áreas e sistemas como aquíferos subterrâneos, lagos e outros lugares onde a água está presente, por serem meios que facilitam a dispersão desses elementos bem como locais historicamente preferenciais para descarte de resíduos pela humanidade, com prejuízos à biologia terrestre e aquática [Goyer, 1986], [Jardim, 1998]. Assim sendo, o inerente potencial dos riscos envolvidos ao manejo de substâncias químicas, aumenta a importância da implantação de programas de gerenciamento de resíduos, a fim de evitar

o comprometimento da segurança e saúde de trabalhadores, população e meio ambiente [Biniecka, et al., 2005].

Há grande benefício para o meio ambiente na recuperação de resíduos contendo prata, devido ao impedimento da contaminação de sistemas aquáticos pelo elemento prata que causa uma doença de intoxicação grave, conhecida por Argíria, que acomete pessoas causando coloração não natural da pele com tons de azul a cinza, e prováveis desequilíbrios do sistema circulatório afetando rins e fígado [Filho, 2004]. Também é referenciada a prata na forma iônica grande toxicidade à proliferação de bactérias e outros microrganismos, sendo assim muito tóxica para ambientes naturais e diversos seres vivos.

Ressalta-se a necessidade de acúmulo do conhecimento no que trata das nanopartículas estudadas no presente estágio de desenvolvimento científico que a humanidade vivencia, além de trabalhos que incentivem aplicação prática do conhecimento adquirido com as pesquisas e que não permaneçam apenas no mérito científico.

As nanopartículas de prata possuem diversas aplicações, como no tratamento de águas contaminadas por bactérias patogênicas e ainda aplicações tecnológicas como na produção de tintas de impressão altamente condutoras devido as suas propriedades elétricas, pois é considerado o metal com a maior condutibilidade elétrica conhecida, sendo assim empregada para escrita de malhas de circuitos impressos, com rapidez e praticidade [Inovação tecnológica, publicado em 03/11/2009].

A presente pesquisa, portanto, se justifica pelo caráter estratégico na geração de tecnologia para o reaproveitamento de resíduos, bem como de desenvolvimento sustentável num contexto de não poluição ambiental com metais tóxicos. Assim buscou-se a aplicação das nanopartículas de prata obtidas a partir do resíduo industrial no desenvolvimento de um fotocatalisador, o qual é composto pelas nanopartículas de prata dispersas em óxido de alumínio. Em comparação com outras pesquisas em que se utilizou óxido de zinco, [(Ullah e Dutta, 2008), (Santana, et al. 2003)], o intuito de adicionar as nanopartículas de Ag é o de aumentar o efeito fotocatalítico do óxido de Alumínio.

1.1. OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo geral a Recuperação de Ag (prata) a partir de resíduos da indústria farmacêutica para a obtenção de nanopartículas e sua aplicação em fotocatalise.

Como objetivos específicos para esta pesquisa, relacionam-se os seguintes:

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma técnica simplificada com uso de reagentes de baixo custo para recuperação de Ag presente em resíduos farmacêuticos;
- Obtenção de prata metálica nanoparticulada, com alta pureza;
- Estudar a reprodutibilidade da reação de recuperação;
- Realizar testes de aplicação tecnológica das nanopartículas em reações de degradação fotocatalítica de composto orgânico modelo (azul de metileno).
- Produzir um catalisador específico para fotocatalise heterogênea como substrato adequado para processos oxidativos avançados;
- Realizar o acompanhamento da degradação de composto orgânico por espectroscopia Ultravioleta e Visível, identificando a melhor condição de atuação do catalisador obtido a partir da prata nanoparticulada;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Recuperação de Resíduos de Ag

Os processos de recuperação de resíduos contendo prata são mais comuns ao mercado de películas, filmes, produtos fotográficos e radiografia [Ribeiro, et al., 2010], dos quais diversas patentes de processos são registradas, inclusive são divulgados procedimentos de coleta e tecnologias de recuperação pelos principais produtores mundiais [Patente Número: PI0303985-4, Bertazzoli e spitzer, 2003] [Kodak, J-217, 1996].

Outros importantes geradores de resíduos de prata são os setores gráficos de jornais e impressas e os laboratórios de pesquisa e ensino das universidades [Brasil, et al, 2007][Jardim, 1998], mas em geral estes últimos, possuem políticas de descarte controlado ou acumulação de metais tóxicos e acondicionamento em recipientes e contêineres, logo o setor que produz maior volume de resíduos sólidos contendo prata sem dúvida é o industrial, devido ao ritmo imposto pelo modelo econômico e a grande demanda mundial por produtos a exemplo dos fármacos produzidos pelas indústrias farmacêuticas.

Por se tratar de uma substância de elevado valor comercial e considerada tóxica, decidiu-se por iniciar a recuperação da prata contida no resíduo, de modo a compor uma forma segura e ambientalmente coerente de evitar dispor substâncias tóxicas e nocivas na natureza [Waters, et al., 2003].

Diversas são as aplicações da prata, uma possível utilização é na síntese de catalisadores. Apesar da demanda de prata ser baixa em catálise heterogênea, esta se apresenta como uma interessante alternativa de utilização da prata recuperada, especialmente aplicável a processos oxidativos avançados.

2.2. Processos Oxidativos Avançados (POA)

São processos que se baseiam em reações físico-químicas capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes e visam à oxidação geralmente de compostos orgânicos, envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila (HO[•]), via composições entre sistemas de tratamento de efluentes, com atuação de diversos meios de degradação, entre os quais se pode citar: peroxidação assistida por radiação

ultravioleta, processos Fenton com atuação do elemento ferro e suas variantes, ozonização e catálise heterogênea (Alaton, et. al., Amorim, et. al., 2009, 2002, Zhongqing, et. al., 2010).

Esses métodos de degradação por oxidação baseiam-se na ação de alguns grupos oxidantes, como grupo peróxido, grupo radical hidroxila, grupo radical hidroperóxido e outros. Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária (Amorim, 2007, El-Sharkawy, et. al., 2007, Wu, et. al., 2010).

Devido ao elevado poder oxidante do radical hidroxila, inferior apenas ao flúor, os POA têm sido utilizados com um interesse crescente. Esses radicais atacam moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio ou por sua adição às duplas ligações.

2.3. Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (Sistema UV/H₂O₂).

A produção de radical hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio envolve a cisão homolítica da molécula de peróxido, o que ocorre com a quebra de uma ligação sigma de elevada energia (HO – OH, 48,5 kcal mol⁻¹). A energia requerida corresponde a radiação ultravioleta, com comprimento de onda da ordem de 254 nm (Chen et. al., 2008). O resultado é a produção de dois mols de radical hidroxila por mol de fótons absorvidos, conforme representado na equação 1:



No entanto, o processo de peroxidação assistida pode ter uma redução de eficiência devido à presença de “competidores”. Isto é, espécies que podem capturar os radicais hidroxilas, fotoquimicamente produzidos. Os íons carbonatos, cloretos, sulfatos são importantes representantes deste fenômeno. As reações das equações 2 e 3 evidenciam a formação do radical carbonato, de menor potencial de oxidação que o radical hidroxila.



A elevada eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos assistidos por H₂O₂ tem sido bastante documentada para a degradação de efluentes (fenóis e congêneres, pesticidas, produtos da indústria de celulose e têxtil) (Castanho, et. al., 2006, Chakrabarti, e Dutta, 2004). Este sistema homogêneo é de simples implantação, tendo como único limitante à alta energia associada à decomposição do peróxido. Apesar disto, já existem aplicações em escala piloto e industrial (EPA, 1998).

2.4. Sistemas Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou visível)

O Sistema Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxilas. Desta forma, o processo, representado pela equação 4, corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação. A cinética desta reação é favorecida, tendo uma constante $k = 76 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$, à 30 °C e pH 3,0.



Íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para sistemas radicalares, paralelamente a reação de decomposição do radical hidroxila pode ser representada pela equação 5 seguinte.

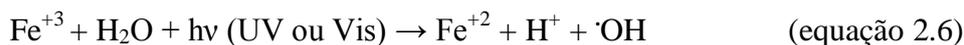


O radical hidroxila formado pela equação 4 pode atuar sob vários mecanismos diferentes, como adição nucleofílica, abstração de hidrogênio, substituição no anel, produzindo compostos oxidados. A cinética de decomposição do radical hidroxila é elevada ($k \sim 10^8 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$), bem como a cinética de degradação dos compostos orgânicos (com $k \sim 10^7 - 10^{10} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$). Portanto, a degradação de uma determinada espécie química será uma disputa entre os íons ferrosos do meio e a matéria orgânica, pelos radicais hidroxilas.

Tanto a otimização da dosagem do peróxido de hidrogênio como a determinação da concentração de íons ferrosos são fundamentais, pois para cada efluente vai existir um conjunto mais adequado dos parâmetros mencionados (Dantas, 2005).

A principal dificuldade de trabalhar com reativo de Fenton é a faixa de pH, novos estudos discutem o emprego de complexos (Fe(III)-oxalato; ferrioxalato, entre outros) como uma alternativa ao processo tradicional, podendo assim ser empregado em valores de pH mais próximos da neutralidade.

A irradiação do reagente de Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe^{+3} previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme a equação 6.



Essa reação de fotorredução de íons férricos, também conhecida por reação de foto-Fenton, é menos favorecida que a reação de Fenton, com uma constante $k = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Na prática, significa que, embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio reacional, há a predominância de íons férricos, o que determina que o pH deve ser abaixo de 4,0 para evitar a precipitação de óxi-hidróxidos férricos.

2.5. Fotocatálise heterogênea - sistemas (TiO₂ /UV ZnO/UV)

A fotocatalise heterogênea iniciou-se na década de setenta, quando se estudavam células fotoeletroquímicas para a produção de combustíveis a partir de materiais de baixo custo. Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio [Fujishima e Honda, 1972].

Desde então muitas pesquisas têm se dedicado ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos. A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis [Pruden e Ollis, 1983a], [Pruden e Ollis, 1983b], onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno a íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO₂. Assim, considera-se a fotocatalise heterogênea uma interessante ferramenta de aplicação como método de degradação de contaminantes ambientais [Nogueira e Jardim, 1998].

Fotocatálise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de um catalisador, usualmente um óxido semicondutor, que pode ser fotoexcitado para formar sítios elétron- doadores (sítios redutores) e elétron- aceptores (sítios oxidantes), promovendo grande extensão de reação. O processo é heterogêneo porque há duas fases, sólido e líquido. Os orbitais moleculares de semicondutores podem ser representados por uma estrutura de bandas. As bandas de interesse para a fotocatalise heterogênea são: banda de valência ocupada (BV) e banda de condução desocupada (BC), separadas por uma diferença de energia chamada de energia de *bandgap*.

Quando o semicondutor é irradiado e absorve fótons com energia igual ou superior ao *bandgap*, um elétron é promovido da BV para a BC, deixando uma lacuna positiva na banda de valência, conforme ilustrado na Figura 2.1.

Depois da separação do par elétron (e⁻) e lacuna (h⁺), eles podem se recombinar gerando calor ou podem ser envolvidos em reações de transferência de elétron com outras espécies em solução, como por exemplo, a oxidação ou redução de elétron-doador (D) ou elétron-aceptor (A), respectivamente.

Para ocorrer reações de oxidação, a banda de valência tem que ter um potencial de oxidação mais alto que os compostos ou espécies químicas consideradas. O potencial de redução da BV para a BC para diferentes semicondutores varia entre +4,0 e -1,5 eV, em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH). Então, uma seleção cuidadosa de fotocatalisadores, bem como de modificações destes mediante síntese com tamanhos de partícula diferentes e acrescidos com metais preciosos

como ouro e prata, permite que uma grande faixa de espécies possa ser tratada através desses processos (Gaya, et. al., 2009).

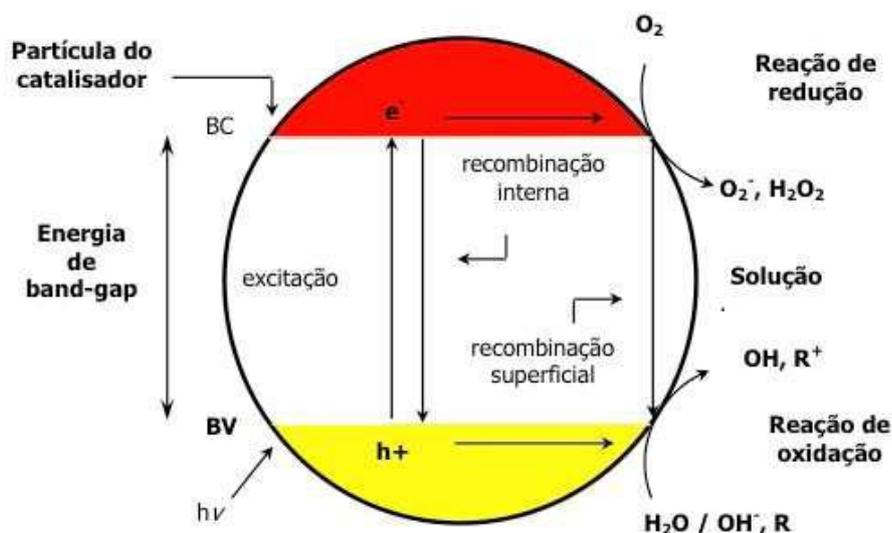


Figura 2.1. Fotoativação do catalisador, Fonte: Suri et al, 1993.

O comprimento de onda necessário para ativar o catalisador deve ser igual ou inferior ao calculado pela equação de Planck

$$\lambda = hc/E_{bg} \quad (\text{equação 2.7})$$

Onde, E_{bg} é a energia de *bandgap*, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda.

Teixeira e Jardim (Teixeira e Jardim, 2004) relataram que esta tecnologia possibilita que o composto seja decomposto e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior) através de reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas. Dentre os POA's a fotocatalise heterogênea tem tido relevante importância (Zhang, et. al., 2006). A utilização de óxidos metálicos, como semicondutores em processos fotocatalíticos aplicados a efluentes líquidos têm sido objeto de estudos. Recentemente foi reportado na literatura, por diferentes autores, que catalisadores heterogêneos contendo óxidos são ativos na peroxidação de corantes (Gemeay, et. al., 2007), etanol, antrazina, ácido oxálico e ácido perúvico [(Dodd, et al., 2008), (Latuada, et al., 2009), (Rao, et. al., 2009), (Tocchetto, et al. 2007), (Ziulli e Jardim, 1998)], bem como na oxidação de CO à CO₂ [Wang, et al., 2006].

Muitos trabalhos [(Amorim, 2007, El-Sharkawy, et. al., 2007, Wu, et. al., 2010)] têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, organofosforados, corantes e outros na presença de TiO₂

iluminado com luz solar [Ziulli e Jardim, 1998], [Roy, et al., 2009]. Entretanto, devido ao seu “bandgap” de 3,2 eV, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção, por este semicondutor, de radiações até 385 nm. Na tentativa de diminuir esse “bandgap”, tem-se sintetizado novos materiais semicondutores e combinações destes com outros materiais como metais e supercondutores, onde o campo da nanotecnologia é promissor, pois além da combinação inovadora de certos metais com óxidos semicondutores ocorre a intensificação de certas propriedades devido às altas energias superficiais que essas nanopartículas apresentam, o que as caracteriza como perfeitas para o desenvolvimento de fotocatalisadores [Nogueira e Jardim, 1998].

2.6. Difração de Raios-X

O uso da difração de raios-X, na caracterização do resíduo e dos produtos obtidos com a sua recuperação, é justificado por ser um excelente método de caracterização cristalina, sendo importante na caracterização dos tamanhos de cristalito, bem como na quantificação de fases cristalinas presentes no resíduo. A caracterização dos materiais cristalinos como as nanopartículas e os catalisadores obtidos pode ser realizada com segurança através da difração de raios-X.

O que torna a técnica apropriada à caracterização é o fenômeno de difração que ocorre segundo o fato de que os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do espaçamento dos átomos da rede cristalina permitindo retirar informação sobre a estrutura das nanopartículas sintetizadas. Este é um aspecto muito importante, pois torna possível a observação do fenômeno da difração e a obtenção de informação sobre o material que difrata a radiação. No caso de um cristal, a difração é feita pelos átomos da rede cristalina. A radiação difratada é, no entanto, mais intensa segundo determinadas direções. A lei de Bragg estabelece essas direções utilizando simplesmente o princípio de interferência construtiva. Bragg estabeleceu uma relação entre o ângulo, no qual os raios-X são refletidos, e o comprimento de onda desses raios-X, que pode ser visualizado na Figura 2.2.

Segundo Cullity (1978) [Cullity, 1978], um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) que incide sobre um cristal constituído por planos paralelos de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo θ , conhecido como ângulo de Bragg, faz com que os elétrons do átomo desse cristal sejam excitados e vibrem na mesma frequência dos raios-X incidentes. Ocorre que o feixe difratado também formará com os planos do cristal um ângulo θ , conseqüentemente todos os feixes difratados irão sair paralelos entre si (Figura 2.2). Para que os

feixes difratados sofram interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios-X seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

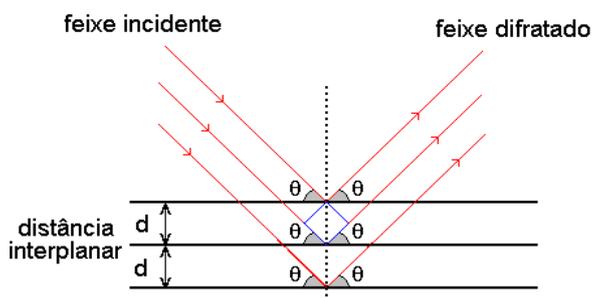


Figura 2.2. Difração dos feixes de raios-X por planos

Surge dessa condição de interferência construtiva uma equação que é chamada de lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{equação 2.8})$$

Sendo que θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, d é a distância entre os planos de átomos e n a ordem de difração (deve ter um valor inteiro para interferência ser construtiva).

2.7. O Método Rietveld de Refinamento de Estrutura

É um método de caracterização muito conceituado e de grande confiabilidade. Inicialmente o método foi aplicado por Rietveld [Rietveld, 1967], daí o nome método Rietveld, na difração de nêutrons para determinar e refinar estruturas cristalinas. O próprio Rietveld sugeriu que o método poderia ser usado com dados de difração de raios-X, essa adaptação foi feita anos depois pelos pesquisadores Mackie e Young [Mackie e Young, 1975]. Em 1977 foram publicadas as primeiras aplicações usando dados de difração de raios-X [Malmros e Thomas, 1977], [Young et. al. 1977], [Khattak e Cox, 1977].

Com o método podem-se refinar parâmetros de estruturas cristalinas, usando para isso, dados de difração de raios-X ou de nêutrons. O refinamento de forma simplificada consiste no ajuste dos parâmetros estruturais de um determinado material cristalino a partir de um padrão de difração da amostra. O padrão de difração observado foi obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento 2θ constante.

Segundo Young [Young, 1993], o modelo adotado por Rietveld é constituído de parâmetros estruturais e instrumentais. Parâmetros estruturais são aqueles que compõem a estrutura cristalina: coordenadas atômicas (x,y,z) na célula unitária, vibração térmica, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a,b,c) da célula unitária e ângulos (α,β,γ) entre os vetores. Os parâmetros instrumentais são parâmetros do perfil das reflexões (largura das reflexões, assimetria e forma), parâmetros globais que compreende o comprimento de onda (α_1, α_2) e o zero da escala 2θ , parâmetros da intensidade (fator de escala responsável pelo ajuste da intensidade de todas as reflexões do padrão de difração calculado com o observado) e parâmetro de correção da orientação preferencial das partículas da amostra. Esses parâmetros permitem calcular através de um algoritmo um padrão de difração modelo, adequado à fase que se pretende estudar, isso é feito variando os parâmetros de forma que a soma das diferenças entre a intensidade observada e a calculada, elevada ao quadrado atinja um valor mínimo. Este método precisa previamente dos dados da estrutura cristalina para toda a fase envolvida na mistura. Esta operação chama-se refinamento estrutural. Esse processo só tornou-se viável na década de 60 com o desenvolvimento de sistemas computadorizados mais confiáveis, mas nos últimos anos ocorreram avanços bastante significativos.

Através do método Rietveld podem-se extrair informações importantes como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura de pico a meia altura (FWHM) entre outros.

2.8. Tamanho da Partícula – Equação de Scherrer

Sabe-se que partículas menores proporcionam picos mais largos, fato que pode ser confirmado diretamente da equação de Scherrer [Azároff e Buerger, 1958], assim pode-se determinar o tamanho da partícula (D):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad , \quad (\text{equação 2.9})$$

Onde k é uma constante cristalográfica para qual adotou-se o valor ($k = 1$), λ é o comprimento da radiação utilizada, o valor de λ do tubo de raios-X que produziu os difratogramas foi 1,78896 Å característico do Cobalto, θ é ângulo de difração. β é a largura do pico a meia altura corrigida pela largura instrumental (divergência do feixe incidente),

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad , \quad (\text{equação 2.10})$$

Onde β_{exp} é a largura experimental da amostra (calculado pelo programa de refinamento) e β_{inst} é a largura do pico de difração da amostra padrão (LaB₆).

2.9. Gráfico de Williamson-Hall

O gráfico de Williamson-Hall [Williamson e Hall, 1953] é uma ferramenta que possibilita extrair a microdeformação (ϵ) e tamanho de partícula (D) a partir das posições e das larguras dos picos nos padrões de difração. Explorando a linearidade do gráfico Williamson-Hall pode-se chegar a valores médios da microdeformação.

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta, \quad (\text{equação 2.11})$$

Onde θ é a posição angular dos picos de difração; β é a largura a meia altura (FWHM); λ é o comprimento de onda dos raios-X; k é uma constante de valor 1.

Segundo Van Vlack [Van Vlack, 1998], imperfeições no reticulado são encontradas na maior parte dos cristais; tais imperfeições influenciam muito nas características dos materiais. Para Young [Young, 1993], a microdeformação e o tamanho da partícula exercem influência na largura do pico de difração. Nesse contexto a microdeformação pode ser considerada como uma imperfeição na rede cristalina, a qual se caracteriza por variações nos parâmetros de rede causadas por diversos defeitos de crescimento.

Observando a equação de Williamson-Hall, percebe-se que se pode reescrevê-la na forma mais geral como:

$$Y = a + bx, \quad (\text{equação 2.12})$$

Onde, a e b são os coeficientes linear e angular, respectivamente, comparando com a equação de Williamson-Hall se obtém os valores da microdeformação a partir do coeficiente angular e tamanho de partícula através do coeficiente linear, o qual é mais concordante para pequenos tamanhos de nanopartícula (abaixo de 30 nm), por isso não sendo considerado nesta pesquisa [Williamson e Hall, 1953].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Tratamento do Resíduo

O resíduo oriundo dos processos de detecção e quantificação de cloro na água de abastecimento e dos medicamentos produzidos foi gerado no laboratório de controle físico-químico e de qualidade da indústria farmacêutica. O mesmo possivelmente pelas técnicas laboratoriais empregadas e pela forma como é realizado seu acúmulo, apresentaria composição provável, de Cloreto de prata e alguma matéria orgânica oriunda dos detergentes utilizados na limpeza das vidrarias.

O resíduo foi recebido da indústria na forma de uma pasta concentrada de coloração variada, pela presença de prata nos estados de oxidação 0 e +1, produzidos pela ação da luz solar e dos reagentes que estavam em contato com o resíduo, oriundos das análises realizadas na indústria e dos recipientes de armazenamento originários do comércio de detergentes.

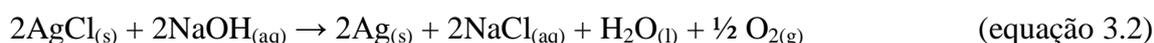
O resíduo foi tratado com 20 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, 6 mol/L), afim de converter toda a prata solúvel em cloreto de prata o qual tem uma constante de solubilidade (K_s) pequena (cerca de $1,6 \times 10^{-10}$ mol/L) [Patnaik, 2002]. Todo sistema foi agitado vigorosamente por 60 segundos e mantido em repouso por 24 horas para ocorrer a sedimentação. A pasta produzida foi colocada para secar em estufa a temperatura de 100°C por 72 horas. Da secagem do resíduo obtém-se um material seroso devido a grande quantidade de AgCl. Ao ser triturado o mesmo apresentou a característica de ser quebradiço e facilmente pulverizado. Em seguida foi feita a pesagem do material para utilização dos valores nos cálculos de rendimento do processo. A precipitação da prata a partir de íons solúveis ocorreu segundo a equação:



3.2. Obtenção de (Ag^0) prata metálica

3.2.1. Rota direta

Realizaram-se adições de hidróxido de sódio (NaOH) em proporções molares de 1:1; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:3,5 ao resíduo de cloreto de prata (AgCl), em meio de 50 mL de água destilada e 2 mL de propanona para cada amostra, ou seja, com volume total de mistura aproximadamente constante e temperatura controlada em torno de 100°C, sob a proposta da reação a seguir:



O composto de prata pode ser facilmente reduzido no meio reacional originando prata metálica [Chou, et al., 2005] segundo as equações a seguir:



As amostras produzidas pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) ao resíduo, foram submetidas a 3 ciclos de lavagem com água destilada e centrifugação a 2000 RPM por 10 minutos em cada ciclo, em seguida foram secas em estufa e desagregadas com espátula onde apresentaram-se na forma de um pó de coloração acinzentada, a seguir as amostras foram caracterizadas.

Excessos estequiométricos de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl) foram neutralizados antes de serem descartados. Esse método envolveu etapas de modo a produzir novos resíduos menos nocivos, como NaCl, a água cuja contaminação por metais tóxicos foi mantida numa faixa de concentração extremamente baixa, 0,1 mg/L no caso da prata, de modo a poderem ser descartados sem ou com menor prejuízo para a natureza, comparando-se a composição normal de um esgoto doméstico [resolução conama N° 357 de 2005]. Esta rota pode ser resumida pelo fluxograma da Figura 3.1:

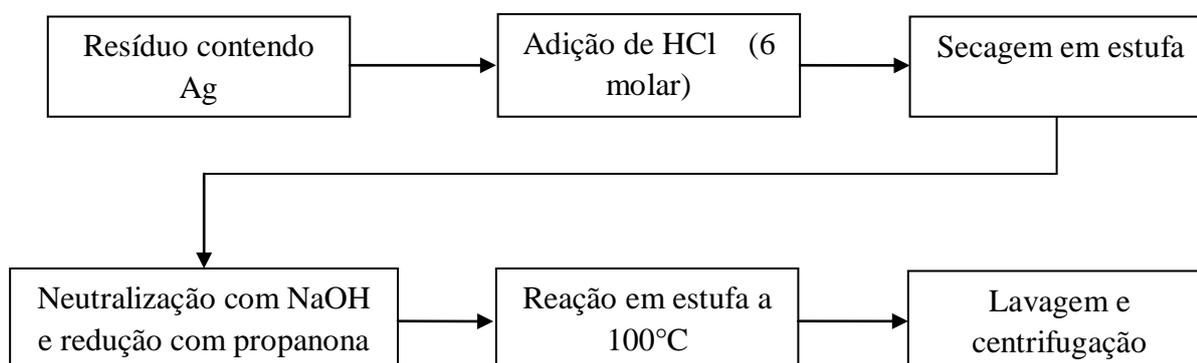


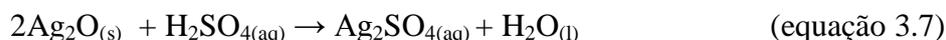
Figura 3. 1. Fluxograma de síntese das nanopartículas de prata rota direta

3.2.2. Rota indireta

Nesta rota, após a etapa de neutralização com hidróxido de sódio, da rota anterior o composto fora colocado a reagir com ácido sulfúrico sob agitação. A solução produzida de sulfato de prata (Ag_2SO_4)_{aq} foi eletrodepositada e as nanopartículas de prata obtidas.

A solução de sulfato de prata que foi submetida à eletrodeposição, a qual se processou por simples imposição de potencial adequado à redução dos íons Ag^+ _(aq), em cuba de eletrodeposição construída de modo a permitir a coleta das nanopartículas metálicas depositadas à superfície do eletrodo, após essa etapa as partículas foram lavadas com água destilada e secas. Posteriormente ao tratamento com ácido sulfúrico e eletrodeposição as nanopartículas foram caracterizadas por Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X.

A eletrodeposição teve a função de reduzir os íons prata e proporcionar uma pureza elevada as nanopartículas, pois é seletiva ao potencial de redução do elemento químico prata de cerca de 0,80V. a eletrodeposição foi realizada nas seguintes condições: potencial de deposição de 3,3 volts, concentração de sal de prata de 0,0152 mol/L de Ag_2SO_4 , corrente de deposição de 180 mA, densidade de corrente = 0,0187 A/dm². A reação entre o composto contendo prata e o ácido sulfúrico ocorreu segundo a seguinte reação:



O ácido sulfúrico foi o escolhido para solubilizar a prata e formar um sal solúvel pelo fato de o íon SO_4^{2-} ter um potencial de redução maior que o da prata e até mesmo os íons hidroxila e H^+ , assim fica garantida a estabilidade da solução.

O fluxograma da Figura 3.2 exemplifica e resume essa rota de síntese das nanopartículas:

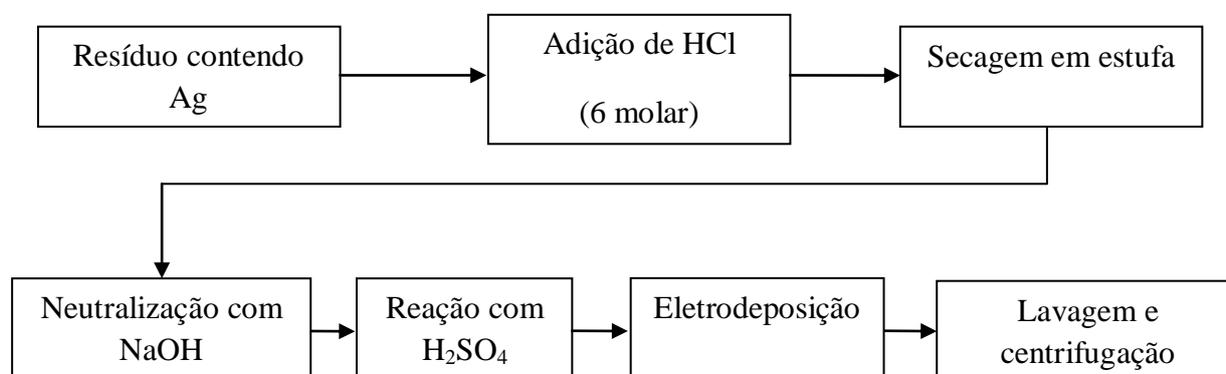


Figura 3.2. Fluxograma de síntese das nanopartículas de prata pela rota indireta

3.2.2.1. Cuba para eletrodeposição

A cuba de eletrodeposição é composta por dois motores DC equipados com eixos e hélices em polietileno, para homogeneização da solução contendo íons de prata, também por outro motor DC com eixo excêntrico, responsável por causar vibrações que permitem o desprendimento das partículas de prata do eletrodo, quando do seu acionamento. Há três eletrodos de grafite construídos para atuar como dois eletrodos positivos (ânodos), e um eletrodo negativo (cátodo) cuja fotografia é mostrada na Figura 3.3, estes mecanismos estão dispostos simetricamente em relação à geometria da cuba sobre uma tampa plástica de policarbonato resistente a ataques químicos e esforços mecânicos. A cuba é formada por placas de vidro arranjadas sob a forma de paralelepípedo, unidas por resina colante de silicone, que permite a vedação do sistema e impede a fratura por esforços mecânicos ou vibrações.

A cuba utilizada para eletrodeposição e os elementos que a compõem apresentam as dimensões exibidas no Quadro 1.

Quadro 1. Dimensões de cuba e eletrodos			
	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Altura (cm)
Cuba	20,0	11,7	15,4
Eletrodos	8,9	0,6	9,0

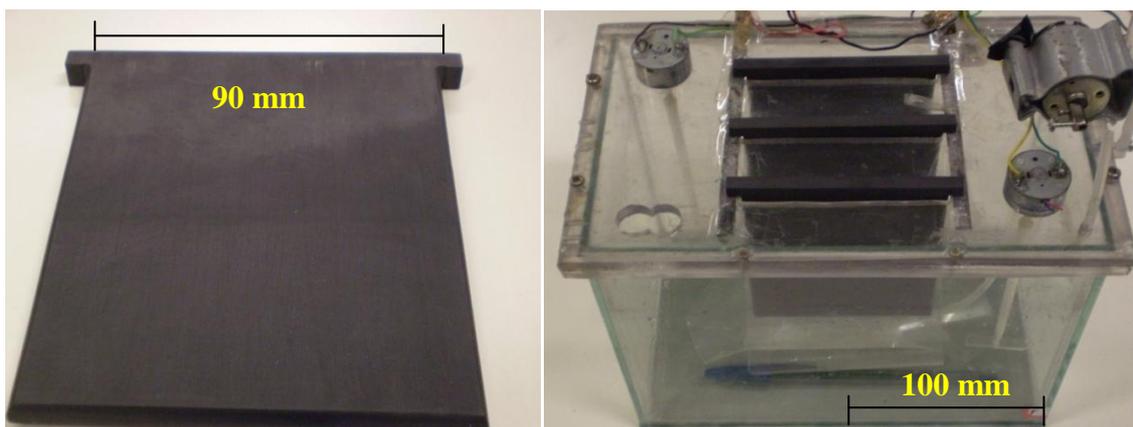


Figura 3.3. Imagens do eletrodo de grafite e da cuba de vidro

Com o intuito de realizar a obtenção da prata nanoparticulada com elevada pureza e de modo a controlar alguns parâmetros da deposição das nanopartículas, assim controlando também o tamanho das mesmas, realizou-se a construção do sistema de controle composto por uma caixa onde foi encerrada uma placa de circuitos construída a partir de um modelo virtual educacional

disponível em [www.rogercom.com, acessado em 09/10/2009], fonte estabilizada (de 5 a 12V), e um computador Laptop para controle dos sistemas através de software.

O software desenvolvido é um programa de computador controlador em linguagem C++ para controle dos sistemas através da porta paralela, com capacidade de ativação e desativação dos sistemas na resolução de milissegundos [autoria do aluno de iniciação científica: Paulo Victor Teixeira Eufrásio], o mesmo tem um visual simplificado exibido na Figura 3.4. O programa controlador permitiu a elaboração de rotinas de eletrodeposição onde fora possível variar o tempo de deposição, períodos de ciclos de deposição e a ordem de funcionamento dos mecanismos que integram a cuba de deposição. Uma figura representativa dos parâmetros de deposição desta série pode ser visualizada na forma de onda quadrada na Figura 3.5.

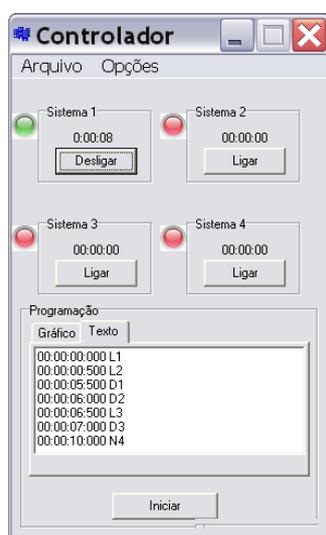


Figura 3.4. Programa controlador dos sistemas de eletrodeposição

Nesta série, amostras foram sintetizadas a partir de solução de Ag_2SO_4 , através da eletrodeposição, usando o princípio básico, de que cada elemento químico só pode ser eletrodepositado a um potencial específico, para purificar as amostras. Usando um tempo total efetivo de deposição de 60 minutos em pulsos de deposição de 100 milissegundos; 250 milissegundos; 500 milissegundos e 1000 milissegundos, com intervalos de 30 segundos entre os pulsos, conforme Figura 3.5.

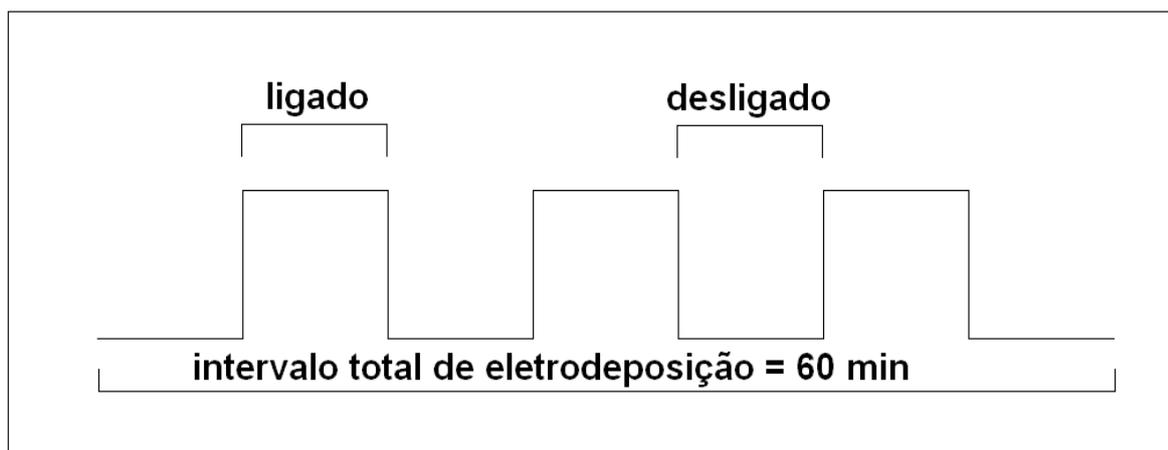


Figura 3.5. Figura representativa de onda quadrada para o processo de eletrodeposição

3.3. Síntese de Esferas Para Aplicação Catalítica das Nanopartículas

A partir das amostras de prata nanoparticulada da rota direta, especificamente da amostra de proporção 1:3,5, sintetizou-se o catalisador, através do seguinte procedimento:

Inicialmente foi preparada uma dispersão de quitosana com grau de desacetilação de 86%, cuja dissolução foi facilitada pela adição de 25 mL de ácido acético 3% v/v. após a homogeneização por 2 horas, adicionou-se o sal de nitrato de alumínio e as nanopartículas de prata em proporções específicas para estudo de concentração de catalisador de prata, a seguir realizou-se novamente uma homogeneização. A proporção molar entre os metais adicionados e a quitosana foi de 1:1, a dispersão foi preparada a temperatura constante de 30°C [Braga, et al. ,2009].

Em seguida a dispersão foi gotejada na solução de hidróxido de amônio para formar esferas (Figura 3.6) que após essa etapa sofreram processo de secagem a temperatura ambiente por 24 horas onde diminuíram de volume tornando-se mais rígidas (Figura 3.7). A seguir foram calcinadas para eliminação da fração orgânica e fixação da prata na matriz de alumina, realizada em forno mufla a 700 °C por 3 horas a 5°C/minuto (Figura 3.8).



Figura 3.6. Fotografia das esferas de catalisador com 5%Ag, após gotejamento na solução de hidróxido de amônio

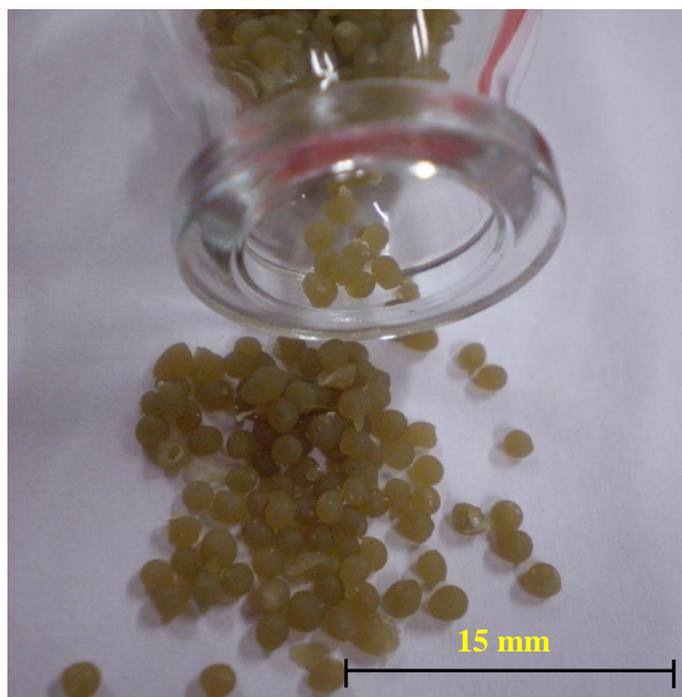


Figura 3.7. Fotografia das esferas de catalisador com 5% Ag, após secagem a temperatura ambiente diâmetro médio de 2mm

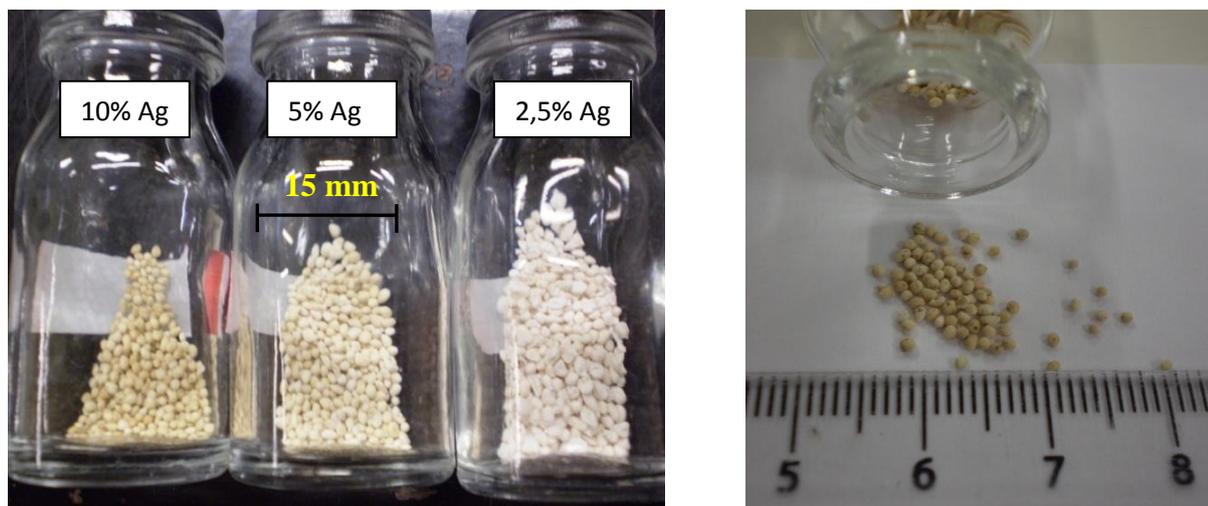


Figura 3.8. Esferas de catalisador após calcinação a 700°C/ 3h

Foram preparadas amostras de esferas de alumina acrescidas de 2,5%, 5% e 10% em massa de prata que após preparadas foram caracterizadas por FRX e DRX.

As esferas de alumina exercem o papel do óxido semiconductor que suporta as partículas de prata para que sejam aplicáveis a fotocatalise heterogênea. O fluxograma da Figura 3.9 resume o procedimento de produção das esferas de catalisador.

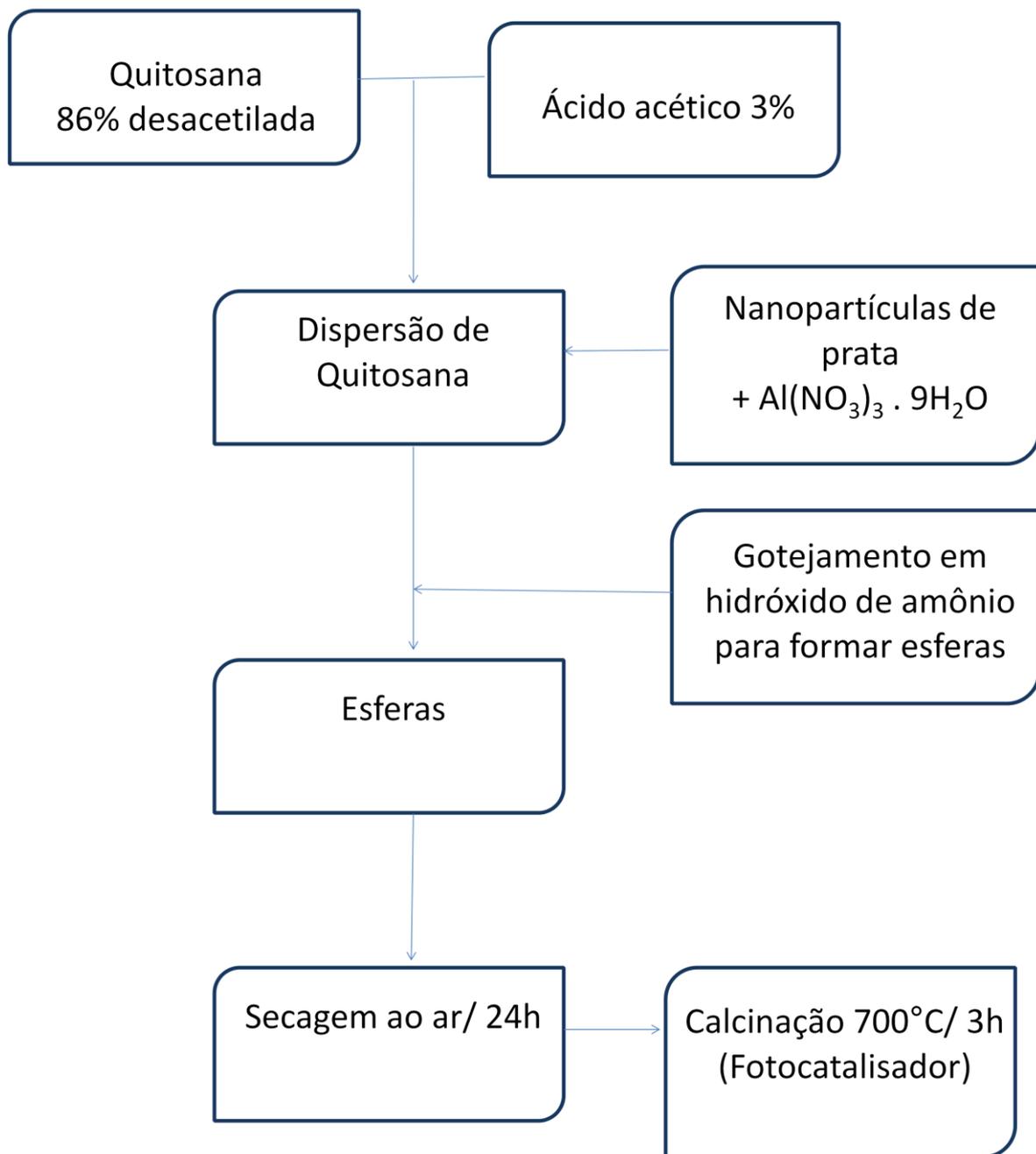


Figura 3.9. Fluxograma de síntese do catalisador

3.4. Sistema Reacional para Fotocatálise

O sistema especialmente construído para realização das reações de fotocatalise heterogênea pode ser representado pelo esquema gráfico da Figura 3.10.

O sistema é formado por um reservatório que serve para o bombeamento de solução através de uma cubeta de quartzo, possibilitando a realização de medidas IN SITU do espectro ultravioleta e visível da solução reacional preparada com azul de metileno. A área que mantém contato com a solução reacional é representada na cor azul e a área que entra em contato com a água do banho é representada em verde (Figura 3.10). O sistema foi termostatizado através de um banho, utilizado no controle da temperatura. Ar atmosférico filtrado foi injetado por uma pequena bomba de ar de aquário.

No centro do sistema ficava uma lâmpada de luz negra ($\lambda \approx 350$ nm), envolta por uma campânula de quartzo, no intuito de impedir o contato da lâmpada com a solução, mas não impedir a passagem da radiação eletromagnética associada.

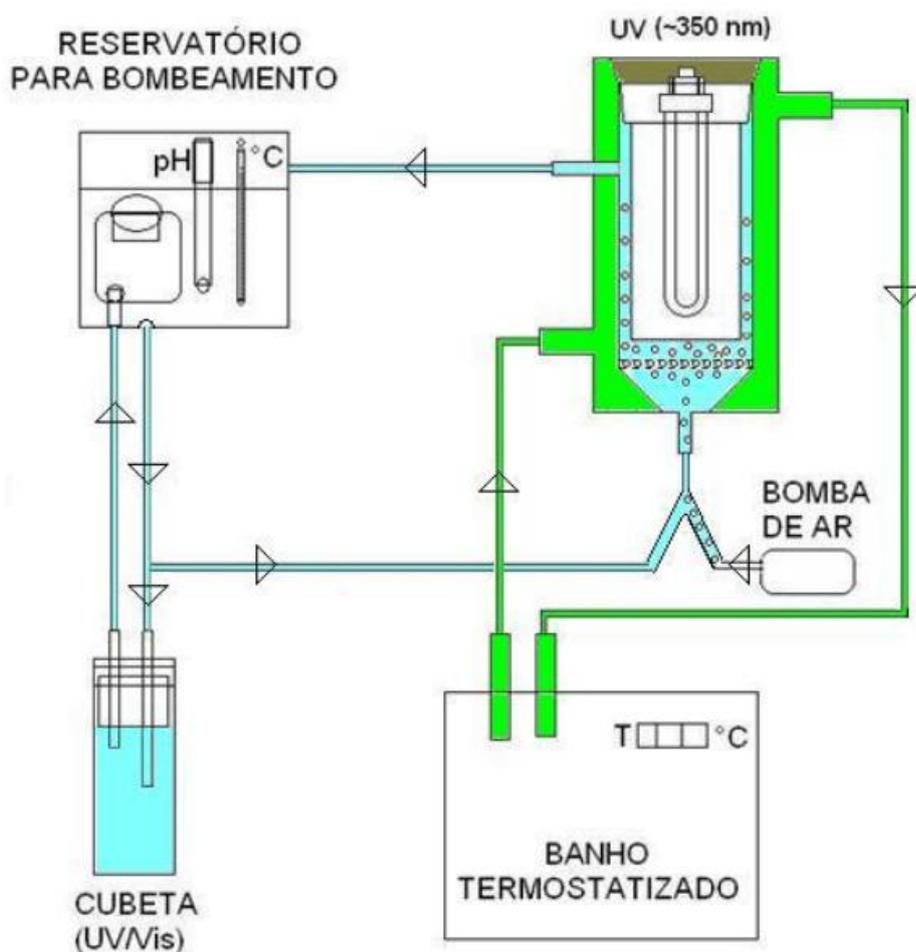


Figura 3.10. Diagrama esquemático do sistema para reação de fotocatalise heterogênea

As esferas de catalisador eram inseridas no sistema, em agitação pela passagem de solução e quando desejado pela injeção de ar, sobre uma placa interna de vidro sinterizado que funcionou como leito catalítico permeável à passagem de líquido e gás, mas não do catalisador por este ser sólido de diâmetro superior a 1 mm.

No reservatório para bombeamento, foi realizado o acompanhamento do pH e da temperatura da solução. O sistema completo pode ser visualizado na fotografia da Figura 3.11.

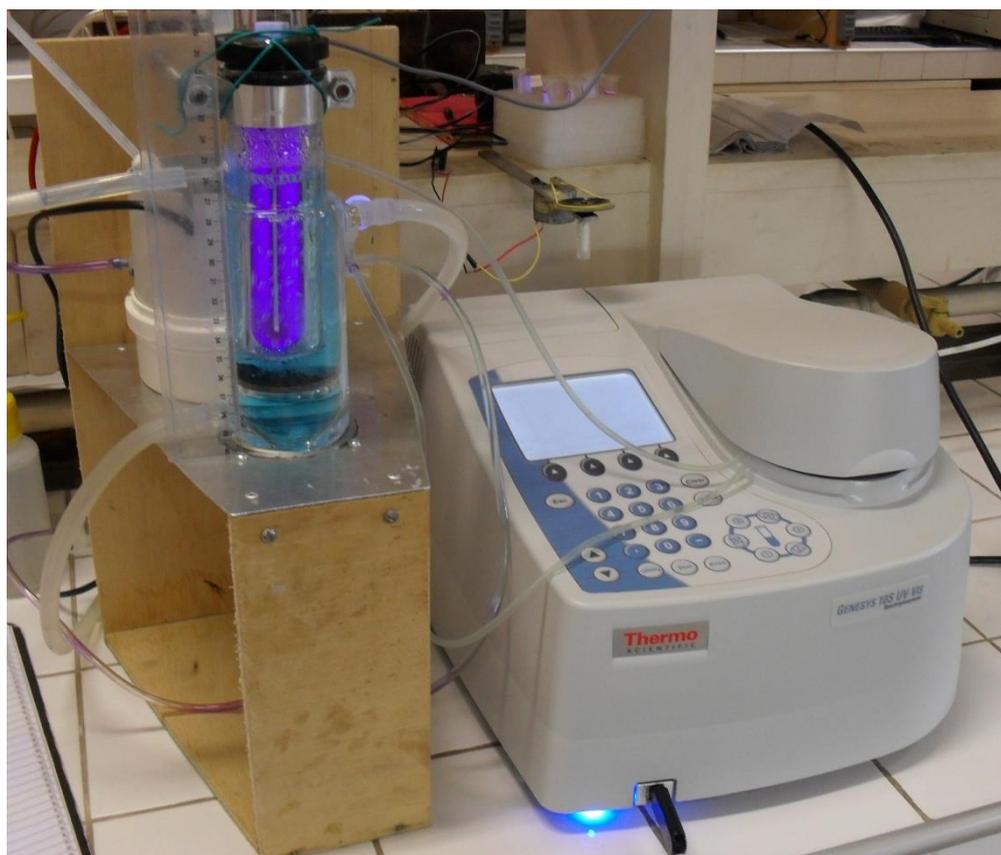


Figura 3.11. Fotografia do sistema para reação de fotocatalise heterogênea

3.5. Infraestrutura das Análises

Na caracterização do resíduo e da prata obtida foi utilizada até o presente momento a técnica de Difração de Raios-X, através da obtenção de padrões de difração, chamados difratogramas em um difratômetro da marca PAN analytical provido de um espelho-monocromador de Ge e radiação de cobalto com comprimento de onda ($1,78896 \text{ \AA}$), gerado à 40 kV e 30mA, tendo sido realizadas as medidas no laboratório de raios-X no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Para interpretação e análise dos difratogramas foi utilizado o método RIETVELD de refinamento de estrutura com uso do programa que aplica o método Rietveld, DBWS-9807a [Young et al., 2000], elaborado na linguagem de programação Fortran IV.

A caracterização elementar das amostras foi realizada em um equipamento de Fluorescência de Raios-X, (modelo ZSX miniII, da marca Rigaku, condições de operação 40KV e 1,2 mA, tubo de Pd) que produz análises semiquantitativas dos elementos de massa atômica, maior ou igual à massa atômica do Flúor. Os resultados foram obtidos como gráficos de excitação por fluorescência em faixas de ângulos específicos para cada elemento e interpretados por software específico do equipamento e disponibilizados na forma de composição percentual relativa entre os elementos constituintes.

Análise de calorimetria diferencial fora realizada em equipamento DSC-50A SHIMADZU, no laboratório de análises térmicas do Departamento de Química Orgânica da UFC.

As análises de infravermelho foram realizadas em equipamento FTIR- SCAN, no laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química Inorgânica da UFC.

As medidas de espectroscopia ultravioleta foram realizadas em equipamento GENESYS 10 S da THERMO SCIENTIFIC, no laboratório de adsorção e catálise LANGMUIR do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resíduo Farmacêutico - Cloreto de Prata (AgCl)

4.1.1. Fluorescência de raios-X

Fundamental ao processo de recuperação do resíduo é a análise de sua composição e do produto final. Através da análise de fluorescência de Raios-X foi verificada a composição percentual em massa da amostra de resíduo, com relação aos elementos químicos presentes de massa atômica maior ou igual à do Flúor. O resultado exibido na Figura 4.1 é próximo do valor teórico esperado para o AgCl, de 75% em massa de prata e 25 % de cloro:

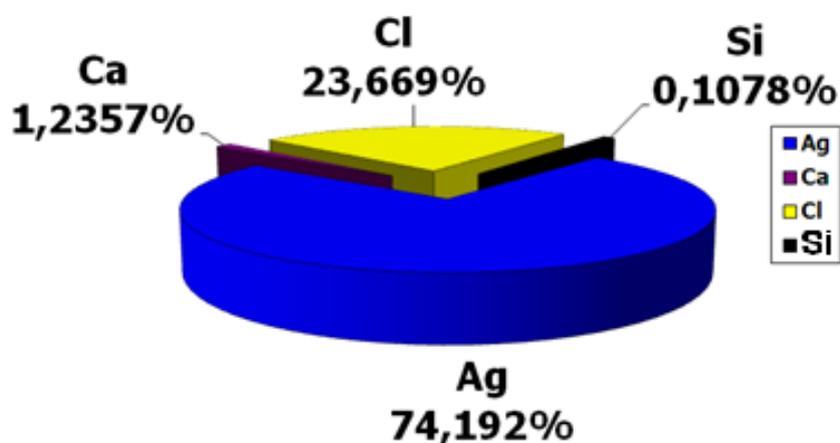


Figura 4.1. Fluorescência de raios-X amostra de resíduo AgCl

Da análise de fluorescência verifica-se a presença de outros elementos na amostra, no entanto o baixo teor observado é uma indicação de sua pureza, pois se comprova que ela é formada basicamente de prata e cloro em proporção estequiométrica.

Os demais elementos identificados podem ser oriundos de contaminação por poeira do ambiente, que explica presença de silício, bem como da água usada na lavagem do resíduo na indústria, pois a mesma utiliza água de poço artesiano, a qual apresenta um pouco de salinidade e dureza, o que pode justificar a presença de cálcio.

Da análise realizada no resíduo, por calcinação a 500°C durante 40 minutos, fora calculado por amostragem do resíduo que o percentual de materiais voláteis ou orgânicos é de

aproximadamente 1,8 % em massa, as condições de calcinação foram escolhidas de modo a ultrapassar o ponto de fusão do sal AgCl, que é cerca de 455°C e fornecer energia para calcinar qualquer composto orgânico presente.

O resíduo de cloreto de prata por constituir-se de partículas com dimensões reduzidas possui como característica a tendência de formar pequenos aglomerados por atração eletrostática como mostrado na Figura 4.2, mesmo quando seco pulverizado e peneirado.



Figura 4.2. Imagens do resíduo seco pulverizado e peneirado exibindo pequenos aglomerados

4.1.2. Análise Diferencial Calorimétrica (ADC)

A análise diferencial calorimétrica para o resíduo tratado apresentou apenas três eventos significativos na faixa de temperatura entre ambiente e 585°C, como pode ser visualizado pela Figura 4.3. A porção endotérmica em torno de 120°C relaciona-se possivelmente com a energia necessária a evaporação de umidade da amostra que não se encontrava plenamente seca ao momento da análise. A porção endotérmica do gráfico em torno de 193°C é atribuída a presença de quantidades pequenas de matérias orgânicas oriundas dos recipientes de acondicionamento dos resíduos e possível presença de detergentes, derivados do ácido benzeno sulfônico [<http://www.merck-chemicals.com/brazil/acido-benzenosulfonico/>, acessado em 20.10.2010] e outros compostos orgânicos de cadeia curta com temperatura de degradação em torno dos 200°C. Possivelmente os dois eventos (120°C e 193°C) se relacionam á baixa variação de massa observada anteriormente, de 1,8%.

O principal evento exibido pelo gráfico da análise diferencial calorimétrica é também endotérmico, que se relaciona com a fusão do resíduo, que tendo sido caracterizado através da Fluorescência de raios-X como sendo possivelmente cloreto de prata, concordou com dados da literatura científica como sendo a temperatura de fusão da fase relatada. A temperatura de fusão do composto cloreto de prata é reportada na literatura como sendo 455 °C, e possui um $\Delta H_{\text{fus}} = 13,179$ kJ/mol (entalpia de fusão) [Patnaik, 2002]. A entalpia de fusão calculada pelo gráfico de análise diferencial calorimétrica foi 15,051 kJ/mol, sendo um valor muito próximo do valor encontrado na literatura, bem como do evento endotérmico atribuído a fusão do AgCl da amostra em 456,9 °C e um pouco acima, mas dentro do erro experimental, por se tratar de um resíduo.

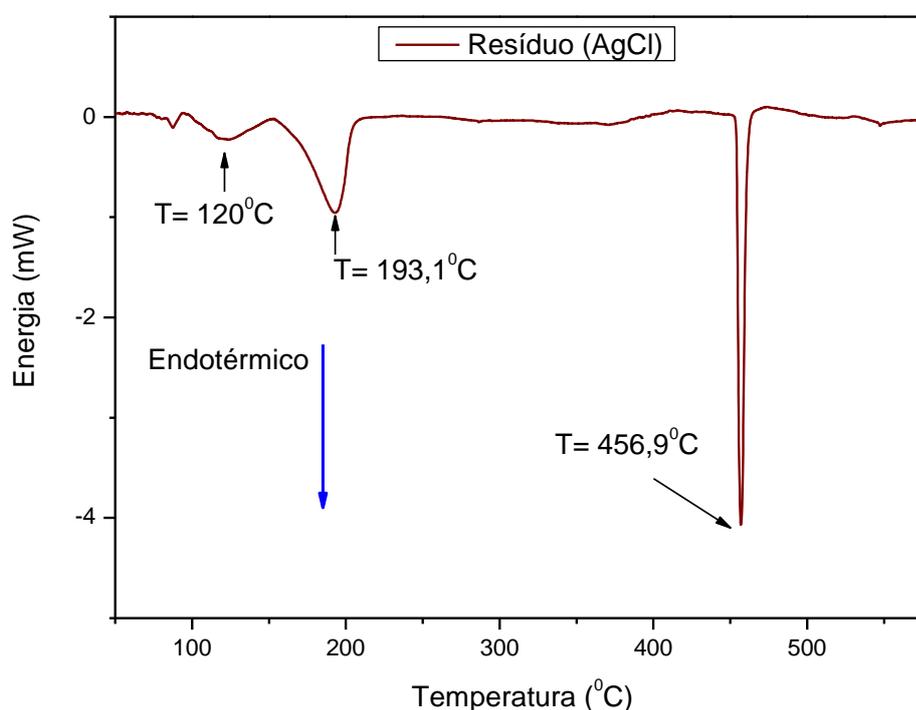


Figura 4.3. Análise Diferencial Calorimétrica (Resíduo)

4.1.3. Difração de raios-X

Com o intuito de se realizar a caracterização cristalina do resíduo contendo prata, a amostra foi submetida à análise de Difração de Raios-X. Os padrões de difração foram submetidos ao processo de refinamento de estrutura cristalina pelo método Rietveld [Rietveld, 1967], com base nesses cálculos de estrutura obtiveram-se dados importantes sobre o resíduo como: tamanho de partícula, densidade e pureza cristalina. Com esse processo foi revelado que havia apenas a fase majoritária de Cloreto de prata AgCl [Silva e Sasaki, 2008] em todas as amostras, mesmo antes de

qualquer processo de tratamento prévio, simplesmente pela secagem da suspensão gerada pela indústria, cujo padrão de DRX e gráfico comparativo com padrão teórico e calculado podem ser visualizados na Figura 4.4. Os resultados assim obtidos são mostrados na Tabela 4.1 e nortearam o primeiro processo aplicado ao tratamento do resíduo. Onde se passou a adicionar 5 mL de solução de HCl 0,5 molar para cada 5L de suspensão fornecida pela indústria para garantir a máxima precipitação de cloreto de prata, devido ao seu baixo coeficiente de solubilidade [Patnaik, 2002].

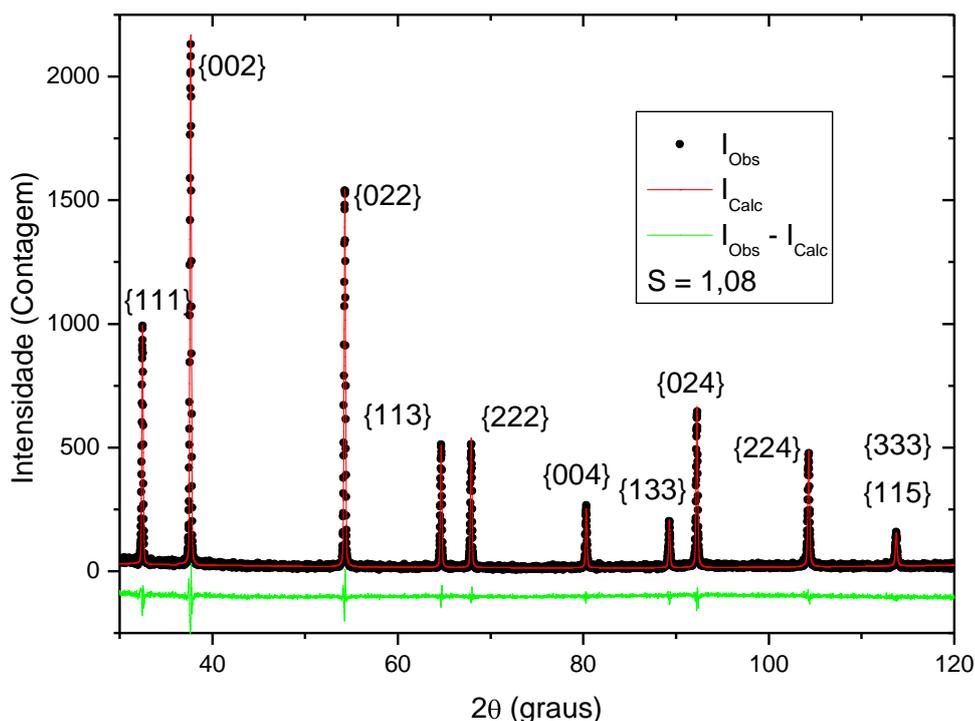


Figura 4.4. Padrão de difração (calculado e observado) para amostra AgCl (Resíduo).

Na Tabela 4.1 são mostrados os valores de tamanho de partícula e densidade, antes e após a adição de HCl. A adição de ácido clorídrico causou efeitos significativos nas propriedades cristalinas do resíduo tais como mudança no valor de densidade indicando maior compactação, bem como aumento do tamanho médio de nanopartícula, calculado pela equação de Scherrer [Azároff e Buerger, 1958]. Que se explica pelo efeito de agregação entre as nanopartículas do resíduo e pelo crescimento das nanopartículas da fase cristalina de cloreto de prata, pois os íons cloreto no meio aquoso encontravam-se livres para capturar íons prata em solução causando sua precipitação, que ocorria preferencialmente sobre as partículas já formadas.

Tabela 4.1. Dados obtidos pelo refinamento de estrutura pelo método Rietveld para o resíduo antes e após adição de solução de HCl 0,5 molar

Tratamento com HCl	Fase cristalina	Densidade calculada (g/cm ³)	Parâmetro de rede cristalino (Å)	Tamanho médio de nanopartícula (nm)
-	AgCl	5,607	5,5518 (4)	58 (3)
sim	AgCl	5,948	5,5506 (4)	72 (4)

O resíduo após analisado pelo processo de refinamento de estrutura apresentou os tamanhos de partícula exibidos na Tabela 4.2:

Tabela 4.2. Tamanho de partícula para o resíduo de AgCl para as famílias de planos

{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	{224}	{115}	{333}	Média (nm)
60,97 (3)	62,22 (3)	65,81 (3)	68,54 (3)	69,43 (3)	72,90 (4)	75,44 (4)	76,26 (4)	79,59 (4)	81,98 (4)	81,98 (4)	72,28 (4)

Verifica-se nesta amostra uma boa proximidade nos valores de tamanho de nanopartícula entre as diversas famílias de planos apresentadas na Tabela 4.2 em torno do tamanho médio de 72,28 nm calculados pela equação de Scherrer. A homogeneidade da partícula pode ainda ser analisada através do gráfico de Williamson-Hall exibido na Figura 4.5.

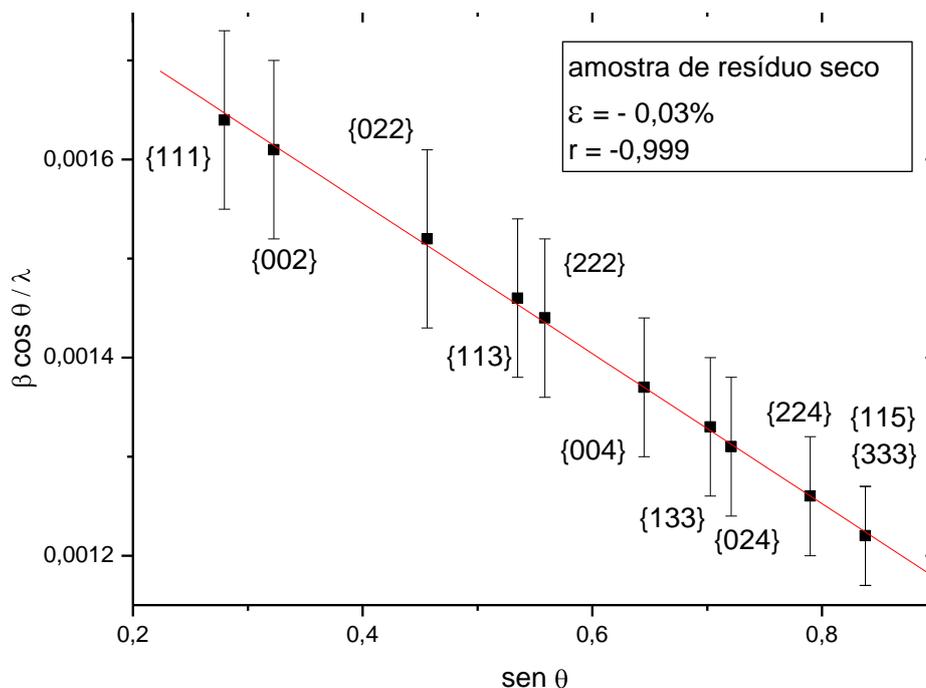


Figura 4.5. Gráfico de Williamson-Hall para amostra do resíduo (AgCl)

O gráfico de Williamson-Hall apresenta um ótimo coeficiente de correlação, a reta obtida na Figura 4.5 indica homogeneidade no tamanho das partículas para todas as famílias de planos cristalinos. Para essa amostra a microdeformação foi de $-0,03\%$ valor que indica uma distorção da célula unitária de geometria cúbica e seu sinal negativo se deve a inclinação da reta obtida pela regressão linear e representa uma contração da rede cristalina e se reflete em uma amostra mais densa e compacta o que concorda com os dados obtidos pelo refinamento e apresentados na Tabela 4.1.

4.2. Obtenção de Ag a partir do resíduo seco

O material sólido que compõe o resíduo é composto majoritariamente por AgCl, deste modo, a amostra foi submetida a duas rotas de obtenção de Ag^0 , visando o melhor rendimento e grau de pureza, assim como a uniformidade do diâmetro das partículas de Ag^0 .

4.2.1. Rota direta

Como primeira série de estudo, foram realizadas reações entre o resíduo seco, triturado e peneirado (aproximadamente 100 Mesh) com hidróxido de sódio (NaOH), usando propanona como agente redutor e estabilizante. Sendo realizado assim uma série de estudos com diversas razões estequiométricas entre o resíduo e NaOH, considerando o resíduo como sendo fase pura de AgCl [Chou, et al., 2005].

Lee [Lee, et al., 2004] relatou a formação de nanobastões de prata e aumento da dispersão das nanopartículas com o aumento do pH, indicando que o pH ou a concentração de íons hidroxila pode afetar a formação de prata metálica. Chou [Chou, et al., 2005] estudou a cinética de reações entre hidróxido de sódio e nitrato de prata, onde ele propôs uma rota que passa primeiramente pela formação de Ag₂O [Huang, et al., 1993]. A nanopartícula de Ag₂O funciona como partícula iniciadora da nucleação dos colóides de prata numa reação autocatalítica, ou seja, é necessária uma nucleação inicial para que haja a conseqüente redução da prata do meio sobre esse substrato que se reduz também durante o processo. Assim acredita-se que o mesmo mecanismo faça parte do processo estudado neste trabalho e que o hidróxido de sódio propicia a conversão do cloreto de prata da dispersão em prata metálica de modo dependente da concentração de hidróxido e do tempo de reação.

A composição das fases cristalinas das amostras nesta primeira série foi analisada por difração de raios-X, sendo calculadas pelo refinamento de estrutura Rietveld e consta na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Composição das amostras série 1

Razão molar NaOH/AgCl	AgCl % molar	Ag % molar
1	40,72	59,28
2	21,33	78,67
2,5	10,97	89,03
3	8,52	91,48
3,5	0,91	99,09

Na Tabela 4.3 é possível verificar a evolução das proporções molares das fases cristalinas de prata (Ag) e cloreto de prata (AgCl) com o acréscimo de hidróxido de sódio onde se observa o desaparecimento gradual da fase de cloreto de prata e conseqüente formação da fase de prata,

chegando a obter-se amostra com pureza elevada numa proporção de 1 mol de AgCl para 3,5 mols de NaOH. Essa amostra foi analisada pela fluorescência de raios-X e apresentou a composição exibida na Tabela 4.4. Observa-se que esta amostra apresenta 96.909% em massa de prata, as demais amostras da série apresentaram rendimentos semelhantes com o uso da mesma técnica de fluorescência de raios-X.

**Tabela 4.4. Fluorescência de raios-X,
amostra 1: 3,5 - serie 1**

Elementos	% massa
Ag	96,909
Al	0,6845
K	0,6821
Si	0,6393
Ca	0,6054
Cl	0,4795

Quando foi feita uma regressão linear entre as proporções molares de prata obtidas nesta série e as proporções de hidróxido de sódio adicionadas ao resíduo, obteve-se o gráfico da Figura 4.6. Através da equação da reta foi possível calcular a proporção molar mínima entre o resíduo composto por cloreto de prata e o reagente hidróxido de sódio, em que ocorre a formação de uma amostra com alta pureza cristalina. O valor encontrado de 3,667, corresponde a melhor razão estequiométrica entre hidróxido de sódio e cloreto de prata para a obtenção de prata metálica com pureza cristalina de aproximadamente 99,99% em massa.

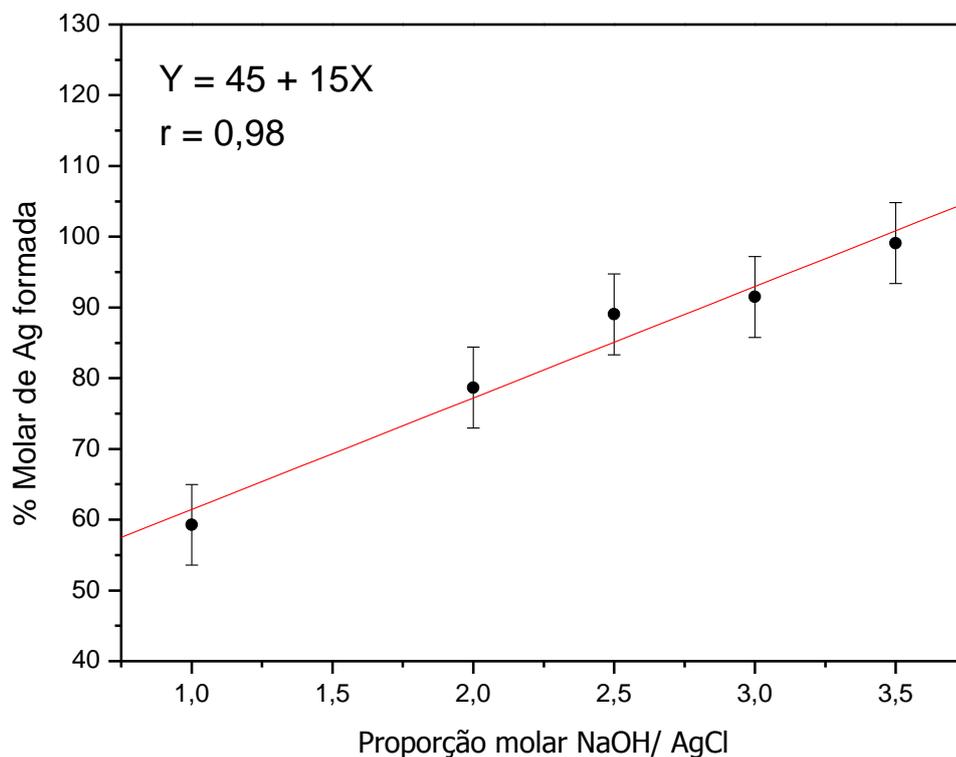


Figura 4.6. Regressão linear da evolução da fase cristalina de prata em % molar

Da regressão linear obtida entre a razão molar NaOH/AgCl e a % molar de prata formada, obteve-se o gráfico da Figura 4.6 com coeficiente de correlação de 0,98 e uma pequena margem de erro foi calculada como sendo a diferença entre a média e o desvio padrão dos pontos, como forma de exprimir a imprecisão experimental na medida da massa de NaOH adicionado ao resíduo, pois o mesmo é adicionado na forma sólida a uma suspensão do resíduo.

Os padrões de difração da Figura 4.7 mostram a evolução das fases cristalinas da primeira série de estudo, com a variação da razão entre hidróxido de sódio e cloreto de prata, iniciando com a presença das duas fases na amostra de razão 1:1 e terminando com a amostra de razão 1:3,5 onde é quase imperceptível a presença dos picos referentes aos planos da fase de cloreto de prata que não reagiu. A análise detalhada do gráfico, onde a região ampliada é exibida na Figura 4.8, percebe-se os picos mais intensos da fase de AgCl na amostra de razão molar 1:3,5 poderia passar despercebido, a um observador que não se guia pelos dados do refinamento de estrutura que confirmam a presença da fase de cloreto de prata em percentagem menor que 1%.

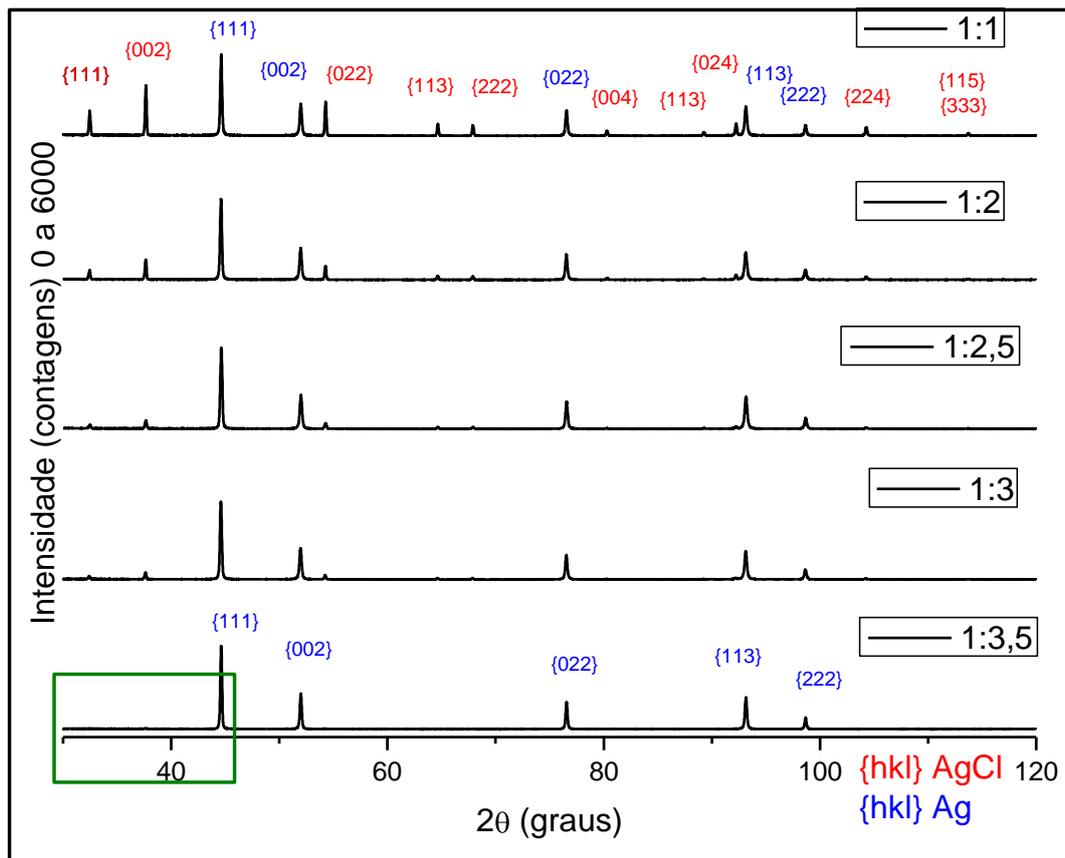


Figura 4.7. Gráfico de evolução das fases cristalinas das amostras série1 com as respectivas famílias de planos cristalinos

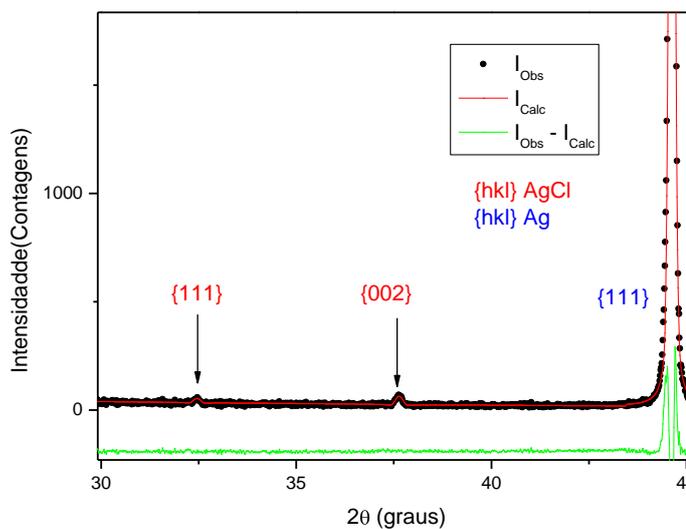


Figura 4.8. Detalhe dos picos fase de AgCl para a amostra de razão 1:3,5

Os tamanhos médios de partícula calculados para fase de Prata pela equação de Scherrer são apresentados na Tabela 4.5, onde se verifica inicialmente uma variação média dentro das famílias de planos cristalinos apresentados de até 14 nm, e tamanhos médios de nanopartículas de 56 à 77 nm o que dá uma variação média dentro da série de aproximadamente 20 nm.

Tabela 4.5. Tamanho de nanopartícula da prata para amostras da reação direta

Amostra	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	Média (nm)
1:1	58,46 (3)	56,50 (2)	57,48 (2)	65,46 (3)	70,70 (3)	61,72 (3)
1:2	57,83 (3)	54,83 (2)	52,96 (2)	58,16 (2)	61,64 (3)	57,08 (3)
1;2,5	53,27 (3)	51,52 (2)	52,32(2)	60,08 (3)	65,31 (3)	56,50 (3)
1:3	57,83 (3)	55,65 (2)	55,97 (2)	64,30 (3)	70,05 (3)	60,76 (6)
1:3,5	72,79 (4)	70,13 (4)	70,95 (4)	81,69 (4)	88,82 (5)	76,87 (4)

Através da análise dos tamanhos médios de partícula verifica-se um comportamento de diminuição do tamanho de partícula e posterior aumento cujo perfil pode ser observado na Figura 4.9, comportamento este que é quase constante às amostras, mas menos regular a amostra de razão 1:2 cujo aumento proporcional nos tamanhos das famílias de planos cristalinos com o aumento do ângulo de difração difere um pouco das demais amostras. Da análise do gráfico da Figura 4.9 verifica-se que existe um ponto de mínimo de tamanho de partícula na família de planos cristalinos {002}, na amostra de razão molar 1:2,5 entre hidróxido de sódio e cloreto de prata. Isso possivelmente ocorreu pelo adequado equilíbrio entre as fases de prata e cloreto de prata, que proporcionou o menor tamanho de partícula para essa amostra e para essa família de planos.

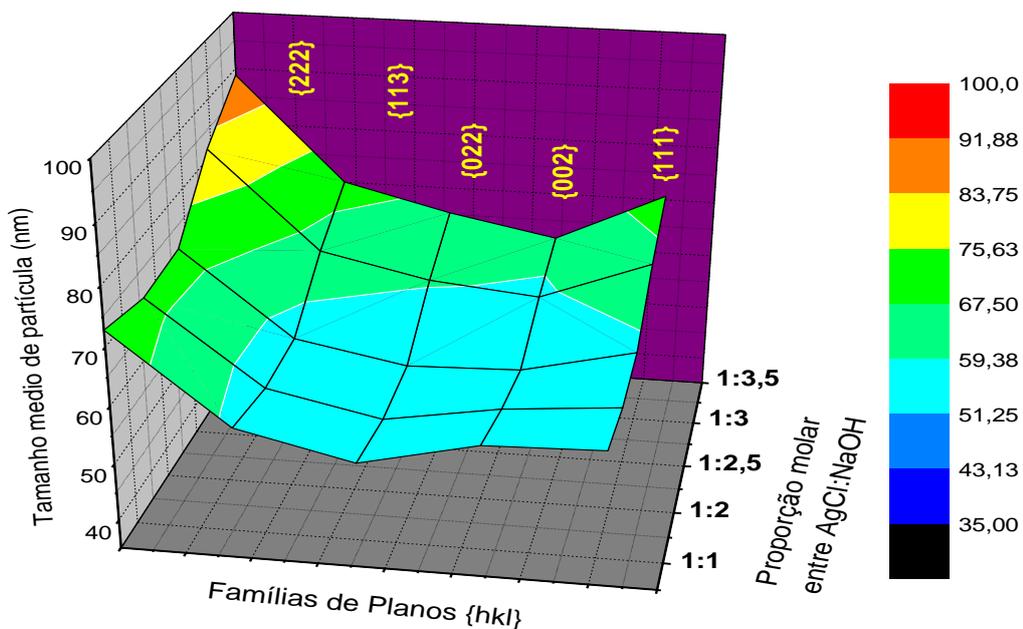


Figura 4.9. Gráfico comparativo de perfil do tamanho de partícula – 1^osérie com as respectivas famílias de planos cristalinos

O estudo gráfico das amostras através do gráfico de Williamson-Hall revelou pouca homogeneidade entre as diferentes famílias de planos cristalinos das amostras da 1^osérie, no entanto os gráficos apresentaram o mesmo perfil para todas as amostras indicando homogeneidade de comportamento entre as amostras, como pode ser observado na Figura 4.10, além de uma tendência a contração da rede cristalina, o mesmo perfil de gráfico indica homogeneidade entre as amostras e do processo como um todo.

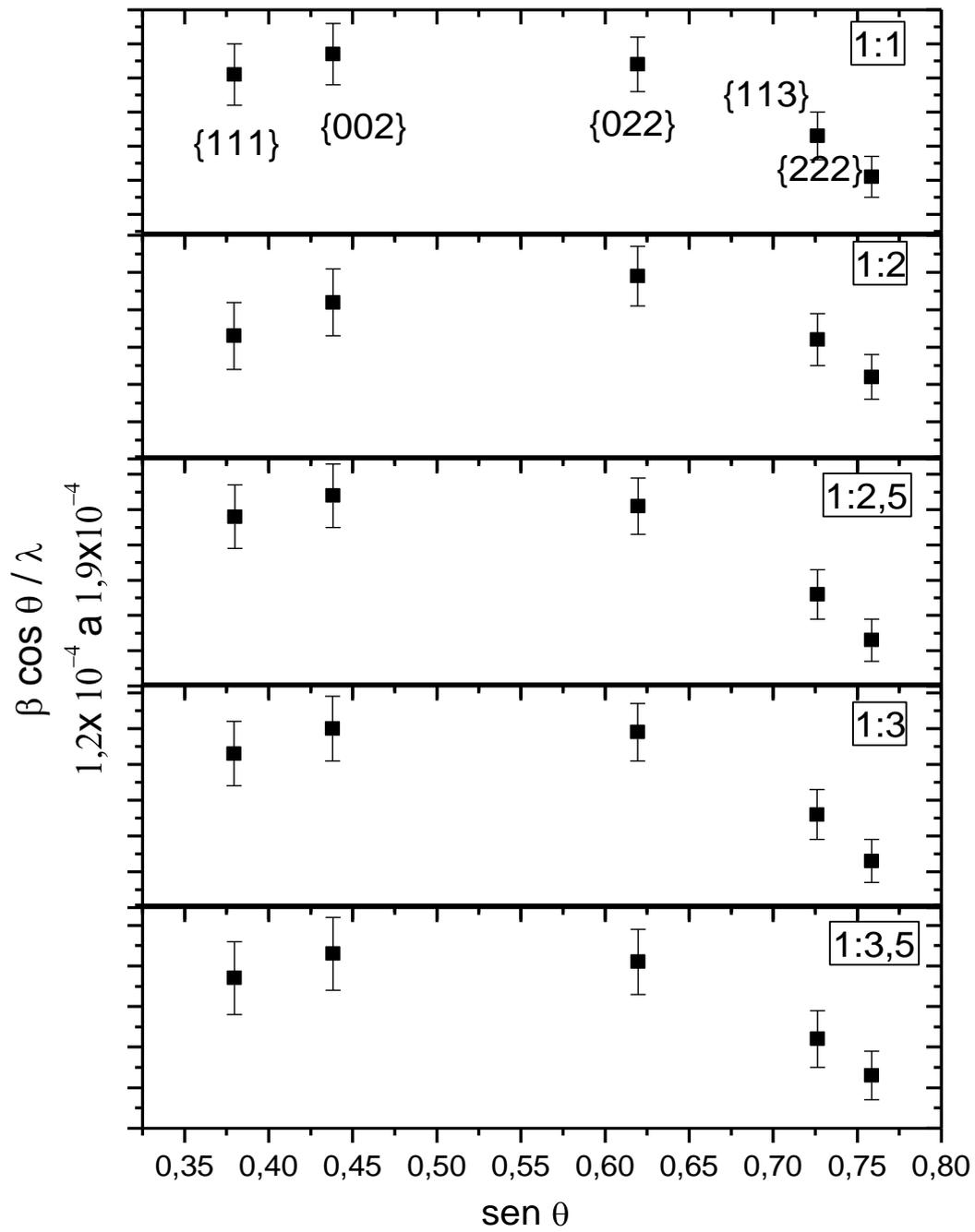


Figura 4.10. Gráficos de Williamson-Hall – rota direta

4.2.2. Reprodutibilidade da reação de recuperação da prata

Foram realizadas reações em escala para determinação da reprodutibilidade da reação de recuperação pela via direta (rota de reação 1). Comparativamente utilizou-se a amostra da rota indireta, de relação molar AgCl: NaOH = 1:3,5, reproduzindo as mesmas proporções para uma massa dez vezes maior de amostra e novamente para uma massa 100 vezes maior de amostra, os resultados do tamanho de partícula são mostrados na Tabela 4.6.

Na Tabela 4.6 verifica-se uma reprodutibilidade quanto à pureza de amostra, observada por FRX, sendo a diminuição nos valores atribuída a dificuldade de homogeneizar amostras de grandes massas com os mesmos instrumentos utilizados para pequenas porções. Ainda observou-se uma diminuição do tamanho de nanopartícula calculado, devido à maior porção de espécies espectadoras como íons cloreto e sódio, entre as partículas de prata durante a reação.

Tabela 4.6. Tamanho de partícula médio amostras de reprodutibilidade

Amostras de resíduo - massa (g)	Tamanho médio de nanopartícula	Pureza por FRX (% em massa)	Densidade calculada DRX (g/cm ³)
Amostra 4 g	77 (4)	97	10,507
Amostra 40 g	51 (2)	95	10,509
Amostra 400g	50 (3)	94	10,506

4.2.2.2. Infravermelho da reação de recuperação da prata

Foram realizadas análises de infravermelho nas amostras de resíduo originário da indústria e na amostra de prata recuperada pelo método da 1^o série (rota direta) na proporção 1:3,5 entre AgCl e NaOH, os espectros são apresentados na Figura 4.11. Percebe-se o mesmo perfil vibracional para ambos os espectros, que se diferenciam apenas pelas percentagens de transmitância, pois a amostra de cloreto de prata apresenta menor transmitância relativamente a amostra de Ag recuperada. Os eventos que aparecem nos espectros em (1627 cm⁻¹ e 3445 cm⁻¹) para prata recuperada e para o resíduo, respectivamente são atribuídos a presença de água em que ocorrem estiramentos de grupos - OH, que tem origem na umidade do ar. Em (667 cm⁻¹), assim como os que ocorrem em (2356 cm⁻¹) são devidos possivelmente a contribuição do CO₂ atmosférico e adsorvido nas amostras.

Os eventos que ocorrem entre 2800 e 3000 cm^{-1} seriam decorrentes de estiramento em ligações $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, em 1743 cm^{-1} atribuído a ligações duplas a oxigênio, e entre 1020 e 1150 cm^{-1} seriam devidas a estiramento em ligações $-\text{C}-\text{C}-$, estes últimos eventos possivelmente devidos a presença de compostos orgânicos, que são contaminantes no resíduo que apresenta uma pequena carga orgânica não detectada pela fluorescência de raios-X, mas observada na análise diferencial calorimétrica (Figura 4.3), e na prata recuperada que fora exposta a propanona na reação de recuperação.

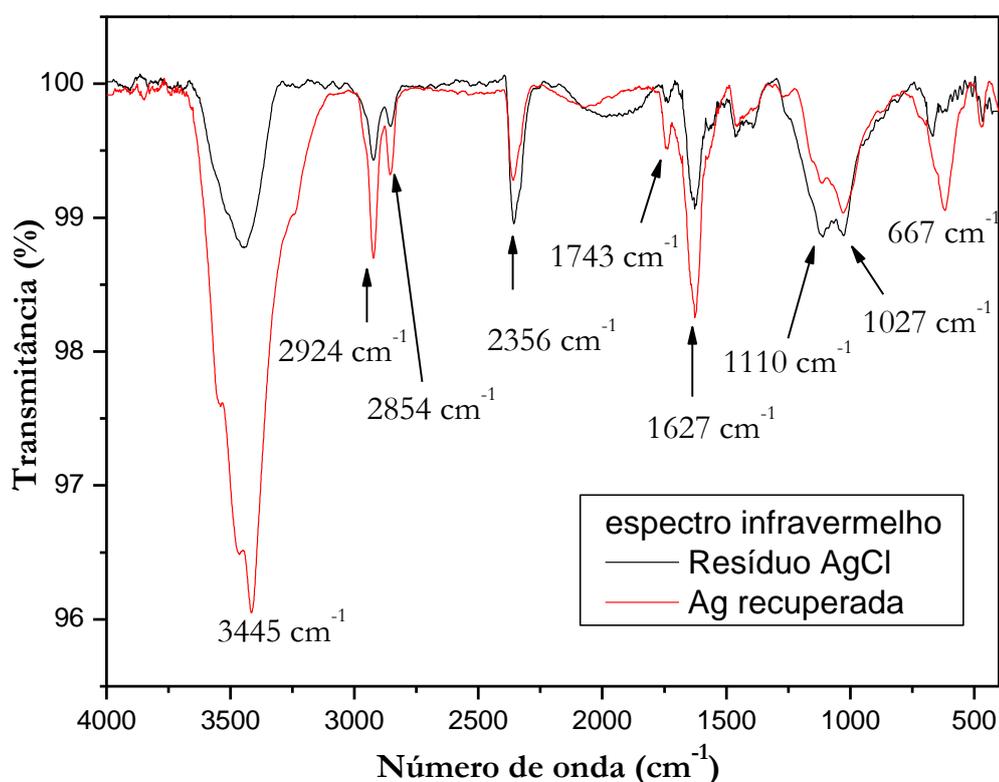


Figura 4. 11. Espectros de infravermelho das amostras de resíduo - AgCl e Ag recuperada, pastilha de KBr, massa da amostra = 0,01g

4.2.3. Rota indireta

Os tamanhos de partícula calculados pela equação de Scherrer do refinamento para as amostras desta série podem ser visualizados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Influência do tempo de deposição (pulso) sobre o tamanho de partícula das amostras de prata (nm)

Tempo de deposição em milisegundos	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	Media
100 ms	51,26 (2)	54,31 (2)	66,50 (3)	75,32 (4)	77,92 (4)	65,06 (3)
250 ms	58,79 (3)	58,60 (3)	62,27 (3)	68,88 (3)	72,39 (3)	64,18 (3)
500 ms	49,87 (2)	48,87 (2)	50,31 (2)	56,64 (2)	60,73 (3)	53,28 (2)
1000 ms	44,54 (2)	46,81 (2)	57,24 (2)	65,48 (3)	68,21 (3)	56,45 (2)

De modo geral, para os diferentes planos, observa-se nesta série a partir dos tamanhos de partícula mostrados na Tabela 4.7, que existe uma tendência de diminuição da partícula à medida que se aumenta o tempo do pulso de deposição. Deve ser destacado que através da eletrodeposição foram obtidos tamanhos médios de partícula menores que os da 1ª série (rota direta), onde ocorreu apenas reação direta entre hidróxido de sódio e o resíduo com redução pela propanona.

O gráfico de refinamento da amostra com pulso de deposição de 1000 ms pode ser visualizado na Figura 4.12, em que aparece também o excelente valor do parâmetro de confiabilidade $S = 1,09$.

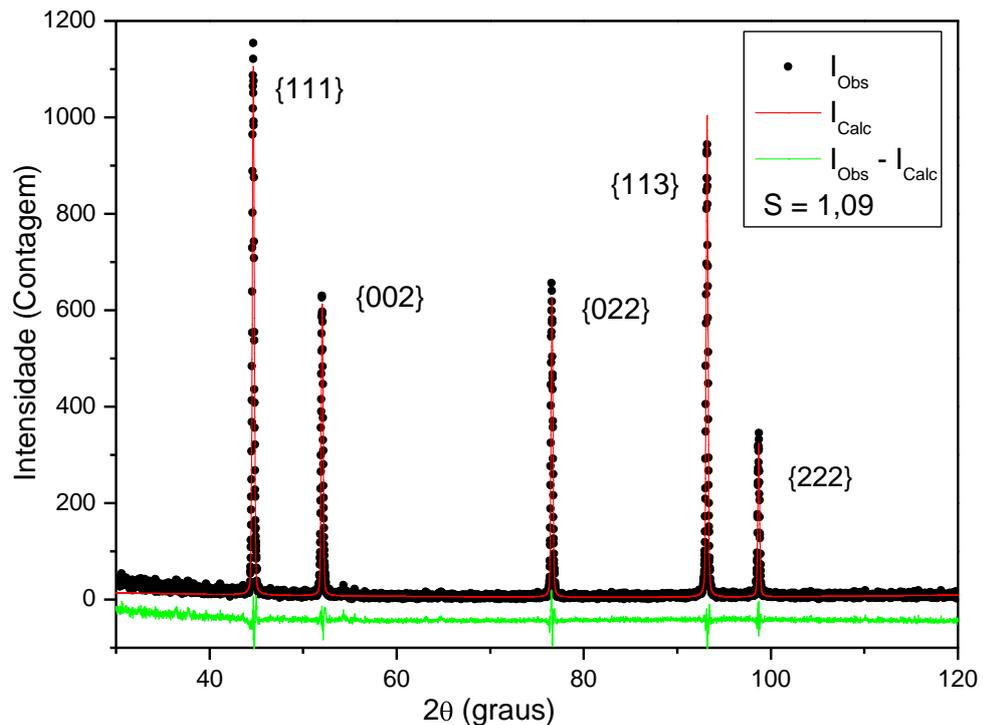


Figura 4. 12. Padrão de difração (calculado e observado) amostra 1000 ms obtida por eletrodeposição

Na Figura 4.13 verifica-se o gráfico de Williamson-Hall para a mesma amostra de 1000 ms obtida por eletrodeposição e percebe-se que ela é mais homogênea que aquelas obtidas pela simples reação entre o resíduo e hidróxido de sódio na 1ª série, há no gráfico ainda um ótimo coeficiente de correlação [Williamson e Hall, 1953], com microdeformação negativa (-0,09%) indicando contração da rede cristalina.

O gráfico comparativo de Williamson-Hall para todas as amostras desta segunda série (Figura 4.13), em comparação ao gráfico da Figura 4.10, esta série apresenta maior homogeneidade entre as famílias de planos cristalinos da prata e bons coeficientes de correlação, ainda nota-se que todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento de contração da rede cristalina.

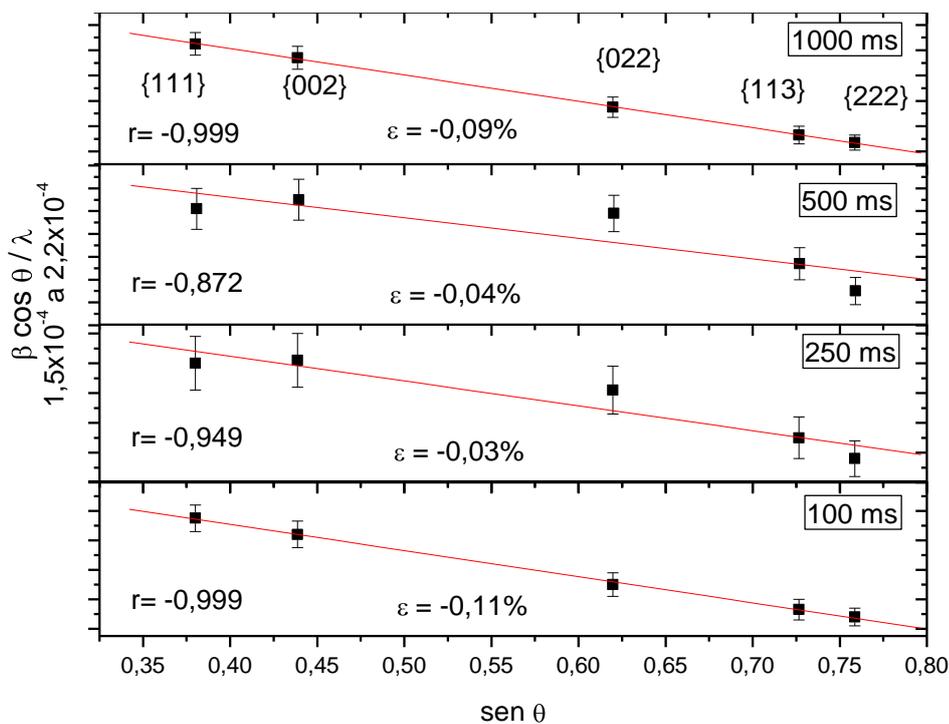


Figura 4.13. Gráficos comparativos de Williamson-Hall – 2ª série

Na Figura 4.14 é possível visualizar a imagem da amostra obtida através de eletrodeposição com pulsos de 1000 ms, percebe-se que esta possui aspecto de aglomerados brilhantes, devido possivelmente a redução forçada da prata em solução, como é o caso da eletrodeposição, direcionar o alinhamento das partículas e aglomerados de modo a expor facetas brilhantes. Esse processo é diferente do que ocorre na redução química entre o hidróxido e cloreto de prata que ocorre através de um mecanismo que envolve nucleação mais lenta e formação de colóides, o que deixa a superfície dos aglomerados de partículas escuras.



**Figura 4.14. Fotografia da amostra de 1000 ms obtida por
eletrodeposição**

A pureza das amostras produzida por eletrodeposição na série 2 variou pouco, entre 98,6% e 99,47% em massa de prata, todas consideravelmente mais puras que as amostras da série 1. A Figura 4.15 mostra o resultado obtido por fluorescência de raios-X para a amostra de 1000 ms, onde se percebe a presença de elementos residuais como cloro, cálcio e fósforo, sendo os dois últimos elementos provenientes da pequena contaminação pelos eletrodos de grafite que contém cálcio e fósforo em sua composição.

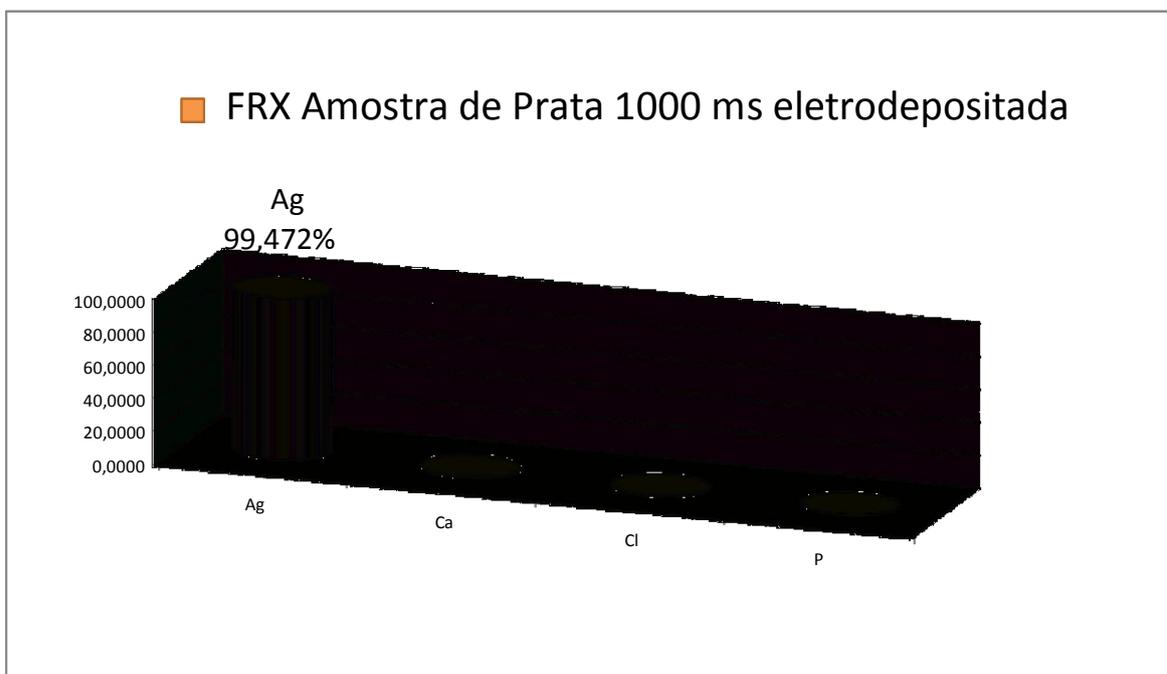


Figura 4.15. FRX amostra de 1000 ms obtida por eletrodeposição

4.2.4. Cálculos de rendimento da síntese

O aproveitamento máximo teórico das amostras de resíduo em massa pela estequiometria da fórmula do cloreto de prata é de 75%, experimentalmente foi obtido aproximadamente 74,17%, valor extremamente próximo do observado através da Fluorescência de Raios-X, para o elemento prata na amostra de resíduo que consta no gráfico da Figura 4.1. Este valor revela um rendimento em relação ao rendimento teórico estequiométrico de 98,89%, mas levando em consideração o máximo rendimento sugerido pela Fluorescência de Raios-X, se obtém um rendimento até superior a este último, constituindo uma amostra com uma pureza relativa de 99,967% em prata.

Devido à eletrostática, a capacidade de aderir na superfície dos utensílios usados, as nanopartículas e aglomerados são atraídos eletrostaticamente pelos utensílios de manipulação como espátulas, béqueres e outros, pois a própria condição de síntese de nanopartículas é a maior causa de sua perda de eficiência na recuperação.

Do ponto de vista da pureza relativa, a rota indireta apresentou maior pureza, mas pela simplicidade de recuperação com economia de reagentes e energia, a rota direta foi eleita como a melhor rota.

4.3. Catalisador de Prata disperso em Al_2O_3

Conforme processo de síntese do catalisador descrito no item 3.3 (pg. 19), as amostras sintetizadas foram submetidas a análise de DRX após o processo de calcinação.

O gráfico comparativo com os difratogramas das amostras desta série pode ser visualizado na Figura 4.16. Pela sobreposição dos difratogramas verifica-se a presença de picos nas amostras que foram dopadas com prata, não sendo possível a adequada identificação dos picos da fase de prata, usada para dopagem do óxido de alumínio.

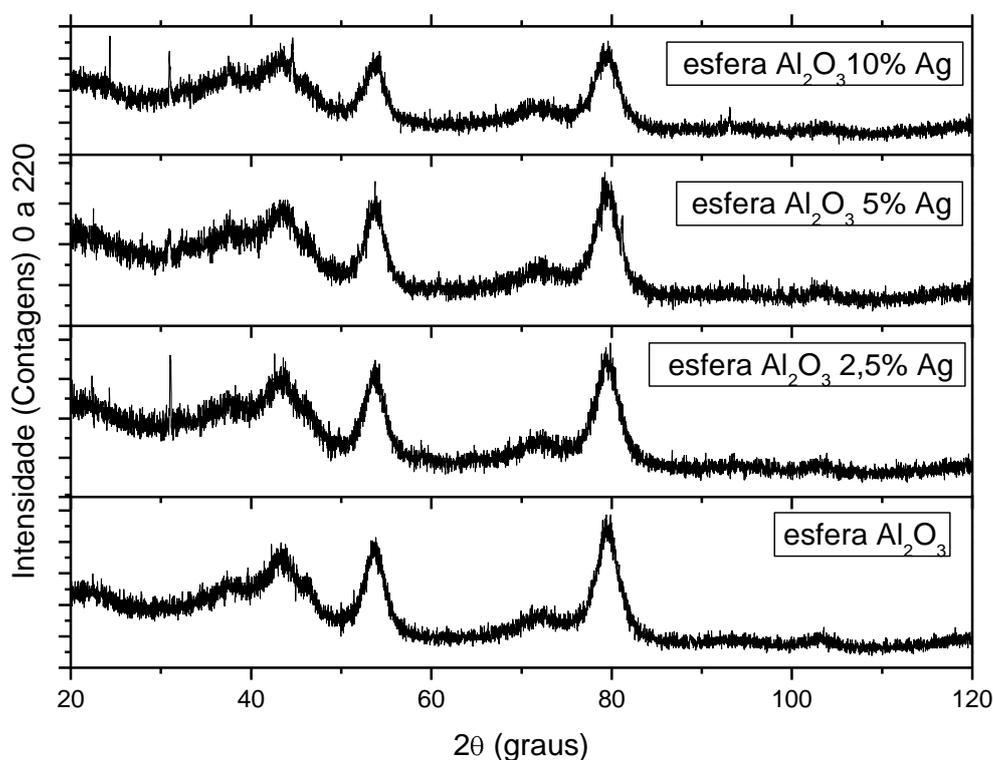


Figura 4.16. Difratogramas das esferas do catalisador

Em virtude de não ter sido possível a completa identificação da fase de prata presente nas esferas do catalisador, fora realizado o refinamento de estrutura apenas da fase de alumina (Al_2O_3) e calculado o tamanho de partícula para esta fase. Observa-se através da Tabela 4.8 que o tamanho médio da alumina é afetado pela presença de prata, onde se observa um aumento médio da partícula.

Tabela 4.8. Série de amostras do catalisador

Amostras	Tamanho médio de partícula (nm)
Esfera de alumina pura	7,05 (1)
Esfera de alumina + 2,5 % de Prata	7,40 (1)
Esfera de alumina + 5 % de Prata	7,44 (1)
Esfera de alumina + 10 % de Prata	8,97 (1)

Na Tabela 4.9 é possível visualizar a composição das amostras de catalisador pela técnica de fluorescência de raios-X, onde se verifica a presença do elemento alumínio da fase de alumina formada, bem como, da detecção de prata apenas nas amostras dopadas com 5% e 10 %, e observa-se a presença de impurezas comuns a todas as amostras e com valores de percentagem em massa semelhantes, como Si, Fe, K, provavelmente oriundas de contaminações do ambiente, como por exemplo, da etapa de secagem ao ar, demais impurezas tem presença aleatória, sendo consideradas impurezas mínimas.

Tabela 4.9. Tabela comparativa da fluorescência de raios-X das esferas do catalisador

Amostras de esferas de alumina % massa dos elementos				Elementos
Esfera pura	Esfera 2,5 % de Prata	Esfera 5 % de Prata	Esfera de 10 % de Prata	
83,632	84,276	84,864	79,609	Al
9,8595	6,2241	5,2033	6,3101	Ca
4,2668	5,0487	6,0609	4,3761	Si
2,2415	2,0535	2,4114	0,9498	K
-	0,7879	0,7510	0,9085	Fe
-	1,6164	-	1,4524	P
-	-	0,2162	5,8419	Ag
-	-	-	0,5520	Cl
-	-	0,4929	-	S

As percentagens de prata apresentadas pela análise de fluorescência de raios-X têm valores menores do que os referidos na síntese, podendo ser devido a um fenômeno em que os raios-X espalhados pelo elemento prata podem ser absorvidos pelos átomos de alumínio, sendo a fluorescência um fenômeno de superfície, a prata de superfície que por ventura esteja dentro da estrutura da fase de alumina, pode ter sua detecção prejudicada.

As isotermas de adsorção de N_2 , para as amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 -5%Ag apresentaram perfis semelhantes, Figuras 4.17.a e 4.17.b. Os perfis das isotermas sugerem uma heterogeneidade com relação ao diâmetro de poros, o que é esperado pela rota de síntese adotada. No entanto, os perfis sugerem que o material apresenta uma razão significativa de mesoporos.

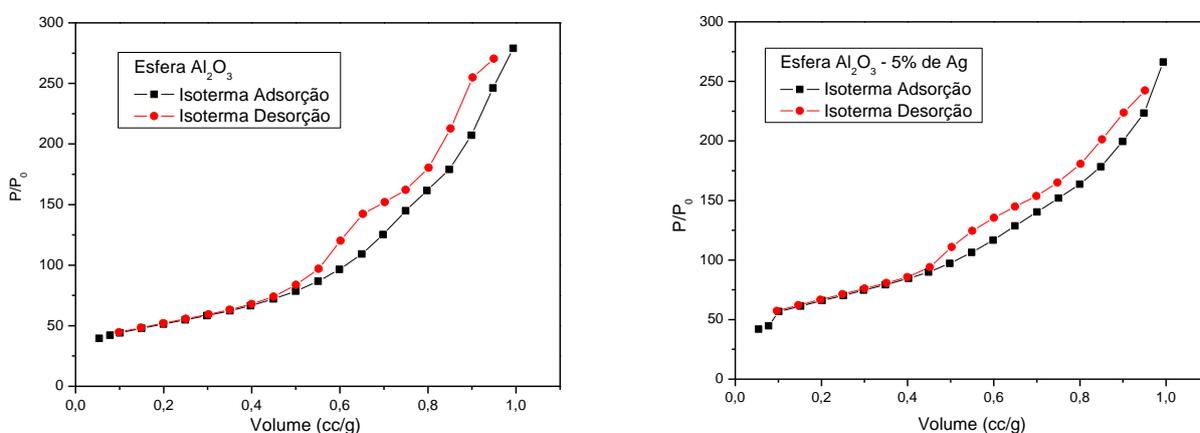


Figura 4.17.a Isotermas de adsorção de N_2 para as amostras de:

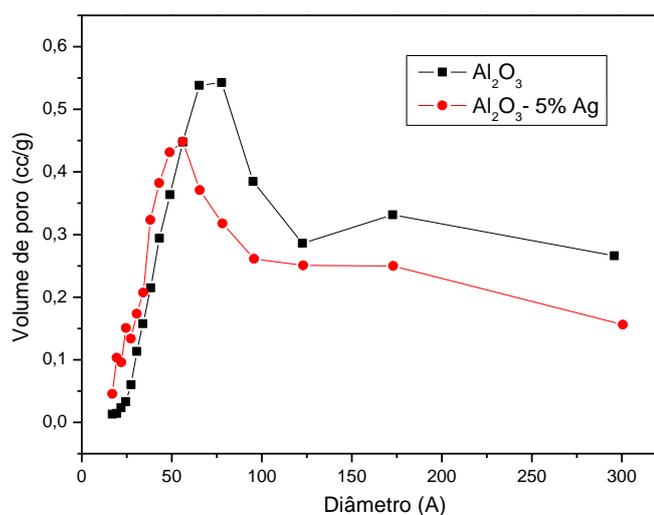
4.17.a. Al_2O_3 e **4.17.b. Al_2O_3 -5%Ag**

Os parâmetros relacionados aos poros das amostras Al_2O_3 e Al_2O_3 -5%Ag são exibidos na Tabela 4.10, onde importantes informações podem ser observadas, como a indicação de que a adição de prata aumentou a área superficial. Tal acréscimo, possivelmente é devido ao decréscimo do volume de poros e diminuição do diâmetro médio de poros bem como do número de poros, os quais podem estar “ocupados” parcialmente pelas partículas de prata.

Tabela 4.10. Dados das isotermas de adsorção

Amostra	Área de BET (m ² /g)	Volume de poro (cc/g)	Diâmetro médio de poro (Å)
Al ₂ O ₃	179	0,43	96
Al ₂ O ₃ -5% Ag	228	0,41	73

A distribuição média do volume dos poros medidas para as amostras Al₂O₃ e Al₂O₃ -5%Ag são apresentadas na Figura 4.18. Onde se verificou que as maiores quantidades dos diâmetros médios dos poros estão entre 2,5 nm e 10 nm, indicando a característica de amostras mesoporosas. A molécula de azul de metileno tem dimensões médias de 1,43 nm x 0,61 nm x 0,4 nm e uma molécula de água tem dimensão aproximada de 0,278 nm, ou seja isto fornece indícios de que uma molécula de azul de metileno solvatada por uma camada de água pode ter acesso a um sítio contendo o elemento prata no interior de um poro do catalisador.

**Figura 4.18. Distribuição média de volume de poros das amostras de Al₂O₃ e Al₂O₃ – 5% Ag**

4.5. Testes Catalíticos e Análises de Uv-Vis

Nos testes catalíticos com a substância azul de metileno (AM), foi inicialmente obtida experimentalmente a curva de calibração apresentada na Figura 4.19, onde se verificou que a substância AM ajustou-se adequadamente apresentando uma ótima linearidade, com um coeficiente de correlação igual a $r = 0,999$.

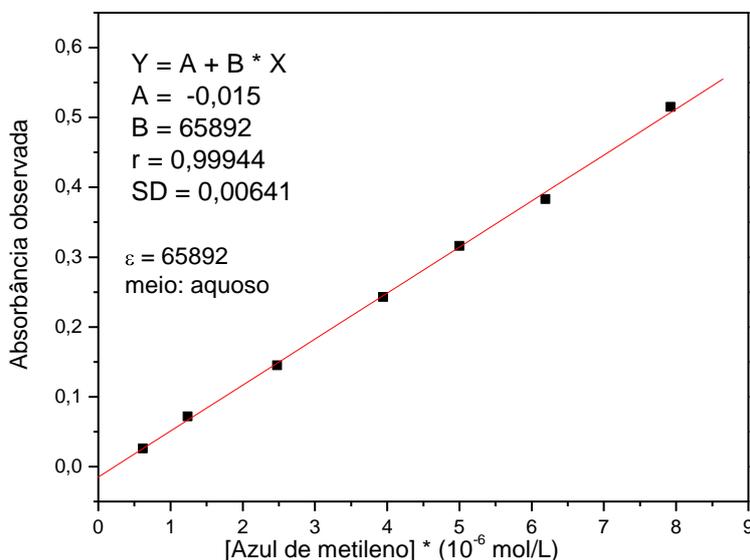


Figura 4.19. Curva de calibração do azul de metileno (27°C)

A substância azul de metileno possui o espectro de ultravioleta com três bandas principais no solvente água, na faixa que compreende de 190 à 850 nm, como mostra a Figura 4.20. Em aproximadamente 246 nm, 292 nm e 665 nm, estão os comprimentos de onda de absorção máximos.

Em torno de 246 nm atribui-se a interações entre pares não ligantes conjugados, em 292 nm a interações de transição eletrônica intramoleculares entre sistema π benzênico e em 665 nm atribui-se a transições eletrônicas dentro do espectro visível responsável pela coloração azul do composto. Há um ombro da vibrônica típica de monômeros da molécula solvatada em 610 nm, característico do corante no solvente água.

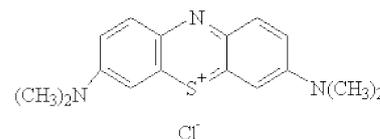
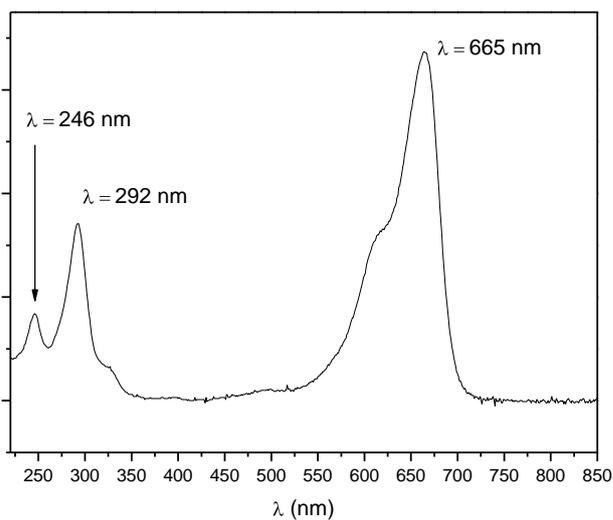


Figura 4.20. Espectro Ultravioleta e Visível e molécula do [Azul de metileno]= $5,32 \cdot 10^{-6}$ mol/L, meio aquoso, pH= 6,96, T = 28,5°C

Previamente aos testes catalíticos faz-se necessário verificar se o sistema reacional e o suporte (alumina) desempenham alguma atividade de decomposição do reagente sem esferas sejam de Al_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$, ou até mesmo para verificar qual será a contribuição da alumina na adsorção do reagente.

Com este intuito foram realizados alguns ensaios (testes), cujos resultados estão expostos na Figura 4.21, todos os testes foram conduzidos a temperatura de 28°C.

No gráfico da Figura 4.21, pode ser visualizado o perfil da degradação do corante azul de metileno para os testes:

1°. Com irradiação UV (lâmpada de luz negra de 9W) na ausência de catalisador (Al_2O_3 ou $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$) (pontos vermelhos da Figura 4.21);

2°. Contendo esferas de Al_2O_3 na ausência de irradiação UV (luz negra) (pontos pretos da Figura 4.21);

3°. Com irradiação UV (lâmpada de luz negra de 9W) e na presença de esferas de Al_2O_3 (pontos verdes da Figura 4.21).

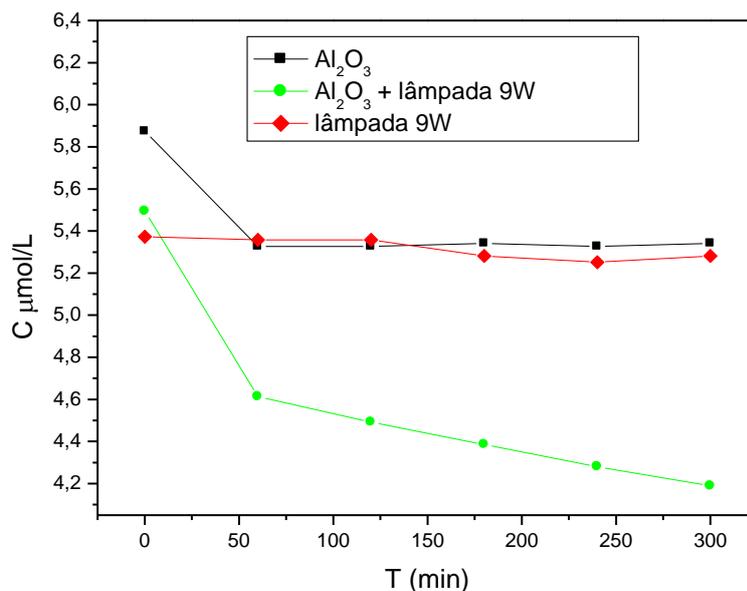


Figura 4.21. Gráfico de decomposição a temperatura ambiente 28°C, [Al₂O₃]= 2g/L, vazão do ar injetado no sistema = 2mL.s⁻¹, 500 mL de Solução, pH = 6,70 (inicial)

Os perfis apresentados na Figura 4.21 evidenciam o efeito da alumina na diminuição da concentração do corante azul de metileno. No entanto, uma maior diminuição é observada na presença da irradiação UV.

A diminuição de concentração do corante, observado no teste contendo apenas alumina e ausência da lâmpada de luz UV, provavelmente se deve a adsorção do corante pelo sólido, visto que este possui uma elevada área superficial. O fato da concentração do corante se tornar constante a partir de 60 minutos de reação, corrobora com a possibilidade da ocorrência de adsorção.

Os perfis do teste realizado com presença da irradiação UV e ausência de alumina mostraram que a potência da lâmpada não é suficiente para promover conversão (degradação) do corante, sem a presença das esferas de alumina ou de alumina dopada com prata.

Por outro lado, as esferas de alumina pura quando em presença da irradiação de luz UV, apresentou um perfil de diminuição da concentração do corante, o que leva a concluir que ocorre degradação do corante e não apenas adsorção como no caso em que não há a presença da irradiação UV. Ou seja, o decréscimo de concentração do corante ocorre ao longo do período reacional de 5 horas. Indicando que em adição ao processo de adsorção do corante pelas esferas, estas são ativas na degradação do corante, em presença de irradiação UV.

O catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\%$ foi submetido ao teste catalítico, Figura 4.22. Ao final de 5 horas de teste catalítico, observa-se que a taxa de decréscimo da concentração de corante é superior ao observado para o teste com Al_2O_3 , o que indica uma maior capacidade de conversão. Porém, para o período inferior a 2 horas de reação, se observa que o catalisador ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\%$) apresenta menor capacidade de conversão se comparada a Al_2O_3 .

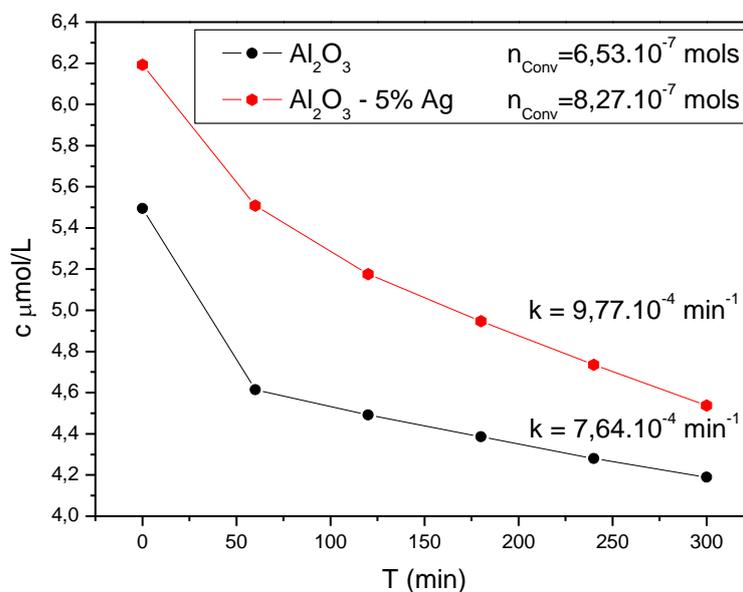


Figura 4.22. Gráfico de decomposição de $[\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\%] = 2\text{g/L}$, 28°C , lâmpada=9W, $\lambda \approx 350 \text{ nm}$, vazão do ar injetado no sistema = 2mL.s^{-1} , 500 mL de Solução

O número de mols convertidos para a amostra de esferas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\% \text{ Ag}$, apresentou-se maior em relação a amostra de Al_2O_3 , o que indica uma atividade maior para a alumina com prata, o que se comprova pela maior constante cinética observada (Mirkhani, V., et al., 2008).

A diferença entre estes perfis pode estar relacionada ao fato de a cinética de adsorção do corante na alumina ser rápida. Deste modo, como sugere a Figura 4.22, o decréscimo de concentração de corante nas primeiras horas (até 120 min) para a amostra $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\% \text{ Ag}$, é inferior ao da Al_2O_3 . Não se descarta a adsorção do corante pela amostra $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\% \text{ Ag}$, porém seu inferior diâmetro médio de poros pode promover menor capacidade de adsorção.

Sabe-se que a área superficial afeta o número de sítios expostos aos reagentes, a adição de Ag promoveu um acréscimo da área específica e possivelmente do número de sítios de adsorção ao corante. Por outro lado, deve-se lembrar mais uma vez o inferior diâmetro médio de poros

observados, em adição a possibilidade de a presença de prata modificar as propriedades ácidas da alumina sintetizada, o que pode prejudicar o processo de adsorção do corante.

Apesar de o processo de adsorção e/ou difusão estar afetando a cinética da reação de degradação do azul de metileno, o processo foi considerado como sendo de primeira ordem para fins de cálculo da constante cinética, sem introdução de correções da equação.

$$-d[M] / dt = k[M] = k[M]^1 \rightarrow \text{primeira ordem em } [M] \quad (\text{equação 4.1})$$

$$\ln[M] = -kt + \ln[M]_0 \quad (\text{equação 4.2})$$

$$\ln([M]/[M]_0) = -kt \quad (\text{equação 4.3})$$

Onde:

$[M]$ = concentração molar de M no tempo t.

$[M]_0$ = concentração molar de M inicial.

k = constante cinética.

O catalisador Al_2O_3 -5%Ag foi submetido a teste de atividade catalítica em diferentes temperaturas (22,5°C, 28°C e 35°C), cujos resultados são expostos na Figura 4.23. O aumento da temperatura reacional promoveu um acréscimo da taxa de degradação do corante.

Tal observação aponta para o efeito da maior velocidade possivelmente na adsorção do corante nos sítios ativos do catalisador e maior velocidade também para a remoção dos produtos de degradação com o aumento da temperatura. Na temperatura de 22,5 °C acredita-se favorecer a solubilidade do O_2 , a menor temperatura também favorece a interação mais intensa entre os produtos de degradação e o catalisador. O que explica a baixa conversão observada a 22,5 °C. Com o aumento de temperatura desfavorece a solubilidade do O_2 , isso explica o incremento não linear na taxa de degradação.

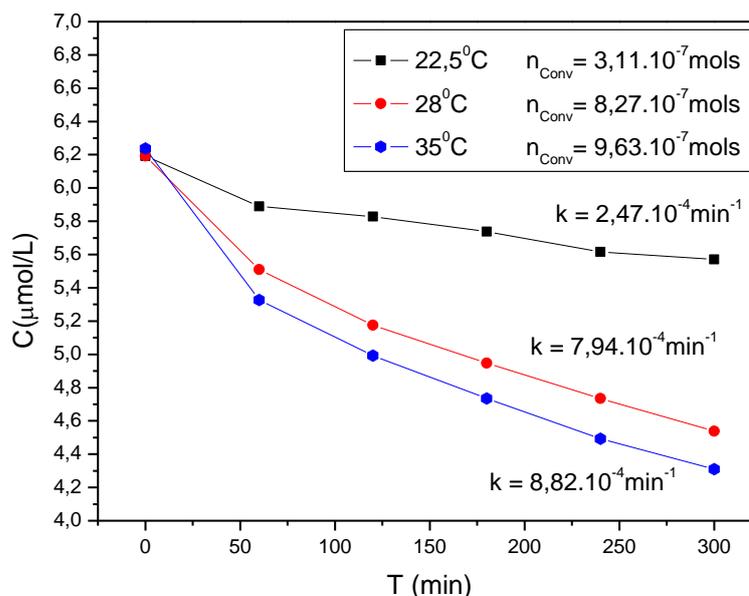


Figura 4.23. Gráfico de decomposição do corante azul de metileno, com variação da temperatura, $[Al_2O_3 - 5\% Ag] = 2\text{g/L}$, vazão do ar = $2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, (500 mL de solução)

As constantes de reação observadas para os perfis de degradação do gráfico da Figura 4.23, foram obtidas pela regressão linear entre o logaritmo natural das concentrações e tempo de reação, e a partir das constantes de reação observadas, obteve-se um gráfico de $\ln k_{Obs}$ versus o inverso da temperatura. Assim, através do coeficiente angular foi possível calcular a energia de ativação aparente, para qual foi encontrado o valor: $E_a = 74,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, um valor maior do que o reportado na literatura (entre 5 e 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para a reação de decomposição do azul de metileno, porém com o incremento de peróxido de hidrogênio (Ling, et al., 2004).

$$[M_0]/[M] = A e^{(-E_a/RT)} \quad (\text{equação de Arrhenius}) \quad (\text{equação 4.4})$$

$$\ln k = \ln A - (E_a/R)(1/T) \quad (\text{equação 4.5})$$

$$E_a = 74,6 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{energia de ativação aparente}) \quad (\text{equação 4.6})$$

Onde:

$[M]$ = concentração molar de M no tempo t.

$[M]_0$ = concentração molar de M inicial.

R = constante geral dos gases

T = temperatura absoluta (K)

A partir do número de mols total convertidos, expressos na Figura 4.23, obtém-se os valores representados na Figura 4.24, a qual proporciona uma visão do incremento da conversão (degradação do corante) com o aumento da temperatura.

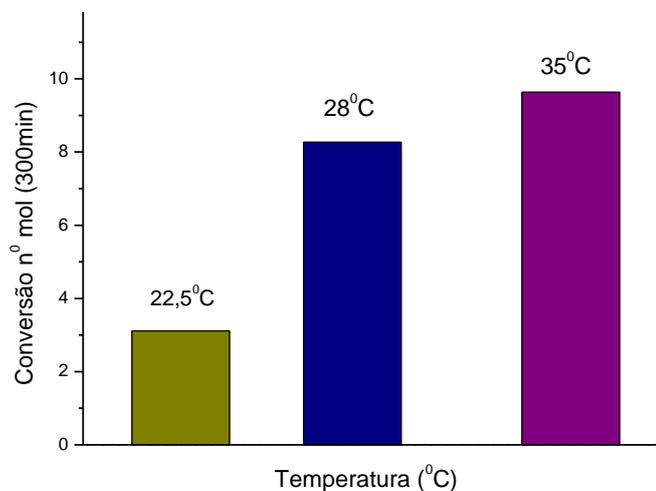


Figura 4.24. Conversão versus temperatura de reação, do experimento da Figura 4.24

Em experimento realizado a temperatura ambiente (28,5°C) com Al_2O_3 - 5% e Al_2O_3 - 10% de prata, verificou-se a degradação completa do corante presente em 50 mL de uma solução de concentração igual a $4,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para o catalisador de 10% de prata. Enquanto para o catalisador com 5% de prata foi observado, aproximadamente degradação de 50%, o que evidencia a influência da prata na degradação do corante. O gráfico da decomposição pode ser visualizado na Figura 4.25.

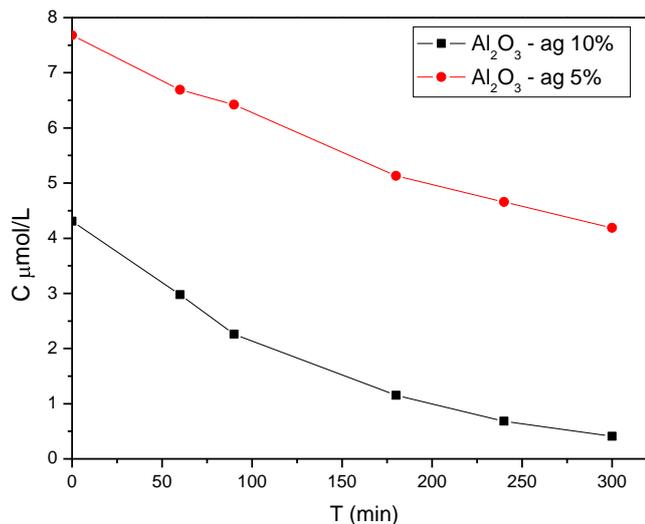


Figura 4.25. Gráfico de decomposição da alumina com 5% e 10 % de prata, 50 mL de solução, $T=28,5^{\circ}\text{C}$, $[\text{catalisador}] = 2\text{g/L}$, $\text{ar} = 4 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$

Durante a coleta de dados para cálculo de conversão do reagente, foi constatada a diminuição progressiva da absorbância da banda de emissão máxima em 665 nm, e foi possível perceber um aumento da absorbância nos espectros em baixo comprimento de onda, inferior a 240 nm. O detalhe da região em destaque no gráfico da Figura 4.26 é mostrado em ampliação na Figura 4.27.

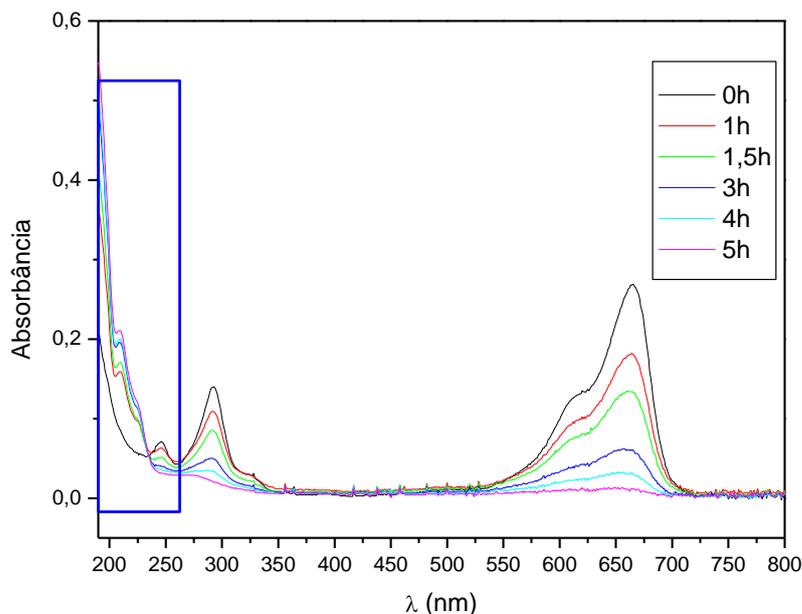


Figura 4.26. Gráfico de varredura dos espectros de decomposição catalisador com 10 % de prata, 50 mL de solução, $T=28,5^{\circ}\text{C}$, $[\text{catalisador}]=2\text{g/L}$, $\text{ar} = 4 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$

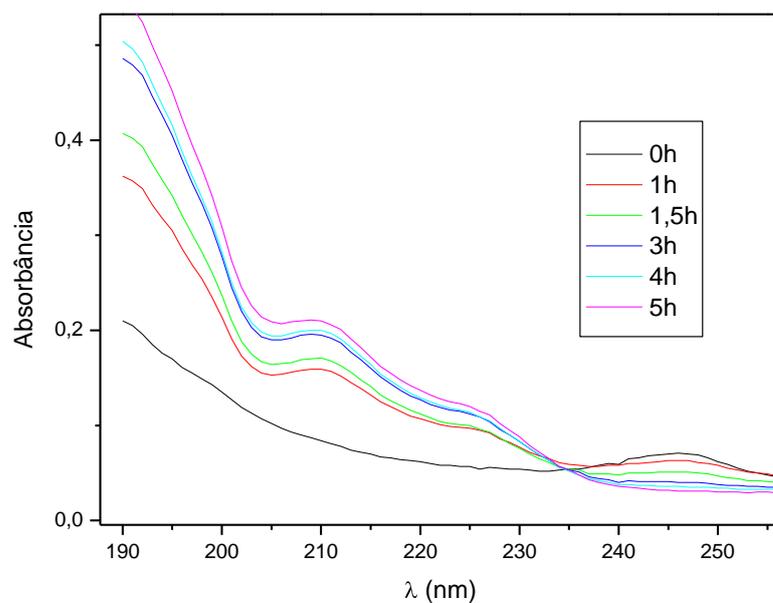


Figura 4.27. Detalhe da Figura 4.26, mostrando o aumento da absorbância dos espectros

Em valores maiores que 240 nm no gráfico da Figura 4.27 é visível a diminuição da absorbância com o tempo de reação e o aumento abaixo de 230 nm, onde é perceptível inclusive a formação de algumas bandas na região do ultravioleta, possivelmente devido à lixiviação da prata dos sítios ativos do catalisador e/ou formação de moléculas derivadas da cadeia orgânica do azul de metileno. Estudos da degradação fotocatalítica de azul de metileno, por cromatografia gasosa e espectrometria de massa foram realizados por (Houas, A., et al., 2001), e dentre os derivados possíveis de serem formados, pela rota proposta pelo autor (Figura 4.28), há compostos derivados de anéis benzênicos, entre eles o fenol, e consultando a literatura (Silverstein, R.M., et al., 1991) verifica-se que o fenol possui absorbância máxima em 210 nm (em H₂O). Portanto, os incrementos observados nas absorbâncias dos espectros de UV- Vis entre 200 e 230 nm, possivelmente se deve a formação dos subprodutos (benzeno substituído), entre eles o fenol.

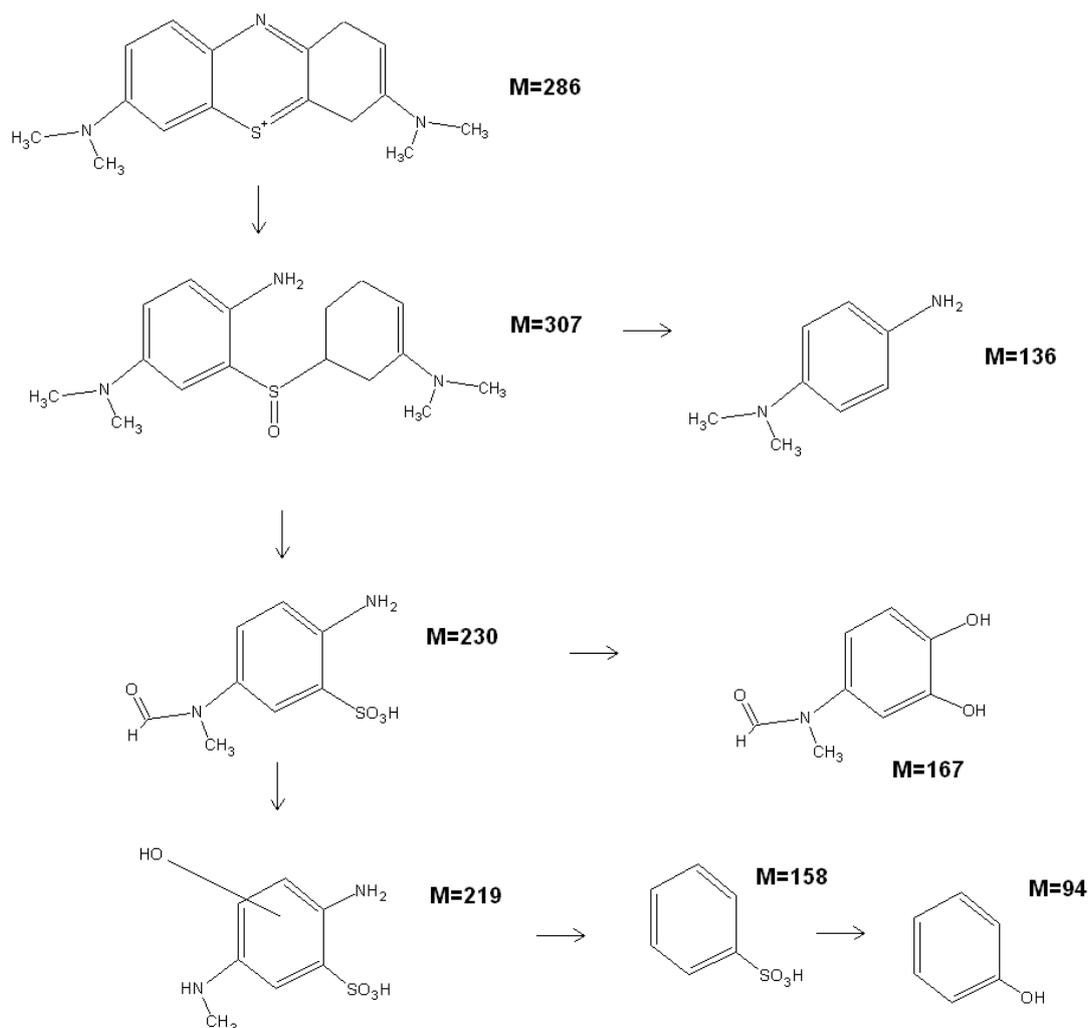


Figura 4.28. Produtos de degradação possíveis, para o azul de metileno figura construída pelo software ACD/ChemSketch Freeware,

Adicionalmente, a presença de prata foi observada na solução ao final da reação por um teste qualitativo de precipitação da prata por adição de solução de HCl (0,01M), onde observou-se a formação de precipitado branco, possivelmente de AgCl.

A faixa de absorvância indica presença de derivados benzênicos, bem como contribuições do elemento prata lixiviado, o que pode ser evidenciado pelos espectros de UV-Vis da Figura 4.29, que exibem para ambos os espectros eventos em torno de 200 nm, e pela possível presença de ramificações nos derivados benzênicos, pode haver pequenos deslocamento nos eventos [Houas, A., et al., 2001].

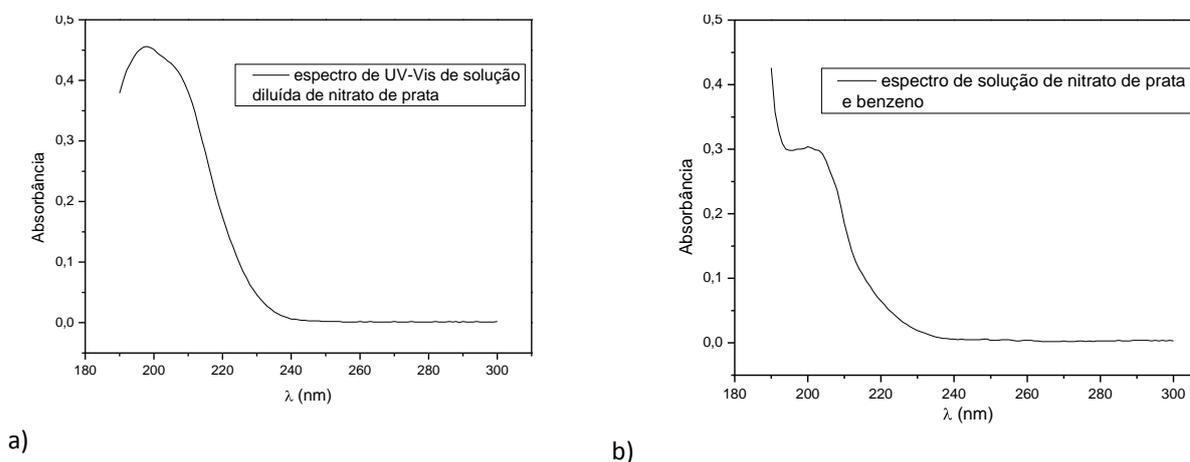


Figura 4.29. a) Espectros de UV-Vis solução diluída de nitrato de prata e

b) Espectro de solução combinada de benzeno e nitrato de prata, $T = 28,5^{\circ}\text{C}$

Foi realizado um estudo com a variação da concentração inicial de corante azul de metileno (Figura 4.30), com esferas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{ Ag}$ a temperatura de 28°C . Onde se observou um aumento da taxa de degradação com o acréscimo da concentração do corante.

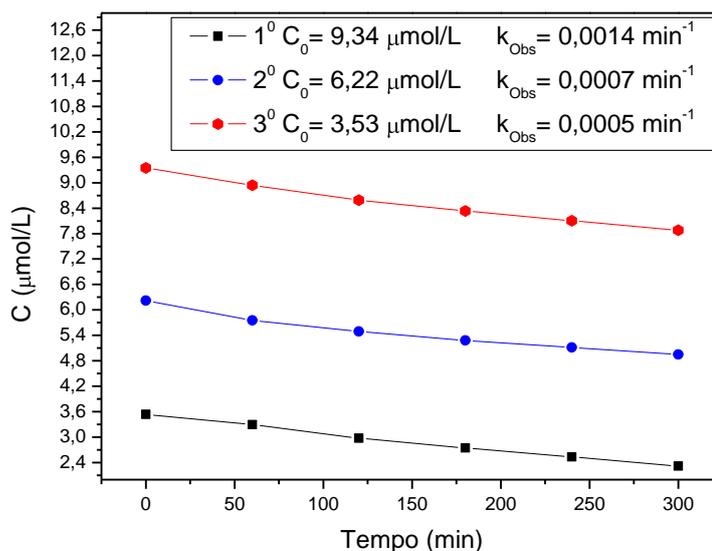


Figura 4.30. Gráfico de variação de concentração do corante azul de metileno, 500 mL de solução, $[\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{ Ag}] = 2\text{g/L}$, 28°C , (vazão do ar = $2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$)

A partir dos perfis observados no gráfico de Figura 4.30, e das constantes cinéticas calculadas, pode-se montar a Tabela 4.11, onde se percebe que os valores das constantes, considerando que a ordem de reação seja a unidade (1) para o corante azul de metileno, diferenciam.

Tabela 4.11. Cálculo do número de mols consumidos

C_0 (10^{-6} mols.L $^{-1}$)	k_{Obs} (min^{-1})	Nº de mols consumidos
3,53	0,0005	$6,07 \cdot 10^{-7}$
6,22	0,0007	$6,37 \cdot 10^{-7}$
9,34	0,0014	$7,3 \cdot 10^{-7}$

A partir dos perfis observados no gráfico de Figura 4.30 e do acompanhamento do pH na solução durante a reação, pode-se construir o gráfico comparativo exibido na Figura 4.31, onde se verificou que as soluções apresentavam a tendência de aumentar o pH com o prosseguimento da reação de degradação. As soluções também apresentaram um caráter mais ácido quanto maior a concentração inicial de corante, o que se deve a hidrólise dos subprodutos da degradação do corante azul de metileno gerar uma solução levemente ácida o que aumenta com a concentração de corante.

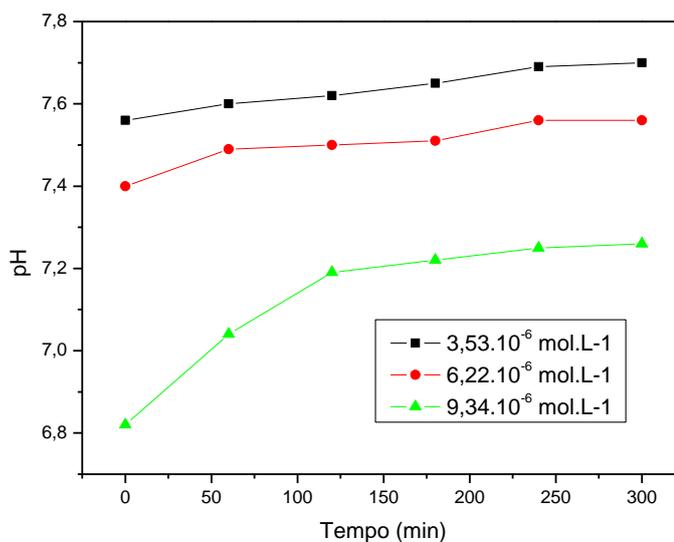
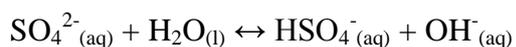


Figura 4.31. Gráfico de comparação da variação de pH para a variação da concentração inicial de corante

O aumento de pH observado possivelmente é devido a degradação do corante, onde os produtos da oxidação de seus elementos constituintes, como o enxofre que quando oxidado a íons sulfato, que por hidrólise aquosa geram bases como OH^- , o que contribui para o aumento do pH, como mostrado pela equação a seguir:



Possivelmente, o fato de não ter sido obtido os mesmos valores das constantes cinéticas para a reação (Tabela 4.11), pode estar relacionado aos diferentes valores de pH observada para as diferentes concentrações de corante. No entanto, não foram conduzidos testes catalíticos em diferentes concentrações de corante e com pH fixo.

Ocorreu a observação do fenômeno de lixiviação da prata e uma pequena porção de alumínio das esferas. O que foi verificado através da deposição de resíduo na parede do tubo de quartzo do sistema. Esse resíduo foi coletado em papel de filtro e analisado por fluorescência de raios-X. Na Tabela 4.12 é comparada uma folha de papel de filtro nova e a folha de papel onde foi coletada a substância formada na lixiviação.

Tabela 4.12. Fluorescência de raios-X resíduo de lixiviação do catalisador Al_2O_3 -10% Ag, solução de 7.10^{-6} mol.L⁻¹

Elementos	Papel de filtro limpo (% em massa)	Resíduo coletado no papel de filtro (% em massa)
Ca	34,678	8,4119
K	27,329	-
Si	26,633	23,436
Cl	11,359	20,928
Ag	-	11,872
Al	-	33,369
S	-	1,9833

Como mostrado na Tabela 4.12, os elementos que surgem a partir da análise do resíduo da lixiviação são elementos presentes tanto na solução de azul de metileno como no catalisador. Os elementos cloro e enxofre são constituintes da estrutura molecular do composto azul de metileno. Os elementos prata e alumínio fazem parte da constituição do catalisador. Portanto confirma-se a lixiviação do catalisador. Portanto, um dos processos de desativação do catalisador é através da perda de carga.

5. CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

Foi realizado grande esforço no desenvolvimento de uma técnica simplificada mediante o uso de reagentes de baixo custo para recuperação da prata presente no resíduo, e tem-se como maior benefício a recuperação do mesmo ter evitado seu descarte inadequado no ambiente, bem como ter conseguido a obtenção de prata nanoparticulada com pureza cristalina, comprovado por FRX e DRX.

A reação de recuperação foi estudada do ponto de vista da reprodutibilidade, tendo sido considerada como reprodutível e com resultados de pureza satisfatórios.

A prata recuperada do resíduo apresentou tamanhos médios de nanopartícula caracterizado por difração de raios-X. A melhor homogeneidade quanto aos tamanhos de partícula, bem como os menores tamanhos de partícula foi apresentada pelas amostras sintetizadas por eletrodeposição, não sendo estas utilizadas para a síntese das esferas de alumina, pelo custo inerente a produção destas nanopartículas em uma possível aplicação industrial.

As maiores purezas de amostra de prata recuperada foram exibidas pelas amostras eletrodepositadas. Mesmo tendo sido observado purezas menores para as amostras obtidas por reação direta, ainda foram conseguidas purezas muito próximas a série eletrodepositada pela rota indireta.

Os rendimentos teóricos estimados a partir do resíduo foram obtidos com boa concordância entre teórico e experimental, onde as principais perdas são oriundas da manipulação e da aderência das nanopartículas e aglomerados.

Os testes de aplicação tecnológica da prata recuperada do resíduo proporcionaram indícios de que é possível o uso de esferas de alumina acrescidas de prata em fotocatalise heterogênea.

O catalisador sintetizado com alumina e prata recuperada do resíduo apresentou-se eficiente na degradação de uma solução de corante de azul de metileno.

Acredita-se que a técnica adotada neste trabalho para recuperação da prata tem como limitação o tamanho de nanopartícula, devido a íntima proximidade entre as partículas no momento da reação de recuperação, bem como a grande reatividade com o hidróxido de sódio, que causa maior nucleação e agregação da prata.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Acredita-se que ainda sejam necessárias análises de microscopia eletrônica de transmissão para ter uma noção mais precisa de sua distribuição de tamanhos após emprego de processo de reação com hidróxido de sódio, e nas amostras de catalisador, vindo a comparar o tamanho das partículas calculado por difração de raios-X, além de realizar estudo morfológico das partículas, pois de sua morfologia derivam propriedades que afetam sua reatividade nos processos aos quais são submetidas

Acredita-se que sejam necessários estudos via técnicas de cromatografia e espectrometria de massa, para determinar quais moléculas estáveis são geradas como subprodutos da decomposição do corante orgânico para esta pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alaton, I. A.; Balcioglu, I. A.; Bahnemann, D. W. Advanced Oxidation of a Reactive Dye bath Effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A Processes, *Water Research*, v. 36, p. 1143-1154, 2002.
- Amorim, C.C.; Leão, M.M.D.; Moreira, R.F.P.M., comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo, *engenharia sanitaria ambiental*, v.14 n.4, p. 543-550, 2009.
- Amorin, C.C., avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados, dissertação de mestrado em engenharia sanitária e ambiental, UFMG, B.H., 2007.
- Azároff L. V.; Buerger M. J., *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, 1958.
- Bertazzoli, R. , Spitzer, M., Patente Número: PI0303985-4, Processo de Recuperação e Extração Eletroquímica de Ouro, Prata e Cobre de Soluções Aquosas Usando Uma Célula Eletroquímica, Unicamp, 2003.
- Biniecka, M.; Campana, P.; Iannilli, I., The technological and economic management of the environmental variable in the pharmaceutical-chemical industry, *Microchem. Journal.*, v. 79, p. 325-9, 2005.
- Braga, T.P.; Gomes, E.C.C.; Sousa, A.F.; Carreno, N.L.V.; Longhinotti, E.; Valentini A., Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 860–866, 2009.
- Brasil, R.B.; Pinheiro, M.H.T.; Moreira, M.F.R.; Ripardo Filho, H.S.; Marçal, E.S.S.; Proposta de Tratamento de Resíduo de Prata no Laboratório de Química Analítica; UFPA 47º CBQ, Natal, 2007.
- Castanho, M.; Malpass, G.R.P.; Motheo, A.J., Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis, *Química Nova*, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

- Chakrabarti, S.; Dutta, B.K., Photocatalytic Degradation Of Model Textile Dyes In Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, v. 112, p. 269–278, 2004.
- Chen, C.C.; Fa, N H.J.; J.L. Jan, Degradation Pathways and Efficiencies of Acid Blue by Photocatalytic Reaction With ZnO Nanopowder, *Journal of Physic Chemistry*, v. 112, p. 11962–11972, 2008.
- Chou, K-S.; Lu, Y-C.; Lee, H-H., Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver, *Materials Chemistry and Physics*, v. 94, p. 429–433, 2005.
- Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 2nd Ed, 1978.
- Dantas, T.L.P., *Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado*, dissertação mestrado em engenharia química, UFSC, Florianópolis, 2005.
- Dodd, A., McKinley, A., Tsuzuki, T. Saunders, M., A comparative evaluation of the photocatalytic and optical properties of nanoparticulate ZnO synthesised by mechanochemical processing, *Journal nanoparticles Research*, DOI: 10.1007/s11051-008-9412-1, 10:243-248, 2008.
- El-Sharkawy E.A.; Soliman Afaf Y.; Al-Amer Kawthr M., Comparative Study for the Removal of Methylene Blue Via Adsorption And Photocatalytic Degradation, *Journal Of Colloid And Interface Science*, v. 310, p. 498-508, 2007.
- Epa Handbook, *Advanced Photochemical Oxidation Processes* (1998), disponível em: (<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r04108/625r04108.pdf>) acesso em: 14 de novembro de 2010.
- Filho, G.B., *Bogliolo: Patologia Geral*, 3^o edição, Guanabara: Rio de Janeiro, 2004.
- Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature (London)*, 238, 37, 1972.
- Gaya, U.I.; Abdullah, A.H.; Zainal, Z.; Hussein, M.Z., Photocatalytic Treatment of 4-Chlorophenol In Aqueous ZnO Suspensions: Intermediates, Influence of Dosage and Inorganic Anions, *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 57–63, 2009.

- Gemeay A.H.; El-Sharkawy R.G.; Mansour I.A.; Zaki A.B., Preparation and Characterization of Polyaniline/Manganese Dioxide Composites and their Catalytic Activity, *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 308, p. 385–394, 2007.
- Gil E. S., & Mathias R.O., Chemical pharmaceutical wastes: classification and risks, *Revista Eletrônica de Farmácia*, Vol. 2(2), p. 87-93, 2005.
- Goyer, R. A., Klaasser, C.D.; Amdur, M.O, Doull, J., Toxic effects of metals. In: ed. Casaret and Doull's toxicology. 3a. ed. New York, Macmillan Publishing Company, p 582-635, 1986.
- Günther, W. M. R. Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso. [Tese de Doutorado]. Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 1998.
- Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; guillard, C.; Herrmann, J.M., Photocatalytical degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B:environmental*, V.31, Issue 2, 145-157, 2001.
- Huang, Z.Y.; Mills, G.; Hajek, B., Spontaneous formation of silver particles in basic 2-propanol, *Journal Physics Chemistry*, v. 97, p. 11542–11550, 1993.
- <http://www.merck-chemicals.com/brazil/acido-benzenosulfonico/>, acessado em 20.10.2010
- Inovação tecnológica, Xerox desenvolve tinta de prata para imprimir chips, publicado em 03/11/2009
- Jardim, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Química Nova*. São Paulo. v. 21. n. 5. p.671-673, 1998.
- Khattak, C.P.; Cox, D.E., Profile analysis of x-ray powder diffractometer data-structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$, *Journal of Applied Crystallography*, v.10, p. 405-411, 1977.
- Kodak, J-217, EASTMAN KODAK COMPANY - ROCHESTER, NY 14650, “Código de Práticas Administrativas” para o tratamento da prata em instalações de processamento fotográfico, Publicação n. J-217 da Kodak, CAT. 875 9839, 1996.
- Latuada, R.M.; Santos, J.H.Z.; Peralba, M.C.R., Fotocatálise Heterogênea aplicada ao Tratamento de Efluentes, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 49º CBQ, Porto Alegre, 2009.

- Lee, D.; Cohen, R.E.; Rubner, M.F., Antibacterial Properties of Ag Nanoparticle Loaded Multilayers and Formation of Magnetically Directed Antibacterial Microparticles, *Langmuir*, 2005, 21 (21), 9651-9659, DOI: 10.1021/la0513306, Publication Date (Web): 14 September 2005, Downloaded from <http://pubs.acs.org> on February 10, 2009
- Lee, G.J.; Shin, S.I.; Kim, Y.C.; Oh, S.G., Preparation of silver nanorods through the control of temperature and pH of reaction medium, *Materials Chemistry Physics*, 84, 197–204, 2004.
- Ling, M.C.; Mohamed, A.R.; Bhatia, S., Photodegradation of Methylene Blue Dye In Aqueous Stream Using Immobilized TiO₂ Film Catalyst: Synthesis, Characterization and Activity Studies, *Universiti Teknologi Malaysia, Jurnal Teknologi*, 40(F), 2004.
- Linninger, A. A.; Chakraborty, A.; Colberg, R.D., Planning of waste reduction Strategies under uncertainty, *Comp. Chem. Eng.*, v. 24, p. 1043-8, 2000.
- Mackie, P.E.; Young, R.A., Profile-fitting-structure-refinement applied with X-ray powder data. *Acta Crystallographica*, v. 31, p. S198-S198, 1975.
- Malmros, G.; Thomas, J.O., Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer., *Journal of Applied Crystallography*, v. 10, p. 7-11, 1977.
- Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Habibi, M. H.; Vartooni, A.R., photodegradation of Aromatic amines by Ag-TiO₂ photocatalyst, University of Isfahan, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 73441- 81746, 2008.
- Nogueira, Raquel F.P.; Jardim, Wilson F.J., Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química nova*, 21, 1, p.69-72, 1998.
- Patnaik, Pradyot., *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill companies, Inc, printed in the United States of America, p. 838, ISBN 0-07-049439-8, 2002.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *J. Catal.*, v. 83, p. 404, 1983a.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *Environ. Sci. Technol.*, v. 17, p. 628, 1983b.
- Rajesh J. Tayade; Praveen K. Surolia; Manoj A. Lazar and Raksh V. Jasra, Enhanced Photocatalytic Activity by Silver Metal Ion Exchanged NaY Zeolite Photocatalysts for the

- Degradation of Organic Contaminants and Dyes in Aqueous Medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47 (20), p. 7545-7551, 2008.
- Rao, A.N.; Sivasankar, B.; Sadasivam, V., Kinetic Study on The Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid Using ZnO Catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 1357–1361, 2009.
 - Resolução CONAMA N° 357 de 2005, ministério do meio ambiente, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em: 22.05.2009.
 - Ribeiro, V.M.; Santos, R.L.; Sobral, L.G.S., Avaliação Preliminar da Recuperação de Fixadores Fotográficos e Radiográficos por Cementação, Universidade Federal Fluminense, XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, disponível em: http://www.aja.org.br/prata_recupera_2.pdf, acessado em: 16/04/2010.
 - Rietveld, H.M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*, v. 22, p.151-152, 1967.
 - Rogercom, disponível em: www.rogercom.com, link: ligando e desligando equipamentos através da porta paralela, acessado em 09/10/2009.
 - Roy, P.; Lynch, R.; Schmuki, P., Electron beam induced in-vacuo Ag deposition on TiO₂ from ionic liquids, *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 1567–1570, 2009.
 - Santana, H.; Bonancêa, C.E.; Takashima, K., Fotocatálise Eletroquímica de Atrazina Sobre Dióxido de Titânio: Efeito de Diferentes Parâmetros Experimentais, *Quim. Nova*, Vol. 26, N° 6, p. 807-811, 2003.
 - Silva, E.B.; Sasaki, J.M., XXVII Encontro Universitário de Iniciação à pesquisa, UFC, Recuperação de Resíduos Industriais de Metais Pesados, pôster, 2008.
 - Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons: New York, 1991.
 - Suri, R. P. S.; Liu, J.; Hand, D. W.; Crittenden, J. C.; Perram, D. L.; Mullins, M. E., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water, *Water Environmental Research*, v. 65, n.5, p.665-673, 1993.

- Teixeira, C. P. A.; Jardim, W. F., Caderno Temático. Processos oxidativos avançados - conceitos teóricos. Campinas, v. 3, 2004. Disponível em: <lqa.iqm.unicamp.br>. Acesso em: 14 nov. 2010.
- Tocchetto, M.R.L.; Schneider, N.S.V.; Panatieri, R.P.; Silva, F.V., Aplicação de fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator tipo labirinto, dissertação de mestrado, porto alegre, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.
- Ullah, R.; Dutta, J., Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles, journal of hazardous materials, v. 156, p. 194-200, 2008.
- Van Vlack, L.H. Princípios de ciência dos materiais. Ed. Edgard Blücher, p. 85, 1998.
- Wang, A.; Hsieh, Y.P.; Chen, Y.F.; Mou, C.Y., Au–Ag Alloy Nanoparticle As Catalyst for CO Oxidation: Effect of Si/Al Ratio of Mesoporous Support, Journal of Catalysis, 237, 197-206, 2006.
- Waters, M.D.; Selkirk, J.K.; Olden, K., The impact of new technologies on human population studies, Rev. Mut. Res., v. 544, p. 349-60, 2003.
- Williamson, G.K.; Hall, W.H. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. Acta Metallurgica, v. 1, p. 22-31, 1953.
- Wu, Min; Yang, Beifang; Lv, Yan; Zhengping Fu; Xu Jiao; Guo,Ting; Zhao, Yongxun, Efficient One-Pot Synthesis of Ag Nanoparticles Loaded on N-Doped Multiphase TiO₂ Hollow Nanorod Arrays With Enhanced Photocatalytic Activity, Applied Surface Science, v. 256 p. 7125–7130, 2010.
- Young, R.A. The Rietveld Method. Oxford science publications, 1993.
- Young, R.A.; Larson, A.C.; Paiva-Santos, C.O. Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, User’s Guide, 2000.
- Young, R.A.; Mackie, P.E.; E Von Dreele, R.B., Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns., Journal of Applied Crystallography, v.10, p. 262-269, 1977.

- Zhang, W.; Yang, Z.; Wang, X.; Zhang, Y.; Wen, X.; Yang, S. Large-Scale Synthesis of B-MnO₂ Nanorods and their Rapid and Efficient Catalytic Oxidation of Methylene Blue Dye, *Catalysis Communications*, v. 7, p. 408-412, 2006.
- Zhongqing, L.; Wang, Y.; Chu, W.; Li, Z.; Ge, C.; Liu, Z.Q.; et al, Characteristics of Doped TiO₂ Photocatalysts for The Degradation of Methylene Blue Waste Water Under Visible Light, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 501, p.54–59, 2010.
- Ziolli, R.L., Jardim, W.F., Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂, *Universidade Estadual de Campinas, Química Nova*, 21(3), 1998.

