



# Remoção de Cromo (VI) por Nanopartículas Polimetálicas Sintetizadas a partir de Placas de Circuito Impresso

## Removal of Chromium (VI) by Polymetallic Nanoparticles Synthesized from Printed Circuit Boards

Mayra Aparecida Nascimento,<sup>a,b</sup> Thainá Costa Henrique,<sup>a</sup> Jean Castro da Cruz,<sup>a</sup> Renata Pereira Lopes<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, CEP 36570-000, Viçosa-MG, Brasil.

<sup>b</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Materiais, CEP 30421-169, Belo Horizonte-MG, Brasil.

\*E-mail: [renata.plopes@ufv.br](mailto:renata.plopes@ufv.br)

Recebido em: 30 de Dezembro de 2021

Aceito em: 7 de Abril de 2022

Publicado online: 9 de Maio de 2022

In this work, obsolete printed circuit boards were used as raw material for polymetallic nanoparticles synthesis (NP-PCIs), which were used in the Cr(VI) removal from aqueous system. The NP-PCIs are mainly constituted by Cu, also containing Fe and Zn in smaller amounts. The Cr(VI) removal by NP-PCIs is dependent of the pH system, since the Cr(VI) removal amount decreased from approximately 70 to 2% with the pH increase from 2 to 12. The pH of the system plays an important role in the Cr(VI) removal mechanism. At pH 2 there is mainly a reduction from Cr(VI) to Cr(III) by NP-PCIs mostly. At pH 8, the Cr(VI) and Cr(III) are adsorbed by oxide and/or hydroxide species present in NP-PCIs. Given the results, it can be concluded that NP-PCIs, synthesized by a sustainable route, were effective in removing Cr(VI) in aqueous media, presenting reductive and adsorbent processes as a removal mechanism.

**Keywords:** e-Waste; toxic metals; adsorption; reduction.

## 1. Introdução

Com a inovação tecnológica, a utilização de dispositivos elétricos e eletrônicos tem aumentado, assim como os resíduos gerados a partir da não utilização desses equipamentos.<sup>1</sup> Tais resíduos são denominados e-lixo. Em 2019, aproximadamente 2,143 kt de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos foram gerados no Brasil, tornando-se o segundo maior país gerador de e-lixo das Américas.<sup>2</sup> Essa quantidade acarreta grandes preocupações de cunho ambiental, uma vez que o e-lixo contém diversos tipos de substâncias nocivas e metais tóxicos que podem trazer malefícios à saúde e ao meio ambiente.<sup>3</sup>

As placas de circuito impresso (PCIs) são exemplos de e-lixo, que são componentes essenciais de todos os equipamentos elétricos e eletrônicos,<sup>4</sup> sendo constituídas, geralmente, por materiais poliméricos, materiais cerâmicos e metais,<sup>4</sup> dentre os quais Cu, Al, Fe, Ni, Zn, Sn, Pb, Au e Ag.<sup>5</sup> Quando descartadas de forma inadequada, as PCIs podem provocar a contaminação do solo por metais, podendo contaminar águas superficiais e subterrâneas e serem absorvidos pelas plantas, acumulando-se, assim, na vegetação.<sup>6</sup>

Uma vez que os metais compõem aproximadamente 28% da PCIs,<sup>7</sup> uma alternativa para seu destino é a sua utilização como fonte de metais para a produção de novos materiais com valor agregado, como por exemplo, nanopartículas metálicas.<sup>8</sup> Essas nanopartículas podem ser utilizadas em diferentes aplicações, incluindo remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em sistemas aquáticos.<sup>9-15</sup>

A utilização de nanopartículas para remoção de contaminantes ambientais é cada vez mais recorrente, uma vez que possuem elevada área superficial, que pode proporcionar um maior número de sítios reativos onde as reações podem ocorrer.<sup>16</sup> A reatividade das nanopartículas pode ser aumentada quando sintetizadas na forma bimetálica ou trimetálica,<sup>16</sup> constituindo-se em uma nova classe de materiais com características específicas, principalmente, devido às interações entre os metais que as compõem.<sup>17</sup>

No que tange às questões ambientais, a poluição dos corpos d'água por metais tóxicos é muito preocupante. Além da possível contaminação dos corpos d'água por metais provenientes do descarte inadequado do e-lixo, metais tóxicos como, por exemplo, o Cr(VI) podem vir a contaminar os corpos d'água devido ao descarte inadequado de resíduos das indústrias onde é utilizado, tais como indústria têxtil, curtumes, indústria galvânica e preservação de madeira.<sup>18</sup> Existem dois estados comuns de oxidação do cromo presentes no ambiente, Cr(III) e Cr(VI),

que possuem propriedades físico-químicas e toxicidade diferentes.<sup>19</sup> Em geral, o Cr(VI) é considerado de 100 a 1000 vezes mais tóxico que Cr(III), podendo causar danos à saúde, como vômitos, congestão pulmonar, lesão hepática e doenças respiratórias.<sup>19</sup> Além disso, é mutagênico e carcinogênico.<sup>20</sup>

A remoção de resíduos de Cr(VI) é um processo de elevado custo,<sup>21</sup> sendo necessário, portanto, o desenvolvimento de métodos alternativos. Dentre esses, a síntese de materiais que promovam a redução química do Cr(VI) ou a adsorção de Cr(VI), tem se mostrado como métodos promissores. A redução do Cr(VI) em Cr(III) tem como principal vantagem o fato do Cr(III) ser relativamente menos biodisponível e menos tóxico quando comparado ao Cr(VI).<sup>18</sup> Por outro lado, o processo de adsorção do Cr(VI) tem como vantagem o acúmulo deste contaminante no adsorvente, o que facilita um tratamento posterior.

Nesse sentido, o presente estudo tem como principal objetivo utilizar nanopartículas polimetálicas a partir de PCIs e aplicá-las na remoção de Cr(VI) em meio aquoso.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Reagentes e Soluções

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico e todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água ultrapura, obtida a partir do sistema Milli-Q® (Millipore Corporation), e armazenadas a 4 °C. Cromato de potássio e acetona foram adquiridos da Merk. Borohidreto de sódio (98,0%) foi obtido da Vetec. Ácido sulfúrico foi adquirido da Alphatec. Etanol, hidróxido de sódio, 1,5-difenilcarbazida, ácido clorídrico e ácido nítrico foram adquiridos da Neon.

A solução de 1,5-difenilcarbazida ( $8,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) foi preparada utilizando acetona como solvente em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 1:99 v/v).

### 2.2. Extração dos metais das PCIs

A extração dos metais presentes nas PCIs foi realizada conforme descrito em trabalhos anteriores.<sup>8</sup> Primeiramente, as PCIs de computadores obsoletos foram trituradas utilizando um moinho de martelos. Em seguida, foi realizada a digestão química das PCIs, em que foi utilizada água régia (HNO<sub>3</sub>/HCl) como oxidante, na proporção de 105 mL para 7,0 g das PCIs. O sistema permaneceu em repouso pelo período de 12 horas e, após esse intervalo de tempo, foi mantido em um sistema de lixiviação em refluxo sob agitação constante e aquecimento a  $115 \pm 5$  °C em banho de glicerina por 2 horas. Após a digestão química, a mistura foi filtrada e transferida para balão de 250 mL sendo o volume completado com solução de HCl 5% v/v.

### 2.3. Síntese e caracterização das nanopartículas polimetálicas

A síntese das nanopartículas polimetálicas a partir de placas de circuito impresso (NP-PCIs) foi realizada a partir da redução química dos metais presentes no licor obtido (item 2.2), conforme descrito em um trabalho anterior.<sup>8</sup> Inicialmente, foi realizado o ajuste do pH do licor obtido para 3,0 com auxílio de uma solução de NaOH (10,0 mol L<sup>-1</sup>). Em seguida, 100 mL de uma solução de borohidreto de sódio (1,06 mol L<sup>-1</sup>) foi adicionada lentamente com o auxílio de uma bureta a 100 mL do licor obtido da digestão química das PCIs, com fluxo de aproximadamente 0,05 mL s<sup>-1</sup>, sob agitação constante. As NP-PCIs obtidas foram filtradas a vácuo, lavadas com água deionizada e etanol, secas em estufa à 50 °C e armazenadas em temperaturas abaixo de -4 °C até a utilização.

A caracterização das NP-PCIs foi descrita em um trabalho realizado anteriormente.<sup>8</sup> A análise morfológica foi realizada utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão (FEI Tecnai modelo G2-20 - SuperTwin) com uma voltagem de aceleração de 120 kV, equipado com detector (EDAX) de Si-Li para Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia, o qual foi utilizado para realizar também uma análise elementar do material. As NP-PCIs foram dispersas em acetona, sonicadas por 10 minutos e depositadas sobre uma grade revestida de cobre. A análise superficial foi realizada através da adsorção e dessorção de nitrogênio (Autosorb 1, Quantachrome), envolvendo 40 ciclos de adsorção e dessorção do nitrogênio e degaseificação a temperatura de 100 °C por um período de 14 horas. O método Brunauer-Emmett-Teller foi utilizado para determinar a área superficial específica do material e o método Barrett, Joyner e Halenda para determinar o volume e tamanho dos poros. As análises estruturais foram realizadas utilizando um Difractômetro de raios X (Bruker modelo D8 Discover), com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1541$  nm) e variação do ângulo  $2\theta$  de 5 a 95° e um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (VARIAN 660-IR) com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR na região de 200 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Os picos característicos obtidos através da difração de raios X foram identificados utilizando o programa Search Match.

Para complementar a caracterização, foi determinado o pH do ponto de carga zero (PZC) das NP-PCIs de acordo com a metodologia adaptada de Calvete e colaboradores.<sup>22</sup> Para isso, inicialmente, 20,00 mL de soluções de NaCl (0,050 mol L<sup>-1</sup>) tiveram o pH ajustado em uma faixa de 2 a 12, utilizando soluções de HCl ou NaOH, ambas a 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, foram adicionadas 10,0 mg de NP-PCIs. O sistema foi levado a agitação constante (250 rpm em mesa agitadora - SOLAB, Modelo SL-180/A) durante um período de 48 horas. Após esse intervalo de tempo, as soluções foram centrifugadas e o pH final do sobrenadante foi determinado. O pH<sub>PZC</sub> foi determinado como sendo o ponto que cruza a origem na curva  $\Delta$ pH versus pH inicial.

Para a análise quantitativa dos principais metais constituintes das nanopartículas, foi realizada uma digestão ácida das NP-PCIs (10 mg) utilizando 2 mL de ácido nítrico concentrado e 25 mL de água Milli-Q. Após a adição da solução ácida às NP-PCIs, a mistura foi levada à fervura a 300 °C até redução do volume inicial e em seguida a solução ácida foi avolumada em balão de 100 mL. A quantificação de Cu, Zn e Fe foi realizada através da técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama (Agilent Technologies 200 Series AA).

#### 2.4. Ensaio de remoção de Cr(VI)

Para os ensaios iniciais de remoção do Cr(VI), 10,0 mg das NP-PCIs foram adicionadas a 25,00 mL de solução Cr(VI) (50 mg L<sup>-1</sup>). O sistema foi mantido sob agitação orbital com velocidade de rotação de 250 rpm (mesa agitadora – SOLAB, Modelo SL-180/A). Em tempos pré-determinados, alíquotas foram recolhidas, sendo adicionado a elas reagentes específicos para determinação das espécies Cr(VI) e Cr(III).

A determinação de Cr(VI), foi realizada de acordo com o Standard Methods 3500–Cr (APHA, 2000), em que foi utilizado o método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida. Para isso, após cada reação, uma alíquota de 150 µL de amostra foi transferida para um balão volumétrico de 5,00 mL, sob o qual também foram adicionados 10 µL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e 100 µL de solução de 1,5-difenilcarbazida (8,25×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>), tendo o volume completado com água Milli-Q. Em seguida, as amostras foram filtradas utilizando membranas de PTFE (poros de 0,45 µm e 13 mm de diâmetro, Millipore).

Para determinação de Cr(III), após cada reação, foi retirada uma alíquota de 4,00 mL em que foram adicionados a ela 500 µL de solução de EDTA (0,1 mol L<sup>-1</sup>), 1,00 mL de tampão acetato (0,18 mol L<sup>-1</sup>; pH 4) e 2,00 mL de água Milli-Q. O sistema foi aquecido a uma temperatura de 80 °C por 30 minutos e, em seguida, resfriado em banho de gelo. Posteriormente, as amostras foram filtradas utilizando membranas de PTFE (poros de 0,45 µm e 13 mm de diâmetro, Millipore).

Diferentes parâmetros foram avaliados, como (1) tempo de equilíbrio, (2) pH inicial da solução (2; 4; 6; 8; 10 e 12), (3) quantidade de NP-PCIs (10, 15, 20, 30 e 40 mg) e (4) concentração inicial Cr(VI) (25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0 e 200,0 mg L<sup>-1</sup>). Para os ajustes de pH, foram usadas soluções de NaOH ou HCl, ambas nas concentrações de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

#### 2.5. Mecanismo de remoção

Para investigar os processos envolvidos na remoção do Cr(VI), após a reação foi realizada a determinação de Cr(VI) e Cr(III) presente na solução resultante para quantificar o quanto de Cr(VI) havia sido reduzido. Para quantificar o quanto de Cr(VI) e Cr(III) haviam sido adsorvidos pelas NP-PCI, foi realizada uma digestão ácida

das NP-PCIs, de modo a garantir que todas as espécies adsorvidas estivessem presentes em solução. Para isso, após a reação, o sistema foi centrifugado para remoção das NP-PCIs, as quais foram lavadas com água Milli-Q e centrifugadas novamente. Esse processo foi repetido três vezes. Após serem lavadas, as NP-PCIs foram adicionadas em béquer contendo 30,00 mL de água Milli-Q e 2,00 mL de ácido nítrico concentrado. Em seguida, a mistura foi levada à fervura em chapa aquecedora a 300 °C até redução do volume inicial. Após o resfriamento, a solução ácida foi avolumada em balão de 25,00 mL e teve o pH ajustado para aproximadamente 5.

#### 2.6. Monitoramento do processo de remoção

Para a determinação da concentração de Cr(VI) e Cr(III) remanescente na solução, foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/Vis (Thermo scientific - Evolution Array) nos comprimentos de onda 542 e 543 nm, respectivamente.

A capacidade de remoção de cromo por quantidade de NP-PCIs em determinado intervalo de tempo (q) ou no tempo de equilíbrio (q<sub>e</sub>) e a porcentagem de remoção do cromo foram calculadas de acordo com as Equações 1 e 2.

$$q \text{ ou } q_e = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (2)$$

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização das NP-PCI

A caracterização das NP-PCIs foi apresentada em um trabalho anterior.<sup>8</sup> De modo geral, as NP-PCIs foram caracterizadas pela técnica de microscopia, em que foi evidenciado que elas apresentaram um formato esférico, capacidade de aglomeração e tamanho de cerca de 30 nm. Por meio da técnica de Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva, foi possível observar que as NP-PCIs eram constituídas, principalmente, por Cu, Fe e Zn. Pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foi possível calcular a área superficial, o volume e o tamanho dos poros das NP-PCIs que foram iguais a 693 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 3,99 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e 3,12 nm, respectivamente. Picos de difração característicos de Cu<sup>0</sup> e Cu<sub>2</sub>O foram observados no difratograma de raios X. As demais espécies não foram observadas no difratograma provavelmente devido a características amorfas das nanopartículas ou pelo fato de estarem presentes em menor quantidade. Uma vez que, conforme determinado por Espectroscopia de Absorção Atômica, as NP-PCIs são constituídas, principalmente, por Cu (46%, m/m), seguida por Fe (8%, m/m) e Zn (5%, m/m).

### 3.2. Remoção de Cr(VI) pelas NP-PCIs

#### 3.2.1. Determinação do tempo de equilíbrio

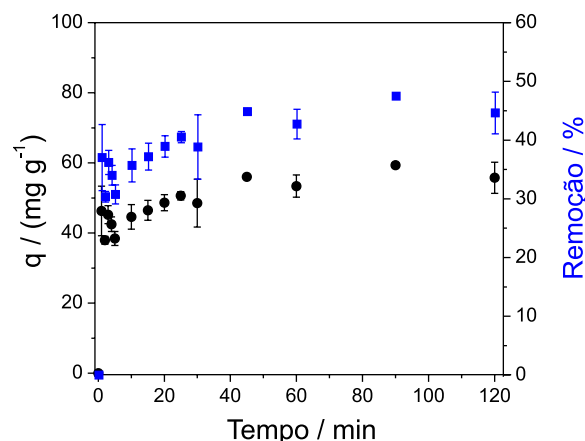
Inicialmente, o tempo de equilíbrio de remoção do Cr(VI) pelas NP-PCIs foi determinado. Como é possível observar na Figura 1, a remoção do Cr(VI) ocorre rapidamente nos minutos iniciais, atingindo uma capacidade de remoção de 48,5 mg g<sup>-1</sup> nos primeiros 30 min de reação. Após esse tempo, a capacidade de remoção teve um pequeno aumento até 60 min (q = 53,4 mg g<sup>-1</sup>), tempo no qual o sistema entra em equilíbrio. Essa rápida remoção nos minutos iniciais da reação ocorre devido ao fato de que os sítios ativos das NP-PCIs estavam disponíveis. Porém, com o passar do tempo, tais sítios vão sendo ocupados e a remoção do Cr(VI) ocorre mais lentamente até o equilíbrio. Para as reações posteriores, foi escolhido o tempo de 90 min para se ter maior confiabilidade de que o equilíbrio foi alcançado.

#### 3.2.2. Influência do pH inicial da solução de Cr(VI)

Para verificar a influência do pH na remoção do Cr(VI), ensaios foram realizados em diferentes valores de pH inicial (Figura 2).

Como pode ser observado na Figura 2A, as porcentagens de remoção são mais elevadas em valores mais baixos de pH, sendo igual a 73,5% em pH 2 e aproximadamente 2% em pH 12. Matusik e Bajda também observaram uma diminuição da adsorção de Cr(VI) com o aumento do pH, quando utilizaram como material adsorvente caulinitas carregadas positivamente.<sup>21</sup> Bajda and Kłapyta (2013) também observaram uma maior remoção de Cr(VI) por clinoptilolita modificada por brometo de hexadeciltrimetilamônio, glauconita e montmorilonita em menores valores de pH.<sup>23</sup>

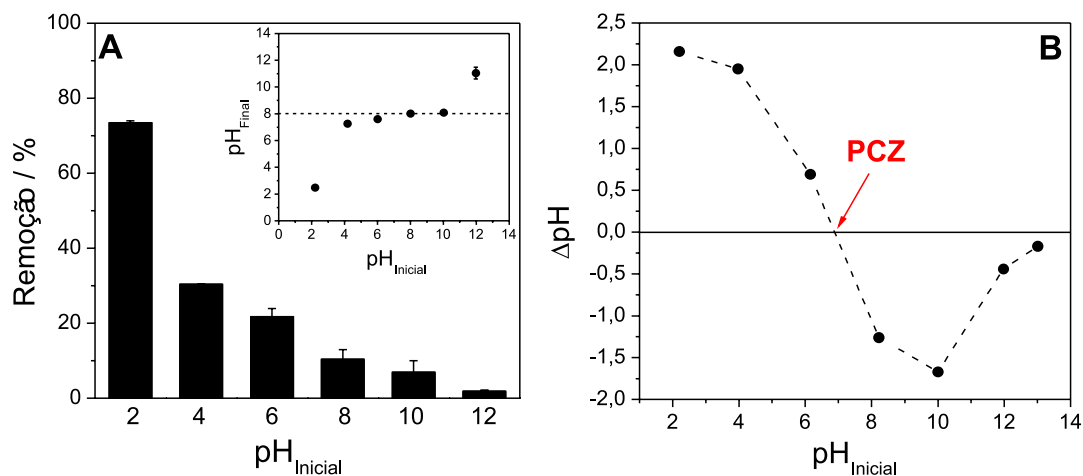
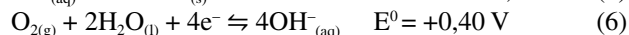
As diferenças observadas na porcentagem de remoção de Cr(VI) em diferentes valores de pH<sub>inicial</sub> do sistema, podem ser justificadas com base na oxidação das NP-PCIs, que promovem mudanças no pH e, também, das espécies de cromo presentes no sistema em diferentes valores de pH. Durante a reação, apesar do pH ter sido



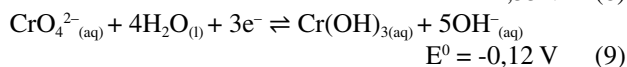
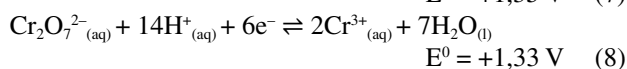
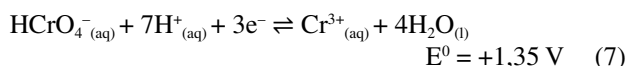
**Figura 1.** Tempo de equilíbrio de remoção do Cr(VI) pelas NP-PCIs. Condições experimentais: C<sub>0</sub> Cr(VI) = 50,0 mg L<sup>-1</sup>; V = 25,00 mL; T = 25 °C; tempo de remoção = 210 minutos; quantidade de NP-PCIs = 12,5 mg; sem ajuste de pH (pH<sub>inicial</sub> ~ 5,0).

ajustado inicialmente, mudanças no pH do sistema foram observadas, como pode ser observado no *insert* da Figura 2A. O pH ajustado inicialmente para 2 aumentou para aproximadamente 3, enquanto os pH ajustados para 4 e 6 aumentaram para aproximadamente 8. Os pH ajustados para 10 e 12 diminuíram para aproximadamente 8 e 11, respectivamente.

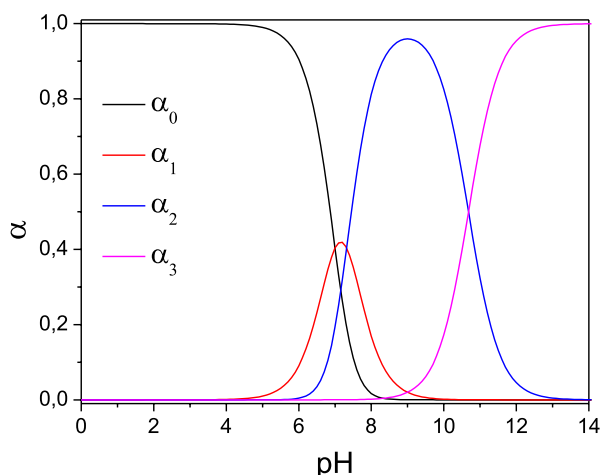
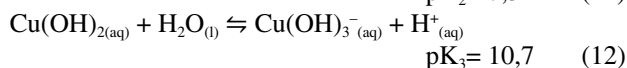
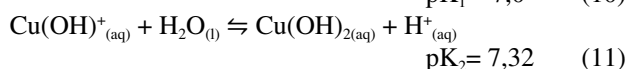
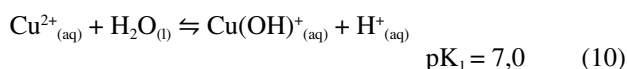
Conforme relatado por Nascimento e colaboradores,<sup>8</sup> as NP-PCIs são constituídas principalmente pelo metal cobre, que pode sofrer oxidação e promover a redução das espécies de Cr(IV) e de oxigênio dissolvido em água, levando a um aumento do pH do meio, de acordo com as Equações 3-9. Lv *et al.* também observaram um aumento do pH do sistema durante a reação, ao qual atribuíram a oxidação do Fe<sup>0</sup> por espécies de Cr(VI).<sup>24</sup>



**Figura 2.** (A) Porcentagem de remoção do Cr(VI) em função do pH inicial do sistema; (*Insert* de A) pH<sub>inicial</sub> e pH<sub>final</sub> do sistema solução Cr(VI) e NP-PCIs; (B) Ponto de carga zero das NP-PCIs. Condições experimentais: C<sub>0</sub> Cr(VI) = 50,0 mg L<sup>-1</sup>; V = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 90 minutos; quantidade de NP-PCIs = 10 mg.



Pode ser observado no *insert* da Figura 2A que, apesar do pH inicial ter sido ajustado, após o início da reação é observada uma região tampão em pH ~8. Essa região tampão é devido a formação de hidroxocomplexos de cobre a partir do  $\text{Cu}^{2+}$  proveniente da oxidação do  $\text{Cu}^0$  presente nas NP-PCIs<sup>25</sup> como pode ser observado nas Equações 10-12 e, também, visualizadas no diagrama de distribuição de espécies do cobre (Figura 3). Em pH 8, pode-se observar a presença predominante das espécies  $\alpha_1 = \text{Cu}(\text{OH})^+$  e  $\alpha_2 = \text{Cu}(\text{OH})_2$ , sendo essa última espécie pouco solúvel em solução.



**Figura 3.** Diagrama de distribuição de espécies para o  $\text{Cu}^{2+}$ . (Gráfico gerado com a planilha eletrônica TitGer).  $\alpha_0 = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha_1 = \text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\alpha_2 = \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\alpha_3 = \text{Cu}(\text{OH})_3^-$ .

Em relação às espécies de Cr(VI), a espécie  $\text{HCrO}_4^-$  é predominante em valores de pH entre 1 e 6,5. A espécie  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  é predominante em valores de pH entre 1 e 7,5, principalmente, em concentrações muito elevadas. A espécie  $\text{CrO}_4^{2-}$  é predominante em valores de pH acima de 6,5.<sup>26</sup>

Dessa forma, a maior porcentagem de remoção em  $\text{pH}_{\text{inicial}} 2$  é devido à presença predominante da espécie  $\text{HCrO}_4^-$ , que pode ser facilmente reduzida em Cr(III) pelo  $\text{Cu}^0$  (Eq. 7), presente nas NP-PCIs. Essa espécie predomina durante toda reação, uma vez que o pH ao final da reação é aproximadamente 3. Para os valores de  $\text{pH}_{\text{inicial}} 4$  e 6, no início da reação ocorre redução  $\text{HCrO}_4^-$ , porém o pH

da solução eleva rapidamente para aproximadamente 8, cuja espécie predominante é  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Porém, essa espécie dificilmente é reduzida em Cr(III) pelo  $\text{Cu}^0$  (Eq. 3, 5 e 9) devido ao seu baixo potencial de redução. Para valores de  $\text{pH}_{\text{inicial}} 8, 10$  e 12, a espécie predominante é  $\text{CrO}_4^{2-}$ , que dificilmente é reduzida em Cr(III).

Uma vez que o Cr(VI) pode ser reduzido em Cr(III), principalmente em pH 2, foi realizada a quantificação de Cr(III) no sobrenadante ao final das reações, sendo as concentrações de Cr(III) obtidas para os valores de  $\text{pH}_{\text{inicial}} 2, 4, 6$  e 8, respectivamente, 28,2; 10,3; 8,5 e 4,1  $\text{mg L}^{-1}$ . Para os  $\text{pH}_{\text{inicial}} 10$  e 12, não foi detectado Cr(III) pelo método analítico utilizado.

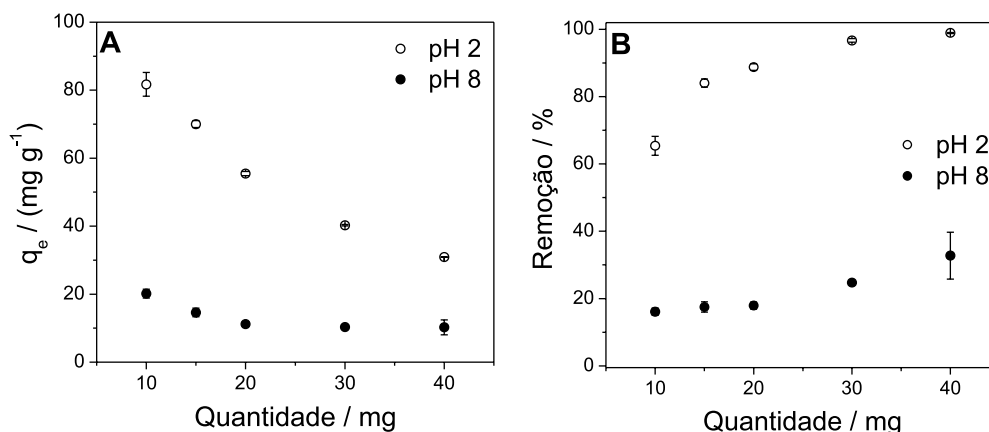
Ainda assim, é observada a remoção de Cr(VI), mesmo que em baixa quantidade. Esse resultado sugere que a remoção do Cr(VI) não ocorre somente por processo de redução, mas também por processo adsorptivo. Em um trabalho anterior, Nascimento e colaboradores<sup>8</sup> identificaram  $\text{Cu}_2\text{O}$  na composição das NP-PCIs, sendo que essa espécie pode ser responsável pela adsorção de espécies de Cr(VI) e Cr(III).

Uma vez que processos adsorptivos também podem estar presentes no processo de remoção do cromo, a carga superficial das NP-PCIs durante a reação é um aspecto importante a ser considerado, pois influencia no processo de remoção. Como observado na Figura 2B, o ponto de carga zero das NP-PCIs é igual a 6,9. Logo, para soluções com pH abaixo de 6,9, as NP-PCIs se encontram carregadas positivamente e para soluções com pH acima de 6,9, as NP-PCIs se encontram carregadas negativamente. Dessa forma, uma vez que para o pH inicialmente ajustado em 2 ocorre aumento do pH para 3 (*insert* da Figura 2A), as NP-PCIs se encontram positivamente carregadas, havendo uma atração eletrostática com a espécie  $\text{HCrO}_4^-$ , espécie predominante no sistema neste valor de pH, o que favorece o processo de remoção. Por outro lado, para os valores de  $\text{pH}_{\text{inicial}} 4, 6, 8, 10$  e 12, como ocorre aumento do pH do sistema para valores acima de 6,9 (*insert* da Figura 2A), as NP-PCIs se encontram negativamente carregadas. E uma vez que, para valores de pH acima 6,5, a espécie de cromo predominante é aniônica,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ocorre uma repulsão eletrostática entre essas espécies e as NP-PCIs, dificultando assim o processo de adsorção.

### 3.2.3. Influência da quantidade de NP-PCIs na remoção de Cr(VI)

Uma vez que é possível ocorrer dois processos de remoção de acordo com o pH inicial da solução, o efeito da quantidade de NP-PCIs na remoção de Cr(VI) foi investigado em sistemas cujos pH iniciais foram ajustados para 2 e 8, como mostrado na Figura 4.

Como os processos envolvidos da remoção de Cr(VI) ocorrem na superfície do material, a quantidade de material utilizado influencia na quantidade de material removido, conforme observado na Figura 4 para os dois valores de pH. Para uma mesma concentração de Cr(VI) e volume



**Figura 4.** Efeito da quantidade de NP-PCIs na remoção de Cr(VI). Condições Experimentais: C<sub>0</sub> Cr(VI) = 50 mg L<sup>-1</sup>; volume = 25,0 mL; quantidade de NP-PCIs = 10 – 40 mg; temperatura 25 °C, pH = 2 ou 8; tempo de remoção = 90 minutos.

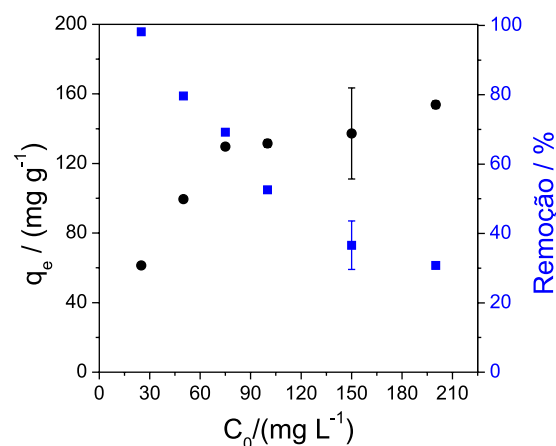
de solução, as quantidades de Cr(VI) removidas por uma unidade de massa das NP-PCIs, diminuiriam com o aumento da quantidade de nanomaterial. Para valores de pH<sub>inicial</sub> 2, a capacidade de remoção do Cr(VI) diminuiu de 81,7 para 30,9 mg g<sup>-1</sup> com o aumento da quantidade de NP-PCIs 10 para 40 mg. Para valores de pH<sub>inicial</sub> 8, a diminuição da capacidade de remoção de Cr(VI) com o aumento da quantidade de NP-PCIs foi menos pronunciado, diminuindo de 20,1 para 10,2 mg g<sup>-1</sup> com aumento da quantidade de NP-PCIs de 10 para 40 mg. No entanto, a adição de mais NP-PCIs pode fornecer mais sítios ativos para o cromo e com isso uma eficiência de remoção mais aprimorada, como pode ser observada na Figura 4B.

A mudança na capacidade de remoção do Cr(VI) menos acentuada com o aumento da quantidade de NP-PCIs em pH 8, é devido a repulsão eletrostática que ocorre entre o CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e as NP-PCIs que encontram-se carregadas negativamente neste valor de pH, uma vez que possuem ponto de carga zero igual a 6,9 (Figura 2B).

### 3.2.4. Influência da concentração inicial de Cr(VI)

Uma vez que a remoção de Cr(VI) foi mais eficaz em pH<sub>inicial</sub> 2, este valor de pH foi escolhido para os ensaios do efeito da concentração inicial de Cr(VI) (Figura 5).

Como é possível observar na Figura 5, as taxas de remoção do Cr(VI) diminuíram com o aumento das concentrações iniciais de Cr(VI), apresentando uma remoção de ~100% do Cr(VI) para a concentração inicial de 25,0 mg L<sup>-1</sup> e apenas ~31% do Cr(VI) para a concentração de 200,0 mg L<sup>-1</sup>. Essa redução na taxa de remoção ocorre pois, à medida que a concentração inicial de Cr(VI) aumenta na solução, os sítios ativos das NP-PCIs vão sendo ocupados. Embora as taxas de remoção de Cr(VI) tenham diminuído continuamente com o aumento das concentrações iniciais de Cr(VI), ao observar os resultados em termos de capacidade de remoção, é possível observar que a quantidade de Cr(VI) removida por massa fixa de NP-PCIs aumenta de 61,3 para 153,8 mg g<sup>-1</sup> com o aumento da concentração de Cr(VI) de 25 para 200 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse aumento da quantidade removida com o aumento da concentração,



**Figura 5.** Efeito da concentração inicial de Cr(VI) no processo de remoção. Condições experimentais: pH<sub>inicial</sub> = 2,0; temperatura = 25 °C, tempo de reação = 90 min, quantidade de NP-PCIs = 15 mg; C<sub>0</sub> Cr (VI) = 25,0 – 200,0 mg L<sup>-1</sup>.

ocorre pois o aumento da concentração inicial do Cr(VI) promove um aumento da força motriz do meio, elevando assim a transferência de espécies de cromo da fase aquosa para a superfície das nanopartículas e sugere que os sítios ativos das nanopartículas ainda não foram totalmente ocupados.<sup>27</sup>

### 3.3. Mecanismo de remoção

Como discutido anteriormente, a remoção do Cr(VI) em pH 2 pode ocorrer, principalmente, por processos redutivos, convertendo Cr(VI) em Cr(III). Para valores de pH acima de 6,5, a remoção pode ocorrer, principalmente, por processos de adsorção. Desta forma, a fim de propor um mecanismo de remoção do Cr(VI) pela NP-PCIs, foram realizados ensaios para os valores de pH<sub>inicial</sub> 2 e 8 quantificando as espécies de Cr(VI) e Cr(III) no sobrenadante e no sólido (NP-PCIs), sendo necessária uma etapa de digestão nas nanopartículas sólidas para quantificação das espécies presentes no nanomaterial. Os resultados foram resumidos na Tabela 1.

Em pH 2 ocorreu, majoritariamente, a redução do Cr(VI) em Cr(III) e em menor quantidade ocorreu a adsorção

**Tabela 1.** Processos envolvidos na remoção de cromo em pH 2 e 8. Condições experimentais: Condições experimentais:  $C_0$  Cr(VI) = 50,0 mg L<sup>-1</sup>; volume = 25,00 mL; temperatura do sistema = 25 °C; tempo de remoção = 90 minutos; quantidade de NP-PCIs = 10 mg.

pH 2			
% Remoção	% Adsorção Cr(VI)	% Adsorção Cr(III)	% Redução
72,96 ± 0,93	12,76 ± 1,05	2,71 ± 1,36	52,06 ± 8,6
pH 8			
% Remoção	% Adsorção Cr(VI)	% Adsorção Cr(III)	% Redução
11,75 ± 2,94	0,35 ± 0,07	4,51 ± 1,18	3,13 ± 0,55

dessas espécies. Conforme discussão anterior, em pH<sub>inicial</sub> 2 a espécie predominante HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> pode ser facilmente reduzida por Cu<sup>0</sup> presente nas NP-PCIs a espécies de Cr(III) (Eq. 3 e 7). Em pH<sub>inicial</sub> 8, a espécie predominante CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> não é reduzida pelo principal constituinte das NP-PCIs, o Cu<sup>0</sup>. No entanto, como as NP-PCIs também são constituídas por uma pequena fração de Zn<sup>0</sup>, este metal pode promover a redução de uma pequena quantidade de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, como mostrado nas Equações 9 e 13. Dessa forma, em pH<sub>inicial</sub> 8 a remoção ocorreu principalmente por processo adsorptivo, mas também foi observado que é possível ocorrer processo de redução neste valor de pH.



Espécies como Cu<sub>2</sub>O e outros óxidos e/ou hidróxidos de Cu, Fe e Zn também estão presentes na composição das NP-PCIs.<sup>8</sup> Essas espécies podem promover a adsorção de espécies de Cr(VI) e Cr(III) presentes no meio.

Resultados semelhantes foram observadas em outros trabalhos. Wei *et al.* observaram que a quantidade de cromo adsorvido por nanocompósito de montmorilonita revestido com nanocarbono foi maior em pH 2 (100 mg g<sup>-1</sup>) quando comparada a pH 8 (12,4 mg g<sup>-1</sup>), sendo que em pH 2 grande parte do cromo adsorvido foi o Cr(III) proveniente da redução do Cr(VI).<sup>28</sup>

#### 4. Conclusão

Pela primeira vez, nanopartículas polimetálicas sintetizadas a partir de PCIs foram utilizadas na remoção de Cr(VI) em meio aquoso. Os resultados mostraram que as NP-PCIs são capazes de remover de forma rápida e eficiente Cr(VI), principalmente, em pH ácido. A remoção do Cr(VI) ocorre através de processos redutivos e adsorptivos, sendo tais processos dependentes do pH do meio. Em valores de pH 2, o processo de redução é predominante, enquanto que em pH 8, o processo de adsorção é que predomina na remoção de Cr(VI). Portanto, pode-se concluir que nanopartículas polimetálicas podem ser sintetizadas por uma rota sustentável envolvendo resíduos eletrônicos, como as placas de circuito impresso, gerando nanomateriais com valor agregado, que podem ser aplicados com sucesso na descontaminação de metais tóxicos como Cr(VI) presentes em sistemas aquosos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (processo 449909 / 2014-0), Fundação de Apoio à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e CNPq / FAPEMIG (convênio registrado no SICONV: 793988/2013). Agradecemos o apoio da CAPES - código de Financiamento 001.

#### Referências Bibliográficas

- Joo, J.; Kwon, E. E.; Lee, J.; Achievements in pyrolysis process in E-waste management sector. *Environmental Pollution* **2021**, 287, 117621. [Crossref]
- Forti, V.; Baldé, C. P.; Kuehr, R.; Bel, G.; The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, Flows, and the Circular Economy Potential 2020. [Crossref]
- Araújo, M. G.; Magrini, A.; Mahler, C. F.; Bilitewski, B.; A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. *Waste Management* **2012**, 32, 335. [Crossref] [PubMed]
- Yamane, L. H.; de Moraes, V. T.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.; Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management* **2011**, 31, 2553. [Crossref]
- Chen, M.; Ogunseitan, O. A.; Wang, J.; Chen, H.; Wang, B.; Chen, S.; Evolution of electronic waste toxicity: Trends in innovation and regulation. *Environment International* **2016**, 89–90, 147. [Crossref]
- Cui, J.-L.; Luo, C.-L.; Tang, C. W.-Y.; Chan, T.-S.; Li, X.-D.; Speciation and leaching of trace metal contaminants from e-waste contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, 329, 150. [Crossref]
- Liang, G.; Tang, J.; Liu, W.; Zhou, Q.; Optimizing mixed culture of two acidophiles to improve copper recovery from printed circuit boards (PCBs). *Journal of Hazardous Materials* **2013**, 250–251, 238. [Crossref]
- Nascimento, M. A.; Cruz, J. C.; dos Reis, M. F.; Damasceno, O. I. C.; Reis, E. L.; Reis, C.; de Oliveira, A. F.; Lopes, R. P.; Synthesis of polymetallic nanoparticles from printed circuit board waste and application in textile dye remediation. *Journal*

- of *Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6*, 5580. [[Crossref](#)]
9. Leles, P. G.; Nascimento, M. A.; Cruz, J. C.; de Sousa, P. V. F.; Lopes, R. P.; Study of the chromium(VI) removal from aqueous systems by cobalt nanoparticles. *Química Nova* **2019**, *42*, 497. [[Crossref](#)]
  10. Nascimento, M. A.; Cruz, J. C.; Rodrigues, G. D.; de Oliveira, A. F.; Lopes, R. P.; Synthesis of polymetallic nanoparticles from spent lithium-ion batteries and application in the removal of reactive blue 4 dye. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *202*, 264. [[Crossref](#)]
  11. dos Santos Sena, S.; da Cruz, J. C.; de Carvalho Teixeira, A. P.; Lopes, R. P.; Cr(VI) reduction and adsorption by bimetallic nanoparticles from Li-ion batteries. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27*, 39211. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
  12. Ourique, M. F.; Sousa, P. V. F. de; Oliveira, A. F. de; Lopes, R. P.; Comparative study of the direct black removal by Fe, Cu, and Fe/Cu nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 28928. [[Crossref](#)]
  13. Marcelo, C. R.; Puiatti, G. A.; Nascimento, M. A.; Oliveira, A. F.; Lopes, R. P.; Degradation of the Reactive Blue 4 Dye in Aqueous Solution Using Zero-Valent Copper Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* **2018**, *2018*, Article ID 4642038. [[Crossref](#)]
  14. Oliveira, L. M. F.; Nascimento, M. A.; Guimarães, Y. M.; Oliveira, A. F.; Silva, A. A.; Lopes, R. P.; Removal of beta-lactams antibiotics through zero-valent copper nanoparticles. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2018**, *29*, 1630. [[Crossref](#)]
  15. Cruz, J. C.; Nascimento, M. A.; Amaral, H. A. V.; Lima, D. S. D.; Paula, A.; Teixeira, C.; Lopes, R. P.; Synthesis and characterization of cobalt nanoparticles for application in the removal of textile dye. *Journal of Environmental Management* **2019**, *242*, 220. [[Crossref](#)]
  16. Colombo, A.; Dragonetti, C.; Magni, M.; Roberto, D.; Degradation of toxic halogenated organic compounds by iron-containing mono-, bi- and tri-metallic particles in water. *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *431*, 48. [[Crossref](#)]
  17. Liu, W.-J.; Qian, T.-T.; Jiang, H.; Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *236*, 448. [[Crossref](#)]
  18. Liu, W.; Jin, L.; Xu, J.; Liu, J.; Li, Y.; Zhou, P.; Wang, C.; Dahlgren, R. A.; Wang, X.; Insight into pH dependent Cr(VI) removal with magnetic Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *359*, 564. [[Crossref](#)]
  19. Yang, H.; Li, Z.; Fu, P.; Zhang, G.; Cr(VI) removal from a synthetic solution using a novel carbonaceous material prepared from oily sludge of tank bottom. *Environmental Pollution* **2019**, *249*, 843. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
  20. Omole, M. A.; K'owino, I. O.; Sadik, O. A.; Palladium nanoparticles for catalytic reduction of Cr(VI) using formic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *76*, 158. [[Crossref](#)]
  21. Matusik, J.; Bajda, T.; Immobilization and reduction of hexavalent chromium in the interlayer space of positively charged kaolinites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *398*, 74. [[Crossref](#)]
  22. Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.; Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *155*, 627. [[Crossref](#)]
  23. Bajda, T.; Kłapyta, Z.; Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite. *Applied Clay Science* **2013**, *86*, 169. [[Crossref](#)]
  24. Lv, X.; Xu, J.; Jiang, G.; Xu, X.; Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere* **2011**, *85*, 1204. [[Crossref](#)]
  25. Nascimento, M. A.; Cruz, J. C.; Rodrigues, G. D.; de Oliveira, A. F.; Lopes, R. P.; Synthesis of polymetallic nanoparticles from spent lithium-ion batteries and application in the removal of reactive blue 4 dye. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *202*, 264. [[Crossref](#)]
  26. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137*, 762. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
  27. Shu, J.; Wang, Z.; Huang, Y.; Huang, N.; Ren, C.; Zhang, W.; Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *633*, 338. [[Crossref](#)]
  28. Wei, J.; Tu, C.; Yuan, G.; Bi, D.; Xiao, L.; Theng, B. K. G.; Wang, H.; Ok, Y. S.; Carbon-coated montmorillonite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, *368*, 541. [[Crossref](#)]