

**Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais**



**Dissertação de mestrado**

**Ana Pacheli Heitmann Rodrigues**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍON CÁDMIO DO MEIO AQUOSO  
UTILIZANDO COMPÓSITO MAGNÉTICO  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$**

**Belo Horizonte**

**Janeiro de 2014**

Ana Pacheli Heitmann Rodrigues

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍON CÁDMIO DO MEIO AQUOSO  
UTILIZANDO COMPÓSITO MAGNÉTICO  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela de Mello Ferreira

Co-orientador: Dr<sup>a</sup>. Gabriela Cordeiro Silva

Belo Horizonte

Janeiro de 2014

R696 Rodrigues, Ana Pacheli Heitmann.  
Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando  
compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  / Viviane Vasconcelos Leite. –  
2014. -

129 f. : il. ; tabs. ; grafs. –

Orientador: Ângela de Mello Ferreira.

Co-orientador: Gabriela Cordeiro Silva.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2014.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Materiais compósitos. 3. Óxido de manganês. 4.  
Cádmio. I. Ferreira, Ângela de Mello. II. Silva, Gabriela Cordeiro. III.  
Título.

CDD: 620.11



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

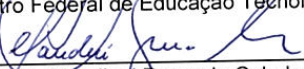
*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*


**“ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO DO  
MEIO AQUOSO UTILIZANDO COMPÓSITO  
MAGNÉTICO  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ ”**

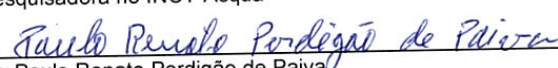
Autora: Ana Pacheli Heitmann Rodrigues  
Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira

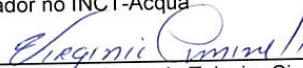
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Claudinei Resende Calado  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Dr<sup>a</sup>. Gabriela Cordeiro Silva  
Pesquisadora no INCT-Acqua

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva  
Pesquisador no INCT-Acqua

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli  
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Belo Horizonte, 22 de Janeiro de 2014.

# **ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍON CÁDMIO DO MEIO AQUOSO UTILIZANDO COMPÓSITO MAGNÉTICO $Mn_3O_4/Fe_3O_4$**

Dissertação apresentada em 22 de Janeiro de 2014 por Ana Pacheli Heitmann Rodrigues, ao curso de mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ângela de Mello Ferreira - orientadora

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

---

Dr<sup>a</sup> Gabriela Cordeiro Silva - coorientadora

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais

---

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Claudinei Rezende Calado

Doutor em Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli

Doutora em Processamento Mineral, Pennsylvania State University

---

Dr<sup>o</sup> Paulo Renato Perdigão de Paiva, Doutor em Geologia, Universidade de Brasília

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido o dom da vida, por ter me dado força e determinação para a realização desse trabalho.

A toda a minha família e ao André pelo amor, carinho e atenção dedicados a mim. Em especial, a minha mãe e avó que sempre apoiaram as minhas decisões.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Angela de Mello pela orientação dedicada, apoio, paciência e colaboração.

A Dr<sup>a</sup> Gabriela Cordeiro pela oportunidade, incentivo, confiança e ensinamentos transmitidos.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Virgínia Ciminelli pelos recursos e infraestrutura disponibilizados no Laboratório de Hidrometalurgia da UFMG.

Aos funcionários do Laboratório de Análises Químicas da Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UFMG) pela disposição em realizar as análises químicas. Ao Centro de Microscopia da UFMG, principalmente ao Érico, pela colaboração e realização da Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Aos funcionários do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET MG, especialmente ao Paulo, pelo auxílio nas análises de caracterização, além da atenção e amizade.

As minhas amigas especiais Jacqueline, Helane e Sandra pelo carinho, amizade, paciência e pelos divertidos momentos que passamos juntas.

A todos os professores e funcionários que, direta ou indiretamente, contribuíram para esse trabalho.

À Comissão de Apoio Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro, ao CEFET-MG e a UFMG pelo suporte instrumental.

**“A mente que se abre a uma nova idéia jamais  
voltará ao seu tamanho original”**

*Albert Einstei*

## RESUMO

A imobilização do íon Cd(II) em meio aquoso utilizando o compósito magnético Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi estudado. A síntese do compósito magnético Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi reproduzida por uma rota simples e menos prejudicial ao meio ambiente do que as rotas disponíveis na literatura. O compósito magnético foi caracterizado, segundo as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, área superficial específica BET (Brunauer, Emmet e Teller), microscopia eletrônica de transmissão (MET), distribuição granulométrica e ponto de carga zero (PCZ), para determinação da composição química e as propriedades microestruturais do material. A sua propriedade magnética foi avaliada por meio de um ensaio de turbidez após tempos distintos de sedimentação. Foram realizados o estudo cinético, e avaliação do efeito do pH na adsorção do Cd(II). Foi realizado também estudo da estabilidade do adsorvente carregado com íon metálico. Os dados de adsorção coletados foram avaliados em termos do modelo de Langmuir-Freundlich e utilizados na determinação dos parâmetros cinéticos. O compósito contendo os íons Cd(II) foi caracterizado segundo as técnicas de EDS, Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Espectroscopia Raman, DRX com refinamento Rietveld e também foram submetidos ao estudo para classificação do sólido segundo o procedimento adaptado baseado na Norma ABNT NBR 10006/2004. Os resultados da caracterização apresentaram fortes evidências de que as partículas maiores de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram revestidas por partículas menores de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O valor de PCZ do compósito foi 6,2 e o valor da área superficial específica foi 44±9m<sup>2</sup>/g. Foi verificado que o compósito magnético apresenta bom potencial para remoção do íon contaminante cádmio, uma vez que a capacidade de adsorção foi de 12,32mg<sub>Cd</sub>/g e 13,64mg<sub>Cd</sub>/g para adsorção no pH 6 e pH 7 respectivamente, chegando a 98% de remoção de Cd(II) em baixas concentrações do íon em solução. O estudo cinético mostrou que o processo de adsorção ocorre de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os resultados de DRX combinado com o refinamento rietveld mostraram modificações nos parâmetros de rede da hausmanita após adsorção sugerindo que o cádmio ocupa os sítios do manganês adsorvido nos cristais. O sólido carregado se mostrou estável e que aproximadamente 1% dos íons foi desorvido em meio aquoso. Os resultados do estudo cinético, alterações estruturais nos cristais de hausmanita e a estabilidade do compósito carregado sugerem que o mecanismo de adsorção do íon cádmio no compósito obtido é específica.

Palavras-chave: adsorção, compósito magnético, óxido de manganês, hausmanita, cádmio



## ABSTRACT

The immobilization of ion Cd (II) in aqueous medium using the magnetic composite  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  was studied. The synthesis of magnetic composite  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  was reproduced by a simple route and less damaging to the environment than the routes available in the literature. The magnetic composite was characterized according to the techniques of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, BET specific surface area (Brunauer, Emmet and Teller), transmission electron microscopy (TEM), particle size distribution and point of zero charge (PZC) for determining the chemical composition and microstructural properties of the material. Their magnetic properties were evaluated by a turbidity test after different times of sedimentation. The kinetic parameters and rating the effect of pH on the adsorption of Cd (II) were carried out. Study the stability of the adsorbent loaded with metal ion was also performed. The collected data were evaluated in terms of adsorption of the Langmuir- Freundlich model and used to determine the kinetic parameters. The composite containing Cd (II) ions was characterized according to EDS techniques , infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, XRD with Rietveld refinement and were also submitted to solid classification according to an appropriate procedure based on ABNT NBR 10006/2004. The characterization results showed strong evidence that the larger  $Fe_3O_4$  particles were coated with smaller particles of  $Mn_3O_4$ . The PZC value of the composite was 6.2 and the value of the specific surface area was  $44 \pm 9 m^2/g$ . It was found that the magnetic composite shows good potential for contaminant removal of cadmium ions, since the adsorption capacity was  $12.32 mg_{Cd}/g$  and  $13.64 mg_{Cd} / g$  for the adsorption pH 6 and pH 7 respectively, reaching 98% of removal of Cd (II) at low ion concentrations in solution. The kinetic study showed that the adsorption occurs according to the kinetic model of the pseudo- second order. The XRD combined with the Rietveld refinement showed changes in the lattice parameters after adsorption of hausmannite suggesting that cadmium manganese occupies sites on the adsorbed crystals. The loaded solid remained stable and that approximately 1% was desorbed ions in aqueous media. The results of the kinetic study, structural alterations in the crystals of hausmannite and stability of the loaded composite suggest that the mechanism of adsorption of the cadmium ion in the composite obtained is specific .

Keywords: adsorption, magnetic composite, oxide of manganese, hausmannite, cadmium.

## Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de estabilidade Eh x pH para as espécies de cádmio em um sistema de Cd – N – H <sub>2</sub> O, a temperatura de 25°C .....	21
Figura 2: Exemplo de isoterma do modelo de Langmuir.....	28
Figura 3: Exemplo de isoterma do modelo de Freundlich.....	29
Figura 4: Exemplo de isoterma do modelo de Langmuir-Freundlich.....	30
Figura 5: Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada).....	32
Figura 6: Modelo do cristal de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Hausmanita).....	34
Figura 7: Metodologia desenvolvida no procedimento experimental.....	41
Figura 8: Difratograma de raios X do compósito magnético Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (hausmanita) sintetizada e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita) comercial.....	50
Figura 9: Difratograma refinado pelo método Rietveld do compósito magnético Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	51
Figura 10: Espectro Raman a) compósito Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	53
Figura 11: Espectros de FTIR para o compósito magnético, hausmanita e magnetita.....	55
Figura 12: Deconvolução de bandas do espectro de FTIR do compósito magnético (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), da hausmanita e da magnetita.....	56
Figura 13: Microscopia Eletrônica de Transmissão a) hausmanita sintetizada b) magnetita comercial.....	57
Figura 14: Microscopia Eletrônica de Transmissão do compósito magnético.....	58
Figura 15: Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (b) do compósito magnético.....	59
Figura 16: Distribuição granulométrica da Hausmanita (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	61
Figura 17: Distribuição granulométrica da Magnetita comercial (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	61
Figura 18: Distribuição granulométrica do compósito magnético (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	61
Figura 19: Ponto de carga zero do compósito magnético Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , da hausmanita e magnetita.....	65
Figura 20: Imagens do ensaio de turbidez.....	67
Figura 21: Efeito do pH em solução aquosa de Cd(II).....	68
Figura 22: Isoterma de adsorção para o Cd(II) em solução aquosa.....	70
Figura 23: Remoção de Cd(II) no compósito magnético em efluente aquoso.....	72
Figura 24: Efeito do tempo de contato na adsorção do Cd(II) em Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	73
Figura 25: Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de Cd(II).....	75
Figura 26: Energia dispersiva de raios X antes e após a adsorção de Cd(II).....	78
Figura 27: Espectro Raman para Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cd.....	79
Figura 28: Deconvolução de bandas do espectro Raman a) Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> b) Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cd.....	80
Figura 29: Espectro de FTIR de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cd.....	81
Figura 30: Deconvolução de bandas do FTIR de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cd.....	82
Figura 31: Difratograma obtido pelo método Rietveld do compósito Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> após adsorção do Cd(II).....	84
Figura 32: Relação Mn desorvido e Cd adsorvido no compósito magnético.....	89

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Teor de cádmio nos efluentes dos principais processos industriais.....	22
Tabela 2: Reagentes utilizados nos ensaios químicos.....	42
Tabela 3: Distribuição estatística da granulometria.....	63
Tabela 4: Valores da turbidez do compósito magnético disperso em água.....	66
Tabela 5: Estabilidade do compósito magnético carregado com íons cádmio...	76
Tabela 6: Parâmetros característicos do Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após adsorção.....	84
Tabela 7: Largura a meia altura (FWHM) em função de $2\theta$ .....	86
Tabela 8: Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld.....	87

## Lista de Equações

$\frac{dq_1}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$	Eq. 1	26
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_f t$	Eq. 2	26
$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$	Eq. 3	26
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	Eq. 4	26
$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	Eq. 5	27
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$	Eq. 6	28
$R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$	Eq. 7	28
$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	Eq. 8	29
$q = \frac{b Q_m C_e^{(\frac{1}{n})}}{1 + b C_e^{(\frac{1}{n})}}$	Eq. 9	29
$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S}$	Eq. 10	46
$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$	Eq. 11	52
$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$	Eq. 12	112
$\frac{1}{V \left[ \frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$	Eq. 13	116
$V_m = \frac{1}{(s + i)}$	Eq. 14	117
$S_{BET} = \frac{N \cdot A_{CS} \cdot V_m}{M}$	Eq. 15	117
$E = h \cdot \nu$	Eq. 16	119
$fc = \frac{2P}{0,106 \times V \times N}$	Eq. 17	125
$V_{HCl} \times fc_{HCl} = V_{KOH} \times fc_{KOH}$	Eq. 18	125

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO .....	19
3. OBJETIVOS.....	21
3.1 Objetivo Geral.....	21
3.2 Objetivos Específicos .....	21
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
4.1 Cádmió.....	22
4.2 Fenômeno de adsorção .....	24
4.2.1 Natureza da adsorção .....	25
4.2.2 Cinética de adsorção .....	27
4.2.3 Termodinâmica da Adsorção .....	28
4.3 Adsorventes para remoção de contaminantes em meio aquoso.....	32
4.3.1 Adsorventes de óxido de manganês na remoção de contaminantes.....	35
4.3.2 Adsorventes magnéticos .....	39
5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	43
5.1 Etapa 1: Síntese e caracterização do compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ ..	44
5.1.1 Reagentes químicos.....	44
5.1.2 Rota de síntese do compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .....	45
5.1.3 Caracterização do compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .....	45
5.2 Parte 2: Ensaios de adsorção do cádmio em compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .....	48
5.2.1 Avaliação do efeito do pH na adsorção do cádmio.....	48
5.2.2 Obtenção da isoterma de adsorção do cádmio .....	49
5.2.3 Avaliação do efeito cinético na adsorção do cádmio .....	49
5.2.4 Classificação do compósito $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ carregado com íons cádmio	50
5.3 Parte 3: Caracterização do compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ contendo íons cádmio.....	50
5.3.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld.....	50
5.3.2 Espectroscopia dispersiva de Raios X (EDS) .....	51

5.4	Técnicas analíticas.....	51
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
6.1	Caracterização do composto $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .....	52
6.1.1	Difração de Raios X e Refinamento Rietveld.....	52
6.1.2	Espectroscopia Raman.....	55
6.1.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	56
6.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	59
6.1.5	Granulometria a laser .....	62
6.1.6	Fisissorção de $N_2$ – Método B.E.T.....	66
6.1.7	Ponto de Carga Zero .....	66
6.1.8	Ensaio de turbidez .....	68
6.2	Ensaio de adsorção do Cd(II) no composto magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .....	70
6.2.1	Avaliação do efeito do pH na sorção do cádmio.....	70
6.2.2	Avaliação do efeito cinético na sorção do Cd(II).....	75
6.2.3	Classificação do composto $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ carregado com íons cádmio .....	78
6.3	Caracterização do composto $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ carregado com Cd(II) .....	79
6.3.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X .....	79
6.3.2	Espectroscopia Raman.....	80
7	CONCLUSÃO .....	93
8	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96
	APÊNDICE A.....	113
	APÊNDICE B.....	126
	APÊNDICE C .....	130

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição dos sistemas aquáticos por elementos contaminantes afetam a qualidade do meio ambiente, representa risco para a saúde humana e compromete a biodiversidade. Esses elementos são originários de fontes naturais ou antropogênicas, como atividades econômicas, a maioria delas industriais, embora a disposição de rejeitos domésticos também contribua para a sua liberação (GOMES et al., 1995). O descarte excessivo dessas substâncias no meio ambiente tomou grandes dimensões e atualmente representa um dos maiores problemas ambientais do mundo (MUNIZ; OLIVEIRA, 2006; XIN et al., 2012 ).

Os efluentes líquidos industriais apresentam composição química bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos. Atualmente, a remoção de alguns metais de corpos d'água tem recebido considerável atenção uma vez que se apresentam como substâncias altamente tóxicas, bioacumulativas e não biodegradáveis (VOLESKY, 2001). O nível de toxicidade desses contaminantes depende da especiação, das condições ambientais, da presença de substâncias reativas, da sua função biológica e do tipo de organismos que são expostos. Os metais contaminantes presentes em águas residuárias são liberados e/ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres, principalmente sob a forma dissolvida ou na forma de particulados. Quando dissolvidos, podem apresentar-se na forma de íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizáveis ou complexados. As partículas em suspensão podem ser constituídas principalmente de compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos e, raramente, como metais individuais (TOREM, CASQUEIRA, 2003).

O cádmio está entre os metais mais tóxicos encontrados na natureza, assim como o mercúrio, por isso o interesse em estudos ambientais (NIES, 1999; FRAU; BIDDAU; FANFANI, 2008). Em longo prazo, a exposição a esse contaminante está associada a doenças cardiovasculares, abalos ao sistema nervoso, ao câncer, danos ao sistema respiratório e abortos (JEONG et al., 2007; ZHAO et al., 2010; LI et al., 2012). A intoxicação por essa substância provoca sintomas específicos, uma vez

que formam complexos estáveis com os grupos funcionais das enzimas, prejudicando o perfeito funcionamento do organismo, impedindo o transporte de substâncias essenciais ao corpo humano (AGUIAR et al., 2002). Além disso, o cádmio é responsável por reduzir a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que exerce sobre os microrganismos responsáveis pela decomposição de matéria orgânica lançadas no sistema aquático. Com isso, constitui-se um processo de eutrofização acarretando vários problemas ambientais como alteração de cor e de turbidez da água, redução do teor de oxigênio dissolvido e assoreamento de canais e vias navegáveis (AGUIAR et al., 2002).

O cádmio é muito utilizado em processos industriais como na galvanoplastia, na produção de pigmentos, inseticidas e equipamentos eletrônicos (COLLA; HEKEMEIR; GIL, 2012). Os resíduos contendo cádmio podem contaminar com facilidade os lençóis freáticos, ou reservatórios e rios, que são fontes de abastecimento de água das cidades (SALGADO, 2003). Com a crescente produção de efluentes é de fundamental importância o estudo de materiais e o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento que sejam economicamente viáveis e atendam aos limites das legislações existentes (QUINTELAS et al., 2008; NAIYA; BHATTACHARYA; DAS, 2009). Vários métodos têm sido propostos para atuar de maneira eficiente na remoção de íons metálicos, incluindo precipitação química, troca iônica, extração por solventes, eletrólise, osmose reversa e adsorção. Cada método tem suas limitações em relação ao custo, complexidade e eficiência (XIN et al, 2012; LIMA; BRITO; RODRIGUES, 2012; HUA et al., 2012).

O processo de adsorção apresenta-se como uma alternativa econômica, eficiente e promissora (HUA et al., 2012). Tal processo tem um importante significado ambiental, já que pode remover poluentes das fases líquida e gasosa (FU; WANG, 2012). Alguns adsorventes podem ser regenerados por processos de dessorção para usos variados; e a espécie adsorvida é transferida do efluente aquoso para uma fase sólida, diminuindo o volume de efluente a quantidade retida num sólido (ACCIOLY, 2008; OLIVEIRA et al., 2008).



Normalmente, materiais que possuem elevados valores de área superficial apresentam alta capacidade sorviva. Esses materiais adsorventes podem ser sintéticos ou naturais. Portanto, vários adsorventes como materiais poliméricos, zeólitas (PERIC et al., 2003), carvão ativado (RAMOS et al., 1997), argilas minerais (PERGHER et al., 2007) e biossorventes (VOLESKY, 2001) são estudados em diversas condições no processo de adsorção (ROSAS,2010; RENA; WEI; ZHANG, 2008; SILVA et al., 2012; SILVA et al., 2013; GUIMARÃES; CIMINELLI; VASCONCELOS, 2009).

Entre os adsorventes disponíveis, os materiais nanoestruturados apresentam melhor capacidade de remoção de íons metálicos tóxicos e de compostos orgânicos em meio aquoso (CHEN et al., 2011). Óxidos de metais de transição nanométricos (OMN), incluindo os óxidos férricos, óxidos de manganês e de alumínio estão sendo intensivamente estudados para tal fim, pois apresentam propriedades específicas como área superficial elevada, estrutura microporosa e presença do grupo funcional OH- capaz de reagir com metais e outros íons específicos (ROSAS, 2010; HUA et al., 2012). O óxido de manganês é considerado um dos adsorventes mais eficientes na remoção de baixas concentrações de contaminantes em sistemas aquosos e são extensivamente estudados para remoção de metais como chumbo, cádmio, cobre e níquel (PRADEEP; MALIYEKKAL; LISHA, 2010). Devido a sua dimensão nanométrica, a separação do adsorvente da fase aquosa se torna difícil, sendo assim, torna-se necessário combiná-lo a outros materiais no intuito de melhorar a separação sólido/líquido e potencializar o efeito adsorvente (HUA et al., 2012). Os adsorventes com propriedade magnética são novos materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção que têm recebido atenção especial nesses últimos anos. Podem ser utilizados para adsorver contaminantes de águas residuais e ao final da adsorção podem ser separados do meio aquoso por um processo de separação magnética (CASSELLA et al., 2009).

Os materiais magnéticos podem ser incorporados a outros materiais para formar diferentes compostos devendo ser sistematicamente combinados ou cobertos de maneira a evitar alteração em sua natureza química por meio do processo de

oxidação (SILVA, 2012). Explorando as características magnéticas e adsorptivas dos óxidos de metais de transição nanoestruturados, podem-se obter materiais eficientes e de custo reduzido voltado para o tratamento de águas residuais (CHEN et al., 2011). Alguns exemplos da aplicação de compostos magnéticos é a remoção de petróleo da água utilizando espumados magnetizáveis (LOPES; SOUZA; OLIVEIRA, 2010), a utilização de nióbia magnética para remoção de contaminantes orgânicos do meio aquoso (OLIVEIRA et al., 2008), remoção de corante têxtil do meio aquoso utilizando compósito de carvão ativado e óxido de ferro (CASTRO et al., 2009) e a utilização de compósito magnético ( $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ ) na remoção de arsênio (SILVA, 2012).

## 2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A água é vital para a sobrevivência humana e para a biodiversidade natural e, por isso, o tratamento de águas residuais é crucial para minimizar a contaminação de águas subterrâneas, rios e lagos (CHEN et al., 2011). A necessidade da melhoria da qualidade da água para o consumo humano e para o uso industrial, aliado a leis ambientais cada vez mais restritas, tem estimulado o desenvolvimento de materiais e métodos para o tratamento de águas contaminadas, visando à obtenção de métodos alternativos de baixo custo e de elevada eficiência para o tratamento de águas e despejos (SILVA et al., 2012; AGUIAR, 2002). Dentre os métodos existentes para remoção de íons metálicos em meio aquoso destaca-se o processo de adsorção, no qual podem ser utilizados adsorventes de baixo custo e com elevada capacidade de remoção (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Estudos indicam que o óxido de manganês é um adsorvente eficiente na remoção de contaminantes de soluções aquosas devido a sua elevada afinidade, principalmente por compostos bivalentes, e também a sua alta seletividade (QIN et al., 2011). Porém o óxido de manganês é de difícil separação do meio aquoso impossibilitando o seu uso direto como material adsorvente (QU, 2008). Os compósitos magnéticos de magnetita revestida por óxido de manganês, por sua vez podem ser facilmente recuperados por separação magnética em processos de remediação ambiental e de tratamento de grandes volumes de água (SILVA, 2012). No presente trabalho foi dada particular relevância a contaminação provocada pelo metal Cd(II) que ocorre frequentemente em meio aquoso resultante das descargas de diversas atividades industriais, e naturalmente está associado aos minérios de zinco sendo obtido como produto do beneficiamento do zinco. Além disso, o Cd(II) pode também ser encontrado em fertilizantes naturais fosfatados. As características cumulativas do metal cádmio nos seres vivos e sua toxicidade restringem os padrões de lançamentos em corpos receptores determinando valores cada vez mais baixos. Sendo assim, pretende-se contribuir com o estudo da imobilização do íon contaminante Cd(II) em sistema aquoso, investigando a influência do pH, da concentração do íon e da cinética do processo de adsorção utilizando o compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  como adsorvente. Pretende-se também investigar a

interação do íon com a superfície do sólido e assim determinar como se dá seu processo de fixação.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Avaliar o potencial de adsorção do íon Cd(II) utilizando como adsorvente o compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  em meio aquoso, visando o tratamento de águas contaminadas.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- 1) Produzir o compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  a partir da rota de síntese desenvolvida por Silva (2012);
- 2) Realizar a caracterização química e microestrutural do compósito magnético obtido;
- 3) Avaliar a imobilização do íon Cd(II) em sistema aquoso, utilizando como adsorvente o compósito  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ , estudando o efeito do pH, o efeito cinético e a variação de concentração do íon metálico em solução;
- 4) Avaliar a estabilidade do compósito magnético carregado com Cd(II) em sistema aquoso;
- 5) Investigar o mecanismo de adsorção do íon Cd(II) através da caracterização microestrutural do compósito magnético com Cd(II) adsorvido.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Cádmio

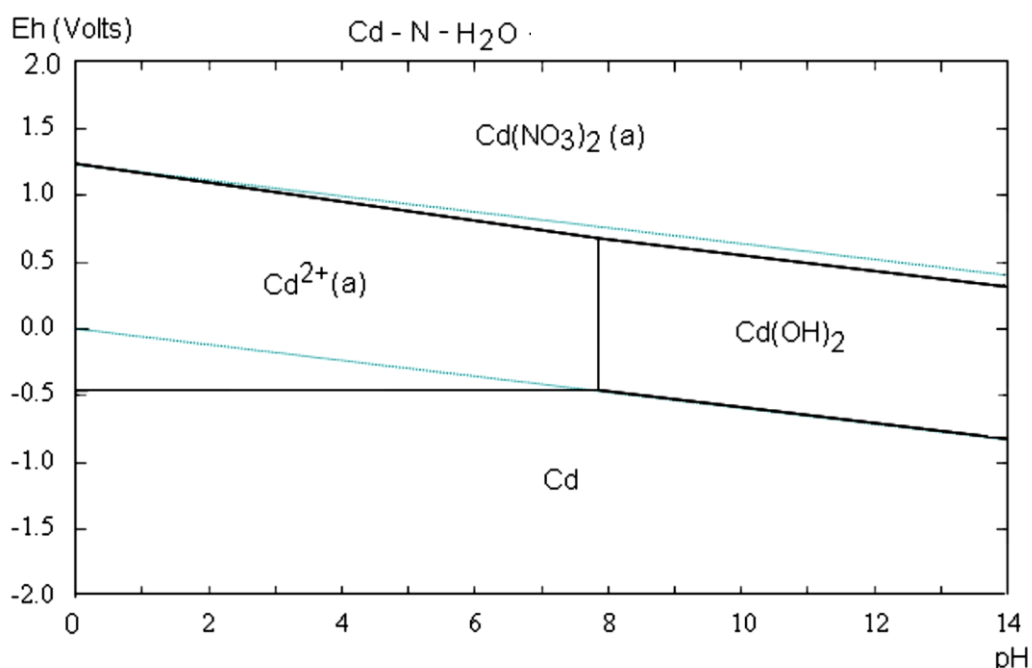
O cádmio é considerado um dos elementos mais tóxicos para o homem mesmo em baixas concentrações, principalmente quando ingerido ou inalado, pois pode depositar e acumular em vários tecidos do corpo. As principais formas de exposição a esse elemento são ar, água e alimentos. Este metal pode ser considerado como um elemento etiológico para vários processos patológicos no homem, uma vez que pode se acumular em alguns órgãos, principalmente nos rins e fígado seguido pelo pulmão e pâncreas. A acumulação de Cd(II) pode causar entre outros danos, tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, artero-esclerose, destruição das células vermelhas do sangue, infertilidade e doenças crônicas de envelhecimento (OMS, 1998; TAVARES, 2010; REZENDE, 2010).

O cádmio está presente na crosta terrestre em rochas magmáticas e sedimentares, em baixas concentrações, onde está associado principalmente a sulfetos de minérios de Zn(II), Pb(II) e Cu(II). A sua inserção no meio ambiente ocorre a partir de fontes naturais e antropogênicas disseminando-o na água, ar e solos (REZENDE, 2010; ZEITOUNI, 2013). Amplamente utilizado em processos industriais, o cádmio é um poluente comum em águas residuais (CORREA et al., 2011). O limite permitido de descarga em corpos receptores para esse contaminante é de 0,2mg/L e o limite permissível na água doce é 0,001mg/L (CONAMA n° 20 art 21; OMS, 1998). Esse metal tem sido encontrado dissolvido em águas superficiais e na forma de compostos insolúveis em sedimentos. A forma dissolvida apresenta concentrações muito baixas (2mg/L), mas para a forma de particulados, os teores crescem, podendo atingir níveis de até 400mg/L em áreas extremamente contaminadas. Este tipo de particulado é removido por deposição e precipitação contaminando preferencialmente os sedimentos dos corpos receptores (ORTIZ, 2000; DONG et al., 2010; TAVARES, 2010).

O elemento cádmio é encontrado na natureza em sua forma inorgânica, pois dificilmente forma compostos orgânicos estáveis, sendo um elemento relativamente imóvel quando imobilizado naturalmente em solos e plantas. Segundo Zeinouti

(2003) o cádmio ao se mineralizar vai para o solo como Cd(II) em íons complexos (como  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ , e  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ ) e quelatos orgânicos. A Fig. 1 representa o diagrama de estabilidade em sistema aquoso para concentração de 50mg/L de nitrato de cádmio ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), onde se pode verificar que o íon divalente dissolvido Cd(II) é predominante em meio aquoso em  $\text{pH} < 8$ . Acima deste valor de pH, em meio alcalino, o cádmio precipita na forma de hidróxido de cádmio ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ), constituindo uma prática muito utilizada para remoção de elevadas concentrações do cádmio em efluentes aquosos industriais (CAVALCANTI, 2012; FORMIGARI, 2003; ZEITOUNI, 2003).

**Figura 1- Diagrama de estabilidade Eh x pH para as espécies de cádmio em um sistema de Cd – N – H<sub>2</sub>O, a temperatura de 25°C**



Fonte: FERREIRA, 2007

O cádmio é utilizado como matéria prima em diversas atividades industriais como na produção de ligas metálicas, esmaltagem, eletrodeposição ou revestimentos metálicos onde é utilizado como proteção primária contra corrosão do aço, cobre, latão e outras ligas. Também é muito utilizado na produção de baterias, cerâmicas, vítreas, biocidas, pigmentos de tintas e em massas plásticas. Estima-se que  $2,1 \times 10^3$  a  $1,7 \times 10^3$  toneladas métricas de cádmio são descartadas por ano como agentes em

córregos, lagos e rios. As fontes mais conhecidas de degradação ambiental relacionadas ao cádmio são os efluentes resultantes de atividades de fundição, a mineração de materiais não férricos, processos de manufatura relacionados com produtos químicos ou metais (ORTIZ, 2000; TEIXEIRA, 2000). Na Tabela 1, está representada a concentração de cádmio relacionado a várias atividades industriais.

**Tabela 1- Teor de cádmio nos efluentes dos principais processos industriais.**

<b>Processo Industrial</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
Drenagem ácida de minas	400 a 1000
Produção de ferro e aço	0,1 a 80
Esmaltagem	0,0 a 9,6
Fundição de zinco	0,02 a 33
Águas de lavagem (revestimento metálico)	14 a 22
Águas de recirculação (revestimento metálico)	1000 a 3330
Banhos residuais (revestimento metálico)	2000 a 5000

Fonte: adaptado de TEIXEIRA, 2000

Além disso, teores consideráveis desse elemento são frequentemente encontrados em alimentos oriundos de solos ou água de irrigação contaminada, descarga de efluentes domésticos, combustão de combustíveis fósseis, incineração de lixo e também estão presentes nas plantas contaminadas por cádmio (TAVARES, 2010; REZENDE, 2010).

#### **4.2 Fenômeno de adsorção**

Adsorção é um processo de separação que envolve o acúmulo ou a concentração de uma substância (adsorvato) em uma superfície sólida (adsorvente) (CERVELIN, 2010). Segundo Cavalcanti (2012), o adsorvato pode ser de natureza orgânica ou inorgânica presentes em solução sobre uma interface entre um líquido e um sólido.



Além disso, o mecanismo de separação se deve a uma rápida formação de uma concentração interfacial de equilíbrio, seguida de uma lenta difusão das moléculas de soluto para dentro dos poros do adsorvente.

O processo de adsorção afeta as cargas de superfície das partículas suspensas e colóides influenciando a sua agregação e transporte, que são fenômenos importantes para o equilíbrio dos íons na água e no solo. Além disso, as taxas de processos tais como a dissolução de fases minerais, precipitação, troca iônica, catálise e fotocatálise dependem da reatividade da superfície e as suas estruturas físicas, que por sua vez são influenciados por processos adsorptivos. A adsorção apenas pode ser compreendida quando se conhece a interação do soluto com a superfície em termos das propriedades físicas e químicas do adsorvato e adsorvente (STUMM, 1992; STUMM; MORGAN, 1996).

Em linhas gerais, adsorção é um fenômeno em que a substância adsorvida, adere-se à superfície da substância adsorvente por interações físicas ou químicas. A adsorção ocorre na superfície do adsorvente, quanto maior for a sua superfície, isto é, quanto mais particulado for o adsorvente, melhor a sua ação, e quanto menor a partícula, maior é sua superfície específica (VIANNA; NETO, 2012).

A força da ligação com que as moléculas estão sendo adsorvidas é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas (FRANCISCHETTI, 2004). Normalmente, os íons podem ser adsorvidos por meio de ligações covalentes denominadas de adsorção específica ou por meio de ligações de natureza eletrostática, no qual os íons são retidos por forças físicas (Van der Waals) sendo denominadas de adsorção não específica (MOREIRA, 2004).

#### **4.2.1 Natureza da adsorção**

##### **Adsorção não específica**

Adsorção física (fisissorção) ou não específica ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são de baixa intensidade como as forças de van der Waals e as forças de natureza eletrostática. Esse tipo de adsorção é reversível e se apresenta como um processo rápido e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão

(MURANAKA, 2010). Além disso, na maioria dos casos, existe seletividade ou preferência de um íon pelo outro, pois esse processo está relacionado com o raio iônico e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência. Um íon com raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto um com raio pequeno chega mais perto da superfície, e assim, a atração coulômbica é maior (MOREIRA, 2004).

### **Adsorção específica**

Adsorção química (quimissorção) ou específica caracteriza-se pelo compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação da distribuição das cargas eletrônicas da molécula adsorvida, cujas forças de ligação são do mesmo tipo das ligações químicas. Este tipo de adsorção é muito específico (ocorre somente entre determinados adsorventes e compostos a serem adsorvidos) e é acompanhado por uma forte variação da energia de ativação, tornando o processo pouco reversível e lento (MURANAKA, 2010).

Na quimissorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira que uma superfície completamente adsorvida por quimissorção pode não estar completamente coberta pelas moléculas adsorvidas. A quimissorção se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção (ACCIOLY, 2008).

Existem muitos fatores que influenciam a retenção de contaminantes na superfície do adsorvente, dentre os quais se destacam o seu tamanho e sua área superficial. Segundo Langmuir (1997), partículas menores que  $1\mu\text{m}$  ( $10^{-4}\text{cm}$ ) em diâmetro possuem uma porcentagem significativa de átomos em sua superfície apresentando propriedades superficiais diferenciadas quando comparada com partículas maiores. Sendo assim, quanto menores as partículas do material adsorvente, maiores serão as concentrações do contaminante adsorvido. Isso ocorre devido ao fato das partículas menores geralmente apresentarem elevadas áreas superficiais, que favorece a fixação dos íons que se encontram disponíveis no meio aquoso (LIMA et

al., 2005; VIANNA; NETO, 2010). A superfície de alguns adsorventes e, portanto, suas capacidades adsorptivas, podem ser alteradas se alguns tratamentos químicos forem efetuados visando modificar suas propriedades e carga superficial (GOMES, 2009).

#### **4.2.2 Cinética de adsorção**

A cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato sobre a quantidade adsorvida e desta forma é possível avaliar a eficiência dos adsorventes no processo de separação. No entanto a elevada capacidade de adsorção não é suficiente para garantir ampla aplicação do adsorvente, pois também deve ser considerada a cinética de adsorção que pode restringir a aplicabilidade do material, uma vez que baixas velocidades de adsorção necessitam de alto tempo reacional, tornando o processo desfavorável (ZUIM, 2010; RAMANA et al., 2013).

Os modelos cinéticos são estudados para entender o mecanismo de adsorção dos íons contaminantes e avaliar o desempenho dos adsorventes para remoção de íons metálicos (EL-LATIF et al., 2013). O mecanismo de adsorção de metais em sólidos porosos pode ser determinado pelos seguintes fenômenos: difusão do adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente, adsorção do adsorbato na superfície externa do adsorvente através das interações moleculares, difusão do adsorbato (moléculas ou íons) da superfície externa para o interior dos poros e adsorção no interior dos poros do adsorvente, sendo que a velocidade de adsorção pode ser controlada por uma ou mais dessas etapas (FRANCISCHETTI, 2004).

Diversos modelos cinéticos como Langergren e Ho Mckay são aplicados para descrever os mecanismos de difusão das espécies metálicas. Cada um desses modelos considera uma cinética de reação, controlada pela difusão intrapartícula ou pela difusão externa, sendo possível também uma combinação entre os dois mecanismos. A caracterização do adsorvente determinando os parâmetros principais como volume específico dos poros, distribuição de tamanho dos poros e área específica é essencial para avaliar o comportamento cinético do material (FUNGARO, 2009).

Dentre os modelos de ajuste cinético, o mais utilizado é o modelo de Langergren que considera que a adsorção é baseada numa cinética de pseudo - primeira ordem dada pela seguinte equação (NOGUEIRA, 2010):

$$\frac{dq_1}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

onde  $K_1$  é a constante de velocidade da adsorção de pseudo - primeira ordem;  $q_e$  é a quantidade de substância adsorvida no equilíbrio em mg/g e  $q_t$  representa a quantidade de substância adsorvida em um tempo  $t$  em mg/g. A integração da equação 1 com as condições iniciais  $q_t = 0$  em  $t = 0$ ; e  $q_t = q_t$  em  $t = t$  acarreta em:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

Construindo um gráfico de  $\ln (q_e - q_t)$  em função de  $t$ , pode-se obter pela inclinação da reta gerada a constante de velocidade de adsorção de pseudo - primeira ordem.

Para uma adsorção que obedece ao comportamento de pseudo - segunda ordem a equação é determinada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

A integração da equação 3 utilizando as condições iniciais de  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$  fornece a seguinte expressão:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  são a capacidade de adsorção (mg/g) no equilíbrio e em cada tempo de reação respectivamente.  $K_2$  é a taxa constante de adsorção de pseudo-segunda ordem (mg/(g.min)). Construindo um gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$ , pode-se obter pelo coeficiente linear da reta a constante de velocidade  $K_2$  de adsorção de pseudo-segunda ordem (SANTOS, 2011; CHANG; LIM; YANG, 2012).

#### 4.2.3 Termodinâmica da Adsorção

O processo de adsorção envolve a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida contendo a espécie que deverá ser adsorvida, como por exemplo, íons metálicos

(adsorvato). O equilíbrio dinâmico é estabelecido depois de um tempo de contato suficiente para que tanto a concentração das espécies iônicas na fase líquida e a concentração em fase sólida sejam constantes. O equilíbrio é caracterizado pela igualdade dos potenciais eletroquímicos das substâncias dissolvidas em ambas as fases. O processo de adsorção é geralmente descrito em termos de isotermas que mostram a relação entre a quantidade de adsorvato removido da fase líquida por unidade de massa do adsorvente em temperatura constante (STUMM; MORGAN, 1996), sendo essas isotermas equações matemáticas usadas para descrever a adsorção sem, entretanto, fornecer informações sobre o mecanismo das reações envolvidas (SANTOS, 2011). Essa relação pode ser definida por diferentes modelos teóricos que devem ser adequados aos dados obtidos experimentalmente. Os modelos mais utilizados no estudo de adsorção em sistemas líquido-sólido são o de Langmuir e Freundlich (VAGHETTI, 2009).

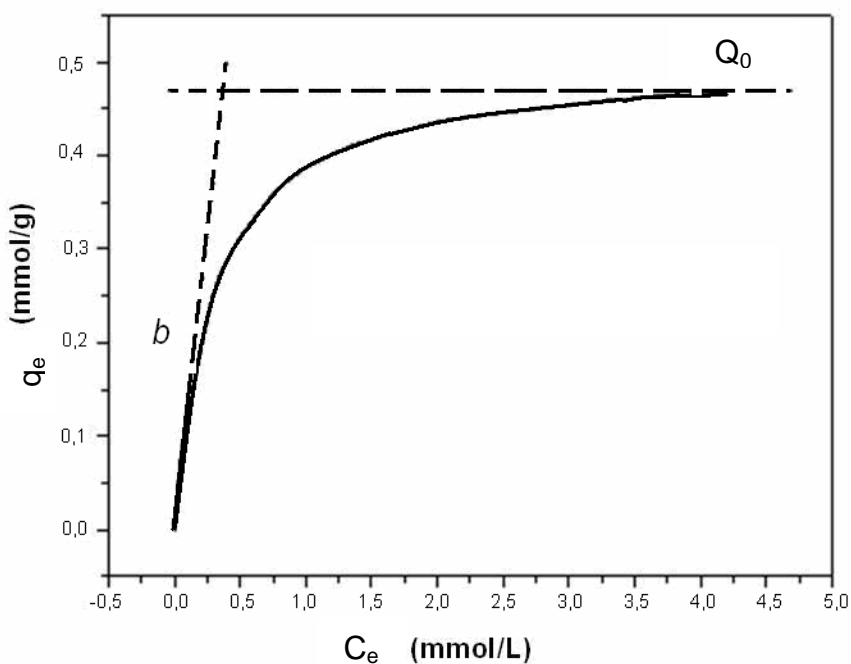
O modelo de isoterma de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem uma reação química. Para um sistema ideal, as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, ocorrendo adsorção em monocamada e em superfície homogênea. Este modelo pressupõe que todos os sítios são energeticamente equivalentes e comportam apenas uma espécie, apresentando interações desprezíveis entre as espécies adsorvidas. A equação de Langmuir pode ser expressa como descrito abaixo e o modelo típico dessa curva está representado na Fig 2:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida por massa unitária de adsorvente (mg/g), o  $b$  é a constante relacionada com a energia de adsorção (L/mg), o  $C_e$  é a concentração final do soluto no equilíbrio (mg/L) e  $Q_0$  é a quantidade máxima de soluto adsorvido pelo adsorvente (mg/g) (OLIVEIRA, 2011). Esses parâmetros também podem ser determinados utilizando a Equação de Langmuir na forma linear: (TIWARI et al., 2011)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (6)$$

**Figura 2- Exemplo de isoterma do modelo de Langmuir**



Fonte: adaptado de CARVALHO et al, 2005 apud SILVA, 2008, p.12

O principal parâmetro da isoterma pode ser expresso pela constante adimensional denominada parâmetro de equilíbrio a qual é definida por:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

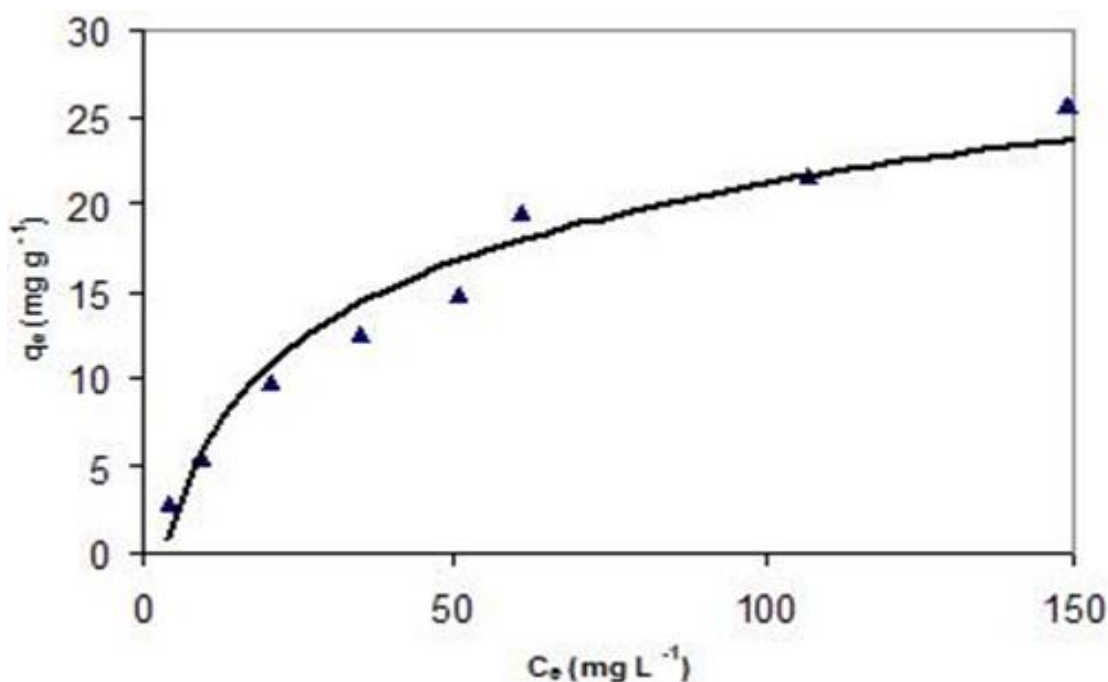
sendo  $C_0$  a concentração inicial (mg/L) e  $b$  a constante de Langmuir. O valor de  $R_L$  entre 0 e 1 indica adsorção favorável (FERNANDES, 2008).

O modelo de isoterma de Freundlich é utilizado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas considerando que o processo de adsorção ocorre em multicamadas e não esteja limitada a formação de uma monocamada (CERVELIN, 2010). A isoterma é uma relação exponencial cuja forma logarítmica é descrita pela seguinte equação matemática:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

sendo  $K_F$  (mg/g) e  $n$  constantes relacionadas com a capacidade de adsorção. Os valores de  $K_F$  e  $n$  podem ser obtidos pela interseção e inclinação do gráfico linear de  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ . O valor de  $n$  entre 2 e 10 indica a adsorção favorável. (FERNANDES, 2008). A figura 3 mostra um exemplo da isoterma de Freundlich.

**Figura 3 - Exemplo de isoterma do modelo de Freundlich**



Fonte: RAUBER et al., 2010

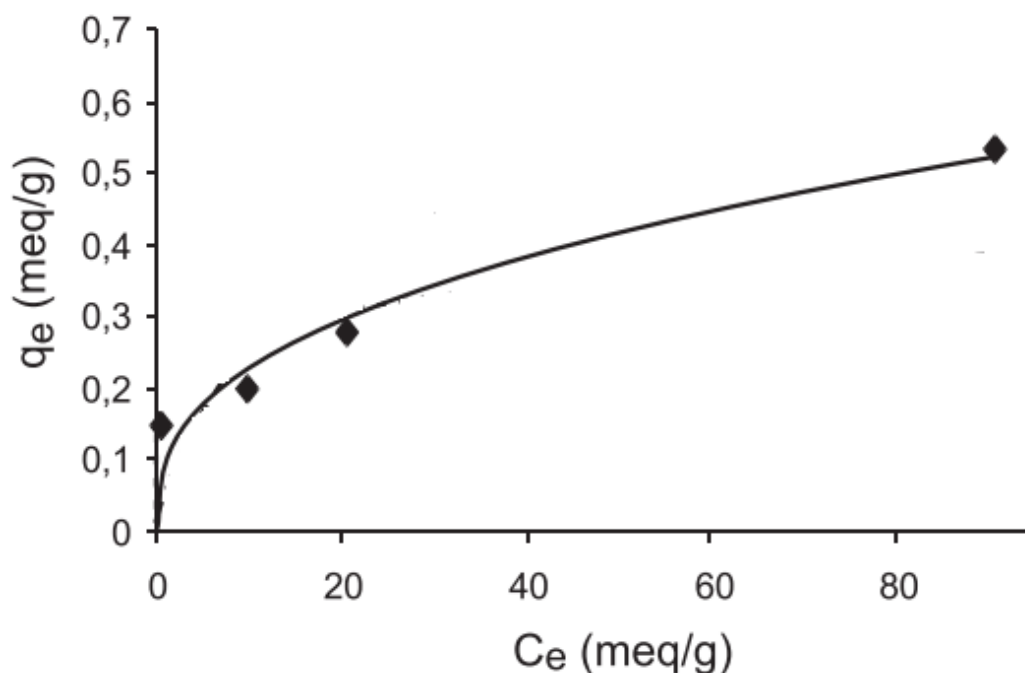
A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich originou o modelo Langmuir-Freundlich também conhecido como modelo de Sips representado pela Equação 9.

$$q = \frac{bQ_m C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)}}{1 + bC_e^{\left(\frac{1}{n}\right)}} \quad (9)$$

onde  $q$  é a quantidade adsorvida do adsorvato no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L),  $K_{LF}$  é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (L/mg),  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) e  $1/n$  é o parâmetro de heterogeneidade. Este modelo, em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação. Quando o valor do parâmetro

de heterogeneidade é 1, o modelo assume a Equação de Langmuir; para  $1/n > 1$ , considera-se uma cooperatividade positiva e quando  $0 < 1/n < 1$  se espera uma cooperatividade negativa de adsorção (RODRIGUES et al., 2011). Um exemplo da isoterma de Langmuir-Freundlich está representado na Figura 4.

**Figura 4 – Exemplo de isoterma do modelo de Langmuir-Freundlich**



Fonte: SHINZATO et al., 2009

### **4.3 Adsorventes para remoção de contaminantes em meio aquoso**

Adsorção é reconhecida como um método efetivo e promissor no tratamento de águas residuais contaminadas com elementos potencialmente tóxicos. Esse processo apresenta facilidade na operação e em muitos casos irá produzir um efluente tratado de alta qualidade. Além disso, o processo de adsorção, em alguns casos, é reversível e os adsorventes podem ser regenerados por um processo adequado de dessorção (FU; WANG, 2012). Em geral, a adsorção de componentes de uma fase líquida é mais efetiva quando os componentes se encontram em baixa concentração (mg/L). Em alguns casos, os componentes adsorvidos podem promover a recuperação de materiais com valor agregado ou simplesmente remover

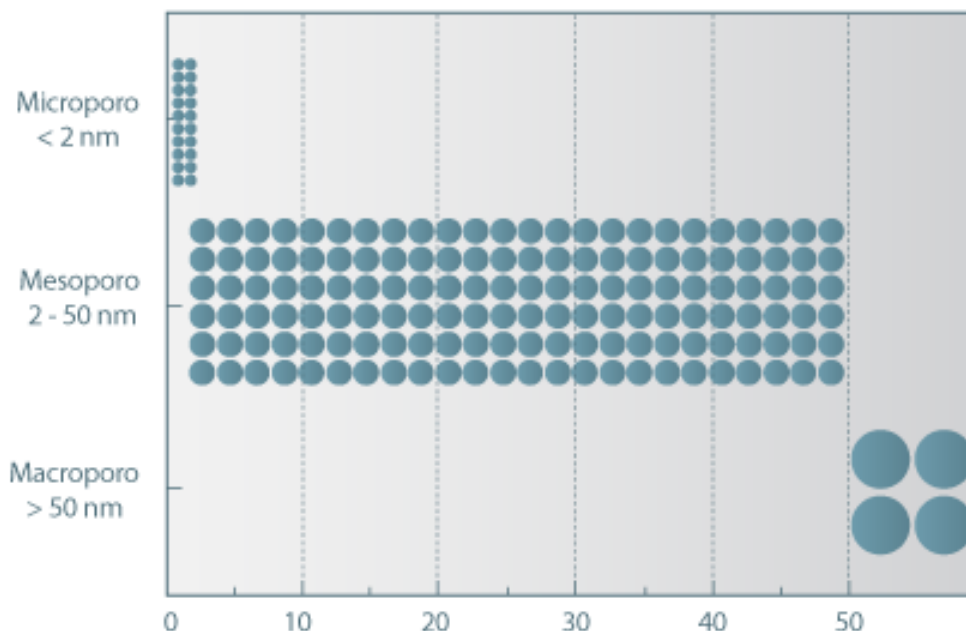


substâncias nocivas, tais como metais pesados presentes em efluentes industriais (RICHARDSON; HARKER, 2002 apud BANDEIRA 2007, p. 55). A separação por adsorção depende da capacidade de adsorção seletiva de um dos componentes da mistura. A seleção de um processo adequado pode também depender da forma como os componentes separados podem ser recuperados (BANDEIRA, 2007).

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas de estrutura cristalina ou amorfa, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (ORTIZ, 2000). Segundo Barros (2001), quando o adsorvente possui baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos. Portanto, a adsorção é rápida inicialmente, devido o processo ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente.

Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa. A capacidade de adsorção depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os poros num adsorvente são classificados em função do diâmetro, como macroporos ( $\Phi > 50$  nm), mesoporos ( $2 < \Phi < 50$  nm) e microporos ( $\Phi < 2$  nm), como mostrado na Fig. 5. Os materiais adsorventes de elevada área superficial específica apresentam, predominantemente, meso e microporos (CLARCK, 2010; LOWELL; SHIELDS, 1991).

**Figura 5 – Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada)**



Fonte: LOWELL; SHIELDS, 1991

Nos dias atuais, vários adsorventes são estudados para adsorção de contaminantes metálicos incluindo zeólitas, argilas, lodo residual, polímeros, carvão ativado, biomateriais e nanotubos de carbono (PERGHER et al., 2005; KOCAOBA, 2009; UNOB, 2011; DURU, 2000; WANG et al., 2010; MAHAMADI; NHARINGO, 2010; TOFIGHY; MAHAMMADI, 2011). Segundo Qin et al. (2011) esses adsorventes, geralmente, não são eficientes na remoção de metais traços da água contaminada, uma vez que podem apresentar baixa capacidade de adsorção e seletividade, longo tempo para alcançar o equilíbrio e custo relativamente elevado.

Adsorção de íons na superfície da fase sólida é dependente da carga superficial do sólido. Geralmente os óxidos e hidróxidos de metais possuem uma carga superficial variável que é função do ponto de carga zero específico ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do mineral, onde a sua superfície possui carga neutra (LITTER et al., 2012). Entende-se por carga zero específico ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) o pH em que as cargas positivas e negativas do material se igualam (PINTO et al., 2012). Os óxidos de metais principalmente o óxido/hidróxido de ferro e óxido/hidróxido de alumínio são adsorventes muito utilizados na sorção de

Cd(II) em meio aquoso, uma vez que são abundantes naturalmente em solos e sedimentos (RAO et al., 2010). A aplicação desses adsorventes naturais torna-se limitada devido a sua baixa porosidade e área específica assim como foi relatado por Maiti et al (2012). Portanto, outros adsorventes, para remoção do cádmio, têm sido estudados como carvão ativado (RAO et al., 2006; KULA et al., 2008; THAJEEL., 2013), biomassa (IGWE, ABIA, 2007; LI et al., 2013; BEHBAHANI et al., 2013), nanotubos de carbono (SALAM, 2013; LUO et al., 2013; RAMANA et al., 2013), zeólitas (GHOLIKANDI et al., 2010; MERRIKHPOUR, JALALI, 2013) argilominerais (GUIMARAES, 2009; LEVYA-RAMOS et al., 2013) e materiais poliméricos (LÜ et al., 2013; ALIABADI et al., 2013).

#### **4.3.1 Adsorventes de óxido de manganês na remoção de contaminantes**

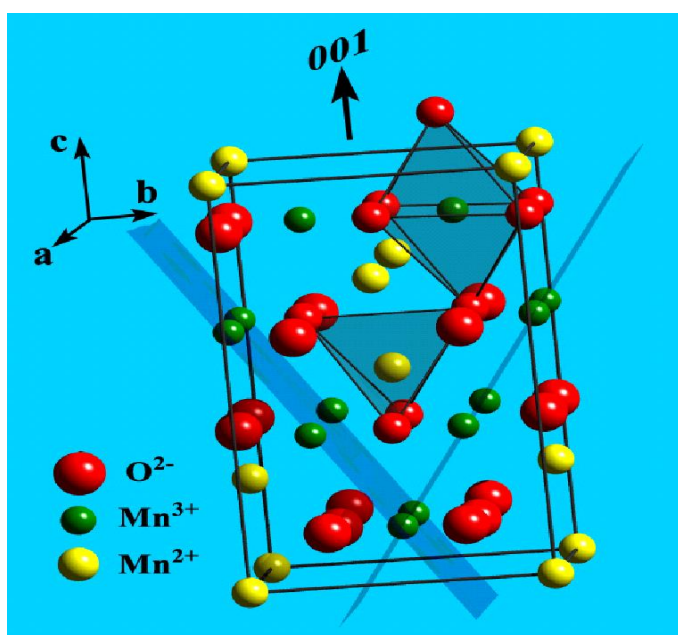
Os óxidos de manganês podem ser obtidos por intemperismo de rochas ígneas e metamórficas. Apresentam elevada mobilidade e são facilmente oxidadas a várias formas de óxido/hidróxido de manganês constituindo os minerais encontrados na superfície da Terra, presentes predominantemente em solos e sedimentos. Em meio natural, os óxidos de manganês influenciam a disponibilidade e toxicidade de nutrientes, metais pesados e contaminantes orgânicos. As características e estruturas dos óxidos de manganês são pouco conhecidas, por isso a síntese desses minerais e a investigação do tipo de interação entre eles e os contaminantes são estudados para ser possível compreender seu comportamento geoquímico (FENG et al., 2007).

Os óxidos de manganês são encontrados em diversas estruturas com proporções variadas de manganês em diferentes estados de oxidação (+2, +3 e +4) (VELÁZQUEZ-OLMOS et al., 2005). As várias formas desse óxido são usualmente encontradas como partículas finas ou revestimentos na crosta terrestre e no meio aquático, apresentando elevada reatividade devido a sua elevada área superficial e carga negativa, podendo atuar na oxidação de compostos orgânicos ou inorgânicos (LAFFERTY et al., 2012; MANNING et al., 2002). Óxidos de manganês têm sido estudados para sorção de contaminantes devido a sua abundância natural e seu baixo custo (SILVA, 2008). Além disso, a capacidade de adsorção desses materiais está associada à estrutura microporosa, área superficial e grupos funcionais OH

capazes de reagir com diferentes espécies químicas (ROSAS et al., 2010). Esses minerais são largamente explorados na remoção de contaminantes do meio aquoso como íons metálicos (ROSAS, 2010), arsênio (Li et al., 2010; SILVA et al., 2012) e compostos orgânicos (PIZZIGALLO et al., 2004; POLZER et al 2012).

A hausmanita ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ ) é um dos óxidos de manganês mais estáveis, apresentando uma simetria tetragonal (grupo espacial 141,  $I4_1/amd$ ) distorcida do tipo espinélio, com íons divalentes  $\text{Mn}^{2+}$  em sítios tetraédricos e íons  $\text{Mn}^{3+}$  em sítios octaédricos como apresentado na Fig 6, cujos planos indicam a direção de maior concentração de  $\text{Mn}^{3+}$ . A simetria octaédrica é distorcida de maneira tetragonal devido ao efeito Jahn Teller sobre os íons  $\text{Mn}^{3+}$ . Quatro das seis ligações O-metal em torno dos cátions coordenados em sítios octaédricos são iônicas e somente dois possuem caráter covalente, em contrapartida nos sítios tetraédricos as interações O-metal são semicovalentes. As ligações químicas em espinélio influenciam as posições dos cátions, a distorção da estrutura cristalina e as interações magnéticas, regulando as propriedades do material (GUTZMER; BEUKES, 2006; BARON et al., 1998; VÁZQUEZ-OLMOS et al., 2005).

**Figura 6- Modelo do cristal de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmanita)**



Fonte: VÁZQUEZ-OLMOS et al. (2005)

A hausmanita possui propriedades paramagnéticas em temperatura ambiente e atua como agente oxidante, sendo amplamente investigado devido as suas aplicações como catalisadores eficientes na decomposição dos gases residuais, a oxidação do monóxido de carbono e do metano, redução seletiva do nitrobenzeno, constituição de materiais eletrônicos, troca iônica e adsorção de contaminantes (ZHANG; ZHANG; HAO et al., 2011; DUBAL et al., 2010). Segundo Vázquez-Olmos et al. (2005) as partículas manométricas de hausmanita devem apresentar um melhor desempenho nestas aplicações, devido ao aumento da área superficial e ao tamanho reduzido.

Os óxidos de manganês são abundantes em solos e sedimentos e são os minerais mais reativos do meio ambiente, atuando como eficientes catalisadores e agentes oxidantes para remoção de contaminantes. A mistura dos óxidos de manganês, manganita ( $MnOOH$ ) e hausmanita, foi empregada por Fan et al. (2010) como pré tratamento para remoção de altas concentrações de fenol em águas residuais produzidas a partir da gaseificação do carvão. Os óxidos de manganês foram sintetizados utilizando sulfato de manganês ( $MnSO_4$ ) em meio alcalino por oxidação do ar. A estrutura cristalina do composto foi analisada por DRX (Difração de raios X), que demonstrou a presença de minerais pouco cristalinos com fase mista de manganita e hausmanita e o BET (Método de Brunauer-Emmett-Teller) determinou que a área superficial foi de  $71,8m^2/g$ . A eficiência de remoção do fenol em meio aquosos atingiu 90% em condições ácidas ( $pH < 4,0$ ) utilizando a concentração inicial de 969mg/L de fenol. Além disso, foi possível observar uma redução significativa na concentração de COT (Carbono Orgânico Total) e DQO (Demanda Química de Oxigênio), aumentando a biodegradabilidade do efluente. Portanto, o material investigado é considerado viável para utilização industrial no tratamento de águas residuárias.

A adsorção de Netúnio (Np) em resíduos nucleares utilizando a manganita e a hausmanita foi investigado por Wilk et al. (2005). Esse elemento constitui um perigo potencial para o meio ambiente por causa da sua meia vida longa e elevada solubilidade em meio aquoso. Os óxidos de manganês foram sintetizados e caracterizados segundo as técnicas de DRX e BET sendo possível identificar as

fases presentes nos materiais e também à área superficial da manganita ( $9,5\text{m}^2/\text{g}$ ) e da hausmanita ( $20,4\text{m}^2/\text{g}$ ). Observou-se que a quantidade de netúnio adsorvido para manganita e hausmanita aumenta do pH 3 para o pH 7 com remoção de 100% e diminui na região do pH 9 e 10 no tempo de contato de 24 horas. Utilizando o XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) pode-se verificar que o Np(V) foi parcialmente reduzido ao Np(IV) em pH 8 em ambos adsorventes, não foi observado tal comportamento em outros valores de pH. Não foi observado pela técnica EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) as interações que ocorrem entre o elemento e a superfície dos óxidos de manganês, não sendo possível determinar a estrutura do complexo netúnio-mineral.

A oxidação do arsenito As(III) por óxido de manganês é um processo importante nos ciclos naturais do arsênio e no desenvolvimento de novas tecnologias para diminuir a concentração de As(III) em água potável (MOHAN, PITTMAN, 2007). Manning et al (2002) utilizaram a birnessita sintética ( $\text{MnO}_2$ ) para avaliar a remoção de arsênio do meio aquoso. O material sintético foi analisado por DRX apresentando composição próxima ao composto natural e sua área superficial foi investigada utilizando o método BET obtendo  $32\text{m}^2/\text{g}$ . A reação do As(III) e As(V) com o  $\text{MnO}_2$  foi investigada por EXAFS revelando que o As(III) é oxidado por  $\text{MnO}_2$  e o produto As(V) é adsorvido na superfície do material. A distância interatômica As(V) – Mn determinada por EXAFS foi de  $3,22 \text{ \AA}$  para as soluções de As(III) e As(V) tratadas com  $\text{MnO}_2$ , evidenciando a formação do complexo As(V) –  $\text{MnO}_2$  adsorvido na superfície do composto. Além disso, a estrutura do complexo adsorvido é do tipo bidentada binuclear ocorrendo nas proximidades da superfície do  $\text{MnO}_2$  e nas camadas internas. Foi possível observar também que a oxidação do As(III) provoca alteração na superfície do material disponibilizando sítios para adsorção do arsenato.

Os óxidos de manganês birnessita, criptomelana, todorokita e hausmanita foram sintetizados, caracterizados e utilizados como adsorventes para remoção dos metais chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e crômio ( $\text{Cr}^{3+}$ ) em meio aquoso por Feng et al. (2007). Com base nas análises de DRX e MET (*Microscopia Eletrônica de Transmissão*) cada mineral apresentou morfologia

característica da fase de manganês presente. O raio de hidratação dos metais e carga superficial dos minerais influenciou significativamente a adsorção sendo que o mineral birnessita apresentou maior capacidade de remoção dos metais em relação aos outros óxidos de manganês estudados. E a remoção do  $\text{Cr}^{3+}$  por oxidação e posterior adsorção decresce na seguinte frequência: birnessita > criptomelana > todorokita > hausmanita, uma vez que é dependente da estrutura, composição, propriedades de superfície e a cristalinidade dos minerais investigados. Outro óxido de manganês eficiente para remoção de metais em meio aquoso, foi proposto por Qin et al (2011) que utilizaram como adsorvente, o dióxido de manganês formado *in situ* através pela reação com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção foi elevada, principalmente para os íons chumbo (917mg/g) e cádmio (176mg/g) e não sofreram influência significativa de outros íons como cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) durante o processo. A adsorção de chumbo e cádmio no adsorvente atingiu o equilíbrio rapidamente e a remoção desses íons se tornou mais elevada à medida que aumentou a quantidade de adsorvente assim como o pH da solução, demonstrando que o material pode ser utilizado para remediação ambiental.

#### **4.3.2 Adsorventes magnéticos**

A nanotecnologia visando à remediação ambiental é um campo de interesse crescente, uma vez que a dimensão reduzida do sistema sólido leva a uma série de propriedades físico-químicas peculiares que diferem dos demais materiais (ANDRADE, 2010). A pequena dimensão das partículas do adsorvente pode oferecer não só uma maior área de superfície específica, mas também uma melhor eficiência de transferência de massa. Combinado com a utilização do processo de separação magnética, as partículas magnéticas possuem elevado potencial para serem aplicadas no sistema de adsorção principalmente para grandes volumes. A fim de remover poluentes específicos ou outros compostos, as partículas magnéticas podem ser modificadas pela combinação ou modificação dos grupos funcionais ou compostos inorgânicos para facilitar a ação dos adsorventes (CHANG, 2006; SILVA, 2012; SILVA et al., 2012).

Compósitos adsorventes com propriedades magnéticas são baseados em óxido de ferro impregnados com diversos suportes que podem ser usados para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após adsorção, podem ser separados por um processo magnético (OLIVEIRA et al., 2008). Alguns exemplos desta tecnologia são a utilização de diferentes zeólitas magnéticas para remoção de metais em água (PERGHER et al., 2005), o desenvolvimento de espumas de poliuretanos magnetizáveis voltadas para a remoção de petróleo de ambientes aquáticos (LOPES; SOUZA; OLIVEIRA, 2010) e a síntese da magnetita revestida com óxido de manganês para remoção de contaminantes traço da água (ROSAS, 2010).

Materiais ferromagnéticos são comumente usados como partículas magnéticas, pois possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam intensas magnetizações permanentes. Essas características são apresentadas pelos metais de transição ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e, algumas terras raras, como o gadolínio (Gd) (CALLISTER, 2006). Quando o tamanho das partículas magnéticas é muito reduzido, o sistema e as partículas magnéticas são chamados respectivamente superparamagneto e superparamagnéticas. As principais vantagens de adsorventes superparamagnéticos são sua grande superfície externa, devido ao diâmetro nano das partículas e o efeito negligenciável das interações interpartículas no sistema (CHANG; LIN; HÖLL, 2006).

Os nanocristais de óxido de ferro hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são mais utilizados como partículas magnéticas devido à sua maior carga de superfície e, quando dispersas homogêneas em água, oferecem a capacidade de serem separados e coletados após o seu uso, levando ao menor consumo de energia quando implantados em uma planta piloto (GIMENEZ et al., 2007). Os adsorventes magnéticos podem ser convenientemente recuperados por simples separação magnética evitando a etapa de filtração, que representa uma barreira para a aplicação de alto desempenho em processos de recuperação ambiental e de tratamento de grandes volumes de soluções aquosas. No entanto, a instabilidade dessas nanopartículas magnéticas representa um problema, uma vez que a magnetita é altamente susceptível à oxidação quando exposta à atmosfera. Com



base nesse problema, as nanopartículas de magnetita estão sendo combinadas a outros compostos ou cobertas por um composto ativo. Em ambos os casos, a propriedade magnética da magnetita é preservada (SILVA, 2012).

Simeonidis et al. (2011) estudaram a remoção de arsênio do meio aquoso utilizando hematita revestida com nanopartículas sintetizadas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  visando à obtenção de um material adsorvente eficiente e de baixo custo. A adsorção de As(III) e As(V) mostrou-se muito eficiente por esse compósito, uma vez que a capacidade de adsorção foi de  $2,1\mu\text{g}/\text{mg}$ , reduzindo o nível de arsênio abaixo do limite da regulação internacional ( $10\mu\text{g}/\text{L}$ ). No entanto, esse processo depende da espécie em que o íon se encontra em diferentes valores de pH e também do número de sítios ativos disponíveis na superfície do óxido de ferro. A remoção do arsênio também foi investigada por Liu e Zhang (2008) utilizando o composto magnético de ferro e manganês. As(III) e As(V) foram efetivamente removidos e a diferença da capacidade de adsorção entre as duas espécies não foi significativa. O equilíbrio da reação foi estabelecido muito rapidamente em apenas 5 minutos com a remoção máxima de 60-80% do arsênio em solução de pH 6-9 para o As(III) e pH 5 para o As(V) e o composto após a adsorção mostrou ser estável quando submetido a lavagem com hidróxido de sódio (NaOH).

Os óxidos dos metais de transição possuem propriedades únicas como atividade catalítica e um excelente desempenho no tratamento de águas residuais (CHEN et al., 2011). Adsorventes baseados em óxido de manganês têm sido investigados principalmente na remoção de íons tóxicos como chumbo, cádmio, níquel e zinco do meio aquoso e se destacam por apresentar elevada remoção desses íons quando comparada aos outros adsorventes (SU et al., 2010). Esses materiais nanoestruturados também se mostraram eficientes na oxidação e remoção de poluentes orgânicos, como os corantes azul de metileno, azure B e tionina em meio ácido (KATAFIAS; FENSKA, 2011). Além disso, o óxido de manganês é considerado um adsorvente de custo reduzido e abundante no meio ambiente (QIN et al., 2011).

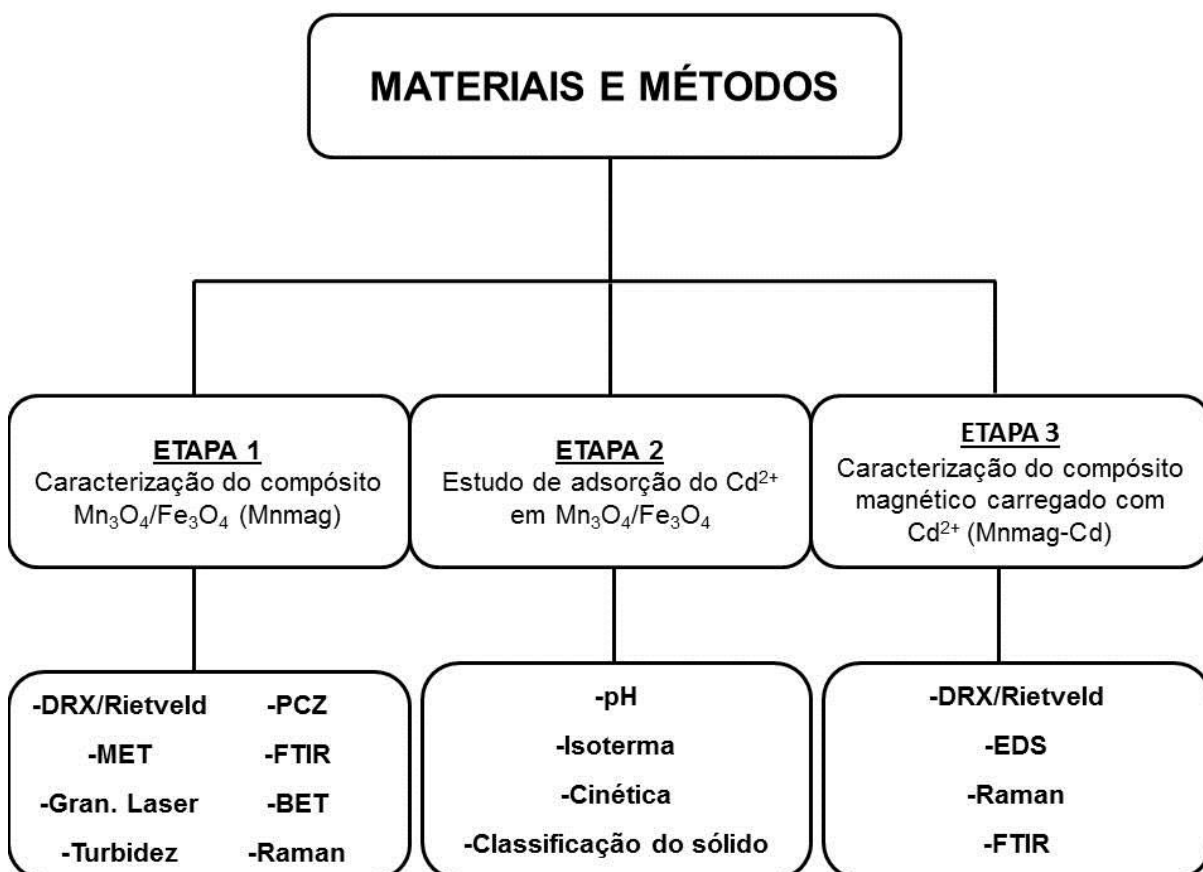
Explorando as características magnéticas de óxidos de metais de transição nanoestruturados, é possível produzir materiais de tratamento de águas residuais que são econômicos e possuem elevada capacidade de adsorção (CHEN et al.,

2011). Segundo Silva (2012), o compósito de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  revestido com  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é uma classe relativamente nova de material que está sendo investigado na remoção de ânions, íons metálicos e compostos orgânicos do meio aquoso. Esse compósito apresentou-se como um adsorvente eficiente na oxidação de As(III) a As(V) e com elevada afinidade na remoção de As(III) de soluções aquosas, pois além de possuir elevado potencial de oxidação, o compósito se destaca por se apresentar como nanopartículas com propriedades magnéticas que facilitam a sua separação do meio aquoso após adsorção. Visando o estudo da remoção de contaminantes de efluentes aquosos Rosas et al. (2010) sintetizaram o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) com propriedades magnéticas, utilizando o método de precipitação do  $\text{MnO}_2$  na presença de magnetita, para o estudo da adsorção de concentrações traços de elementos metálicos como  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Como resultado foram obtidas elevadas taxas de remoção desses íons em pH próximo ao da neutralidade.

## 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais adotados no trabalho foram divididos em três etapas distintas representadas na Fig. 7, visando maior clareza na exposição da metodologia. A etapa 1, consiste na síntese e caracterização do compósito magnético, a etapa 2 inclui o estudo de adsorção do íon cádmio utilizando o compósito magnético como adsorvente e a etapa 3 consiste na caracterização do compósito magnético após a adsorção, carregado com os íons cádmio. As técnicas de caracterização utilizadas no presente trabalho são descritas detalhadamente no apêndice A.

Figura 7- Metodologia desenvolvida no procedimento experimental



Fonte: elaborado pelo autor

## 5.1 Etapa 1: Síntese e caracterização do compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$

### 5.1.1 Reagentes químicos

Nos ensaios químicos foram utilizados os seguintes reagentes.

**Tabela 2 - Reagentes utilizados nos ensaios químicos**

Reagentes	Marca
Hidróxido de potássio (KOH)	Sigma Aldrich
Água Deionizada (DI)	MiliQ Water 18,2MΩcm
Cloreto de manganês II ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ )	Sigma Aldrich
Magnetita ( $Fe_3O_4$ )	Sigma Aldrich (<5μm, 98%)
Ácido clorídrico (HCl (37%))	Fmaia
Ácido Nítrico ( $HNO_3$ (65%))	Fmaia
Nitrato de cádmio II ( $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )	Vetec
Carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ )	Vetec

Fonte: elaborado pelo autor

Todos os produtos químicos utilizados são de grau analítico sem purificação adicional. As soluções foram preparadas com água deionizada Mili-Q com a condutividade de 18,2μS/Cm obtida do sistema de purificação de água Milipore. Para remoção de contaminantes potencialmente adsorvidos nas paredes do vidro e dos plásticos, as vidrarias e equipamentos foram limpos por imersão em solução de detergente, em seguida imersas em solução de 1mol/L de  $HNO_3$  e lavadas com água deionizada. O eletrodo de pH (Metrohm) foi calibrado diariamente com três padrões (pH 4, 7 e 10).

### **5.1.2 Rota de síntese do compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$**

O compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  foi sintetizado segundo o procedimento descrito por Silva (2012). Para a preparação desse compósito, 1000mL de água deionizada foi aerada por 1 hora em fluxo de ar e adicionado 45mL de uma solução 1mol/L de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  e 0,6g de  $Fe_3O_4$ . O pH da solução foi ajustado para 12 utilizando solução 0,5 mol/L de KOH em um béquer de 2000mL, sob agitação mecânica e aeração constantes por 30 minutos. Após a reação, a solução foi deixada em repouso por 10 minutos sobre uma placa imantada (IMATEC) para garantir a total precipitação do compósito. Em seguida, a solução foi filtrada sob vácuo. O compósito foi lavado com água deionizada, seco em temperatura ambiente e macerado utilizando gral e pistilo de ágata.

A síntese da hausmanita na ausência da magnetita foi realizada segundo o procedimento descrito por Silva (2012). Para a preparação do material, 1000mL de água deionizada foi aerada por 1 hora e adicionado 15mL de uma solução 1mol/L de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ . O pH da solução foi ajustado para 12 utilizando solução 0,5 mol/L de KOH em um béquer de 2000mL, sob agitação mecânica e aeração constante por 30 minutos. Após a reação, a solução foi deixada em repouso por 10 minutos para garantir a total precipitação da hausmanita. Em seguida, a solução foi filtrada sob vácuo. A hausmanita foi lavada com água deionizada, seca em temperatura ambiente e macerada utilizando gral e pistilo de ágata.

### **5.1.3 Caracterização do compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$**

#### **5.1.3.1 Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld**

A caracterização das fases presentes nas amostras magnéticas e na hausmanita sintetizada na ausência da magnetita utilizando o DRX foi realizada no equipamento Shimadzu modelo SSX-550 Superscan do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG). As análises foram conduzidas utilizando tubo de cobre (radiação  $Cu K\alpha_1$ ), monocromador de cristal de grafite, voltagem de 40kV, corrente de 30mA e a varredura foi realizada numa faixa de ângulo  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $90^\circ$ , tamanho do passo 0,02  $2\theta$  e tempo de exposição por passo de 0,6s.

O difratograma do compósito magnético foi refinado utilizando o refinamento Rietveld. Para tal, utilizaram-se os difratogramas obtidos no equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: Radiação Cu K $\alpha$  (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,02° por passo em 2 $\theta$ , com tempo de contagem de 5 segundo por passo e coletados de 10° a 90° em 2 $\theta$ . A interpretação do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2003). Para o refinamento foi utilizado o programa GSAS (LARSON; VON DREELER, 2001) e a interface EXPGUI (TOBY, 2001) com a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings e a radiação de fundo ajustada pelo polinômio de Chebyshev. Foram refinados o fator de escala, cela unitária, radiação de fundo, assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão, posição atômica, deslocamentos atômicos isotrópicos e fatores de ocupação dos cátions.

#### **5.1.3.2 Fisissorção de N<sub>2</sub> – Método B. E. T**

A medida da área superficial específica do compósito magnético foi realizada pelo método B. E. T por adsorção de N<sub>2</sub>, utilizando o equipamento NOVA 1000 da Quantachrome na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). As amostras foram maceradas e degaseificadas, colocadas em um tubo de vidro sob vácuo durante 24 horas a 100°C. Após o resfriamento, o tubo foi imerso em nitrogênio líquido, a amostra foi evacuada novamente e submetida a valores crescentes de pressão de nitrogênio e, em cada etapa, foram registrados os valores de pressões iniciais, de equilíbrio e a temperatura.

#### **5.1.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

A caracterização química do compósito magnético utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando o equipamento Spectrum 1000 da Perkin Elmer. Foram realizadas 128 varreduras na resolução de 4 cm<sup>-1</sup> na região de 4000 a 300cm<sup>-1</sup>. O material de análise foi macerado juntamente com KBr em graal de ágata em uma relação de 1/100, até obter um pó de fina granulometria, em seguida, o material é transferido para a prensa (Specac) e utilizando pressão de 8 toneladas por cinco

minutos sob vácuo, obtêm-se a pastilha de alta transparência. Após a adsorção do íon Cd(II), a amostra Mnmag-Cd 60, em pH 7, também foi analisada por FTIR seguindo a mesma metodologia.

#### **5.1.3.4 Granulometria a laser**

A distribuição do tamanho de partículas foi realizada por granulometria a laser no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG) utilizando o equipamento Cilas 1090 com tempo de ultrassom de 60s para amostras em pó.

#### **5.1.3.5 Espectroscopia Raman (ER)**

A caracterização química do compósito magnético utilizando a Espectroscopia Raman foi realizada na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), no equipamento Jobin Yvon Horiba LABRAN - HR800 equipado com um laser de Hélio-neon de 632,8nm, 0,06mW de potência, acoplado a um microscópio Olympus BX-41 equipado com lentes de aumento de 10, 50 e 100 vezes. Os espectros foram adquiridos em uma gama de frequência de 100-1100cm<sup>-1</sup>, tempo de aquisição de 60s, e para aumentar a razão sinal / ruído, o número de aquisições foi de 10. Após a adsorção do íon Cd(II), a amostra Mnmag-Cd 60, em pH 7, também foi analisada por Espectroscopia Raman seguindo a mesma metodologia.

#### **5.1.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão foram obtidas no Centro de Microscopia na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) utilizando o equipamento Tecnai-G2-20-FEI 2006. O espectrômetro com energia dispersiva de raios X (EDS), da Thermo Noram (Quest) foi utilizado para detecção elementar.

#### **5.1.3.7 Ensaio de turbidez**

Os ensaios de turbidez foram realizados com o intuito de verificar a turbidez do material em meio aquoso relacionando-a com a capacidade de separação magnética do compósito. Para isso, 1g do compósito foi disperso em água, sob agitação constante durante 5 minutos. Em seguida, uma amostra sedimentou sob influência do campo magnético utilizando o ímã de Neodímio da marca Ímatec e outra amostra sedimentou naturalmente por ação da gravidade. O turbidímetro digital portátil da

Dgimed (modelo DM-TU) foi utilizado para realizar leituras diretas da turbidez em NTU de ambas as dispersões no intervalo de tempo de 1 a 15 minutos durante a sedimentação.

#### **5.1.3.8 Ponto de carga zero do material (PCZ)**

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) do compósito foi determinado por titulação potenciométrica descrita detalhadamente no Apêndice B, adicionando uma quantidade conhecida de adsorvente (0,1g) em vários erlenmeyers contendo 25mL de água deionizada. O compósito magnético foi titulado utilizando uma bureta de 50mL, a solução de 0,01 mol/L HCl foi padronizada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  padrão primário e solução de 0,01 mol/L KOH foi padronizada com a solução de 0,01 mol/L HCl. Os valores de pH foram medidos, utilizando o equipamento HANNA INSTRUMENTS, a cada volume adicionado do agente titulante. Foi determinado também o ponto de carga zero da hausmanita sintetizada e também das partículas de magnetita comercial. O ponto de equivalência da curva de titulação, que representa o ponto de carga zero do material, foi determinado a partir da primeira derivada das curvas obtidas no software Origin Microcal versão 8.0.

### **5.2 Parte 2: Ensaios de adsorção do cádmio em compósito magnético $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$**

#### **5.2.1 Avaliação do efeito do pH na adsorção do cádmio**

Para a investigação da melhor faixa de pH na adsorção do íon metálico, foram realizados ensaios com 0,1g do compósito magnético em 50 mL de solução de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com concentração de 20mg/L. Os valores de pH avaliados no ensaio foram 3, 4, 5, 6 e 7 ajustados com soluções de 1 mol/L HCl e 1 mol/L KOH. Os ensaios foram conduzidos sob agitação constante de 200rpm a temperatura de 25°C em um shaker (New Brunswick Scientific Edison, USA) e foram realizados em duplicata. O pH final da solução de equilíbrio foi avaliado para cada experimento. As concentrações de cádmio inicial e final foram determinadas por AAS e a capacidade sortiva foi calculada segundo a equação 10.



$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S} \quad (10)$$

Onde  $q$  representa a quantidade de sorvato por unidade de massa,  $V$  é o volume da solução em contato com o adsorvente,  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações inicial e final do sorvato em solução e  $S$  é a massa do adsorvente utilizado (SILVA, 2008).

### 5.2.2 Obtenção da isoterma de adsorção do cádmio

Os experimentos de adsorção do cádmio foram realizados utilizando soluções de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 mg/L na faixa de pH 6 e 7, ajustados com soluções de KOH (1 mol/L) e HCl (1 mol/L), na presença de 0,1g do compósito magnético em 50 mL de solução. As soluções foram submetidas à agitação mecânica constante durante 24 horas a 200 rpm e a 25°C em um shaker e em seguida foram filtradas a vácuo. Os experimentos foram realizados em duplicata e as concentrações de cádmio inicial e final foram determinadas por AAS, sendo que a capacidade sortiva foi calculada segundo a equação 10. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados em termos das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Elevadas concentrações de cádmio foram utilizadas neste estudo para gerar dados suficientes para a análise de isoterma de adsorção e atingir a saturação, embora tais concentrações não ocorram em meios naturais ou em efluentes industriais que utilizam o processo de adsorção como tratamento de efluentes.

### 5.2.3 Avaliação do efeito cinético na adsorção do cádmio

Para o estudo da cinética de adsorção dos íons  $\text{Cd}(\text{II})$  no compósito magnético  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 0,1g do compósito foi colocado em contato com 50 mL da solução de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 20 mg/L na faixa do pH 7. A cinética de adsorção do cádmio (II) foi avaliada segundo a metodologia adotada por Calderón e Holl (2008) nos tempos de 0, 5, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos e os experimentos foram conduzidos sob agitação constante de 200 rpm e a temperatura de 25°C em um shaker, sendo realizados em duplicata. As concentrações de cádmio inicial e final foram determinadas por AAS. Os parâmetros cinéticos para remoção do cádmio

no compósito serão determinados e dessa maneira o modelo cinético de sorção definido de acordo com as equações 1-4.

#### **5.2.4 Classificação do compósito $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ carregado com íons cádmio**

O compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  contendo os íons cádmio após a adsorção em pHs 6 e 7 (Mn<sub>mag</sub>-Cd 10, 20, 40 e 60) foi submetido ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de acordo com a norma adaptada ABNT NBR 10006 (2004) (adaptações: foi utilizada 0,5g do resíduo sólido ao invés de 250g e 50 mL de água deionizada ao invés de 1000 mL) visando classificar os resíduos segundo ABNT NBR 10004 (2004) como classe II A – não inertes e classe II B – inertes.

Segundo a ABNT NBR 10006 (2004), considerando as adaptações realizadas, 0,5g da amostra carregada com íons cádmio, foi seca em estufa com circulação forçada de ar a temperatura de 40°C, em seguida foi adicionado 50 mL de água deionizada, o pH foi ajustado em 7 utilizando soluções de KOH (1 mol/L) e HCl (1 mol/L), a mistura foi agitada por 5 minutos em baixa velocidade. Os frascos foram cobertos com filme de PVC e deixado em repouso por 7 dias em temperatura ambiente. O procedimento foi realizado em duplicata e a solução foi filtrada e analisada por ICP-OES.

### **5.3 Parte 3: Caracterização do compósito magnético $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ contendo íons cádmio**

O compósito magnético carregado com íons cádmio foi submetido às técnicas de caracterização de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman (ER), cujas metodologias foram descritas em 5.1, e também utilizando as técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e o Refinamento Rietveld a partir dos dados de Difração de Raios X para a identificação e estudo da interação entre os íons cádmio e o compósito magnético.

#### **5.3.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld**

As análises do refinamento Rietveld foram realizadas com as amostras do compósito magnético antes (Mn<sub>mag</sub>) e após adsorção em pH 7 (Mn<sub>mag</sub>-Cd 10, 20, 40, 60),

com o intuito de obter os parâmetros de rede da célula unitária e a quantificação das fases presentes no compósito magnético e no compósito carregado com Cd(II). Para tal, utilizaram-se o método descrito no item 5.1.3.1.

### **5.3.2 Espectroscopia dispersiva de Raios X (EDS)**

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi realizada no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG), utilizando o equipamento Shimadzu SSX-550 Superscan. As amostras do sólido foram aspergidas sobre a fita adesiva de carbono apoiado em discos metálicos. A composição elementar do compósito magnético antes e após a adsorção de cádmio foi determinada em áreas selecionadas aleatoriamente utilizando energia dispersiva de raios X em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### **5.4 Técnicas analíticas**

As concentrações das soluções inicial e final dos ensaios de sorção do cádmio foram analisadas por AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy* – espectroscopia de absorção atômica). As soluções dos ensaios de estabilidade do sólido foram analisadas por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado) devido à baixa concentração da espécie em solução. As análises de AAS foram realizadas no espectrômetro da Perkin-Elmer modelo Analyst 300, equipado com lâmpada de cátodo oco específica para o cádmio (Cd), a corrente da lâmpada foi de 3mA, comprimento de onda  $228,8\text{cm}^{-1}$ , fenda de entrada 0,7nm com a chama composta por ar-acetileno. Para as medidas de ICP-OES foi utilizado o equipamento Perkin-Elmer modelo Optima 7300DV, com câmara ciclônica de nebulização (GemConeLow-Flow), visão axial, a posição da tocha -4, comprimento de onda  $188,979\text{cm}^{-1}$ , vazão do argônio do plasma 15L/min, vazão do gás auxiliar 0,2L/min, vazão do gás de nebulização 0,8L/min, velocidade da bomba 15mL/min e potência de 1300W. Os ensaios analíticos foram realizados em triplicata por técnicos responsáveis pelo Laboratório de Química do Departamento de Engenharia de Metalúrgica (LAQ-DEMET) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

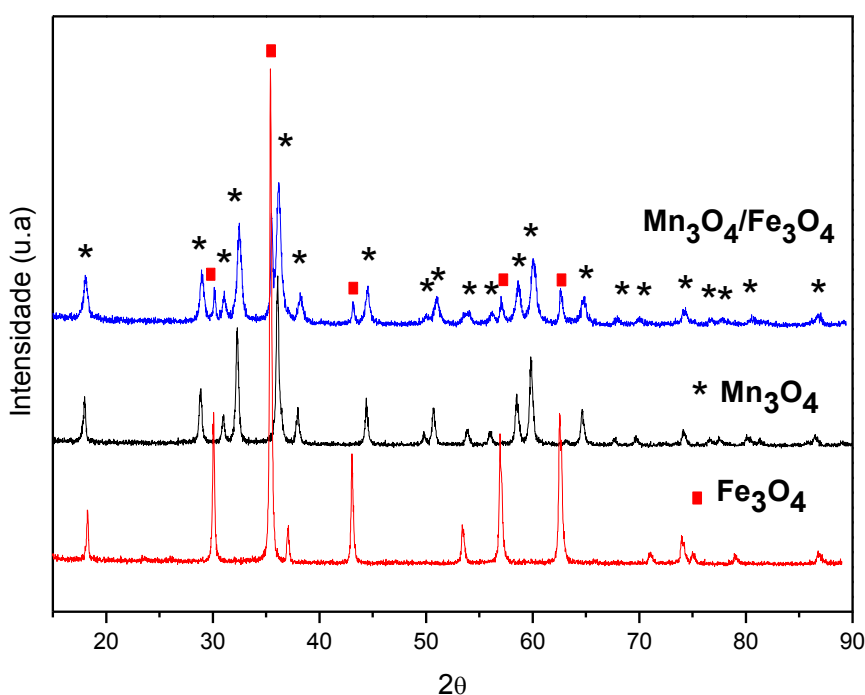
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização do composto $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$

#### 6.1.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

O difratograma obtido para a amostra do composto  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  está representado na Figura 8, juntamente com os difratogramas da hausmanita sintetizada e da magnetita comercial. No apêndice C, estão representados os dados cristalográficos de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (ICDD 240734, estrutura da hausmanita I41/amd, parâmetro de rede  $a=b=5,762\text{\AA}$  e  $c=9,469\text{\AA}$ ), de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ICDD 890691, estrutura da magnetita Fd3m, parâmetro de rede  $a=b=c=8,387\text{\AA}$ ) e do composto magnético sintetizado  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a fim de facilitar a identificação das fases presentes no material.

**Figura 8 - Difratograma de raios X do composto magnético  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmanita) sintetizada e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) comercial**



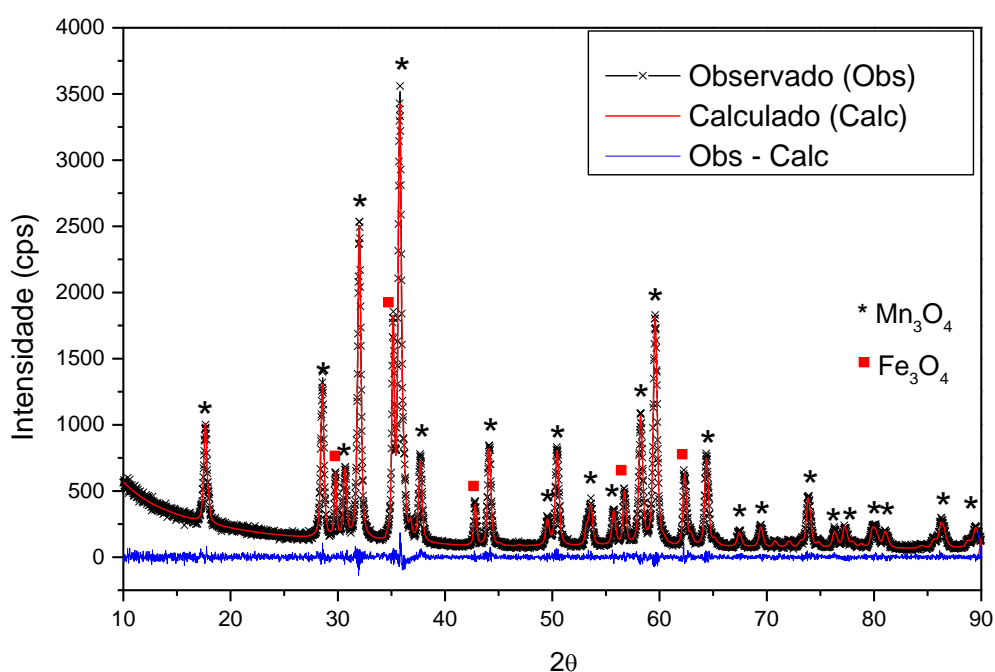
Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

De acordo com a Fig. 8 representada abaixo, a principal fase mineral identificada no composto magnético foi a hausmanita podendo ser confirmada pela presença em maior quantidade dos picos de difração que correspondem à estrutura tetragonal de

$Mn_3O_4$ , entretanto foi possível identificar também a presença da fase magnetita devido aos picos de difração referente à estrutura cúbica do  $Fe_3O_4$ . Segundo Silva (2012), o resultado indica que a síntese na presença da magnetita favorece a formação do material  $Mn_3O_4$  ordenado com uma única fase de óxido de manganês.

A estrutura do composto magnético foi refinada utilizando o Refinamento Rietveld, cujo gráfico está representado na Fig. 9, considerando o grupo espacial da hausmanita I41/amd e o grupo espacial da magnetita Fd3m.

**Figura 9- Difratoograma refinado pelo método Rietveld do composto magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .**



Parâmetros do Refinamento Rietveld (software GSAS):  $X^2=1,10$ ,  $R_{wp}=6,58$ ,  $R_p=4,88$  e  $R_{Brag}=2,04$

Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

A qualidade do refinamento pelo método de Rietveld é verificada através dos parâmetros estatísticos numéricos, que são utilizados durante e após o refinamento para verificar se este está ocorrendo de modo satisfatório (POST; BISH, 1989; YOUNG, 1993). Os parâmetros estatísticos mais frequentemente utilizados para o programa GSAS são o  $R_p$  (fator de perfil), o  $R_{wp}$  (fator de perfil ponderado) e o  $X^2$  (Goodness of Fit = GOF = S). O valor do parâmetro  $X^2$  deve ser equivalente a

1,0% em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a 5,0% remetem a um refinamento otimizado (MCCUSKER et al., 1999). O bom refinamento para essas amostras também pode ser observado pelo baixo valor de  $X^2$  (Fig. 9).

Com o refinamento Rietveld (Fig. 9), foi possível obter a proporção em peso de hausmanita (83,69%) e magnetita (16,31%) no compósito magnético, valores próximos ao cálculo teórico onde tem-se 81,51% da hausmanita e 18,49% da magnetita comprovando a boa qualidade do refinamento Rietveld. Além disso, os parâmetros de rede foram determinados sendo  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;  $a=b=5,764\text{\AA}$  e  $c=9,462\text{\AA}$  para hausmanita e da magnetita sendo  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;  $a=b=c=8,391\text{\AA}$  apresentando os valores calculados similares aos valores determinados pelo ICDD 240734 para a fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e o ICDD 890691 para a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O compósito magnético apresenta elevada cristalinidade de 91,44% obtida pelo software XRD - *Crystallite Size & Lattice Strain* do equipamento Shimadzu XRD-7000 que também foi utilizado para determinar o tamanho médio das partículas baseando-se na Equação de Scherrer (Eq 11) como referência:

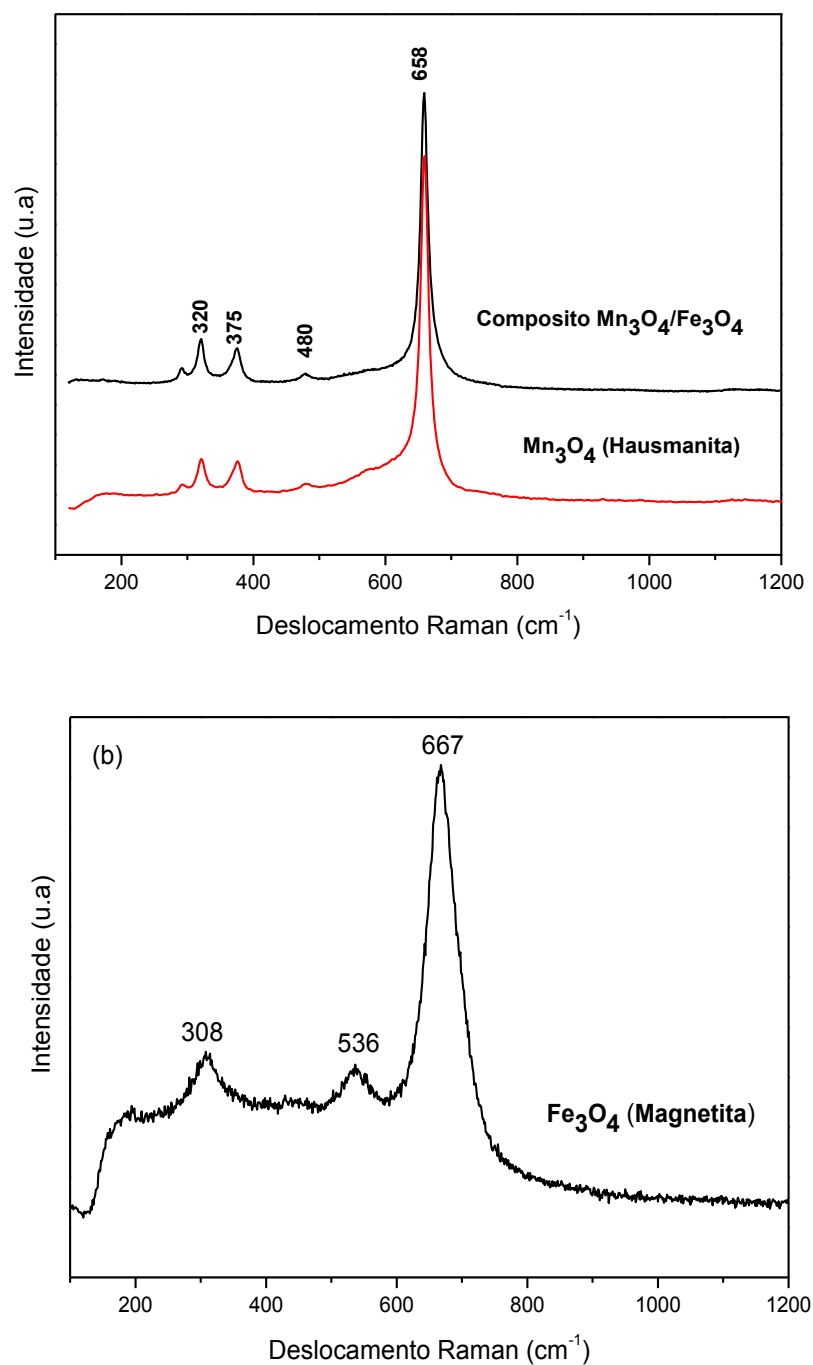
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (11)$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, K é a constante que depende do formato das partículas,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\beta$  é a largura da metade da altura do pico de difração de maior intensidade e o  $\theta$  é o ângulo de difração (PENG; XU; CHEN, 2010). Dessa maneira, utilizando a Equação de Scherrer e considerando o valor presente na literatura para a constante  $K=1,05$  foi determinado o valor estimado do diâmetro dos cristalitos em torno de 33nm para o compósito magnético e 21nm para a hausmanita sintetizada. Não foi possível estimar o valor médio do cristalito da magnetita, uma vez que o material apresenta uma maior distribuição de tamanho cuja especificação é  $< 5 \mu\text{m}$  e segundo Machado (2011) a Equação de Scherrer não é válida para cristalitos muito grandes, pois neste caso a largura do pico é governada pela coerência dos raios incidentes e não pelo tamanho da partícula.

### 6.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para o composto magnético  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  e para hausmanita sintetizada  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  estão representados na Fig. 10a. Para comparação, também foi registrado na Fig. 10b o espectro Raman de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comercial.

**Figura 10 - Espectro Raman: a) composto  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Origin versão 8.0

Analisando os espectros Raman, observa-se a presença de três picos localizados em 658, 375 e 320 $\text{cm}^{-1}$  que estão de acordo com a literatura de referência para valores de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (LIU; LIU; WANG, 2003). Esses valores podem se modificar em cada experimento, uma vez que as bandas no espectro Raman podem apresentar maior deslocamento e ampliação, quanto menor for o tamanho do grão ou cristalito da amostra (ZUO et al., 1998).

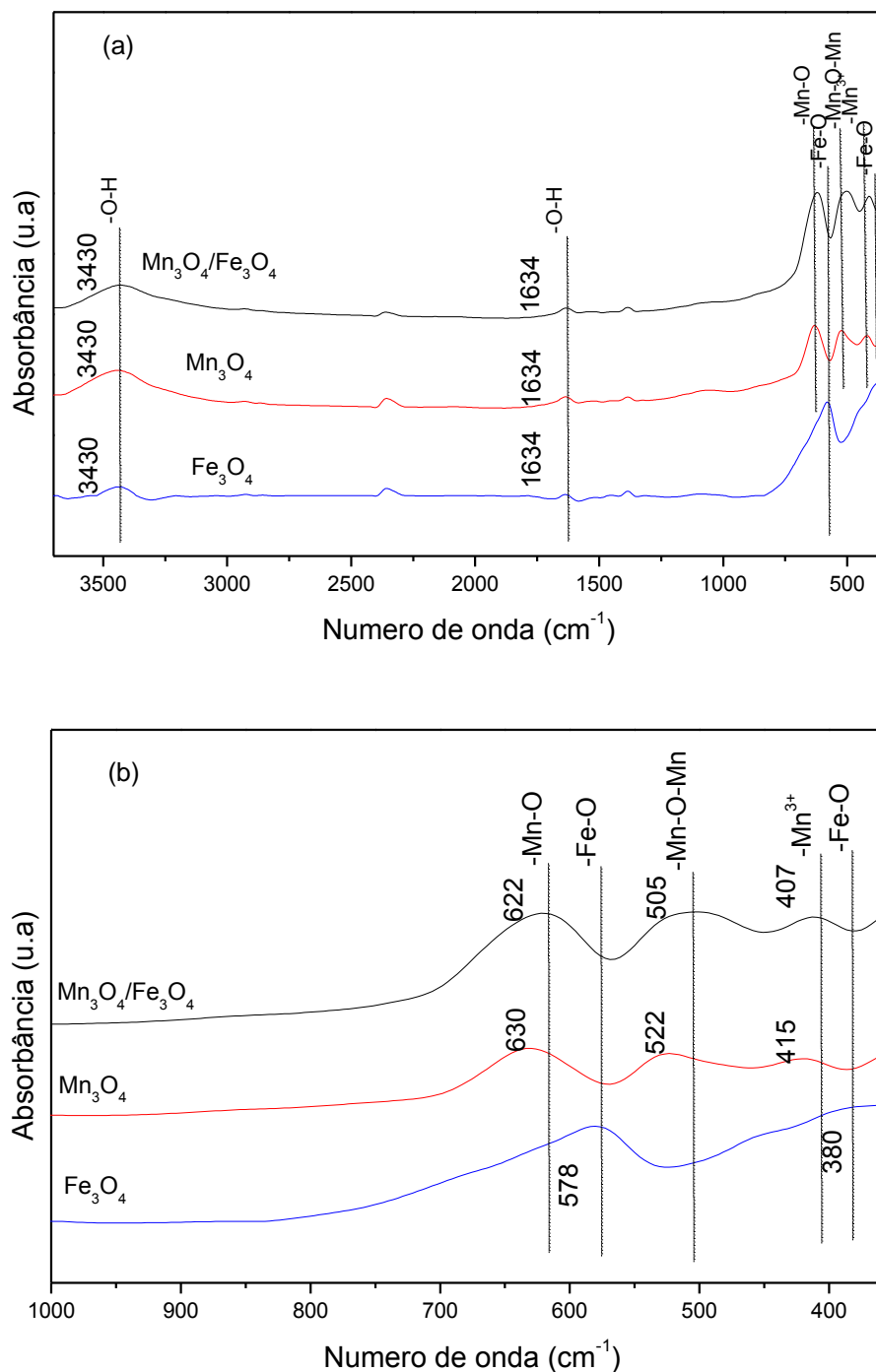
O pico mais fino e de maior intensidade em 658  $\text{cm}^{-1}$  é característico da espécie  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , encontrada no mineral hausmanita, assim como no compósito magnético sintetizado (YANG et al., 2006). Segundo Silva et al. (2012), essa vibração corresponde ao grupo Mn-O dos íons divalentes do manganês em coordenação tetraédrica, sendo típico de uma estrutura em espinélio. As bandas apresentadas em 320 e 375 $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibração de deformação da hausmanita e a banda menor localizada em 480 $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico Mn-O-Mn que pode ser atribuída a estrutura  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (HAN et al, 2006; JULIEN; MASSOT; POINSIGNON, 2004). Na Figura 10b está representado o espectro Raman da magnetita, cujas principais bandas estão localizadas em 660-680 $\text{cm}^{-1}$ , 550-570  $\text{cm}^{-1}$  e 300-320 $\text{cm}^{-1}$  (SHEBANOVA; LAZOR, 2003), não sendo possível identificá-las no espectro do compósito magnético. Este resultado é um indício que as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram revestidas pelas partículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , assim como também foi observado por Silva (2012).

### **6.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Os espectros de infravermelho (FTIR) obtidos para o compósito magnético, a hausmanita e a magnetita estão representados na Fig 11a. Para melhor identificação das principais bandas de absorção do IR, o espectro de absorção na região de comprimento de onda de 1000-350 $\text{cm}^{-1}$  é representado na Fig11b.



Figura 11- Espectros de FTIR para  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

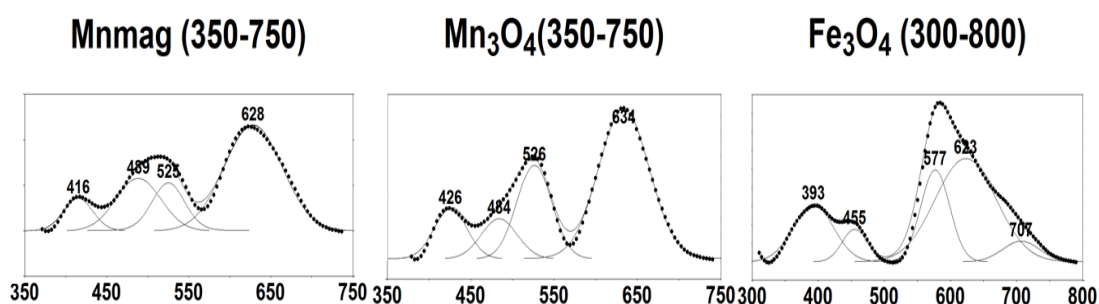
No espectro de FTIR da hausmanita representado na Fig 11 abaixo, as bandas localizadas na região de  $1000\text{-}400\text{cm}^{-1}$  revelam a presença do  $\text{MnO}_6$  octaédrico (Su et al., 2010). As frequências de vibração na região de  $522$  e  $630\text{cm}^{-1}$  correspondem

ao modo de estiramento Mn-O-Mn e vibração do grupo Mn-O na região dos sítios octaédricos e tetraédricos (CHEN; HE, 2008). Na região de 500 a 400 $\text{cm}^{-1}$ , a banda de absorção de 415 $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento da espécie  $\text{Mn}^{3+}$  no sítio octaédrico (ZHANG; ZHANG; HAO 2011). A presença destas bandas de absorção representa mais uma evidência e que o óxido de manganês sintetizado é de fato a hausmanita. A banda localizada em 2350 $\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presente no ar. A banda larga localizada na região de 3430 $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a frequência de alongamento da molécula de água adsorvida e a banda em 1634 $\text{cm}^{-1}$  representa a deformação do grupo hidroxila da molécula de água, confirmando a presença de água adsorvida na hausmanita, na magnetita e no compósito (QIN et al., 2011; NAGAMUTHU, 2013; LI et al., 2010; SELVAM et al., 2011; FERREIRA, 2007).

No espectro de FTIR da magnetita observam-se duas principais bandas largas e pouco definidas, localizadas em 578 $\text{cm}^{-1}$  e na região de 380 $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao modo vibracional de estiramento e ao modo vibracional de torção da ligação de Fe-O no sítio tetraédrico e octaédrico (ANDRADE et al., 2010; BAGHERI et al., 2012).

No espectro de FTIR do compósito magnético representado na Fig11a e b, pode-se observar que existe a predominância das bandas de hausmanita não sendo possível identificar, com clareza, as bandas principais da magnetita. Para melhor avaliar o espectro do compósito magnético, foi realizado a deconvolução de bandas localizadas na região de 350 a 750 $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 12).

**Figura 12- Deconvolução de bandas do espectro de FTIR de  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Mnmag),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .**



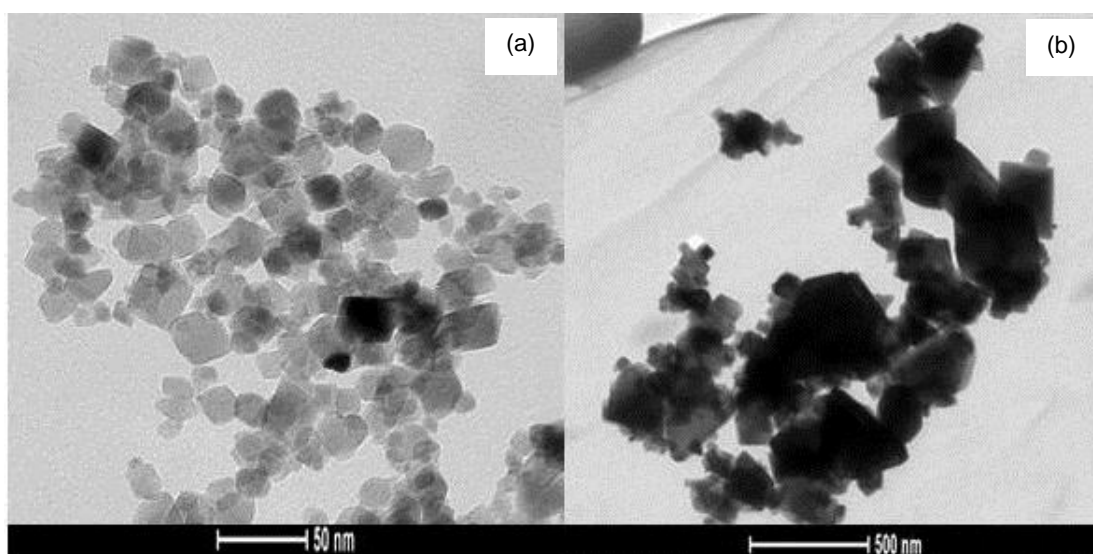
Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Peakfit

A partir da Fig. 12 observa-se que no espectro de FTIR da magnetita, as bandas se apresentam pouco definidas e apenas com a deconvolução é possível identificá-las com clareza, localizadas em 393, 455, 577, 623 e 707 $\text{cm}^{-1}$  diferentemente do espectro da hausmanita, que se apresenta com bandas mais finas e bem definidas localizadas em 634, 526, 484 e 426 $\text{cm}^{-1}$ . O espectro de FTIR do compósito magnético apresenta as principais bandas da hausmanita, localizadas em 628, 525, 489 e 416 $\text{cm}^{-1}$  o que comprova, juntamente com os resultados de Raman e DRX que a fase de óxido de manganês formada no compósito é hausmanita. Porém pode-se observar que essas bandas estão deslocadas e sofreram alargamento, principalmente, na região de 450-550 $\text{cm}^{-1}$ . Esse fato pode ser atribuído à presença da magnetita no compósito magnético, sugerindo que houve contribuição significativa dessas bandas no espectro do compósito, embora as mesmas não estejam evidentes.

#### 6.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

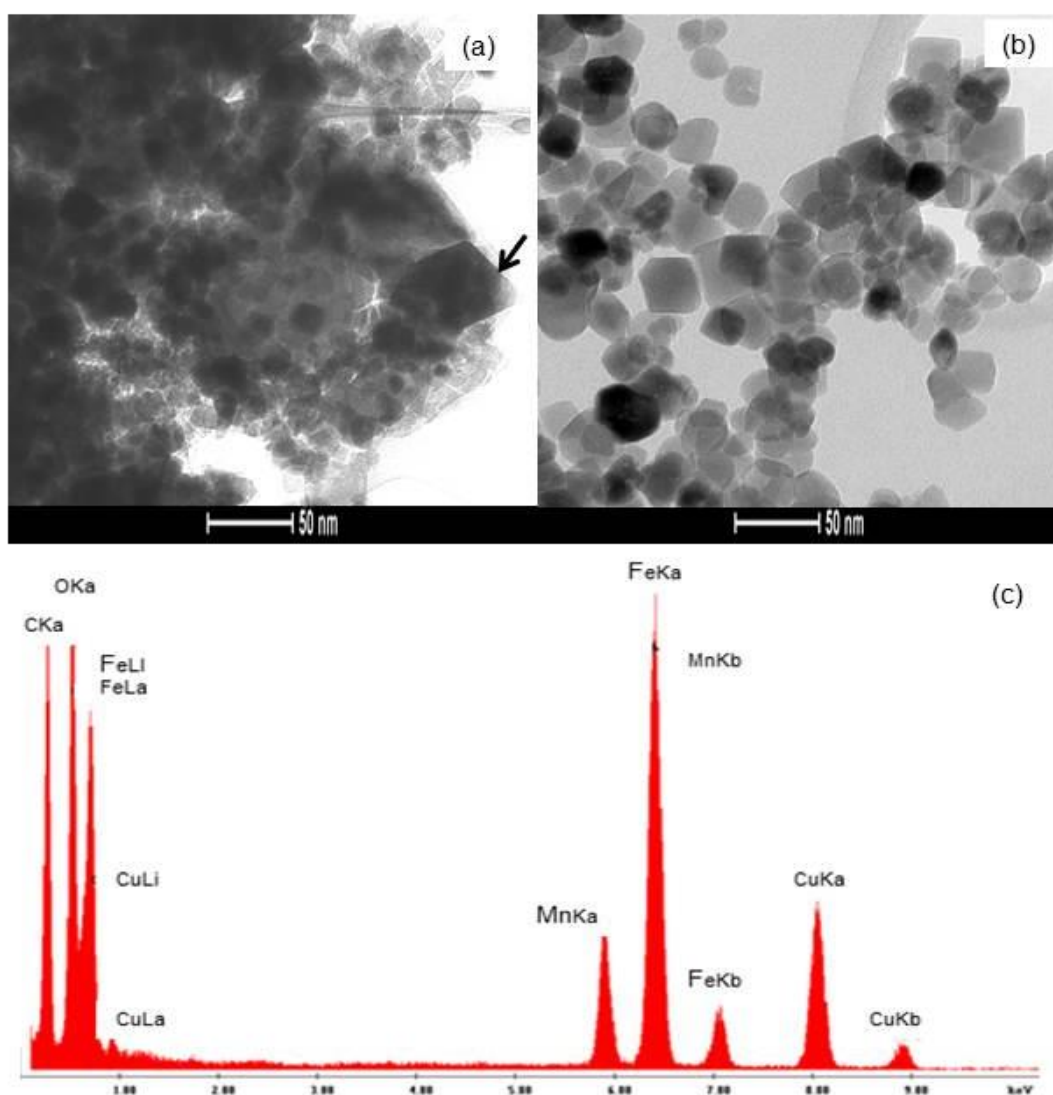
As morfologias da hausmanita sintetizada na ausência da magnetita e da magnetita comercial foram observadas na Microscopia Eletrônica de Transmissão e as imagens encontram-se mostradas na Fig. 13.

**Figura 13 – Microscopia Eletrônica de Transmissão a) hausmanita sintetizada b) magnetita comercial**



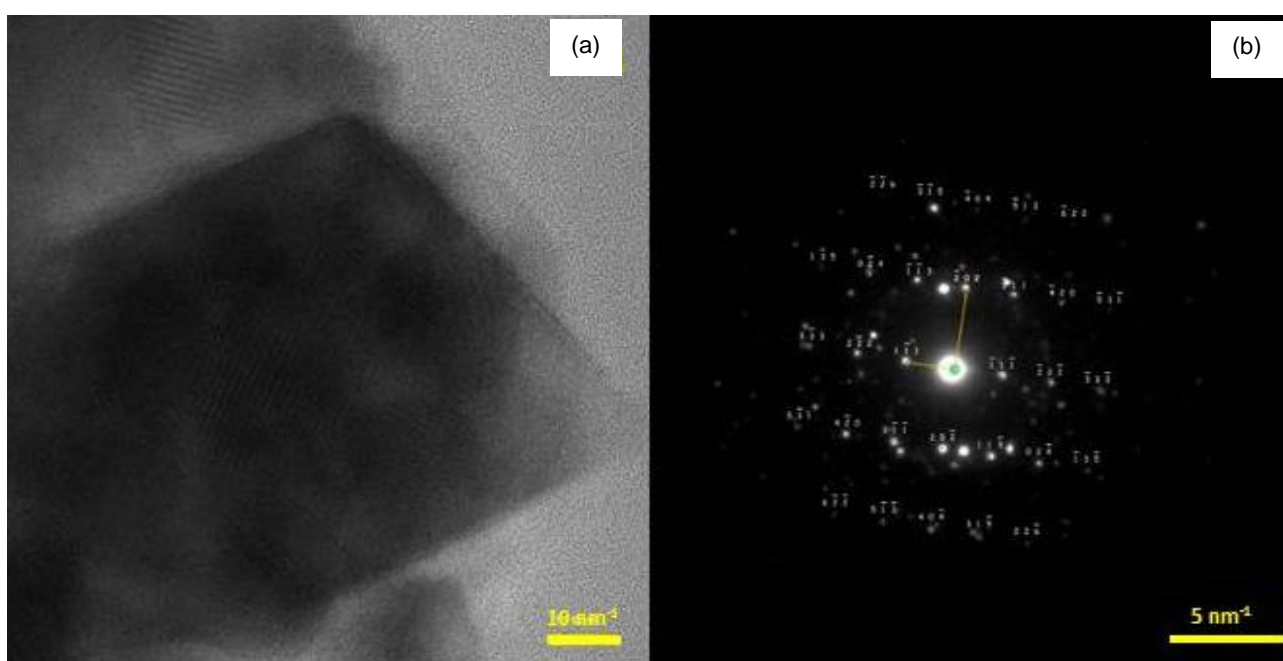
A imagem da microscopia de transmissão na Fig. 13a indica que a hausmanita sintetizada apresenta-se como um agregado de nanopartículas cujo tamanho pode-se estimar entre 20-25nm, próximo ao valor calculado por DRX, em torno de 20nm, utilizando a Eq. de Scherrer. A Fig. 13b representa as partículas de magnetita comercial utilizada na síntese do compósito magnético, na qual pode ser observado que também estão dispostas em agregados e apresentam uma ampla distribuição de tamanho que varia aproximadamente de 50nm a 600nm. A morfologia do compósito magnético obtida pela Microscopia Eletrônica de Transmissão está representada na Fig. 14.

**Figura 14 – Microscopia Eletrônica de Transmissão do compósito magnético**



O compósito magnético, representado na Fig 14a, apresenta-se como um agregado de nanopartículas sem orientação específica, provavelmente devido ao seu tamanho ultrafino. No canto direito da figura (destacado por uma seta), pode-se observar um cristal de morfologia octaédrica com tamanho superior, em torno de 100nm, que se destaca em relação aos demais, sugerindo a presença da magnetita no compósito. A análise de EDS apresentada na Fig. 14c confirma a presença de ferro (Fe) e manganês (Mn) no compósito magnético mostrado na Fig. 14a, sugerindo a presença da magnetita e da hausmanita no material, embora não seja possível identificá-las com clareza na imagem (Fig, 14a) uma vez que ambas podem apresentar morfologia octaédrica segundo Silva et al. (2012). Na Figura 14b, pode-se estimar o tamanho das nanopartículas do compósito magnético em torno de 25-30nm, próximo ao valor de 33nm encontrado no DRX utilizando a Eq. de Scherrer e próximo ao valor da hausmanita sintetizada, representada na Fig. 13a, em torno de 20nm calculado no DRX, utilizando a Equação de Scherrer. Com o intuito de verificar a presença da magnetita no compósito, foi realizada a MET seguida da difração de elétrons de área selecionada (SAED – “*Selected Area Electron Diffraction*”) da maior partícula que aparece na Fig 15a.

**Figura 15- Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (b) do compósito magnético**



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

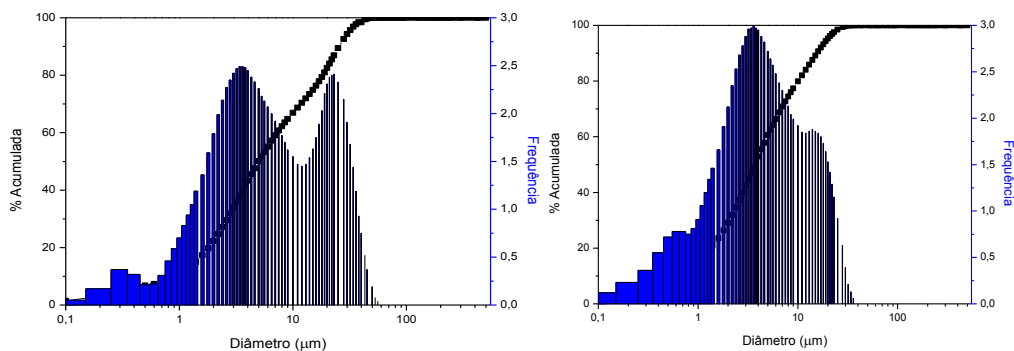
Na Figura 15a, observa-se que a imagem representa uma partícula de morfologia cúbica com tamanho em torno de 100nm, superior ao tamanho de 20nm e 30nm estimado para as partículas de hausmanita e do compósito, respectivamente, e dentro da faixa de tamanho estimado para magnetita entre 50 a 600nm. Para comprovar que essa partícula representa a magnetita, foi realizada a difração de elétrons de área selecionada, mostrada na Fig.15b. A indexação do padrão de difração apresentado com o padrão teórico simulado no software JEMS para o eixo de zona [1,2,1] indica que a simetria resultante é consistente com a simetria da magnetita encontrada na análise de difração, confirmando a presença de magnetita no compósito  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .

As partículas de magnetita são difíceis de serem identificadas no compósito provavelmente devido à forma como foi realizada a preparação da amostra para o MET. Na preparação, foi produzida uma suspensão com o compósito que foi gotejado sobre um substrato. Devido à diferença de densidade entre os seus minerais constituintes, magnetita ( $d=5,15g/cm^3$ ) e hausmanita ( $d=4,84g/cm^3$ ) é provável que apenas as partículas menos densas foram amostradas e analisadas no MET. Contudo, sugere-se que na estrutura do compósito magnético as partículas de magnetita, que apresentam tamanhos maiores, são recobertas por partículas menores de hausmanita formando aglomerados do material.

#### **6.1.5 Granulometria a laser**

A distribuição do tamanho de partículas do compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  assim como da hausmanita sintetizada e da magnetita comercial foram obtidas por granulometria a laser e os resultados estão representados nas Figuras 16, 17 e 18.

**Figura 16- Distribuição granulométrica da Hausmanita ( $Mn_3O_4$ )**

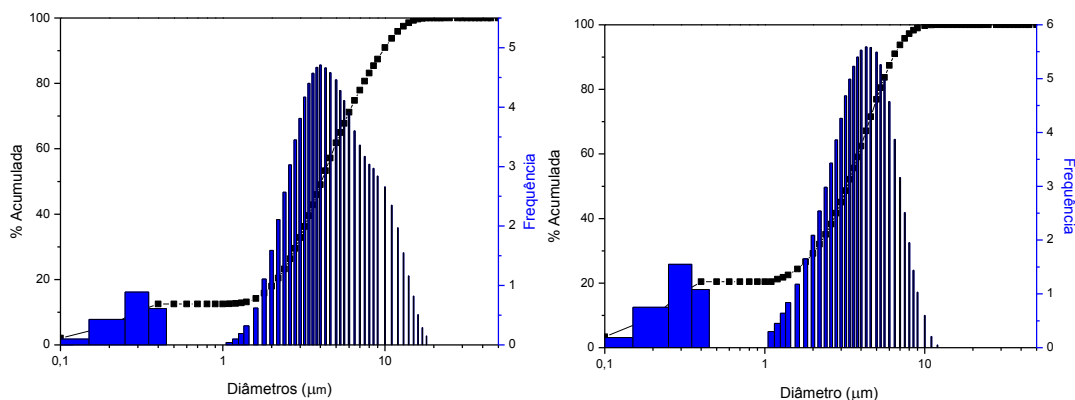


Condição: tempo de ultrassom de 1minuto

Condição: tempo de ultrassom de 10 minutos

Fonte: elaborado pelo autor utilizando software Origin 5.0

**Figura 17- Distribuição granulométrica da Magnetita comercial ( $Fe_3O_4$ )**

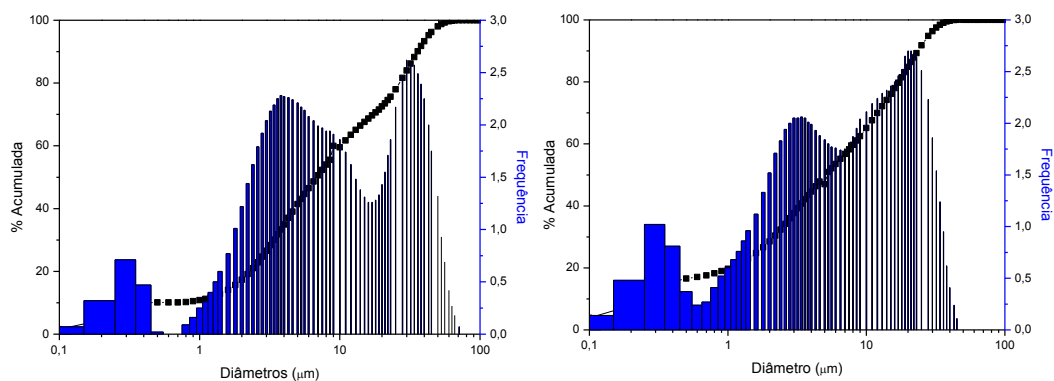


Condição: tempo de ultrassom de 1minuto

Condição: tempo de ultrassom de 10 minutos

Fonte: elaborado pelo autor utilizando software Origin 5.0

**Figura 18- Distribuição granulométrica do composto magnético ( $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ )**



Condição: tempo de ultrassom de 1minuto

Condição: tempo de ultrassom de 10 minutos

Fonte: elaborado pelo autor utilizando software Origin 5.0

Com os resultados apresentados, observa-se que a distribuição do tamanho de partículas apresentou uma dispersão acentuada para a hausmanita, com tamanho de agregado de partículas que variam de 0,04 a 56 $\mu\text{m}$  no tempo de 1 minuto no ultrassom e de 0,04 a 36 $\mu\text{m}$  no tempo de 10 minutos, e também para o compósito magnético cujo tamanho dos agregados variam de 0,04 a 71 $\mu\text{m}$  no tempo de 1 minuto e 0,04 a 45 $\mu\text{m}$  em 10 minutos de ultrassom. A curva de distribuição da magnetita é mais tênue do que da hausmanita e do compósito magnético, apresentando valores que variam de 1 a 18 $\mu\text{m}$  no tempo de 1 minuto de ultrassom e 0,04 a 12 $\mu\text{m}$  em 10 minutos. Conclui-se que hausmanita e o compósito, quando dispersos em água, tendem à formar agregados maiores do que a magnetita pura. É importante ressaltar aqui que os resultados obtidos através do granulômetro a laser se referem ao tamanho dos agregados dispersos em água, na ordem de micrometros, enquanto que no MET, a amostra foi bem dispersa de forma que as partículas visualizadas estão separadas umas das outras e apresentam dimensão nanométrica, o que justifica a diferença de tamanho obtido pelas duas técnicas. Em relação às curvas de frequência, para as amostras de hausmanita e do compósito elas são classificadas como polimodais, uma vez que são constituídas por mais de uma população elementar, diferentemente da curva de frequência da magnetita que apresenta apenas uma subpopulação. Isso ocorre porque as partículas de magnetita apresentam uma menor tendência de aglomeração do que as partículas de hausmanita e do compósito, que apresentam partículas finas e de tamanhos variados dificultando a desagregação do material mesmo quando submetido ao maior tempo de ultrassom.

Na Tabela 3 estão descritos os dados estatísticos referentes às distribuições granulométricas das amostras. A distribuição do tamanho de partículas foi influenciada pelo tempo de vibração no ultrassom, apresentando valores menores do diâmetro médio de partículas no tempo de 10 minutos para as amostras de hausmanita, magnetita e do compósito magnético (Tabela 3). Além disso, para todas as amostras apresentadas, a população de partículas abaixo de 1  $\mu\text{m}$  aumenta com o tempo de dispersão de 10 minutos, indicando que está havendo desagregação dos materiais.



**Tabela 3- Distribuição estatística da granulometria**

Amostras	Ultrassom (min)	Diâmetros ( $\mu\text{m}$ )			
		D10	D50	D90	Dm
Hausmanita	1	0,93	4,99	25,51	9,58
	10	0,57	3,70	15,54	6,02
Magnetita	1	0,29	4,07	9,72	4,78
	10	0,21	3,28	6,35	3,33
Compósito	1	0,40	6,85	35,88	13,38
	10	0,24	5,08	23,55	8,95

Fonte: elaborado pelo autor

Segundo Florêncio e Selmo (2006), o ultrassom é responsável pela desagregação física das partículas embora em intervalos de tempos maiores possa promover a quebra das mesmas em solução. Sabe-se que as partículas de magnetita, hausmanita e do compósito magnético apresentam diâmetros nanométricos como foi calculado no DRX (descrito no item 6.1) e observado no MET (Figuras 12 e 13). Também se observou pelo MET que as partículas se apresentam na forma de aglomerados. Portanto, pode-se afirmar que, à medida que aumenta o tempo de vibração do ultrassom, ocorre a desagregação desses aglomerados, o que pode ser verificado pela redução de, aproximadamente, 65% do diâmetro médio das partículas das amostras analisadas. Não é possível afirmar que no tempo de 10 minutos de ultrassom houve quebra das partículas, mas sugere-se que pelo fato dos resultados da MET apresentarem tamanhos de partículas menores do que foi mostrado na análise granulométrica, esteja ocorrendo apenas à desagregação das partículas e que o tamanho medido na análise granulométrica se refere ao tamanho dos agregados, não o tamanho real das partículas diferentemente da MET que mede o tamanho das partículas individuais, conforme já discutido anteriormente.

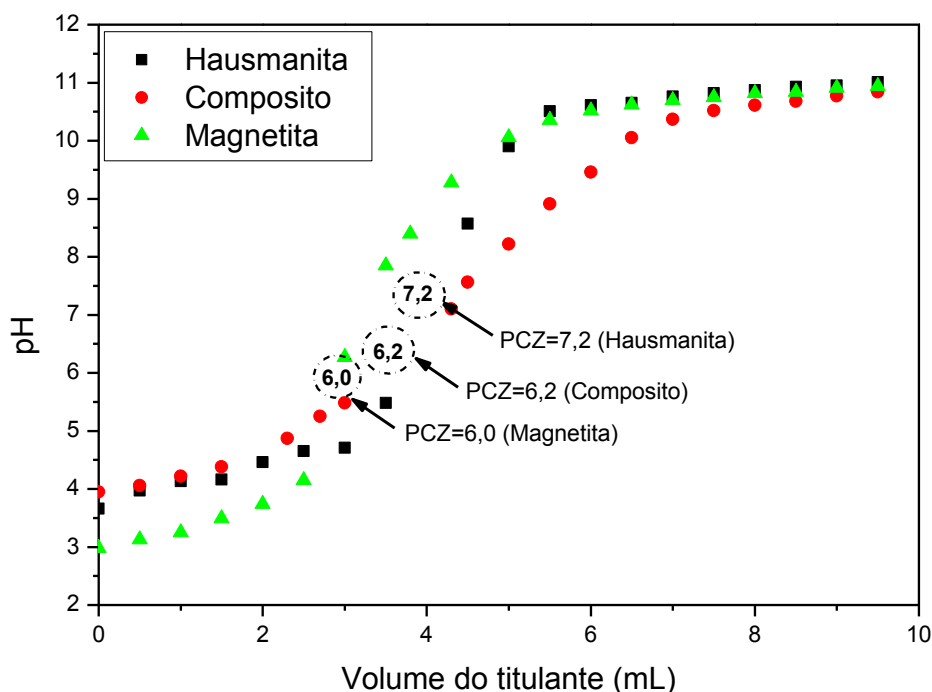
### 6.1.6 Fisissorção de N<sub>2</sub> – Método B.E.T

A área superficial específica do compósito magnético Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi determinada pelo método BET através da sorção do nitrogênio. Foi encontrado o valor de (44±9) m<sup>2</sup>/g referente à área superficial específica para o compósito de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este valor está coerente com o valor (39±10 m<sup>2</sup>/g) obtido por Silva (2012). A área superficial específica do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi estimada em 54±10 m<sup>2</sup>/g (SILVA et al., 2012) e para magnetita, de 3 a 6 m<sup>2</sup>/g (ROSAS, 2010; SILVA et al., 2012). O valor de área superficial encontrado para o compósito magnético está entre o valor da área superficial do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, porém se encontra mais próximo do valor de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esse fato pode ser atribuído à presença em maior quantidade de óxido de manganês (83,69%), e a menor quantidade de magnetita (16,31%), no compósito magnético, assim como já havia sido quantificado pela análise do DRX combinado com o refinamento Rietveld, já discutido no item 6.1.1.

### 6.1.7 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero do compósito magnético Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentado na Fig.19, foi determinado a partir da primeira derivada de cada curva de titulação como foi descrito no Apêndice B, com o intuito de se conhecer a superfície do material e prever o seu comportamento no processo de adsorção. O ponto de carga zero é um parâmetro importante que desempenha um papel crucial em muitos fenômenos químicos como adsorção, interações entre partículas em suspensões coloidais, coagulação, fenômenos eletroquímicos entre outros. Para se entender o mecanismo de adsorção do compósito é necessário determinar o ponto de carga zero do material com o intuito de se conhecer a sua interface sólido-líquido que se caracteriza como região importante para o processamento aquoso mineral (LYCOURGHOTIS et al., 2003). A superfície de partículas sólidas caracteriza-se pela existência de cargas positivas e negativas que, dependendo do pH, a densidade superficial de uma ou de outra será maior, resultando em uma carga superficial líquida. Nos óxidos, a densidade de cargas superficiais depende essencialmente do pH da solução, e é determinada por um balanço entre os sítios positivos, negativos e neutros existentes na superfície. Assim, em pH ácido, predominam os sítios positivos, enquanto que em pH alcalino, os sítios negativos.

**Figura 19- Ponto de carga zero do composto magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ , da hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ )**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Origin versão 5.0

O pH no qual o número de sítios positivos é igual ao número de sítios negativos é denominado ponto de carga zero (PCZ), e resulta em uma superfície neutra (ORTEGA et al., 1997). O ponto de carga zero representado na Figura 19 encontrado para o composto foi 6,2, como o pH é ácido ocorre o predomínio de cargas positivas na superfície do material. Em valores de pH acima de 6,2, a superfície do material torna-se negativamente carregada, favorecendo a remoção de cátions metálicos por fisissorção. O ponto de carga zero da hausmanita sintetizada e da magnetita comercial também foram determinados experimentalmente e os valores encontrados foram 7,2 e 6,0, respectivamente.

De acordo com a literatura, Kolmuski (2002) determinou o ponto de carga zero da magnetita sendo próximo a 7 enquanto Pajany et al. (2011) encontrou o valor de 6,4 para magnetita comercial. Ge e Qu (2004) relataram o ponto de carga zero do óxido de manganês próximo à neutralidade (por volta de 7-7,5), Bushan et al. (2011) encontraram o valor de 7,7 para o PCZ da hausmanita, Wilk et al. (2005) determinaram o PCZ da hausmanita sendo maior que 10 e Backes et al. (1995)

encontraram o valor de PCZ  $<5$  para hausmanita sintetizada. Essa diferença de valores se deve ao fato do valor do ponto de carga zero ser dependente da origem da amostra, síntese do material, história, cristalinidade, temperatura e do grau de hidratação (HUANG et al.,1973). Além disso, os óxidos e hidróxidos de manganês em estados de oxidação e hidratação diferentes contêm outros elementos como metais alcalinos (ex: K e Na) e que provavelmente influenciam no valor do PCZ (KOSMULSKI, 2009). O valor determinado do PCZ do compósito se encontra próximo ao valor da hausmanita e da magnetita sugerindo que houve interação entre as fases dos minerais presentes no compósito, sendo possível, então, prever o comportamento do material em diferentes condições no meio aquoso e definir a sua aplicabilidade no processo de adsorção.

#### 6.1.8 Ensaio de turbidez

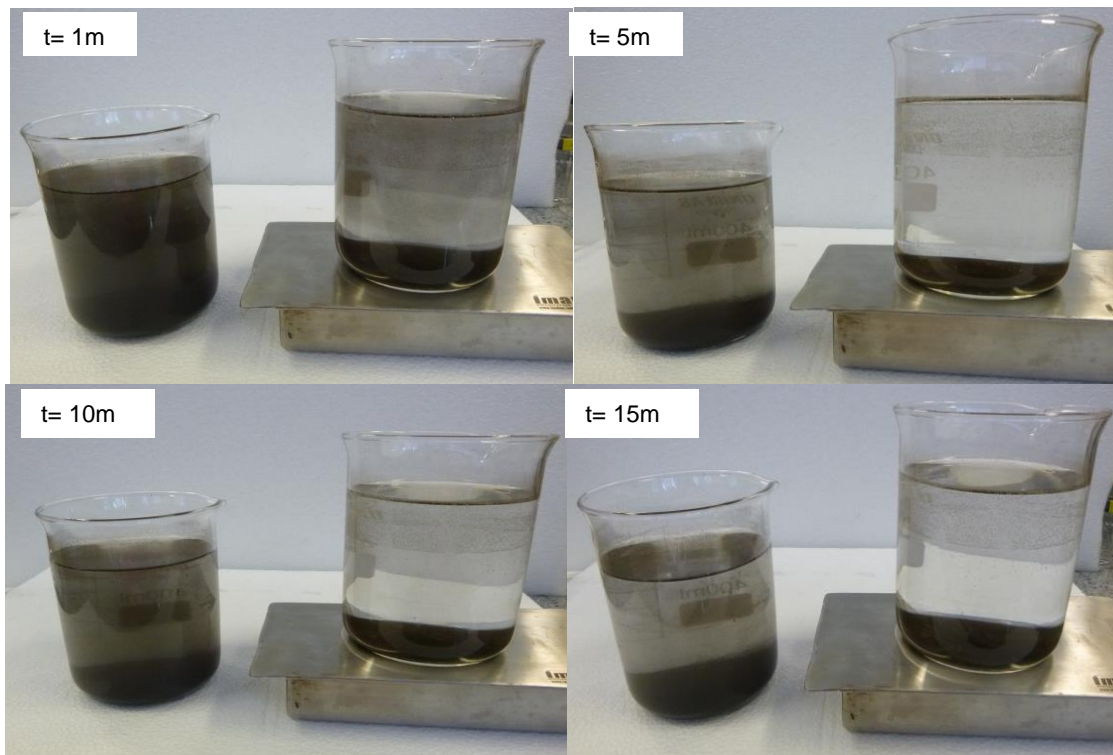
O ensaio de turbidez foi realizado com o intuito de se verificar a capacidade de separação magnética do compósito em um intervalo de tempo determinado. Na Tabela 4 são apresentados os valores de turbidez do compósito magnético disperso em água submetido à sedimentação natural e à sedimentação magnética em um intervalo de tempo de 15 minutos.

**Tabela 4- Valores da turbidez do compósito magnético disperso em água**

Tempo (min)	Turbidez (NTU)	
	Sedimentação Natural	Sedimentação Magnética
1	29,1	11,4
5	22,4	8,3
10	16,2	6,5
15	12,4	5,8

Fonte: elaborado pelo autor

Na Fig. 20 estão representadas as imagens do ensaio de turbidez nos tempos de 1 a 15 minutos para ambas as condições de sedimentação.

**Figura 20- Imagens do ensaio de turbidez**

Fonte: imagens obtidas utilizando a câmera fotográfica digital Canon Power Shot SX110 IS

Com os resultados apresentados acima, pode-se observar que a sedimentação natural ocorre mais lentamente do que a sedimentação magnética, uma vez que durante o intervalo de 15 minutos a primeira apresenta valores de turbidez que são aproximadamente o dobro da segunda. Esse resultado pode ser confirmado pelas imagens apresentadas na Fig. 20, onde no tempo de 1 minuto já é possível observar uma diferença significativa de turbidez entre as amostras. Portanto, pode-se afirmar que o compósito magnético quando disperso em água se apresenta na forma de partículas muito finas, dificultando o processo de sedimentação natural. Dessa forma, a sedimentação magnética tornou-se uma alternativa promissora, uma vez que apresentou maior eficiência na separação das partículas do compósito do meio aquoso.

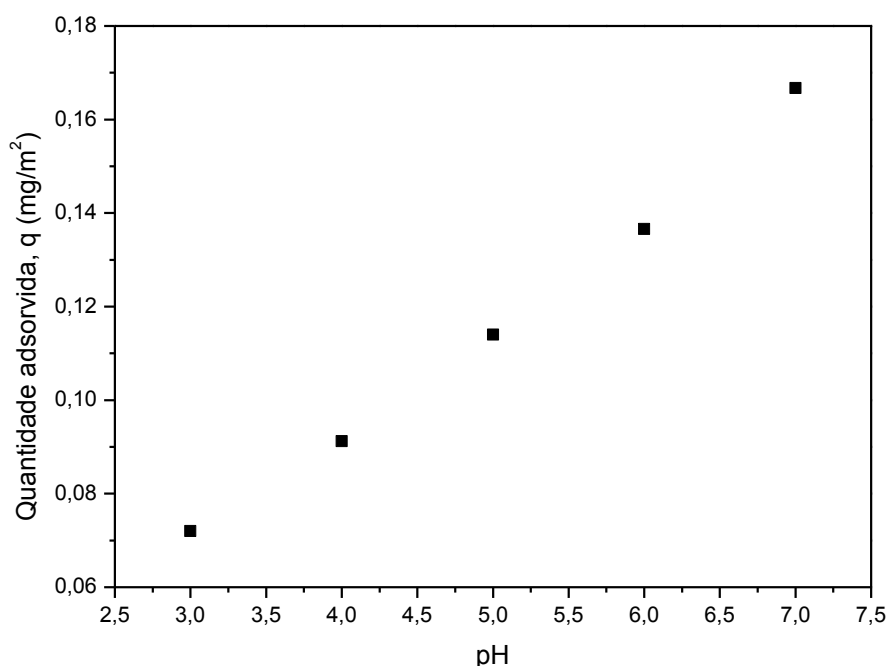
## 6.2 Ensaios de adsorção do Cd(II) no compósito magnético Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### 6.2.1 Avaliação do efeito do pH na sorção do cádmio

A influência do valor do pH na capacidade de sorção do cádmio em meio aquoso pode ser verificado na Fig. 21.

O efeito do pH da solução contendo o íon metálico tem sido considerado uma variável importante que afeta mais significativamente a adsorção do metal no material adsorvente. Isso ocorre porque o pH da solução influencia nas cargas superficiais dos adsorventes, assim como na especiação dos íons metálicos e, conseqüentemente, nas interações entre os íons do metal e as superfícies adsorventes (QIN et al., 2011).

**Figura 21 - Efeito do pH em solução aquosa de Cd(II)**



Condições: 0,1g do compósito Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 50mL de solução de Cd(II) com concentração inicial de 20mg/L, pH 3, 4, 5, 6 e 7, 25°C, 24h sob agitação de 200rpm.

Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

A espécie investigada em meio aquoso foi o Cd(II) e devido à dissolução do compósito Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em pH abaixo de 3, como foi discutido por Silva (2012), os valores de pH 3, 4, 5, 6 e 7 foram selecionados para o estudo. Na Fig. 21 é

mostrada a eficiência de remoção do íon Cd(II) em relação ao valor do pH da solução de equilíbrio na faixa de 3-7, revelando que a adsorção do cádmio no compósito Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é influenciada pelas condições de pH do meio. A remoção de Cd(II) com a variação do pH 3 para 7 foi de 0,072mg/m<sup>2</sup> para 0,166mg/m<sup>2</sup>, ou seja, de 34,6% para 79,8%.

Em baixos valores de pH, a remoção de íons Cd(II) foi inibida possivelmente como resultado da competição entre os íons H<sup>+</sup> e Cd(II) sobre os sítios ativos, com uma predominância de íons H<sup>+</sup>. Com o aumento do pH, a densidade de carga negativa sobre a superfície do compósito aumenta devido a desprotonação da superfície, e assim, a adsorção dos íons Cd(II) também aumenta (TAFFAREL; RUBIO, 2010). A maior capacidade de sorção dos íons cádmio ocorreu no valor de pH em torno de 7, isso pode ser explicado pelo fato do pH do meio estar acima do pH<sub>PCZ</sub> e a superfície do adsorvente estar mais carregada negativamente o que favorece a fisissorção de cátions, embora não seja possível afirmar que esse é o mecanismo predominante de adsorção do íon no material. Para valores de pH acima de 8 não foi investigada a capacidade de sorção do íon, uma vez que o cádmio pode precipitar na forma de Cd(OH)<sub>2</sub> (Fig. 1, página 21).

### 6.2.2 Obtenção da isoterma do cádmio

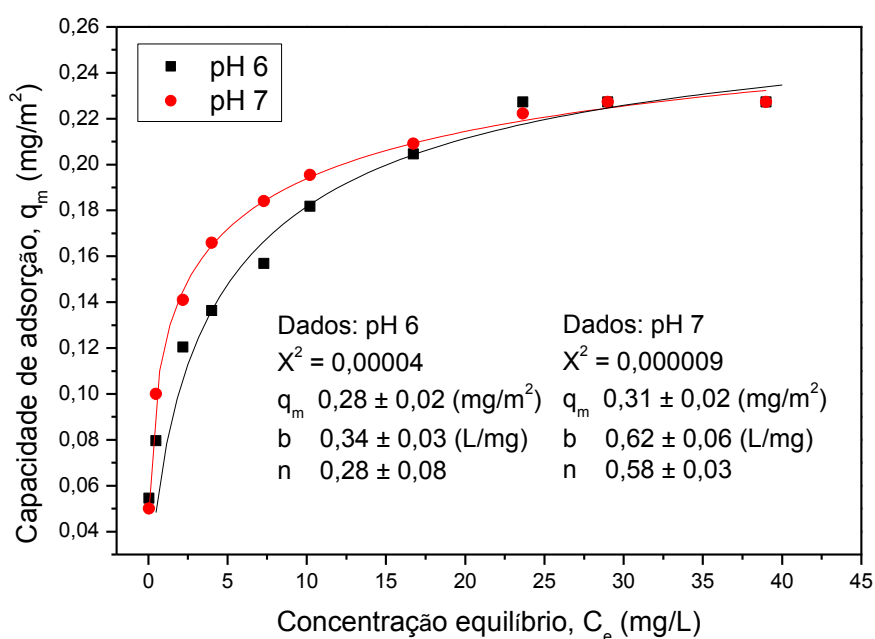
A adsorção do íon Cd(II) foi realizada com o intuito de avaliar a capacidade máxima de remoção desse íon no meio aquoso utilizando o compósito magnético. Para tal, foram determinadas isotermas de adsorção em pHs 6 e 7, ajustadas ao modelo de Langmuir-Freundlich, representadas na Fig. 22. A capacidade máxima de adsorção (q<sub>m</sub>) e a afinidade dos íons cádmio pelo adsorvente foram obtidas do ajuste dos dados utilizando a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, denominado Langmuir-Freundlich ou Sips representado pela Eq. 9 (página 29).

$$q = \frac{bQ_m C_e^{(\frac{1}{n})}}{1 + bC_e^{(\frac{1}{n})}} \quad (9)$$

onde q é a quantidade de cádmio adsorvido por unidade de superfície de área do adsorvente (mg/m<sup>2</sup>), C<sub>e</sub> é a concentração de equilíbrio do cádmio (mg/L), b é a

constante relacionada com a energia livre de adsorção (L/mg),  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg/m}^2$ ) e  $1/n$  representa a intensidade de adsorção, denominado de parâmetro de heterogeneidade (SILVA, 2012; RODRIGUES et al., 2011).

**Figura 22 - Isoterma de adsorção para o Cd(II) em solução aquosa**



Condições: 0,1g do compósito  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50mL de solução de Cd(II) com concentração inicial de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60mg/L, pH 6.0 e pH 7.0, 25°C, 24h sob agitação de 200rpm.

Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

Na isoterma de Langmuir-Freundlich, o parâmetro  $b$  representa afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente e a energia livre no processo de adsorção (DONG et al., 2010). Altos valores de  $b$  indicam forte afinidade de adsorção (OLIVEIRA, 2011). O valor de  $b$  obtido para a adsorção de Cd(II) no compósito é de 0,34L/mg quando ocorre em pH 6 e 0,62L/mg para o pH 7, mostrando que apesar da capacidade de adsorção do íon cádmio, no pH 6, apresentar valor próximo a adsorção no pH 7, o íon cádmio apresenta maior afinidade pelo compósito quando a adsorção ocorre no pH 7, apresentando uma maior força de ligação entre as espécies. Isso pode ser comprovado pelo formato da isoterma de adsorção do Cd(II) em pH 7, uma vez que caracteriza-se por uma rápida ascensão antes de atingir um patamar constante de adsorção, diferentemente da isoterma em pH 6, cuja



ascensão ocorre de maneira mais lenta, revelando a menor afinidade do íon pelo adsorvente. A maior afinidade do íon pelo compósito em pH 7 provavelmente se deve ao fato do pH de adsorção está acima do  $pH_{PCZ}$  (6,2), fato que favorece a interação mais intensa do íon com material quando comparado com a adsorção no pH 6.

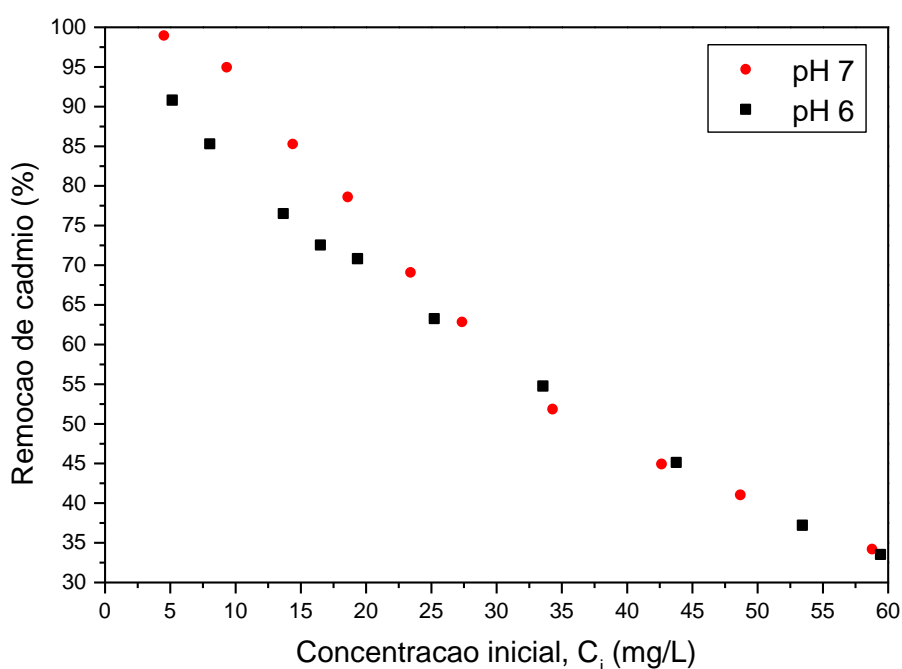
Os valores obtidos de  $b$  para ambas as condições de adsorção são superiores ao valor de 0,01124L/mg encontrado por Xin et al. (2012) utilizando nanopartículas mesoporosas de  $Fe_3O_4$  amino funcionalizadas e também maior do que o valor 0,0029L/mg encontrado por Tofighy e Mohammadi (2011) utilizando como adsorvente nanotubos de carbono. Além disso, o valor de  $b$  encontrado para sorção do Cd(II) no compósito magnético é inferior ao descrito por Unob et al. (2011) que determinou o valor de 8,65L/mg utilizando como adsorvente o lodo de esgoto modificado com óxido de ferro assim como o valor de 1,9778L/mg encontrado por Kocaoba (2009) que empregou zeólita natural (sepiolita) como adsorvente. Segundo Rodrigues et al. (2011) quando o valor do parâmetro de heterogeneidade ( $1/n$ ) é 1, o modelo assume a Equação de Langmuir; para  $1/n > 1$ , considera-se uma adsorção favorável e quando  $0 < 1/n < 1$  espera-se uma adsorção desfavorável. Portanto, para ambos os valores de pH a adsorção mostrou-se favorável uma vez que os valores calculados de  $1/n$  foram 2,94 para o pH 6 e 1,61 para o pH 7.

A capacidade máxima de sorção do íon metálico,  $q_m$ , obtida pela isoterma de Langmuir-Freundlich apresentou valor de 12,32 $mg_{Cd}/g$  ( $0,28mg_{Cd}/m^2 = 0,00249mmol_{Cd}/m^2$ ) para adsorção no pH 6 e 13,64 $mg_{Cd}/g$  ( $0,31mg_{Cd}/m^2 = 0,00275mmol_{Cd}/m^2$ ) para adsorção no pH 7, não havendo evidências de precipitação. Esses valores são comparáveis com Naiya et al. (2009) que utilizaram alumina ativada em pH 5 para adsorção de Cd(II) encontrando  $q_m$  de 0,00247 $mmol_{Cd}/m^2$  e também com Ferreira (2007) que investigou a remoção de Cd(II) em meio aquoso em pH 6 utilizando argila natural (Bentonita Brasileira) cujo  $q_m$  foi de 0,0018 $mmol/m^2$  e apresentou valor superior de  $q_m$  em torno de 0,0373 $mmol/m^2$  utilizando bentonita funcionalizada com grupos tiol (-SH).

Os valores de  $q_m$  em pHs 6 e 7 são maiores do que a capacidade máxima de adsorção do Cd(II) em hausmanita no pH 6,3 (0,000508 $mmol_{Cd}/m^2$ ) encontrado por

Backes et al. (1995) e por Correa et al. (2011) que comparou a sorção do íon utilizando goethita e boemita sintética em pH 6 obtendo valores de  $q_m$  de  $0,000804\text{mmol}_{\text{Cd}}/\text{m}^2$  e  $0,000116144\text{mmol}_{\text{Cd}}/\text{m}^2$  respectivamente. Porém, apresenta-se inferior a capacidade máxima de adsorção utilizando o  $\text{MnO}_2$  hidratado em pH 3,5-4,0 ( $0,01249\text{mmol}_{\text{Cd}}/\text{m}^2$ ) investigado por Su et al. (2010) e também inferior ao valor de  $q_m$  ( $0,00338\text{mmol}_{\text{Cd}}/\text{m}^2$ ) encontrado por Calderón e Höll (2008) utilizando o composto de dióxido de manganês e magnetita em pH 5. A porcentagem de remoção do íon cádmio no composto magnético em meio aquoso está representada na Fig. 23.

**Figura 23- Remoção de Cd(II) no composto magnético em efluente aquoso**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

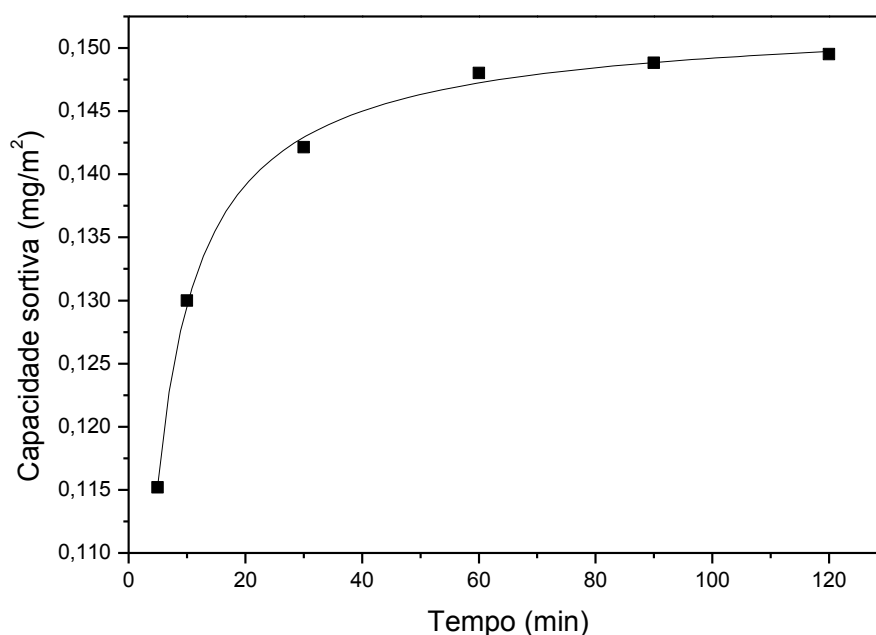
Na Fig. 23 observa-se que a remoção de Cd(II) em composto magnético é elevada para concentrações mais baixas do íon em solução. As concentrações de até 20mg/L apresentam uma taxa de remoção bastante significativa em torno de 80% para ambos os valores de pH. Em concentração de aproximadamente 5mg/L de Cd(II) a remoção do íon atinge o máximo de 98% em pH 7 e 90% em pH 6 e a medida que aumenta a concentração do íon Cd(II) em solução essa porcentagem

diminui para em torno de 30% no pH 6 e 7. Esse comportamento é esperado, uma vez que em concentrações mais baixas do íon, o compósito magnético apresenta sítios ativos livres para adsorção e quando essa concentração aumenta os sítios ativos já se encontram ocupados, em sua maioria, ocasionando uma menor eficiência de remoção. Dessa maneira, sugere-se que o compósito magnético pode ser considerado um adsorvente eficiente para remoção de concentrações traços do contaminante no meio aquoso, o que também pode ser comprovado pela elevada afinidade do íon Cd(II) pelo compósito magnético, tornando-o bastante atrativo para ser aplicado em processos de adsorção em escala industrial.

### 6.2.2 Avaliação do efeito cinético na sorção do Cd(II)

A fim de estudar o tempo de equilíbrio para a adsorção máxima e conhecer a cinética do processo de adsorção, foi realizada a adsorção do Cd(II) no compósito  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  em função do tempo de contato e os resultados são apresentados na Fig. 24.

**Figura 24- Efeito do tempo de contato na adsorção do Cd(II) em  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$**



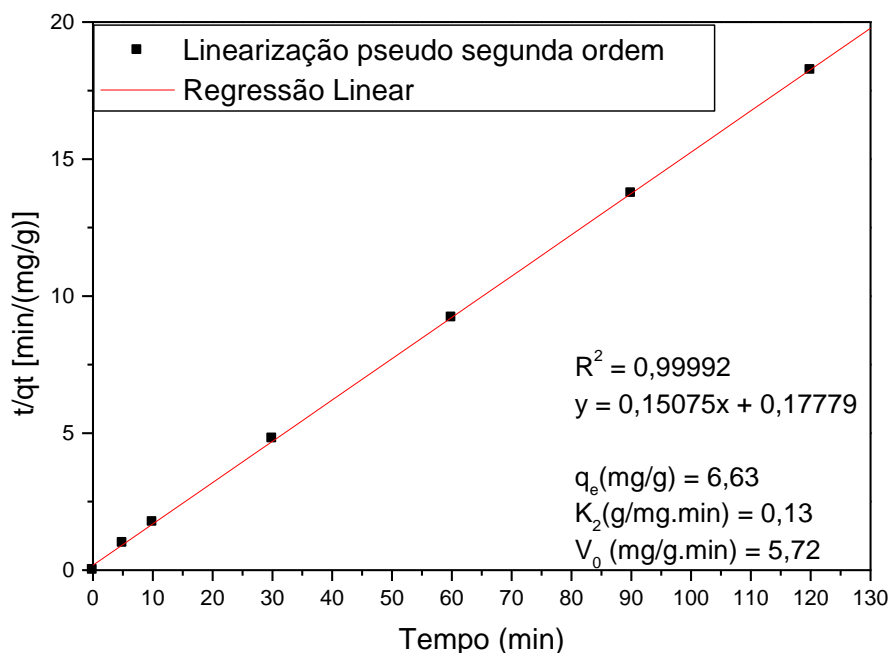
Condições: 0,1g do compósito  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ , 50mL de solução de Cd(II), Concentração inicial de 18mg/L, pH 6.0-7.0, 25°C, nos tempos de 0, 5, 10, 30, 60, 90 e 120m sob agitação de 200rpm.

Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

Na Fig. 24 observa-se que a remoção de Cd(II) utilizando o compósito magnético como adsorvente em meio aquoso aumenta com o tempo de reação. A adsorção do íon foi rápida durante 10 minutos até que o estado de equilíbrio é atingido após cerca de 60 minutos, tornando o processo lento, não observando mudanças significativas para intervalos de tempo superiores. Esse resultado pode ser comparado com Mohapatra et al. (2010), cujo o equilíbrio é atingido em 1 hora utilizando nano partículas de goethita em pH ácido e concentração inicial de 100 mg/L de Cd(II) e com Rosas (2010), que estudou adsorção de Cd(II) em partículas de magnetita revestida por dióxido de manganês, cujo equilíbrio foi atingido após 30 minutos de reação em pH 7 e concentração de Cd(II) de  $8,5 \cdot 10^{-3}$  mmol/L. O equilíbrio de sorção do Cd(II) foi estabelecido em tempos superiores para El-Latif et al. (2013) que estudaram adsorção de Cd(II) em nanocompósitos de alumina magnética e o equilíbrio de sorção foi estabelecido em 240 minutos em pH 6 e concentração de 100 a 1000 mg/L para o íon e Bopari et al. (2010) que estabeleceram o tempo de 12 horas para adsorção do Cd(II), com concentração inicial de 1 mmol/L, em nanopartículas de ferro e em tempo inferior para Georgiev et al. (2011), cujo o equilíbrio de sorção foi estabelecido em 15 minutos utilizando zeólita NaA como adsorvente em pH 3-5 e concentração inicial de 3,2 mg/L de Cd(II).

A fim de determinar os parâmetros cinéticos e explicar o mecanismo de adsorção, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são muito utilizados (ERDEM; OZVERDI, 2006). Os dados do estudo cinético foram ajustados para o modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2=0,99992$ ), uma vez que não foi possível ajustá-lo ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem ( $R^2=0,7652$ ). O modelo de pseudo-segunda ordem foi estabelecido por Ho e Mckay (1998), cuja representação matemática foi descrita nas Eqs. 3 e 4, o  $K_2$  é a taxa constante de adsorção de pseudo-segunda ordem (mg/g.min) e foi calculada a partir do coeficiente linear da curva  $t/qt$  por  $t$ , apresentada na Fig. 25.

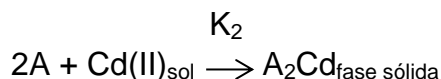
**Figura 25- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de Cd(II)**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

O valor de  $q_e$ , obtido pelo coeficiente angular (Fig. 25), representa a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), é  $6,63 \text{ mg}_{\text{Cd}}/\text{g}$  ( $0,15 \text{ mg}_{\text{Cd}}/\text{m}^2 = 0,00134 \text{ mmol}_{\text{Cd}}/\text{m}^2$ ), e está de acordo com os resultados experimentais apresentados na isoterma de adsorção para concentração utilizada no ensaio cinético. O valor de  $V_0$  ( $V_0 = K_2 \cdot q_e^2$ , Eq. 4), representa a taxa de adsorção inicial (mg/g.min) é igual  $5,72 \text{ mg/g.min}$  sugerindo uma boa afinidade do Cd(II) pelo compósito (CHANG; LIM; YANG, 2012).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pressupõe que o processo de adsorção ocorra por quimissorção, envolvendo compartilhamento ou troca de elétrons entre o sólido adsorvente e o íon metálico divalente (BARKA et al., 2012; SALAM, 2013). O mesmo modelo cinético foi encontrado para adsorção de Cd(II) em nanotubos de carbono com nanopartículas de prata (RAMANA et al., 2013), em carvão ativado (KULA et al., 2008) que utilizaram para remoção de Cd(II) e em óxido de manganês sintético (PUPPA et al., 2013). Esse modelo assume que um íon Cd(II) é adsorvido em dois sítios de sorção no compósito magnético como mostrado abaixo (BOPARI et al., 2010):



Os minerais de óxido de manganês adsorvem íons metálicos principalmente na forma de adsorção específica (PUPPA et al., 2013). Embora a carga superficial do adsorvente não tenha efeito direto sobre a adsorção específica, a carga negativa dos minerais de óxido de manganês pode aumentar a adsorção dos íons metálicos, como foi observado para adsorção do Cd(II) em meio aquoso quando variou o pH de 3-7 utilizando o compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  no presente trabalho.

### 6.2.3 Classificação do compósito $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ carregado com íons cádmio

A estabilidade do compósito magnético carregado com íons Cd(II) foi avaliada seguindo o procedimento da ABNT 10006/2004 e os resultados foram apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Estabilidade do compósito magnético carregado com íons cádmio**

Amostras	Cd ads (mg/g)	Cd des (%)	Amostras	Cd ads (mg/g)	Cd des (%)
<b>Cd10 (7)</b>	4,4	1,05	<b>Cd10 (6)</b>	3,5	0,58
<b>Cd20 (7)</b>	7,3	1,09	<b>Cd20 (6)</b>	6,0	0,57
<b>Cd40 (7)</b>	9,0	1,11	<b>Cd40 (6)</b>	9,8	0,79
<b>Cd60 (7)</b>	10,0	0,99	<b>Cd60 (6)</b>	9,9	0,99

Fonte: elaborado pelo autor

De acordo com a Tabela 5, a porcentagem de cádmio dessorvido do compósito magnético é em torno de 1,0% e a variação desse valor não é significativa para as amostras analisadas independentemente do pH de adsorção e da quantidade de cádmio adsorvido no material. Esse resultado indica que o cádmio adsorvido no compósito magnético não é facilmente liberado para o meio aquoso, uma vez que aproximadamente 99% do cádmio permanecem adsorvidos quando submetido a um contato dinâmico e estático com água destilada durante 7 dias, sugerindo que o cádmio está fortemente adsorvido e, neste caso, deve permanecer aprisionado na estrutura do material e não mais solúvel. Portanto, o cádmio liberado em água provavelmente se deve ao excesso de cádmio presente na superfície do material

após o processo de adsorção, corroborando com o ensaio cinético no qual indica a adsorção específica do Cd(II) no compósito magnético.

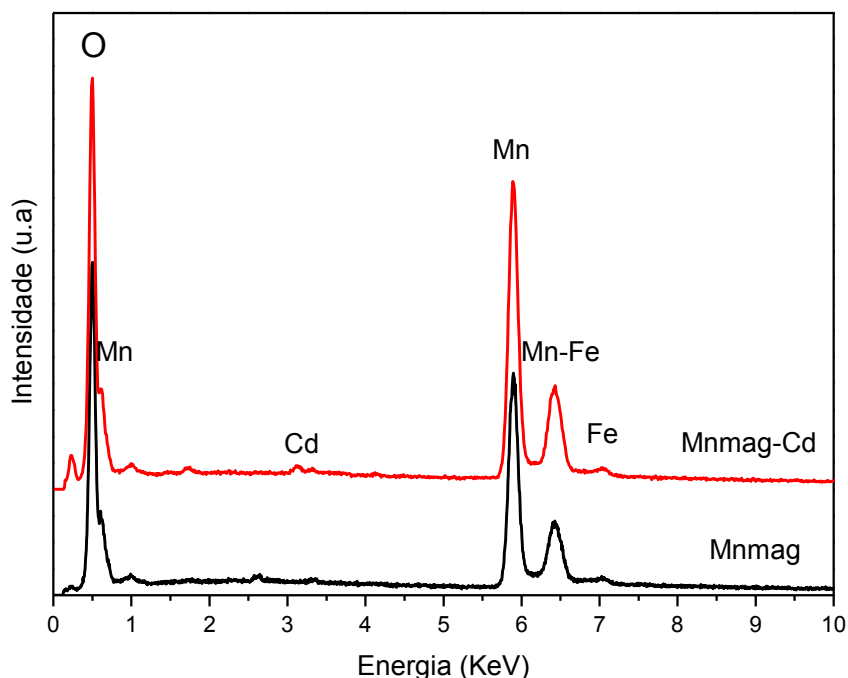
Segundo Castaldi et al. (2008), a quantidade de metal extraída com água representa maior perigo para o meio ambiente pois está associada com a fração solúvel em água e biodisponível no meio, cuja fração extraída de Cd(II) em água (pH 6,5) foi menor que 3,0% em seus estudos utilizando zeólita natural. Backes et al. (1995) observaram que a dessorção do Cd(II) em hausmanita foi em torno de 10% após 5h em nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) em pH 6,0 e utilizando o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), Mishra e Singh (1999) relataram que a dessorção do Cd(II) em meio aquoso com pH próximo a 6,8 foi em torno de 6%, considerando a dessorção insignificante e o processo de natureza irreversível. Segundo a norma ABNT 10004/2004, o material é classificado como resíduo sólido não inerte uma vez que apresenta o seu constituinte, cádmio, solubilizado a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, determinado na Portaria 518/2004 em 0,005 mg/L.

### **6.3 Caracterização do compósito $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ carregado com Cd(II)**

#### **6.3.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X**

A análise de energia dispersiva de raios X (EDS) foi realizada para avaliar a adsorção de Cd(II) no compósito magnético  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O espectro de EDS para o Mnmag (compósito magnético antes da adsorção), qualitativamente, indicou a presença dos elementos O (60,66%), Fe (11,94%) e Mn (27,40%) na estrutura, mas não mostrou o sinal característico de Cd(II). A fim de comparação, obteve-se o espectro de EDS para o Mnmag-Cd (compósito magnético após a adsorção), depois de expor o compósito a uma concentração inicial de 60mg/L de Cd(II) e observou-se a presença dos elementos O (61,23%), Fe (13,57%), Mn (24,34%) e Cd (0,86%).

**Figura 26- Energia dispersiva de raios X antes e após a adsorção de Cd(II)**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando software Microcal Origin 5.0

O espectro de EDS revela o pico de baixa intensidade característico em 3,15 e 3,35 Kev que corresponde ao sinal do íon Cd(II) observado na mesma energia por Bopari et al. (2010) nas nanopartículas de ferro carregadas com Cd(II), no carvão ativado de bambu carregado com íons cádmio estudado por Wang et al. (2010) e também por Saeed et al. (2009) utilizando casca de feijão mungo para a adsorção de Cd(II) em meio aquoso. As energias de 2,80, 2,95, 3,45 e 3,75 Kev também caracterizam o íon cádmio na estrutura, porém não foi possível observá-las, uma vez que a concentração de cádmio adsorvida no compósito é pequena e, portanto, o sinal observado pelo equipamento não é nítido. Contudo, os resultados indicam que a adsorção do cátion ocorreu no compósito magnético, sendo a técnica EDS uma evidência adicional do processo de adsorção.

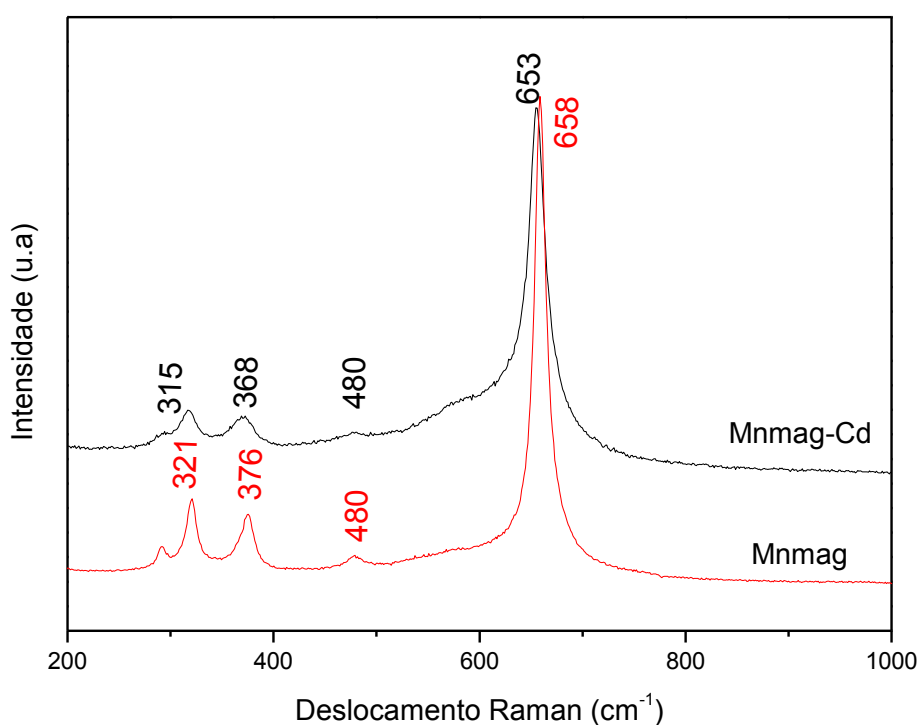
### 6.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman do compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ , da hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) e da magnetita ( $Fe_3O_4$ ) representados na Fig. 27 mostraram as principais bandas referentes aos modos vibracionais do material de acordo com a literatura, sugerindo



que a magnetita foi recoberta por partículas de hausmanita durante a síntese do material, uma vez que não foi possível observar a contribuição de bandas características da magnetita no composto magnético. Após o processo de adsorção do Cd(II) foi obtido o espectro Raman nas regiões de 750 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados estão apresentados na Fig. 27 e a região ampliada de 200 a 450 $\text{cm}^{-1}$  está representada na Fig. 28.

**Figura 27- Espectro Raman para Mnmag e Mnmag-Cd**

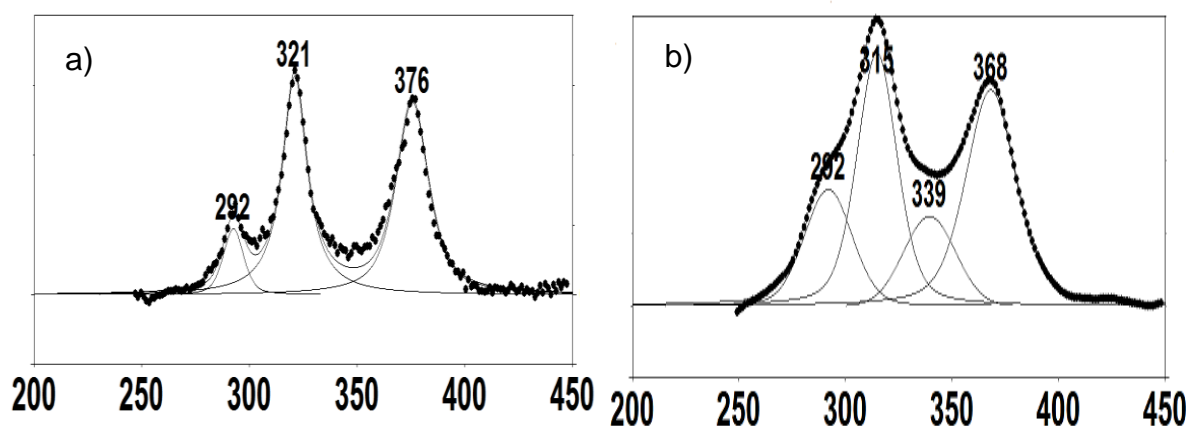


Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin 5.0

Na Fig. 27 observa-se que o espectro Mnmag-Cd é semelhante ao espectro de Mnmag, sendo possível identificar as bandas características da estrutura da hausmanita em 653  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração do grupo Mn-O dos íons divalentes do manganês, as bandas menores em 321 e 376 $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibração de deformação da hausmanita e a banda em 480 $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico Mn-O-Mn. Além disso, após a adsorção do Cd(II) no composto magnético não foi possível observar as bandas características da magnetita localizadas em 308, 536 e 667 $\text{cm}^{-1}$  sugerindo que a adsorção do íon cádmio não expôs as partículas de magnetita presentes no composto.

Para uma análise detalhada de ambos os espectros, foi realizada a deconvolução de bandas na região de 200 a 450 $\text{cm}^{-1}$  representado na Fig. 28.

**Figura 28- Deconvolução de bandas do espectro Raman a) Mnmag b)MnmagCd**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software PeakFit

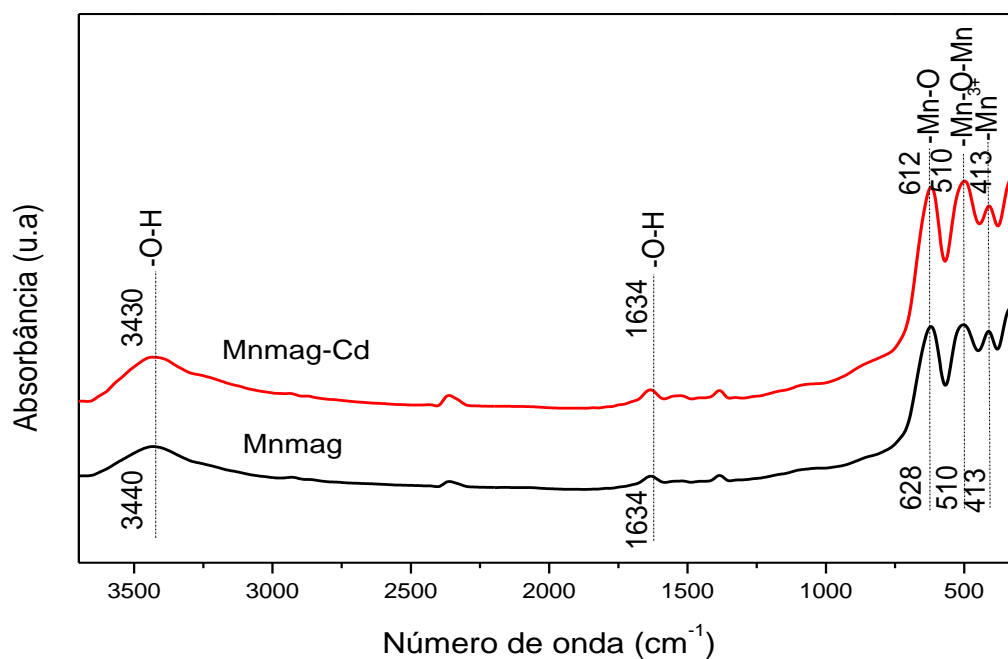
No compósito magnético  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  é possível observar a existência de duas bandas principais da hausmanita localizadas em 321 e 376 $\text{cm}^{-1}$ . Após a adsorção de Cd(II), pode-se observar que as bandas características da hausmanita, 321 e 376 $\text{cm}^{-1}$  referentes a vibração de deformação de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , se apresentam deslocadas e alargadas localizadas em 315 e 368 $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. No espectro Raman, os deslocamentos e alargamentos das bandas podem ser atribuídos ao tamanho dos cristalitos constituindo o efeito de confinamento Phonon, pois quanto menor o cristalito maior a alteração das bandas (ZUO et al., 1998; HAN et al., 2006). Esse comportamento pode ser confirmado pelo DRX, utilizando a Eq. de Scherrer, no qual revelou que o Mnmag apresenta tamanho de cristalito de 33nm e o Mnmag-Cd apresentou tamanho de 22nm. Nos espectros apresentados, não é possível identificar as bandas atribuídas a estrutura do CdO uma vez que a sua atribuição é muito difícil e normalmente, o CdO é inativo no modo Raman (SAHIN, 2013). Porém pode-se observar que houve uma alteração na região de 250-400 $\text{cm}^{-1}$  após a adsorção dos íons cádmio no compósito magnético, tornando as bandas mais alargadas e pouco definidas o que pode ser comprovado por CUSCÓ et al. (2010) que afirmam que o indício da presença do CdO é uma ampla e intensa estrutura abrangendo a região de 300-450 $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, pode-se observar o aparecimento

de uma banda localizada em  $339\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a presença dos íons cádmio no compósito como também foi observado por CUSCÓ et al. (2013) que observaram uma banda larga em  $200\text{-}500\text{cm}^{-1}$  nos filmes de CdO e identificaram a contribuição da banda de  $340\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman.

### 6.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR antes e após adsorção dos íons cádmio estão representados na Fig. 29.

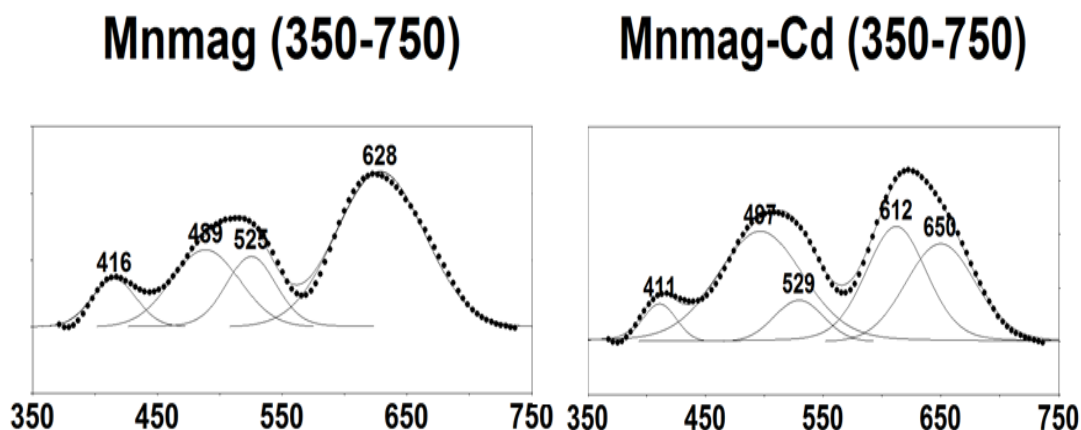
**Figura 29 – Espectro de FTIR de Mnmag e Mnmag-Cd**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin 5.0

Após a adsorção dos íons cádmio, a banda referente a interações Mn-O apresenta alterações mais significativas em seu valor de número de onda e para observar melhor essas mudanças, foi realizada a deconvolução da banda na região citada e representada na Fig. 30.

Figura 30- Deconvolução de bandas do FTIR de Mnmag e Mnmag-Cd



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software PeakFit

Na Fig. 30 observa-se que a região de 400 a 700 $\text{cm}^{-1}$  no Mnmag apresenta três bandas principais em 489, 525 e 628 $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas as interações Mn-O nos sítios tetraédricos e octaédricos da hausmanita (NAGAMUTHU et al., 2013). Após a adsorção de cádmio (Mnmag-Cd), essas bandas se deslocam para 497, 529 e 612 $\text{cm}^{-1}$  sugerindo a interação do íon Cd(II) com o grupo Mn-O dos sítios tetraédricos e octaédrico da hausmanita presente no composto. Pode-se observar também uma nova banda em 650 $\text{cm}^{-1}$  identificada a partir da deconvolução do espectro da Mnmag-Cd que não foi identificada no Mnmag. Essa banda apresenta valor muito próximo dos modos de vibração do composto metal-oxigênio (Cd-O) verificados por outros autores que identificaram a mesma interação nas regiões de 645, 620 e 666 $\text{cm}^{-1}$  (MAHESHA; LAGASHETTY, 2013; LANJE et al., 2011; SAKTHIVEL; MANGALARAJ, 2011). Os resultados de FTIR sugerem uma alteração na frequência dos modos de vibração do composto, porém não foram conclusivos com relação a formação da espécie Cd-O após a adsorção do Cd(II) no composto magnético.

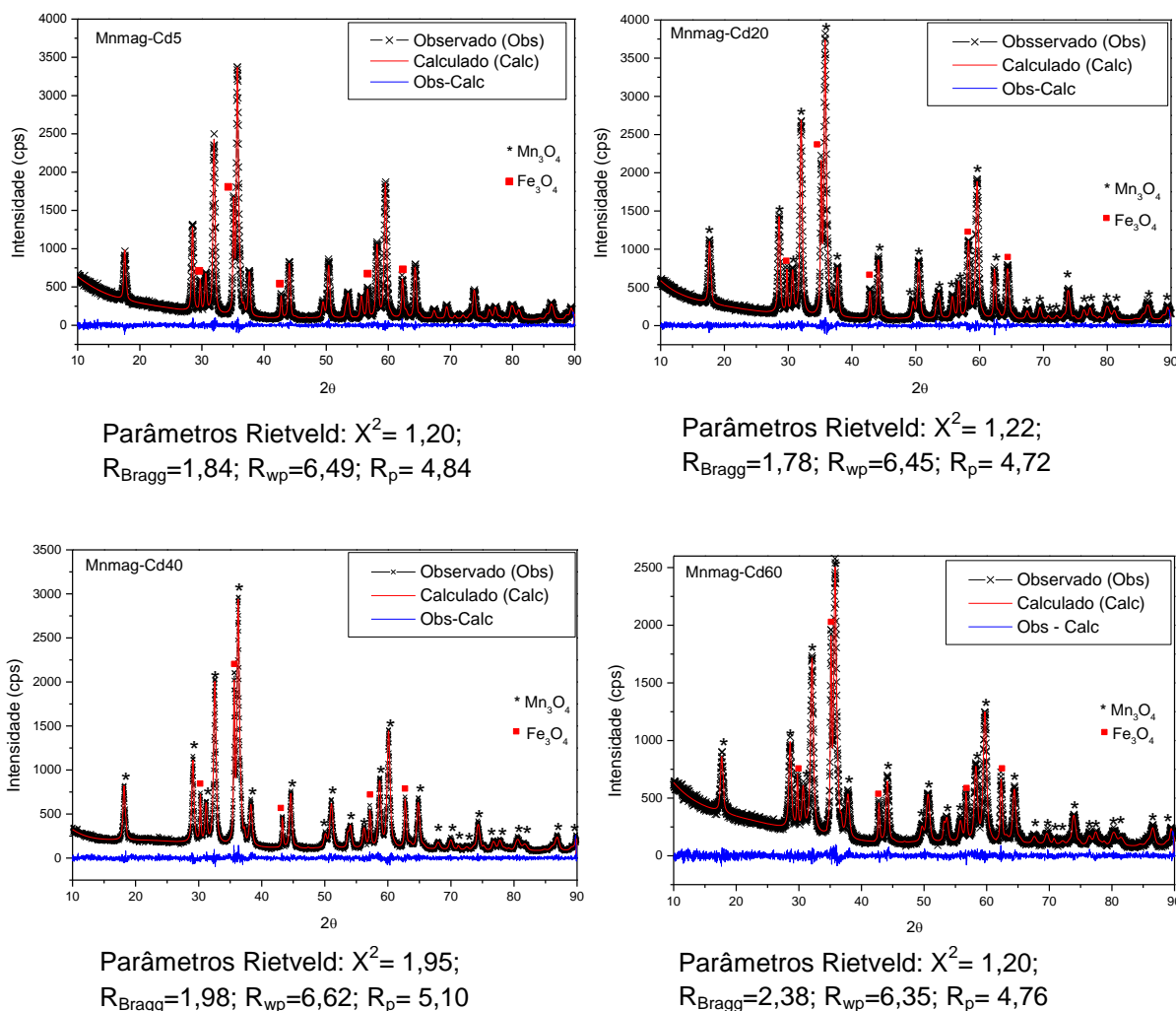
#### 6.3.4 Difração de raios X – Método Rietveld

A difração de raios X (DRX) e o refinamento Rietveld foram utilizados como uma técnica de caracterização quantitativa para elucidar a natureza do mecanismo de interação entre o íon cádmio e o composto magnético. Esta abordagem pode fornecer informações importantes como uma estimativa quantitativa das fases

presentes no compósito e a estrutura do adsorvente incluindo os parâmetros de rede antes e após a adsorção do cádmio no compósito.

O difratograma e os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld do compósito magnético antes de ser submetido ao processo de adsorção foi apresentado na seção 6.1.1 (Fig. 8). Com o intuito de avaliar a alteração estrutural do compósito após a adsorção do íon cádmio em diferentes concentrações, foram obtidos os difratogramas, representados na Fig. 31, das amostras denominadas Mnmag-Cd5 ( $C_{iCd}=5\text{mg/L}$ ), Mnmag-Cd20 ( $C_{iCd}=20\text{mg/L}$ ), Mnmag-Cd40 ( $C_{iCd}=40\text{mg/L}$ ) e Mnmag-Cd60 ( $C_{iCd}=60\text{mg/L}$ ). Os parâmetros característicos de cristalinidade, tamanho do cristalito e as fases presentes obtidos no refinamento Rietveld para essas amostras estão apresentados na Tabela 6.

**Figura 31- Difrátograma refinado pelo método Rietveld do composto magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  após adsorção do Cd(II)**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

**Tabela 6 – Parâmetros característicos do Mnmag antes e após adsorção**

Parâmetros	Amostras				
	Mnmag	Mnmag Cd 5	Mnmag Cd 20	Mnmag Cd 40	Mnmag Cd 60
Cristalinidade(%)	91,44	89,61	87,72	84,45	81,22
Tamanho do cristalito (nm)	33	29	27	25	22
Fases Presentes (Haus(%)/Mag(%))	83,69/16,38	83,62/16,38	83,26/16,72	83,36/16,64	83,62/16,38

Fonte: elaborado pelo autor

Os índices apresentados nos difratogramas, na Fig. 31, não estão relacionados com a estrutura do material apenas representam indícios da qualidade do refinamento. Os parâmetros estatísticos mais frequentemente utilizados para o programa GSAS são o  $R_p$  (fator de perfil), o  $R_{wp}$  (fator de perfil ponderado) e o  $X^2$  (Goodness of Fit = GOF = S). O valor do parâmetro  $X^2$  deve ser equivalente a 1,0% em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a 5,0% remetem a um refinamento otimizado (MCCUSKER et al., 1999). O bom refinamento para essas amostras pode ser observado pelo baixo valor de  $X^2$  (Fig. 31).

Os difratogramas refinados pelo método Rietveld revelam apenas a presença das fases de hausmanita e magnetita, não havendo diferenças significativas quanto à proporção dessas fases após a adsorção de Cd(II) no compósito magnético, o que também pode ser comprovado na Tabela 6. Além disso, analisando a Tabela 6, observa-se que à medida que aumenta a adsorção do Cd(II) no compósito magnético o tamanho do cristalito diminui de 33 para 22nm (calculado utilizando Eq. de Scherrer) indicando que houve contração da célula unitária devido a possíveis alterações nos parâmetros de rede. Observa-se, ainda, a redução da cristalinidade do compósito magnético que varia de 91,44% para 81,22% após a imobilização do íon metálico (calculado utilizando o software XRD - *Crystallite Size & Lattice Strain* do equipamento Shimadzu XRD-7000) cuja causa pode estar associada à redução do tamanho do cristal e/ou a desordem do cristal, como consequência do alargamento de pico provavelmente causada pela incorporação de íons Cd(II) no compósito magnético (SCHERTMANN et al., 1985). O alargamento de pico foi calculado a partir da largura a meia altura, FWHM (“*full width at half maximum*”), utilizando o software X Powder (versão 2004) e está representado na Tabela 7.

Tabela 7 – Largura a meia altura (FWHM) em função de  $2\theta$ 

Hausmanita									
Mnmag		Mnmag-Cd5		Mnmag-Cd20		Mnmag-Cd40		Mnmag-Cd60	
FWHM (°)	$2\theta$	FWHM (°)	$2\theta$	FWHM (°)	$2\theta$	FWHM (°)	$2\theta$	FWHM (°)	$2\theta$
0,345	17,66	0,382	17,62	0,401	17,66	0,398	18,18	0,423	17,72
0,331	28,56	0,352	28,50	0,368	28,58	0,370	29,10	0,439	28,64
0,320	30,70	0,338	30,72	0,358	30,70	0,370	31,20	0,472	30,72
0,343	32,02	0,340	31,96	0,406	32,04	0,433	32,58	0,467	32,08
0,323	35,80	0,348	35,08	0,359	35,80	0,393	36,28	0,409	35,82
0,355	37,70	0,409	37,62	0,384	37,72	0,436	38,26	0,486	37,84
0,342	44,14	0,364	44,08	0,375	44,14	0,386	44,62	0,473	44,16
0,384	50,44	0,395	50,40	0,432	50,44	0,468	50,98	0,539	50,60
0,322	53,68	0,507	53,48	0,414	53,72	0,560	54,14	0,344	53,74
0,369	55,68	0,404	55,66	0,418	55,74	-	-	0,450	55,82
0,372	58,24	0,411	58,18	0,424	58,26	0,509	58,70	0,520	58,28
0,399	59,58	0,444	59,56	0,457	59,62	0,433	60,12	0,561	59,76
0,393	64,34	0,411	64,34	0,452	64,38	0,435	64,84	0,487	64,44
0,465	73,90	0,520	73,74	0,519	73,94	0,529	74,24	0,601	73,84
0,544	86,28	0,749	86,44	0,546	86,32	0,529	86,84	0,757	86,72
Magnetita									
0,242	29,78	0,267	29,72	0,228	29,80	0,186	30,28	0,251	29,78
0,233	35,14	0,248	35,08	0,208	35,16	0,185	35,62	0,207	35,14
0,260	42,78	0,272	42,74	0,262	42,80	0,248	43,26	0,249	42,76
0,320	56,70	0,318	56,66	0,334	56,72	0,275	57,12	0,328	56,68
0,322	62,26	0,354	62,22	0,331	62,30	0,327	62,72	0,327	62,26

Fonte: elaborado pelo autor



De acordo com a Tabela 7, pode-se observar que nos valores apresentados de  $2\theta$  não houveram modificações significativas na hausmanita e na magnetita após adsorção do íon. Entretanto, a imobilização do Cd(II) no compósito magnético provoca um alargamento de pico significativo no que diz respeito aos picos da hausmanita, principalmente quando ocorre adsorção de concentrações elevadas de cádmio como pode ser notado no Mn<sub>mag</sub>-Cd 40 e Mn<sub>mag</sub>-Cd 60. Em relação aos picos da magnetita, a alteração no FWHM é pequena independentemente da concentração de Cd(II) adsorvido no material, sugerindo que a hausmanita é a fase que sofre maior influência na imobilização do íon contaminante corroborando com os resultados apresentado pelo Raman e pelo FTIR. Segundo SCHERTMANN et al., (1985) o alargamento de pico influencia a cristalinidade do material, o que pode ser visto nos resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7, no qual indicam que quanto maior o alargamento do pico menor será a cristalinidade do compósito magnético.

Os parâmetros de rede obtidos no refinamento Rietveld para o compósito magnético antes e após adsorção do Cd(II) estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8- Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld**

Parâmetros de rede	Hausmanita / Magnetita				
	Mn <sub>mag</sub>	Mn <sub>mag</sub> Cd 5	Mn <sub>mag</sub> Cd 20	Mn <sub>mag</sub> Cd 40	Mn <sub>mag</sub> Cd 60
a (Å)	5,764/8,391	5,764/8,391	5,763/8,391	5,762/8,391	5,764/8,391
b (Å)	5,764/8,391	5,764/8,391	5,763/8,391	5,762/8,391	5,764/8,391
c (Å)	9,462/8,391	9,462/8,391	9,459/8,391	9,436/8,391	9,424/8,391

Fonte: elaborado pelo autor

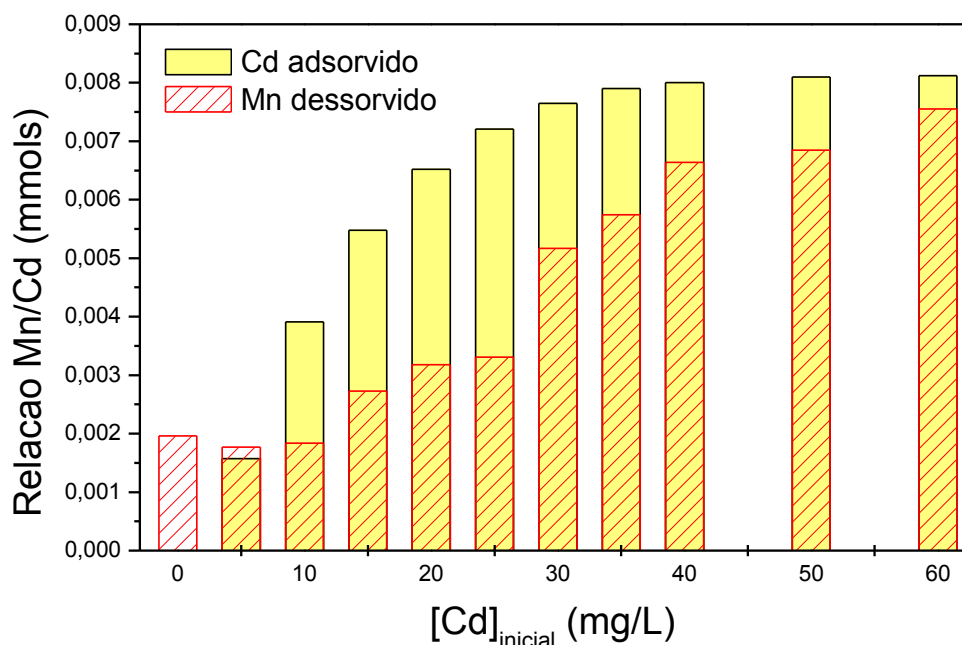
De acordo com a Tabela 8 pode-se observar, de maneira geral, que houve alterações significativas na estrutura do material após a adsorção do íon metálico. Os parâmetros de rede *a* e *b* da célula unitária, referente à fase hausmanita, do Mn<sub>mag</sub>-Cd não apresentam alterações significativas, mesmo variando as concentrações de Cd(II), quando comparado com os parâmetros de rede do Mn<sub>mag</sub>. O mesmo fato pode ser observado para os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* da magnetita

sugerindo que a estrutura do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presente no compósito não é alterada após adsorção do íon  $\text{Cd}(\text{II})$ . Porém, observa-se que o parâmetro  $c$  da hausmanita do  $\text{Mn}_{\text{mag}}$  é alterado significativamente após a adsorção do  $\text{Cd}(\text{II})$ , variando à medida que aumenta a concentração do íon imobilizado no material.

Em concentrações mais baixas de  $\text{Cd}(\text{II})$ , como em  $\text{Mn}_{\text{mag}}\text{-Cd 5}$ , a dimensão  $c$  da célula unitária ( $c=9,462$ ) não se alterou em relação ao  $\text{Mn}_{\text{mag}}$  ( $c=9,462$ ), uma vez que a capacidade de adsorção do íon é menor do que nas demais amostras. À medida que a concentração de  $\text{Cd}(\text{II})$  em solução aumenta, a capacidade de adsorção torna-se maior, e o parâmetro de rede  $c$  é reduzido como em  $\text{Mn}_{\text{mag}}\text{-Cd 20}$  ( $c=9,459$ ),  $\text{Mn}_{\text{mag}}\text{-Cd 40}$  ( $c=9,436$ ) e  $\text{Mn}_{\text{mag}}\text{-Cd 60}$  ( $c=9,424$ ) quando comparado ao compósito magnético antes da adsorção ( $c=9,462$ ). Segundo Gerth (1989), a dimensão  $c$  da célula unitária é considerada um indicador muito sensível da incorporação de alguns elementos na estrutura de minerais, portanto sugere-se que a redução do parâmetro  $c$  da célula unitária está ocorrendo devido à adsorção do íon metálico na fase hausmanita.

O processo de adsorção do cádmio no compósito magnético ocorre acima do ponto de carga zero, ou seja, a superfície do adsorvente se encontra desprotonada favorecendo a atração eletrostática do íon  $\text{Cd}(\text{II})$  no material nos sítios livres para adsorção. Porém, baseado na mudança significativa de parâmetro de rede a partir da concentração inicial de  $20\text{mg/L}$  obtido no refinamento Rietveld, acredita-se que a contribuição da interação de natureza eletrostática ocorre predominante em baixas concentrações do íon em solução, uma vez que o parâmetro  $c$  do  $\text{Mn}_{\text{mag}}\text{-Cd 5}$  não variou em relação ao compósito. Acredita-se que a alteração significativa do parâmetro Rietveld não pode ser explicada apenas por um mecanismo de adsorção externa, promovido por atração eletrostática do íon metálico. Nesse contexto, os íons  $\text{Cd}(\text{II})$  provavelmente são adsorvidos de maneira específica no compósito, uma vez que pode ocorrer a formação de ligações fortes entre o compósito magnético e o íon metálico como foi sugerido no ensaio cinético de adsorção. A relação de cádmio adsorvido e manganês solubilizado durante a imobilização do íon contaminante no compósito estão representados na Fig. 32.

**Figura 32 – Relação Mn dessorvido e Cd adsorvido no compósito magnético**



Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Microcal Origin versão 5.0

Observando a Fig. 32, pode-se afirmar que em baixas concentrações de Cd adsorvido, cuja concentração inicial de Cd(II) em solução variou de 5 a 25mg/L, a quantidade de Mn dessorvido é próximo ao valor determinado para o branco, indicando que essa solubilização não está associada à adsorção do Cd(II) no compósito e que dessa maneira, o Mn dessorvido provavelmente é indicativo do excesso de manganês presente na superfície do compósito magnético. Porém, pode ser observado que em concentrações iniciais de Cd(II) acima de 25mg/L, a quantidade de Mn dessorvido é maior do que a determinada para o branco e se torna constante para concentrações acima de 30mg/L, indicando que além do excesso de Mn presente no compósito, a adsorção do Cd(II) favorece a liberação de Mn para a solução.

Segundo Bochatay et al. (2000) a adsorção do Cd(II) não afeta o estado de oxidação do íon Mn nos minerais de manganês, portanto é improvável que a solubilização do Mn seja resultado de uma reação de óxi-redução, não sendo possível a formação de vacâncias e, como consequência, a redução do parâmetro de rede *c* da célula unitária. Dessa maneira, sugere-se que o íon Cd(II) está sendo adsorvido de

maneira específica, primeiramente, ocupando os sítios livres desprotonados na superfície do material, ou seja, os grupos  $O^-$  livres resultante da desprotonação e ligados ao Mn, presente na estrutura da hausmanita, interagem quimicamente com os íons Cd(II) em solução, formando ligações Cd-O, e isso ocorre preferencialmente em baixas concentrações do íon metálico. À medida que a concentração do íon aumenta, o cádmio ocupa os sítios ocupados pelo manganês adsorvido durante a síntese liberando íons manganês para o meio aquoso e formando ligações fortes com o oxigênio (Cd-O). A Espectroscopia Raman e o FTIR revelaram que a imobilização de cádmio no compósito magnético altera principalmente a vibração do grupo Mn-O e Mn-O-Mn dos sítios octaédricos e tetraédricos da hausmanita. Dessa maneira, sugere-se que os íons Cd(II) que são adsorvidos estão influenciando a interação dos íons manganês no compósito magnético. Entretanto para propor como esse mecanismo está ocorrendo e afetando a estrutura da hausmanita torna-se necessário estudar detalhadamente o material por outras técnicas mais específicas como EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) e cálculos de DFT (Density Functional Theory).

## 7 CONCLUSÃO

O compósito magnético foi sintetizado de forma bem-sucedida segundo rota proposta por Silva (2012) e os resultados da sua caracterização mostraram a predominância da hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) em relação à magnetita ( $Fe_3O_4$ ), sugerindo o recobrimento dessas partículas pelo óxido de manganês como foi observado no DRX, FTIR, Raman e MET. O tamanho do cristalito do compósito magnético e da hausmanita sintetizada foi estimado em 33nm e 21nm respectivamente determinado no DRX e no MET. O valor de PCZ do compósito foi 6,2 e o valor da área superficial específica foi  $44 \pm 9 m^2/g$ . As isotermas de adsorção do Cd(II) foram obtidas em pH 6 e 7, sendo melhor ajustadas ao modelo Langmuir-Freundlich revelando que a capacidade de adsorção do íon aumenta com o aumento do pH e que em pH 7 houve maior adsorção do Cd(II) no compósito ( $q_m=13,64$  mg/g). O material se mostrou muito eficiente para remoção a baixas concentrações do íon, com até 98% de eficiência. O estudo cinético do processo de adsorção do íon metálico ocorre rapidamente nos primeiros 10 minutos e torna-se estável após 60 minutos de reação. Os resultados foram ajustados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem sugerindo que a adsorção de Cd(II) ocorre por quimissorção. O estudo de estabilidade do compósito carregado com Cd(II) revela que apenas 1% do Cd(II) adsorvido é solubilizado no meio aquoso e este foi classificado como resíduo não inerte segundo a Norma ABNT 10006/2004. De acordo com as técnicas FTIR e Raman foi possível observar que a imobilização do Cd(II) provocou os deslocamentos das bandas referentes à vibração dos grupos Mn-O e Mn-O-Mn da estrutura da hausmanita e não alterou a estrutura da magnetita, sendo possível inferir a presença da ligação Cd-O no compósito magnético por meio da identificação das bandas  $650cm^{-1}$  (FTIR) e  $339cm^{-1}$  (Raman) a partir da deconvolução dos espectros. Utilizando o DRX, observou-se que a quantidade das fases magnetita e hausmanita não alteram significativamente, porém ocorre redução no tamanho do cristalito, que varia de 33 para 22nm e também da cristalinidade que é reduzida de 91,44 para 81,22% à medida que aumenta a quantidade de Cd(II) adsorvido no compósito. Através dos resultados do refinamento Rietveld observou-se que a imobilização do Cd(II) no compósito altera o parâmetro *c* da célula unitária, sugerindo que os íons Cd(II) ocupam os sítios dos íons manganês na hausmanita.

Esta hipótese é reforçada pelo fato da análise química da solução, após ensaios de adsorção, ter revelado solubilização de manganês durante o processo de adsorção sendo que esta solubilização é tanto maior quanto maior a concentração do Cd(II) na solução. Estudos mais aprofundados são necessários para confirmar esta hipótese. Portanto, pode-se concluir que o compósito magnético apresenta-se como material eficiente para remoção do íon cádmio do meio aquoso, principalmente para baixas concentrações. Os resultados obtidos sugerem que a adsorção do íon Cd(II) ocorra de forma específica. O processo de separação magnética sólido-líquido se mostrou eficiente e promissor para aplicação em larga escala para tratamento de águas residuárias.

## 8 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados do presente trabalho demonstraram que, o íon cádmio pode ser removido eficientemente de soluções aquosas sintéticas por meio do processo de adsorção, utilizando o compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ . Para a sua aplicação em tratamento de efluentes é necessário desenvolver estudos de adsorção do íon cádmio em solução contendo íons competitivos e aplicá-lo em efluentes reais. Além disso, o compósito pode ser estudado como adsorvente para imobilização de outros íons contaminantes.

Considerando o mecanismo de adsorção do cádmio é necessário realizar o EXAFS e os cálculos de DFT no compósito magnético carregado com o Cd(II) confirmando os resultados obtidos no Raman, no FTIR e no DRX.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, M. G. **Adsorção do corante luganil azul por espuma de poliuretano**. 2008. 34f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Ambiental, Universidade Estadual de São Paulo, Rio Claro.
- AGUIAR, M. R. M. P et al. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145-1154, maio 2002.
- ALIABADI, M et al. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 237–243, Jan. 2013.
- AMORIM, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X**. 2007. 145f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- AMORIM, F. A. C et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, p. 1784-1790, Set. 2008.
- ANDRADE, A. L et al. pH effect on the synthesis of magnetite nanoparticles by the chemical reduction precipitation method. **Química Nova**, v. 33, p. 524-527, Feb. 2010.
- ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxita de Porto Trombetas, PA**. 2010. 129f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- BACKES, C. A et al. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, p. 778-785, May. 1995.
- BAGHERI, H et al. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 97, p. 87-95, Apr. 2012.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. M.A.L. Recio e L.C.M. Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. 2007. 155p.



Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BARON, V et al. The influence of iron substitution on the magnetic properties of hausmannite,  $Mn^{2+}(Fe,Mn)_2^{3+}O_4$ . **American Mineralogist**, v. 83, p. 786–793, Sep. 1998.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 105f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

BARKA, N et al. Kinetics and equilibrium of cadmium removal from aqueous solutions by sorption onto synthesized hydroxyapatite. **Desalination and Water Treatment**, v. 43, p. 8-16, Apr. 2012.

BEHBAHANI, M et al. Dithizone-modified nanoporous fructose as a novel sorbent for solid-phase extraction of ultra-trace levels of heavy metals. **Microchim Acta**, v.180, p. 911–920, May. 2013.

BOCHATAY, L. Metal ion coordination at the water–manganite (*g*-MnOOH) interface I. An EXAFS study of cadmium(II). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 584–592, June. 2000.

BODANESE. B. **Espectroscopia Raman dispersiva no diagnóstico de carcinomas basocelulares**. 2008. 70f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Biomédica, Universidade do vale do Paraíba, São José dos Campos.

BOPARI, H. K et al. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, Nov. 2010.

BOUZID, J et al. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 838–845, Aug. 2008.

CALDERÓN, C.; HOLL, W. Synthesis and application of manganese dioxide coated magnetite for selective removal of trace contaminants from water. In: Society of Chemical Industry IEX. 2008, Cambridge. **Proceedings...** Cambridge: IEX, 2008.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 705p.

CANEVAROLO, S. V. J. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007. 448p.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade federal do Paraná.

CASSELLA, R. J et al. Polyurethane foam loaded with SDS for the adsorption of cationic dyes from aqueous medium: multivariate optimization of the loading process. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p. 653-659, Aug. 2009.

CASTRO, A. C. **Determinação quantitativa de fases em  $ZrO_2$ -MgO- $Y_2O_3$  utilizando o método Rietveld**. 2007. 94f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CASTRO, C. S et al. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de  $H_2O_2$ . **Química Nova**, v. 32, p. 1561-1565, jul. 2009.

CASTALDI, P et al. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  cations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 428–434, Jan. 2008.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes**. 2. ed. São Paulo: Engenho Editora, 2012, 441p.

CEOTTO, C. S. **Comparação de técnicas analíticas para determinação de elementos traço em soluções de amostras ambientais**. 2009. 43f. Monografia de Conclusão de Curso – Curso de Bacharel em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

CEROVIC L. S et al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297 p. 1-6, Apr. 2007.

CERVELIN, P. C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita *salvinia* sp.** 2010. 106f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná.

CHANG, C. F.; LIN, P. H.; HÖLL, W. Aluminum – type superparamagnetic adsorbents: Synthesis and application on fluoride removal. **Colloids and Surface**, v. 280, p. 194-202, Mar. 2006.

CHANG, S. C et al. Highly efficient arsenic removal using a composite of ultrafine magnetite nanoparticles interlinked by silane coupling agents. **Institute Journal Environmental Public Health**, v. 9, p. 3711-3723, Oct. 2012.

CHANG, Y. Y.; LIM, J. W.; YANG, J. K. Removal of As(V) and Cr(VI) in aqueous solution by sand media simultaneously coated with Fe and Mn oxides. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.18, p. 188–192, Jan. 2012.

CHEN, H et al. Porous magnetic manganese oxide nanostructures: Synthesis and their in water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, p. 68-74, Apr. 2011.

CHEN, H.; HE, J. Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment. **Journal Physical Chemical C**, v.112, p.17540–17545, Sep. 2008.

CHOWDHURY, A. N et al. Oxidative and antibacterial activity of  $Mn_3O_4$ . **Journal Hazardous Materials**, v. 172, p. 1229–1235, Jan. 2009.

COLLA, L. M. M.; HEKEMEIR, M.; GIL, A. S. L. Biossorção de cádmio e produção de biossurfactantes por fungos filamentosos em fermentação submersa. **Revista CIATEC**, v. 4, p. 1-10, Fev. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **CONAMA** n.º 20. 1986.

CORREA, F. G et al. Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite ( $\alpha$ - $AlOOH$ ) and goethite ( $\alpha$ - $FeOOH$ ). **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1027-1034, Mar. 2011.

CUSCÓ, R et al. Raman scattering of cadmium oxide epilayers grown by metal-organic vapor phase epitaxy. **Journal of Applied Physics**, v. 107, Mar. 2010.

CUSCÓ, R et al. High-pressure Raman scattering of CdO thin films grown by metal-organic vapor phase epitaxy. **Journal of Applied Physics**, v. 113, Feb. 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicação e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60p.

DESCHAMPS, E.; CIMINELLI, V. S.; HOLL, W. H. Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. **Water Research**, v. 39, p. 5212-5220, Oct. 2005.

DONG, L et al. Simultaneous adsorption of lead and cadmium on  $MnO_2$ -loaded resin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, p. 225-229, June. 2010.

DUBAL, D. P et al. Chemical synthesis and characterization of  $Mn_3O_4$  thin films for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, p. 166–170, Marc. 2010.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” – a meaningless term?. **Pure Applied Chemistry**, v. 74, p. 793-807, 2002.

DURU, P. E et al. Adsorption of heavy-metal ions on poly(ethylene imine)-Immobilized poly(methyl methacrylate) microspheres. **Journal of Applied Polymer Science**, v.81, p. 197-205, Oct. 2000.

ECONOMOPOULUS, A. P. A rapid approach to rational water pollution control strategies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 43, p. 49-64, Feb. 1996.

EL-LATIF, M. M. A et al. Alumina/ iron oxide nano composite for cádmium ions removal from aqueous solution. **International Journal of Nonferrous Metallurgy**, v. 2, p. 47-62, Apr. 2013.

ERDEM, M.; OZVERDI, A. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto pyrite and synthetic iron sulphide. **Separation and Purification Technology**, v. 51, p. 240–246, Feb. 2006.

ERDOCIA, A. B. **Difração de raios X em minerais de bauxita e análise através de refinamento pelo Método Rietveld**. 2011. 93f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém.

FAN, C et al. Pretreatment of actual high-strength phenolic wastewater by manganese oxide method. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 20–26, Feb. 2010.

FAN, H. J.; ANDERSON P. R. Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 45, p. 61–67, Oct. 2005.

FENG, X. H et al. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. **Environmental Pollution**, v. 147, p. 366-373, Jan. 2007.

FERNANDES, D. J et al. Ponto de efeito salino nulo e cargas elétricas de solos do estado da Paraíba. **Revista Caatinga**, v. 21, p. 147-155, Jun. 2008.

FERNANDEZ-PAZOS, M. T et al. Cr(VI) adsorption and desorption on soils and biosorbents. **Water Air Soil Pollution**, v. 224, p. 1366-1378, Nov. 2013.

FERREIRA, A. M. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. 2007. 165f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FIGUEIRA, L. C. **Espectroscopia vibracional (no infravermelho e Raman) e espectrofotometria de absorção UV-VIS dos óleos de Buriti (*Mauritia flexuosa*) e de Patauí (*Oenocarpus bataua*)**. 2012. 72f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**. v. 7, p. 79–84, Feb. 2009.

FLORÊNCIO, R.V.S., SELMO,S.M.S. Estudo comparativo de granulometria a laser para fins da reciclagem de resíduos de construção e demolição. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Resumo...** Foz de Iguaçu: s.n, 2006.

FORMIGARI, C. A. **Estudo de processo de adsorção dos íons cobre (II), níquel (II), cádmio (II), chumbo (II) e dos corantes azul de metileno e vermelho congo sobre o xantato de celulose**. 2003.101f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

- FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 2004. 91f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- FRAU, F.; BIDDAU, R.; FANFANI, L. Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite bearing natural samples. **Applied Geochemistry**, v. 23, p. 1451-1466, Feb. 2008.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, **Journal Environmental Management**, v. 92, p. 407–418, Dec. 2011.
- FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de soluções aquosas usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinza de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, p. 955-959, fev. 2009.
- GALLETI, S. R. Introdução à microscopia. **Biológico**, v.65, p. 33-35, Dez. 2003.
- GEORGIEV, D et al. A kinetic study on the adsorption of Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solution on zeolite NaA. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 59, p. 2607-2610, Nov. 2011.
- GERTH, J. Unit Cell dimensions of purê and trace metal associated goethites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 363-311, Nov. 1989.
- GIMÉNEZ, J et al. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 575–580, July. 2007.
- GHOLIKANDI, G. B et al. Natural zeolites application as sustainable adsorbent for heavy metals removal from drinking water. **Iranian Journal of Toxicology**, v. 3, p. 302-310. Feb. 2010.
- GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios x e método de Rietvel no estudo de cimento Portland**. 2009. 273f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GOMES, D. A. A. **Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo**. 2009. 78f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- GOMES, F. J et al. Utilização de biossorbentes no tratamento de efluentes contendo metais pesados. **Metalurgia & Materiais**, v. 51, p. 892-895, jun. 1995.
- GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 410-414, Apr. 2009.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – Rio Ribeira de Iguape – SP. **Química Nova**, v. 31, p. 1696-1698, nov. 2008.

GUTZMER, J.; BEUKES, N. J. Magnetic hausmannite from hydrothermally altered manganese ore in the Palaeoproterozoic Kalahari manganese deposit, Transvaal Supergroup, South Africa. **Mineralogical Magazine**, v. 59, p. 703-716, Dec. 2006.

HAN, R et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. **Journal Environmental Radioactivity**, v. 93, p. 127-143, Apr. 2007.

HAN, Y. F et al. Synthesis and characterization of  $Mn_3O_4$  and  $Mn_2O_3$  nanocrystals on SBA-15: Novel combustion catalysts at low reaction temperatures. **Catalysis Communication**, v. 7, p. 739-744, Aug. 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum mass peat. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76, p. 822-827, Aug. 1998.

HODSON, M. E. Heavy metals – geochemical bogey men? **Environmental Pollution**, v. 129, p. 341-343, Nov. 2004.

HOLLER, J. F.; SKOOG, A. D.; CROUCH, R. S. **Princípios da análise instrumental**. 6. ed. São Paulo: Bookman, 2009. 1055p.

HUA, M et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 317-331, Oct. 2012.

IGWE, J. C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. **Eclética Química**, v. 32, p. 33-42. Jan. 2007.

JEONG, Y et al. Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides. **Journal of Environmental Sciences**, v.19, p.910-919, Mar. 2007.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, p. 734-738, jun. 2004.

JULIEN, C. M.; MASSOT, M.; POINSIGNON, C. Lattice vibrations of manganese oxides: part I periodic structures. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 689-700, Jun. 2004.

KATAFIAS, A.; FENSKA, J. Oxidation of phenothiazine dyes by manganese(III) in sulfuric acid solution. **Transition Metal Chemistry**, v. 36, p. 801-809, Sept. 2011.

KOCAOBA, S. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. **Desalination**, v. 244, p. 24-30, Apr. 2009.

KOLMUSKI, J. The pH dependente surfasse charging and tje points of zero charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, p. 77-87, Aug. 2002.

KULA, I et al. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 492–501, Jan. 2008.

LAFFERTY, B. J.; VOGEL, G. M.; SPARKS, D. L. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide 1. Stirred-Flow Experiments. **Environmental Science Technology**, v. 44, p. 8460-8466, Oct. 2010.

LANGMUIR, D. **Aqueous environmental geochemistry**. New Jersey: Pearson, 1997, 600p.

LANJE, A. S et al. Luminescence and electrical resistivity properties of cádmium oxide nanoparticles. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 49, p. 234-238, Apr. 2011.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos: National Laboratory, 2001.

LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método Rietveld em amostras de solo**. 2012. 113f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Ciências, Universidade estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

LEVYA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E.; FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535–546, Apr. 2013.

LI, M et al. Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar. **Bioresource Technology**, v. 141, p. 83–88, Jan. 2013.

LI, R et al. Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A. Adsorption capacity and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 185, p. 127-135, Mar. 2012.

LI, X. J et al. The oxidative transformation of sodium arsenite at the interface of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 675-681, Sep. 2010.

LYCOURGHOTIS, A et al. Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 9441-9451, June. 2003.

LIMA, R. F. S et al. A influência da área superficial das partículas na adsorção de elementos-traço por sedimentos de fundo: um estudo de caso nas adjacências da cidade de macaíba, estado do rio grande do norte, Brasil. In: WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA. 1, 2005, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CPRM, 2005, p. 204-211.

LIMA, V. F.; MERÇOM, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova**, v. 33, p.199-205, nov. 2011.

LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel. **Scientia Plena**, v. 8, p. 1-13, abr. 2012.

LITTER, M. I et al. One century of arsenic exposure in Latin America: a review of a history and occurrence from 14 countries. **Science of the Total Environment**, v.429, p. 2-35, Sep. 2012.

LIU, G.; ZHANG, H. The adsorption of arsenic on magnetic iron manganese oxide in aqueous medium. In: INTERNATIONAL MULTICONFERENCE OF ENGINEERS AND COMPUTER SCIENTISTS, II, 2008, Hong Kong. **Proceedings...** Hong Kong: IMECS, 2008. V. 2, p. 1-5.

LIU, Y.; LIU, Z.; WANG, G. Preparation of  $Mn_3O_4$  nanowires by calcining the precursor powders synthesized in a novel inverse microemulsion. **Applied Physics A**, v. 76, p. 1117-1120, Jan. 2003.

LOPES, M. C.; SOUZA, F. G.; OLIVEIRA, G. E. Espumados magnetizáveis úteis em processos para recuperação ambiental. **Polímeros**, v. 20, p. 359-365, jun. 2010.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v.27, p. 670-673, Maio. 2004.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface área and porosity**. 3. ed. London: Chapman, 1991, 73p.

LÜ, H et al. Ion-imprinted carboxymethyl chitosan–silica hybrid sorbent for extraction of cadmium from water samples. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 56, p. 89– 93, Feb. 2013.

LUO, X et al. Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite  $Fe_3O_4$ -reduced graphite oxide– $MnO_2$  nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 45-52, Jan. 2012.

LUO, C et al. Adsorption behavior of  $MnO_2$  functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 406–415, Apr. 2013.

MACHADO, A. S. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto forno por difração de raios X**. 2011. 139f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 859–864, Sept. 2010.

MAHESHA, N., LAGASHETTY, A. Synthesis and characterisation of nanosized cadmium Oxide. **International Journal of Scientific Research**, v. 2, p.73-75, July. 2013.



MAITI, A et al. Experimental and kinetic modeling of As(V) and As(III) adsorption on treated laterite using synthetic and contaminated groundwater: Effects of phosphate, silicate and carbonate ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 1– 12, Jan. 2012.

MANNING, B. A et al. Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite. **Environment Science Technology**, v. 36, p. 976-981, Jan. 2002.

MERRIKHPOUR, H.; JALALI, M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. **Clean Technology Environmental Policy**, v. 15, p. 303–316, Sep. 2012.

MISHRA, S. P.; SINGH, V. K. Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions VIII. Removal of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solution by hydrous titanium oxide. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 241, p. 341-346, Feb. 1999.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 1-53, Jan. 2007.

MOHAPATRA, M et al. A comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, p. 89-103, May. 2010.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 120f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade de São Paulo.

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA, F. E.C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, p. 83-100, out. 2006.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. 166f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

McCUSKER L. B et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50, Feb. 1999.

NAGAMUTHU, S. et al. Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/amorphous carbono nanoparticles as electrode material for high performance supercapacitor applications. **Energy Fuels**, v. 27, p. 3508–3515, May. 2013.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, S. K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 33, p. 14-26, Jan. 2009.

NIES, D. H. Microbial heavy-metal resistance. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 51, p.730-750, Jun. 1999.

NOGUEIRA, M. R. C. **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês**. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

OLIVEIRA, D. M. F. **Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico)**. 2009. 172f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

OLIVEIRA, L. C. A et al. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v.31, n.3, p.518-522, mar. 2008.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 251f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OREFICE, L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, S. H. **Biomateriais – fundamentos e aplicações**. Belo Horizonte: Guanabara Koogan, 2012. 538p.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **OMS**. Elementos traço na nutrição e saúde humanas, São Paulo: Editora Roca Ltda, 1998.

ORTEGA, F. S et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões Cerâmica. **Cerâmica**, v. 43, p. 112-118, ago. 1997.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , em solução**. 2000. 176f. Tese (Doutorado) – Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo.

PAJANY, Y. M et al. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. **Desalination**, v. 281, p. 93-99, Aug. 2011.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 130f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências, Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, São Paulo.

PENG, T.; XU, L.; CHEN, H. Preparation and characterization of high specific surface area  $Mn_3O_4$  from electrolytic manganese residue. **Central European Journal of Chemistry**, v. 8, p. 1059-1068, May. 2010.

PERGHER, S. B. C et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v.30, n.5, p. 1077-1081, maio 2007.

PERGHER, S. B. C et al. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, p. 751-755, maio. 2005.

PERIC, J et al. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite – a comparison of adsorption isotherms. **Water Research**, v. 38, p. 1893-1899, Dec. 2003.

PHILIP, L et al. Manganese oxide coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water. **Water Research**. v. 40, p. 3497-3506, Sep. 2006.

PINTO, R. L. S et al. Determinação do ponto de carga zero da bauxita da região nordeste do Pará. **Cerâmica**. v. 58, p. 465-467, Jun. 2012.

PIZZIGALLO, M. D et al. Mechanochemical removal of organo-chlorinated compounds by inorganic components of soil. **Chemosphere**, v. 55, p. 1485-1492, Jan, 2004.

POLZER, F et al. Oxidation of an organic dye catalyzed by MnOx nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 289, p. 80-87, Feb. 2012.

POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 20, p. 277-308, Jan.1989.

PUPPA, L. D et al. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 399, p. 99–106, Feb. 2013.

PRADEEP, T.; MALIYEKKAL, S. M.; LISHA, K. P. Manganese dioxide nanowhiskers: a potential adsorbent for the removal of Hg(II) from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 432-439, Mar. 2010.

QIN, Q et al. An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed in situ. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p.68-74, May. 2011.

QU, J. Research progresso of novel adsorption processes in water purification: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p.1-13, Oct. 2008.

QUINTELAS, C.; FERNANDES, B.; CASTRO, J.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T. Biosorption of Cr(VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon - A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 799-809, 2008.

RAINONE, R. **Avaliação de métodos analíticos para determinação de Na, K, Ca, Mg, P e S em biodiesel por ICPOES. 2011.** 96f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAMANA, D. K. V.; YU, J. S.; SESHIAH, K. Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu(II) and Cd(II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 806–815, Mar. 2013.

RAMOS, R. L et al. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 35, p. 205–211, Mar. 1997.

RAO, M. M et al. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 129, p. 123–129, Jan. 2006.

RAO, K. S et al. Review on cadmium removal from aqueous solutions. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 2, p. 81-103, Feb. 2010.

RENA, J.; WEI, X.; ZHANG, M. Adsorption character for removal Cu(II) by magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 14–22, Jan. 2008.

REZENDE, H. C. **Pré-concentração por extração em ponto nuvem para determinação do cádmio em amostras de bebidas por espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico**. 2010. 65f. Mestrado (Dissertação) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

ROSAS, C. A. C et al. Magnetic manganese dioxide as an amphoteric adsorbent for removal of harmful inorganic contaminants from water. **Reactive & Functional Polymers**, v. 70, p. 516-520, Apr. 2010.

ROSAS, C. A. C. **Synthesis and application of manganese dioxide coated magnetite for removal of metal ions from aqueous solutions**. 2010. 128f. Dissertação (Mestrado) – Karlsruhe Institut Technologie (KIT).

SAEED, A et al. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd<sup>2+</sup> removal from aqueous solution by mungbean husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1467–1475, Mar. 2009.

SAKTHIVEL, S.; MANGALARAJ, D. Cadmium oxide nano particles by sol-gel and vapour- liquid-solid methods. **Nano Vision**, v. 1, p. 1-53, Feb. 2011.

SAHIN, B. Physical properties of nanostructured CdO films from alkaline baths containing saccharin as additive. **The Scientific World Journal**, May. 2013.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman no infravermelho**. 6. ed. São Paulo: Ed. UNESP, 1996. 276p.

SALAM, M. A. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with multi-walled carbon nanotubes: kinetic and thermodynamic studies. **Internacional Journal Environmental Science Technology**, v. 10, p. 677–688, Jan. 2013.

SALGADO, P. E. T. **Fundamentos de toxicologia**; In: OGA, S. 2 ed. São Paulo: Ed. Atheneu, 2003.

SANTOS, A. O. **Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo**. 2006. 132f.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Ciências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SANTOS, C. L. **Utilização de métodos de análise no fracionamento de biomoléculas potencialmente imunossupressoras do fungo ambiental *trichoderma stromaticum***. 2011. 83f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SANTOS, E. V. **Adsorção de Mn(II) e Zn(II) de soluções aquosas usando perlita expandida revestida com quitosana**. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e da fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais**. 2003. 80f. Dissertação (Mestrado) – Programade Pós Graduação em Ciências, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SCHERTMANN, U et al. Properties of goethites of varying crystallinity. **Clays and Clay Minerals**, v. 33, p. 369-378, Oct. 1985.

SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): laser-induced thermal effects and oxidation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, p. 845-852, Jun. 2003.

SELVAM, N. C. S et al. Simple and rapid synthesis of cádmium oxide (CdO) nanospheres by a microwave assisted combustion method. **Powder Technology**, v. 211, p. 250–255, May. 2011.

SHINZATO, M. C et al. Remoção de Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, p. 1989-1994, Out. 2009.

SILVA, G. C et al. Preparation and application of a magnetic composite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) for removal of As(III) from aqueous solutions. **Materials Research**, v. 15, p. 403-408, Feb. 2012.

SILVA, G. C et al. Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 100, p. 161-165, Jan. 2013.

SILVA, G. C. **Development of nano-sized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composites: application in wastewater treatment**. 2012. 96p. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA, G. C. **Mecanismo de acumulação de ferro e arsênio em biomassa vegetal fibrosa**. 2008. 107p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490p.

SIMEONIDIS, K et al. Magnetic separation of hematite-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles used as arsenic adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1008-1015, Jan. 2011.

SKOOG, A. D.; WEST, M. D.; HOLLER, J. F.; CROUCH, R. S. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2005. 1124p.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1992. 428p.

STUMM, W; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1996. 1022p.

SU, Q et al. Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cádmium and zinc ions from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, p. 607-612, May. 2010.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering**, v. 22, p.336-343, Nov. 2009.

TANABE, E. Y. **Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita para reações de reforma a vapor de etanol**. 2010. 139f. Tese (Doutorado)- Programa de Pós Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, São Carlos.

TAVARES, D. S. S. **Remoção de arsênio de águas usando um bioresíduo como adsorvente**. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade de Aveiro.

TEIXEIRA, A. M. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais mediante técnicas de adsorção, utilizando como adsorventes argilas nacionais**. 2000. 170f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia do Ambiente, Universidade do Porto.

THAJEEL, A. S. Isotherm, kinetic and thermodynamic of adsorption of heavy metal ions onto local activated carbon. **Aquatic Science and Technology**, v. 1, p. 1-25, July. 2013.

TIWARI, D et al. Manganese-modified natural sand in the remediation of aquatic environment contaminated with heavy metal toxic ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 958-966, Apr. 2011.

TOBY B.H. EXPGUI. A graphical user interface for GSAS. **Journal Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, Apr. 2001

TOFIGHY, M. A; MOHAMMADI, T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbono nanotube sheets. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 140–147, Sept. 2011.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. Flotação aplicada a remoção de metais pesados. **Série Tecnologia Ambiental**, v. 28, p. 1-75, dez. 2003.

UNOB, F et al. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 502-507, Jan. 2011.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados por íons metálicos**. 2009. 99f. Tese (Doutorado) – programa de Pós Graduação em Química, Universidade federal do Rio Grande do Sul.

VAZQUEZ-OLMOS, A. et al. One-step synthesis of  $Mn_3O_4$  nanoparticles: structural and magnetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 175–180, July. 2005.

VIANNA, M. R.; NETO, M. R. V. **Química para engenheiros sanitaristas e ambientais**. Belo Horizonte: Fumec/Fea, 2010, 340p.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203–216, Oct. 2001.

VULCANI, V. A. S., **Matrizes de colágeno para liberação controlada de progesterona**, in Bioengenharia. 2004. Universidade de São Paulo: São Carlos.

WANG, X et al. Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 583-589, Jul. 2010.

WILK, P. A et al. Interfacial interactions between Np(V) and manganese oxide minerals manganite and hausmannite. *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 2608-2615, Mar. 2005.

XIN, X et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous  $Fe_3O_4$  nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 132-140, Jan. 2012.

YANG, L. X et al. Low temperature synthesis of  $Mn_3O_4$  polyhedral nanocrystals and magnetic study. **Journal of solid State Chemistry**, v. 179, p. 1225-1229, Feb. 2006.

YOUNG, R. A. The Rietveld Method. **International Union of Crystallography**, 1993, 298 p.

ZEITOUNI, C. F. **Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um latossolo vermelho amarelo distrófico**. 2003. 103f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas.

ZHANG, X. G; ZHANG, F; HAO, L. Solution synthesis and electrochemical capacitance performance of  $Mn_3O_4$  polyhedral nanocrystals via thermolysis of a hydrogen-bonded polymer. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, p. 853-858, Jan. 2011.

ZHAO, B et al. Arsenate removal by Donnan dialysis: effects of the accompanying components. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 250-255, Feb. 2010.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. 154f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná.

ZUO, J et al. Crystallite size effects on the raman spectra of  $Mn_3O_4$ . **Nanostructured Materials**, v. 10, p. 1331-1335, Oct. 1998.



## **APÊNDICE A- Técnicas de caracterização**

As técnicas espectroscópicas utilizadas para caracterizar o compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$  são: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman (ER), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Fisissorção de  $N_2$ -Método de BET (Brunauer, Emmett, Teller), Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), Granulometria a Laser e Ponto de Carga Zero (PCZ). As concentrações iniciais e finais das soluções dos experimentos de adsorção foram realizadas pela Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e a Espectrometria de indução com plasma indutivo (ICP-OES). Além dessas técnicas, também serão utilizadas a Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier e Microscopia Eletrônica acoplada ao espectrômetro de energia dispersiva de raios X para avaliar a presença do contaminante adsorvido no compósito magnético.

### **Difração de Raios X (DRX) e Refinamento Rietveld**

Esta técnica é utilizada para identificação das fases cristalinas presentes no material. Baseia-se na utilização dos raios X como uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda curtos – comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos dos átomos em uma rede cristalina. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons dos átomos ou íons que se encontra na trajetória do feixe provocando espalhamento que pode ser medido por um detector de raios X (CALLISTER, 2006).

O gráfico produzido é chamado de difratograma, no qual relaciona a intensidade de radiação medida pelo detector com o ângulo de espalhamento  $2\theta$ , que é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. Esse gráfico é único para cada tipo de material e é por isso que a técnica é bastante aplicada na determinação de minérios, ligas metálicas, fármacos, produtos de desgaste de peças, poeiras industriais e pigmentos. A difração de raios X apresenta a vantagem de ser uma técnica rápida e não destrutiva quando comparada com outras técnicas (AMORIM, 2007).

A condição de difração de raios X é estabelecida pela Lei de Bragg que afirma que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Se os espaçamentos entre os planos se apresentam de maneira irregular os perfis de difração obtidos não serão bem definidos. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva (SANTOS, 2006).

No caso de um cristal, a sequência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados por meio dos índices de Miller (h,k,l). O espalhamento coerente dos raios X (aqueles que possuem a mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido denominado ângulo de Bragg. A condição é estabelecida pela Lei de Bragg (Eq 12).

$$n \lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl} \quad (12)$$

onde n é a ordem de difração (n=1,2,3...);  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $\theta_{hkl}$  é o ângulo de difração medido em relação aos raios incidentes. Os valores de  $d_{hkl}$ , para alguns compostos padrões são tabelados, disponíveis em fichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da International Union of Crystallography (SCAPIN, 2003).

O método Rietveld baseia-se na aproximação de parâmetros instrumentais e da amostra obtidos por meio de modelos matemáticos para descrever informações detalhadas da estrutura do cristal a partir dos dados de difração (LEITE, 2012). É uma ferramenta utilizada no estudo de materiais policristalinos, que permite realizar simultaneamente, refinamento de célula unitária e de estrutura cristalina como a determinação do tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de ânions, formação de vacâncias, posições atômicas e fatores de ocupação, além disso, permite a análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial (ANTÔNIO, 2006; CASTRO, 2007).

No refinamento Rietveld, utiliza-se o método dos mínimos quadrados até que o melhor ajuste é obtido entre o padrão de difração observado e o padrão calculado para que seja o mais próximo do experimental considerando a sobreposição dos picos das fases presentes e as contribuições do ruído de fundo (background). O padrão calculado ao ser ajustado ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e aos parâmetros do perfil de difração (ANTONIASSI, 2010; LEITE, 2012). Para realizar o refinamento pelo método Rietveld é necessário conhecer a estrutura das fases presentes na mistura com um bom grau de aproximação, obter medidas precisas de intensidade dadas em intervalos de  $2\theta$  e um modelo inicial próximo a estrutura real do cristal (GOMES JÚNIOR, 2009, GOBBO, 2009).

A qualidade do refinamento pode ser verificada por meio de indicadores estatísticos que são utilizados durante os cálculos e após o seu término para conferir se o refinamento está ocorrendo de maneira aceitável (ANTONIASSI, 2010). Dentre esses, destaca-se o  $R_{wp}$  (*R-weighted pattern*) que é obtido pela técnica de minimização da soma de quadrados e é um dos índices que melhor reflete o processo de refinamento. O *goodness-of-fit* (GOF) deve ser equivalente a 1,0 na teoria, porém na prática valores em torno de 5,0 caracterizam um refinamento otimizado (SANTOS, 2006). Durante o refinamento, os parâmetros específicos estruturais (parâmetros da célula unitária, posições atômicas, fatores de ocupação, parâmetros de vibração térmica, fator de escala, e parâmetro térmico isotrópico geral) e não estruturais (parâmetros da largura a meia altura (FWHM), assimetria,  $2\theta$ , zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo) sofrem variação e podem ser analisados. O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. A sobreposição de picos é minimizada, permitindo a extração do máximo de informações do padrão de difração (ERDÒCIA, 2011).

A principal vantagem do refinamento Rietveld é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações

sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X (CASTRO, 2007).

### **Espectroscopia Raman (ER)**

A Espectroscopia é o estudo do espectro obtido pela interação da radiação eletromagnética com a matéria, cujo principal objetivo é a determinação das vibrações e estiramentos simétricos das ligações nos átomos ou moléculas. Nesta técnica utiliza-se a radiação eletromagnética para testar o comportamento vibracional de moléculas, observando-se a absorção ou espalhamento dessa radiação (SALA, 1996).

O Efeito Raman é um processo em que há troca de energia entre luz e a matéria. Quando a radiação eletromagnética proveniente de uma fonte monocromática (como laser) atinge uma substância, ela pode ser absorvida, espalhada ou transmitida. No espalhamento elástico, chamado espalhamento Rayleigh, toda luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente. Para algumas moléculas, o espalhamento pode ser inelástico, e neste caso teremos um nível de energia excitado, o que resulta em uma perda de parte da energia do fóton e este é espalhado com frequências menores que a incidente. O espalhamento Raman pode resultar tanto em um fóton de menor energia quanto em um fóton de maior energia. No primeiro caso, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado gera um estado vibracional excitado; a diferença de energia entre o fóton espalhado e o incidente corresponde, portanto, a energia necessária para excitar este nível vibracional. O mesmo acontece caso o fóton espalhado tenha maior energia que o fóton incidente, pois existe um número finito de moléculas que já se encontram em um estado vibracional excitado e, quando a molécula retorna ao estado fundamental, um fóton de maior energia do que o fóton incidente é criado (BODANESE, 2008).

Os espectros Raman de uma molécula consistem em uma série de picos ou bandas, cada um fornecido por frequência vibracional inerente a cada grupo químico. Em consequência, o Raman fornece a impressão digital de uma substância cuja característica molecular pode ser determinada. A obtenção dos espectros de Raman

das amostras é proveniente da irradiação de uma fonte de Laser potente, monocromática na região do visível ou infravermelho próximo. A radiação espalhada é medida em  $\text{cm}^{-1}$  em um determinado ângulo com o espectrômetro apropriado. Em medidas cada  $\text{cm}^{-1}$  equivale a 30000 Megahertz, ou seja, 10000 vezes menor que a frequência da luz (SALA, 1996).

A Espectroscopia Raman tem sido aplicada em análises qualitativas e quantitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos, uma vez que fornecem informações potencialmente úteis com relação à composição, estrutura e estabilidade dos compostos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

### **Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, devido a isto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (SILVERSTEIN, 2007).

A maior parte das moléculas apresenta vibração ou rotação, associadas a ligações covalentes que resultam em absorção de radiação na região do infravermelho ( $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ ), devido à variação do momento dipolar da molécula (VULCANI, 2004). Essas vibrações são classificadas como estiramento ou deformação angular, podendo ser simétricas ou assimétricas. As vibrações de deformação podem ser: deformação simétrica no plano (scissoring), deformação assimétrica no plano (rocking), deformação simétrica fora do plano (wagging) e deformação assimétrica fora do plano (twisting) (FIGUEIRA, 2012).

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros.

De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais (SILVERSTEIN, 2007; CANEVAROLO, 2007).

Esta técnica de análise físico química apresenta uma série de vantagens destacando-se a redução no tempo de análise, diminuição nas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, não destruição da amostra e a possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação como a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (LOPES; FASCIO, 2004).

#### **Fisissorção de Nitrogênio - Método de B.E.T (BRUNAUER- EMMETT - TELLER)**

O método de Brunauer, Emmett e Teller é o procedimento mais utilizado na determinação da área superficial específica de materiais sólidos a partir de uma isoterma de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, em temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. O procedimento envolve a determinação da quantidade de gás necessária para formar a monocamada adsorvida na superfície analisada. O número de moléculas necessárias para formar a monocamada adsorvida pode ser calculado por meio do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura (THYSSEN, 2012). O método envolve a utilização da equação de BET (Eq 13):

$$\frac{1}{V \left[ \frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (13)$$

No qual V é o volume do gás adsorvido a uma pressão relativa P/P<sub>0</sub> e V<sub>m</sub> é o volume do gás constituindo a monocamada. O termo C está relacionado com a energia de adsorção da primeira camada adsorvida, e este valor é uma indicação da amplitude das interações do adsorvente/adsorvato.

Representando graficamente,  $1/\{V[(P_0/P) - 1]\}$  vs  $P/P_0$ , o volume da monocamada do gás adsorvido,  $V_m$ , pode então ser obtido a partir da inclinação,  $s$ , e do intercepto,  $i$ , da reta obtendo equação 14:

$$V_m = \frac{1}{(s + i)} \quad (14)$$

Uma vez que  $V_m$  representa a quantidade adsorvida necessária para cobrir a superfície com uma camada monomolecular a área específica do sólido será:

$$S_{BET} = \frac{N \cdot A_{cs} \cdot V_m}{M} \quad (15)$$

onde  $N$  é o número de Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ),  $M$  é a massa da amostra (g) e  $A_{cs}$  área da cobertura de uma molécula de  $N_2$  adsorvido (TANABE, 2010; LOWELL; SHIELDS, 1991).

### **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A técnica de caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) possibilita a ampliação do material com a resolução da ordem de 1000 a 300000X e tem como principal potencialidade permitir a análise de defeitos e fases internas dos materiais, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase (GALLETI, 2003).

O princípio de funcionamento do MET consiste, basicamente, em um filamento de tungstênio aquecido que promove a emissão termiônica de elétrons que são acelerados em um tubo sob alto vácuo (cerca de  $10^{-5}$ mmHg) em direção à amostra. Um requisito básico para as amostras, além da estabilidade em alto vácuo, é a espessura reduzida, geralmente inferior a 200nm e superfície polida e limpa dos dois lados. Durante a preparação a amostra não deve ser alterada, como por exemplo, através da deformação plástica, difusão de hidrogênio durante o polimento eletrolítico ou transformações martensíticas. O valor da espessura pode variar dependendo do material, uma vez que o feixe eletrônico deverá ser transmitido através da amostra. A análise requer o posicionamento da amostra preparada sobre um reticulado de cobre, ouro ou carbono, onde o feixe eletrônico deverá incidir e gerar a imagem na tela. O feixe eletrônico transmitido incide sobre uma tela

fluorescente, um filme fotográfico ou uma câmera de vídeo, gerando a imagem da amostra (OREFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

A interação do feixe eletrônico de alta energia com a matéria promove diversos efeitos tais como radiação utilizada na espectroscopia EDS, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e elétrons transmitidos, utilizados na formação das imagens, elétrons difratados que geram informações cristalográficas da amostra e difração de elétrons (ED). Os modos de operação do MET consistem tanto na obtenção da imagem possibilitando análises estruturais e morfológicas quanto à observação dos padrões de difração dos elétrons sendo possível avaliar as fases cristalinas, tais como monocristais, policristais e materiais amorfos. Podem-se enumerar diversas aplicações em todas as áreas da ciência para a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão como exemplo imagem da superfície do material com resolução da ordem de 0,2nm, análise de defeitos, análise de nanopartículas, avaliação de filmes finos e contornos de grãos, análise de precipitação e recristalização “in situ”, identificação de composição de fases e também é bastante difundido no estudo de materiais biológicos (OREFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; GALLETI, 2003).

### **Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS)**

Os sistemas de MEV equipados com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) são ferramentas muito importantes na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos em uma amostra (OLIVEIRA, 2009). O detector de energia dispersiva de raios X é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, permitindo a microanálise eletrônica de uma região específica. As linhas de raios X característicos são características do número atômico da amostra e o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Os espectros de raios X podem ser obtidos para o maior número de elementos da tabela periódica com exceção dos primeiros dez elementos de baixo número atômico uma vez que consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas de absorção na amostra são grandes (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).



Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda curto, produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos dos átomos (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). Quando o feixe de elétrons incide sobre um material os elétrons que se encontram nas camadas mais internas dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retomarem para posição inicial liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. O detector de energia dispersiva de raios X é instalado na câmara de vácuo do MEV no qual mede a energia associada a esse elétron. Dessa maneira torna-se possível determinar quais elementos químicos estão presentes na amostra permitindo uma análise semiquantitativa da mesma (OLIVEIRA, 2009).

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela equação 16, onde  $h$  é a constante de Planck.

$$E = h \cdot \nu \quad (16)$$

Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido (por volta de 2 minutos), o que permite analisar os comprimentos de onda de modo instantâneo. A zona analisada será aquela que é percorrida pelo feixe, e podem-se obter informações de toda a superfície da imagem, ou analisar um ponto determinado em uma amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

### **Ponto de Carga Zero (PCZ)**

Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH, que afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e as espécies do adsorvato). O pH no qual a carga superficial de um adsorvente é igual a zero é definido como ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ). Neste valor de pH, a carga dos sítios ativos positivos do adsorvente igualam-se à carga dos sítios ativos negativos, resultando em um potencial nulo (CARPINÉ, 2011).

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons  $H^+$  e os grupamentos hidroxílicos  $OH^-$  constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons  $OH^-$  ou  $H^+$ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Conseqüentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregada quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (CEROVIC et al., 2007).

O conhecimento do ponto de carga zero permite determinar a carga superficial de um adsorvente em um dado pH, além de fornecer informações sobre possíveis interações eletrostáticas entre o adsorvente e as espécies químicas envolvidas no processo (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

### **Granulometria a laser**

A análise de tamanho de partículas utilizando a difração à laser é um método comumente utilizado para a medida dos tamanhos de partícula e distribuições de tamanho nas faixas de 0,1 até 200 $\mu$ m. A técnica é muito utilizada devido a sua ampla faixa de tamanho, a sua precisão, a facilidade do seu uso e a sua adaptabilidade para amostras de várias formas. As medidas são feitas expondo a amostra a um feixe de luz e observando-se os padrões angulares da luz espalhada pelas partículas de tamanhos diferentes. Como os padrões produzidos são bastante característicos do tamanho da partícula, uma análise matemática desses padrões de espalhamento de luz pode fornecer uma medida exata e reprodutível da distribuição de tamanho (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Essa técnica consiste na teoria do espalhamento de Mie que apresenta uma solução matemática para o espalhamento de luz incidente sobre as partículas com diferentes formatos. Porém para sua aplicação é necessário um conhecimento prévio dos índices de refração do material que está sendo analisado e do meio que ele se encontra. Nos casos em que as partículas são opacas e maiores que o comprimento

de onda da luz, pode ser usado a aproximação de Fraunhofer. Com a utilização do laser, o ângulo de espalhamento é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula (assume-se a forma esférica). O menor tamanho de partícula passível de detecção deve ser pelo menos duas vezes o comprimento de onda do laser (PAPINI, 2003).

Os materiais podem ser analisados no laser por via seca, onde o meio de dispersão é o ar, ou por via úmida, com a formação de suspensões. O meio líquido, com adição de agente surfactante desagrega os materiais com maior facilidade, diminuindo a tensão superficial entre as partículas. Para facilitar a separação entre as partículas no meio, pode ser utilizada a desaglomeração física por meio de agitação por bomba ou por ultrassom, porém há limite de tempo máximo de utilização do ultrassom, para não haver quebra de partículas que já podem estar dispersas e novas aglutinações podem ocorrer por aumento do potencial zeta (FLORÊNCIO; SELMO, 2006).

As aplicações dessa técnica incluem as medidas das distribuições do tamanho de partículas radiomarcadas, partículas de tintas usadas em fotocopiadora, fibras de zircônia, partículas de alumina, gotículas produzidas por injetores eletrônicos de combustível, crescimento de cristais, carvão em pó, cosméticos, solos, resinas, compostos farmacêuticos, catalisadores metálicos, pigmentos e cerâmicos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

### **Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)**

O princípio da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária por átomos gasosos no estado fundamental. É uma técnica muito utilizada na determinação quantitativa de elementos (metais, semimetais e alguns não-metais) em baixas concentrações (mg/L), que estão presentes em uma variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão, e até mesmo gasosas, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação (AMORIM et al., 2008).

A Espectroscopia de Absorção Atômica é uma técnica muito utilizada devido a sua execução rápida, custo relativamente baixo, e sua elevada sensibilidade. A amostra é atomizada quando lançada na chama a temperaturas que variam entre 2100 a 2300°C. Durante a combustão, os átomos da amostra são reduzidos ao estado atômico. Um feixe de radiação é emitido por uma lâmpada cujo cátodo é feito do elemento a ser determinado. A radiação após atravessar a chama passa por um monocromador e atinge o detector. Os átomos livres no estado fundamental absorvem radiação a comprimentos de onda característicos de cada elemento. A redução de energia da radiação no comprimento de onda característico do analito é uma medida da quantidade desse elemento na amostra (SKOOG et al., 2005).

A concentração do elemento existente em uma amostra deve ser obtida a partir de uma curva de calibração, no qual a absorção da luz incidente é representada em função da concentração de soluções padrões (SILVA, 2008). Teoricamente a absorção atômica deve seguir a Lei de Beer com a absorbância sendo diretamente proporcional a concentração. Porém, essas curvas são geralmente não lineares sendo necessário preparar periodicamente uma curva de calibração que cobre o intervalo de concentração em que as amostras se encontram. Qualquer desvio do padrão em relação à curva de calibração original pode ser usado para corrigir o resultado analítico (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Atualmente a técnica é uma forma sensível para a identificação e quantificação de mais de sessenta elementos metálicos ou metaloides. Comumente os metais (analitos) estão presentes nas amostras de diferentes maneiras, fazendo parte da estrutura de alguns sólidos ou complexados com algumas substâncias orgânicas, desta maneira é necessário que a amostra seja solubilizada para que o metal fique em solução e seja identificado pelo equipamento. Assim, a técnica pode ser utilizada para diversos tipos de amostras como solos, águas, materiais biológicos, alimentos entre outros. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

### **Espectrometria de emissão com plasma indutivo (ICP-OES)**

A espectrometria de emissão com plasma indutivo se baseia na medida da emissão de radiação eletromagnética de átomos e íons gerada a partir de um plasma de

argônio (RAINONE, 2011). O plasma é uma mistura gasosa eletricamente condutora que contém cátions e elétrons. No plasma de argônio os íons de argônio e elétrons são as principais espécies condutoras que podem absorver energia suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura em um nível onde uma ionização adicional mantém o plasma indefinidamente, atingindo temperaturas bastante elevadas por volta de 10000K (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A formação do plasma se dá no compartimento de tocha, no interior do equipamento e consiste de três tubos concêntricos através dos quais passa um fluxo de gás argônio. A ionização do argônio que flui na tocha é iniciada por uma bobina Tesla e os íons resultantes assim como seus elétrons associados interagem com o campo magnético flutuante produzido pela bobina de indução. Essa interação faz com que os íons e os elétrons que estão no interior da bobina fluam nos caminhos anelares fechados, provocando o aquecimento ôhmico do plasma. A temperatura do plasma é muito elevada, portanto é obtido o isolamento térmico fluindo argônio tangencialmente pelas paredes do tubo (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O equipamento de ICP-OES possui um sistema de detecção de radiação que produz espectros ricos em linhas de emissão características permitindo determinar rapidamente e em apenas uma amostra, um elevado número de elementos. Além disso, apresenta resultados quantitativos melhores do que outras fontes de emissão devido a sua alta estabilidade, baixo ruído e pouca interferência quando operado apropriadamente. A grande vantagem do ICP-OES sobre as demais técnicas é a possibilidade do processamento de grande número de amostras e a determinação de vários elementos em cada amostra (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; CEOTTO, 2009).

## APÊNDICE B – Protocolos

### Protocolo - Ponto de Carga Zero (PCZ)

O Ponto de Carga Zero foi determinado por titulação potenciométrica descrita no SKOOG et al. (2005), utilizando a solução de 0,01M de HCl padronizada com o padrão primário de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  segundo o procedimento descrito abaixo:

Inicialmente pesou-se 5g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (padrão primário) e aqueceu a  $270^\circ\text{C}$  na mufla durante 1 hora. Então, pesou-se 0,132g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em um vidro de relógio em balança analítica e a massa foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 25mL de água destilada e titulou com solução de HCl 0,01mol/L utilizando 2 gotas de alaranjado de metila (0,1%). O procedimento foi realizado em triplicata.

Para determinar o fator de correção ( $f_c$ ) da concentração da solução utilizada utilizou-se a fórmula abaixo, onde P é massa (g) do sal padrão primário utilizado em, v (mL) é o volume de agente titulante e N (mol/L) é a concentração teórica da solução.

$$f_c = \frac{2P}{0,106 \times V \times N} \quad (17)$$

De acordo com a fórmula apresentada o  $f_c$  da solução de HCl foi de 0,952, portanto a concentração real da solução foi 0,00952mol/L.

A solução de KOH foi padronizada utilizando a solução de HCl já padronizada segundo a metodologia descrita acima. Para tal, 25 mL de HCl (0,00952mol/L) foi titulada em um erlenmeyer com a solução de KOH e 3 gotas de fenolftaleína (1%). O procedimento foi realizado em triplicata.

Para determinar o fator de correção da solução de KOH foi utilizada a seguinte fórmula,

$$V_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} = V_{\text{KOH}} \times f_{\text{KOH}} \quad (18)$$

onde  $V_{\text{HCl}}$  é o volume (mL) de HCl,  $f_c$  é o fator de correção da solução de HCl,  $V_{\text{KOH}}$  é o volume (mL) de KOH gasto na titulação e  $f_c$  é o fator de correção para solução de KOH. De acordo com a fórmula apresentada o  $f_c$  da solução de HCl foi de 1,095, portanto a concentração real da solução foi 0,01095mol/L.

Para determinação do ponto de carga zero (PCZ) do compósito magnético, da hausmanita e da magnetita pesou-se 0,1g do material e adicionou 25mL de água destilada e titulou com as soluções de KOH e HCl padronizadas e o pH foi obtido por meio de um pHmetro a medida que se adicionou o agente titulante. O procedimento foi realizado em triplicata.

Os dados de volume (mL) dos agentes titulantes e o pH foram lançados no software Origin versão 5.0 e a curva foi obtida por meio dos comandos plot → symbol → scatter e o ponto de equivalência foi determinado a partir da primeira derivada da curva utilizando os comandos analyses → differentiate, obtendo o volume no qual o valor de pH representa o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .

### **Protocolo - Curvas isotermas**

As isotermas foram obtidas a partir dos ensaios de adsorção mantendo o valor do pH e o tempo de contato constante, variando a concentração dos íons Cd(II) em solução. Após o ensaio de adsorção, as amostras foram enviadas ao laboratório de Química do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais do CEFET/MG, onde foram determinadas as concentrações iniciais e finais das amostras por meio da Absorção Atômica. Os resultados obtidos foram utilizados para determinar a capacidade de adsorção do íon metálico no compósito magnético utilizando a Equação 10, onde  $q$  (mg/g) é a capacidade de sorção,  $S$  (g) é a massa do sólido adsorvente,  $v$  é o volume (L) da solução do íon e  $C_i$  e  $C_f$  é a concentração inicial e final dos íons Cd(II) em solução.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S}$$

Os valores de  $q$  (mg/g) foram convertidos em  $\text{mg/m}^2$  dividindo o valor de  $q$  pela área superficial do adsorvente. Dessa maneira, os dados  $C_f$  (mg/L) e  $q$  ( $\text{mg/m}^2$ ) foram utilizados para fazer a curva isoterma no software Origin versão 5.0 a partir dos comandos plot  $\rightarrow$  scatter. O ajuste da curva ao modelo de Langmuir-Freundlich foi obtido também utilizando o software Origin versão 5.0 utilizando os comandos analyses  $\rightarrow$  non linear curve fit  $\rightarrow$  function  $\rightarrow$  power  $\rightarrow$  Langmuir EXT1. Os parâmetros foram obtidos a partir do ajuste da curva pelo Origin e da Equação 9 de Langmuir-Freundlich representada abaixo.

$$q = \frac{bQ_m C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)}}{1 + bC_e^{\left(\frac{1}{n}\right)}}$$

Com ajuste da curva no Origin foi obtido o  $Q_m$  ( $\text{mg/m}^2$ ),  $b$  (L/mg) e  $n$  com seus respectivos erros, além do  $X^2$ , que é o indicativo da qualidade do ajuste, quanto menor for o seu valor.

### Protocolo - Ensaio cinético

O ensaio cinético foi realizado mantendo o pH e a concentração do Cd(II) em solução constantes e variando o tempo de contato. Após o ensaio de adsorção, as amostras foram enviadas ao laboratório de Química do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais do CEFET/MG, onde foram determinadas as concentrações iniciais e finais das amostras por meio da Absorção Atômica. Os resultados obtidos foram utilizados para determinar a capacidade de adsorção do íon metálico no compósito magnético utilizando a Equação 10, onde  $q$  (mg/g) é a capacidade de sorção,  $S$  (g) é a massa do sólido adsorvente,  $v$  é o volume (L) da solução do íon e  $C_i$  e  $C_f$  é a concentração inicial e final dos íons Cd(II) em solução.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S}$$

Os valores de  $q$  (mg/g) foram convertidos em  $\text{mg/m}^2$  dividindo o valor de  $q$  pela área superficial do adsorvente. Dessa maneira, os valores de  $q$  ( $\text{mg/m}^2$ ) e o tempo de contato (min) foram plotados no software Origin versão 5.0 utilizando os comandos



plot → scatter. Os resultados obtidos foram linearizados segundo o modelo de pseudo-segunda ordem e pseudo-primeira ordem, porém os resultados não foram ajustados segundo o último modelo. Por esse motivo apenas foi analisado o modelo de pseudo-segunda ordem e para ajustar os resultados obtidos a esse modelo cinético foi plotado um gráfico de  $t/q_t$  [min/(mg/g)] em função de  $t$  (min), obtendo uma reta a partir dos comandos plot → scatter → analysis → fitting → fit linear no Origin . A equação da reta foi analisada segundo a Equação 4 apresentada abaixo.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  são a capacidade de adsorção (mg/g) no equilíbrio e em cada tempo de reação respectivamente.  $K_2$  é a taxa constante de adsorção de pseudo-segunda ordem (mg/(g.min)). A partir do coeficiente linear da reta foi obtido o valor de  $q_e$  (mg/g) e utilizando o coeficiente angular da reta foi obtido o valor da constante de velocidade  $K_2$  de adsorção.

**APÊNDICE C-** Valores de reflexão referentes ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (ICDD 240734),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ICDD 890691) e ao composto magnético  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

<b><math>\text{Mn}_3\text{O}_4</math> (ICDD 240734)</b>	<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> (ICDD 890691)</b>	<b><math>\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>
18,013	18,306	17,66
28,914	30,112	28,56
30,999	35,469	29,78
32,382	37,102	30,70
36,083	43,107	32,02
36,492	47,197	35,14
38,091	53,478	35,80
44,409	57,008	37,70
45,438	62,602	42,78
48,291	65,823	44,14
49,893	66,878	50,44
50,837	71,021	50,36
53,864	74,062	53,68
56,023	75,064	55,68
58,498	79,032	56,70
59,908	86,83	58,24
60,744	89,732	59,58
63,295	-	62,26
64,614	-	64,34
65,415	-	67,25
67,791	-	69,38
67,946	-	73,90
69,764	-	76,49
71,816	-	77,31
72,298	-	79,74
73,388	-	81,17
74,144	-	89,32
76,546	-	-
77,540	-	-
78,284	-	-

Fonte: elaborado pelo próprio autor