



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS



AMANDA EUGÊNIA COSTA

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES MAGNÉTICOS PARA REMOÇÃO
DE MANGANÊS DE EFLUENTE DA FABRICAÇÃO DE FERRO-LIGAS DE
MANGANÊS

OURO PRETO

2017

AMANDA EUGÊNIA COSTA

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES MAGNÉTICOS PARA REMOÇÃO
DE MANGANÊS DE EFLUENTE DA FABRICAÇÃO DE FERRO-LIGAS DE
MANGANÊS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador (a): Dr. Adilson Cândido da Silva

OURO PRETO

2017

C837d

Costa, Amanda Eugênia.

Desenvolvimento de adsorventes magnéticos para remoção de manganês de efluente da fabricação de ferro-ligas de manganês [manuscrito] / Amanda Eugênia Costa. - 2017.

35f.: il.: color; grafs; tabs.

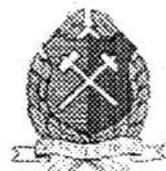
Orientador: Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas.

1. Manganês. 2. Adsorção. 3. Carvão ativado. I. Silva, Adilson Cândido da. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 622.7:669.15

Catálogo: ficha@sisbin.ufop.br



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas - Departamento de Engenharia de Minas

ATA DE DEFESA DE MONOGRAFIA DE FINAL DE CURSO

Aos 11 dias do mês de maio de 2017, às 16:00 horas, no auditório do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas - DEMIN/EM, foi realizada a defesa da monografia de final de curso de Engenharia de Minas requisito da disciplina MIN-491 – Trabalho de Conclusão de Curso II, pela aluna **Amanda Eugênia Costa**, intitulado: **“DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES MAGNÉTICOS PARA REMOÇÃO DE Mn^{2+} DE EFLUENTE DA FABRICAÇÃO DE FERRO-LIGAS DE MANGANÊS.”**, sendo a comissão avaliadora formada por **Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva** (orientador), **Prof. Dr. Hernani Mota de Lima** e **Engº de Minas Elder Lucas Sant’Anna**.

Após arguição sobre o trabalho, a comissão avaliadora deliberou por unanimidade pela **APROVAÇÃO** da candidata, com a nota **10**, concedendo-lhe o prazo de 15 dias para incorporar no texto final da monografia as alterações determinadas/sugeridas pela banca.

A aluna fará jus aos créditos e conceito de aprovação na disciplina MIN-491 – Trabalho de Conclusão de Curso II após a entrega dos exemplares definitivos (Cd e cópia impressa) da versão final da monografia defendida, conforme modelo do CEMIN-2009, no Colegiado do Curso de Engenharia de Minas – CEMIN.

Para fins de registro, foi lavrada a presente ata que, depois de lida e aprovada é assinada pelos membros da comissão avaliadora e pela discente.

Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva
Presidente da Comissão Avaliadora e Professor Orientador

Ouro Preto, 11 de maio de 2017.

Prof. Dr. Hernani Mota de Lima
Membro da Comissão Avaliadora

Engº de Minas Elder Lucas Sant’Anna
Membro da Comissão Avaliadora

Amanda Eugênia Costa

Prof. Ms.C. José Fernando Miranda
Professor responsável pela Disciplina Min 491 – Trabalho de Conclusão de Curso

A Deus,
aos meus pais Wilson e Sheila,
à minha irmã Aline.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo sustento durante toda minha graduação, me capacitando nos momentos difíceis e me dando saúde e forças para continuar a batalha.

Aos meus pais Wilson e Sheila por sonharem comigo os meus sonhos e se abdicarem de seus projetos pessoais para me proporcionarem os estudos. Sou grata pelos cuidados, pelo amor, e por se doarem tanto a favor da minha felicidade.

À minha irmã Aline pela amizade e cumplicidade, e por se alegrar pelas minhas conquistas.

Ao meu orientador Adilson pelos auxílios e pela paciência, e ao Hernani por ser um professor presente.

Aos meus amigos e familiares pela presença durante essa caminhada.

RESUMO

Estudos de caracterização do efluente e da água tratada de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês da região de Ouro Preto foram realizados em trabalho prévio. A água tratada apresentou concentração acima do permitido para a resolução CONAMA. Nesse trabalho foram preparados novos adsorventes baseados em compósitos carvão ativo e óxido de ferro magnético, mais especificamente maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A maghemita usada foi caracterizada por difração de raios-x, espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe , área específica – BET e ponto de carga zero (PCZ). Pelas caracterizações confirmou-se que a fase obtida se refere a maghemita, pelo BET obteve-se área de $78 \text{ m}^2/\text{g}$ para o material. Pelo PCZ observou-se um $\text{pH}_{\text{pcz}} = 7.0$. Nos testes cinéticos de adsorção de manganês obteve-se um tempo de equilíbrio de 30 min. Pelas isotermas de adsorção observou-se que o melhor material foi o carvão ativado comercial.

Palavras-chave: Manganês, Adsorção, Carvão Ativado.

ABSTRACT

Studies on the effluent characterization and on the treated water coming from a manganese ferroalloy manufacturing plant in Ouro Preto were performed in previous work. The treated water presented concentration above the one allowed by CONAMA. In this work new adsorbents were prepared based on active carbon composites magnetic iron oxide, more specifically maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). The maghemite used was characterized by x-ray diffraction, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, specific area - BET and zero charge point (PCZ). From the characterization it was confirmed that the obtained phase refers to maghemite, by the BET obtained an area of $78\text{ m}^2/\text{g}$ for the material. By PCZ a $\text{pH}_{\text{pcz}} = 7.0$ is observed. In the kinetic adsorption tests of manganese an equilibration time of 30 min was obtained. By the isotherms of adsorption it was observed that the best material was the active carbon.

Keywords: Manganese, Adsorption, Activated Carbon.

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO.....	9
1.1- CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	9
1.2- OBJETIVOS	10
1.2.1- Objetivo geral	10
1.2.2- Objetivo específico	10
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1- MANGANÊS.....	11
2.2- ADSORÇÃO.....	11
2.3- CARVÃO ATIVADO.....	12
2.4- ISOTERMA DE ADSORÇÃO	13
2.5- CINÉTICA DE ADSORÇÃO	14
2.5.1- Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	14
2.5.2- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	15
2.5.3- Modelo de difusão intraparticular.....	15
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1- SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	17
3.2- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	19
3.3- TESTES DE ADSORÇÃO	19
3.3.1- Cinética	19
3.3.2- Isotermas	19
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1- CARACTERIZAÇÕES DO γ -Fe ₂ O ₃	21
4.1.1- Difração de raio - X	21
4.1.2- Espectroscopia Mössbauer	21
4.1.3- Área específica – BET	23
4.1.4- Ponto de carga zero (PCZ).....	24
4.2- TESTES DE ADSORÇÃO	24

4.2.1- Parâmetros cinéticos	24
4.2.2- Isotermas de adsorção.....	29
5- CONCLUSÃO.....	31
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

1-INTRODUÇÃO

1.1- CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A mineração é uma das principais atividades econômicas do estado de Minas Gerais. Dentre as regiões do estado, a cidade de Ouro Preto se destaca com grande concentração desta atividade. Uma das principais usinas de produção de ferro-ligas de manganês do Brasil situa-se na região de Ouro Preto. Dados fornecidos pela empresa indicam uma produção de 62 mil toneladas de ligas de manganês no ano de 2010 (SILVA; REIS,2012).

Esse tipo de atividade gera efluentes líquidos que necessitam de tratamento, para posterior descarte no corpo receptor. O trabalho de Silva & Reis (2012) apresenta um estudo detalhado dos principais constituintes do efluente gerado nessa atividade antes e depois do tratamento para descarte. No trabalho pode-se observar que a quantidade de manganês presente no efluente após tratamento é maior do que a permitida pela resolução CONAMA n ° 357 de 2005. De acordo com a resolução o nível máximo de manganês recomendado para águas de classe 1 é de $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ (Resolução CONAMA; p280-303,2005).

Vários métodos são usados para remoção de metais em solução, dentre esses métodos, destaca-se: adsorção, troca iônica e precipitação. Nesse processo o poluente é removido do efluente, com uso de um material sólido poroso, chamado adsorvente. Vários materiais têm se mostrado promissores como adsorvente, podendo-se citar o carvão ativado, zeólitas, argilas, biomassa residual, óxidos metálicos, etc. (MALAYERI *et al.*,2012). O carvão ativado tem sido muito usado, principalmente devido a sua alta área de superfície, o que o torna um adsorvente eficiente. Além disso, o Brasil é um grande produtor desse material. O carvão ativado apresenta uma alta superfície interna e apresenta uma grande variedade de grupos funcionais em sua superfície, os que o tornam ideal para adsorção (GUILARDUCI *et al.*, 2006). Um entrave no uso do adsorvente sólido é sua remoção do meio após o tratamento, muito dos materiais usados são particulados muito finos, o que torna difícil sua remoção do meio por filtração ou centrifugação (FAGHIHIAN *et al.*,2014). Nesse contexto os materiais magnéticos surgem como interessante alternativa para separação do adsorvente com uso de um campo magnético e seu reuso novamente no sistema de tratamento (YAMAURA; FUNGARO,2013).

O presente projeto pretende atuar em dois entraves tecnológicos para remoção de manganês de uma usina de liga ferro-manganês, primeiro desenvolver um adsorvente eficiente na remoção do manganês em solução aquosa, posteriormente otimizar a remoção do adsorvente do meio reacional para facilitar a aplicação do mesmo em escalas maiores.

1.2- OBJETIVOS

1.2.1- Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar compósitos baseados em maghemita/carvão ativado e estudar na remoção de manganês em água.

1.2.2- Objetivo específico

- Sintetizar os materiais baseados em carvão ativado impregnados com diferentes teores de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5, 10, 30 e 50% em massa).
- Caracterizar por diferentes técnicas físico-químicas os adsorventes preparados.
- Realizar os estudos de adsorção de manganês das soluções aquosas.
- Avaliar a eficiência da remoção de manganês da solução, analisando os ensaios de cinética e isoterma de adsorção nas diferentes condições.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- MANGANÊS

O manganês é um metal que possui ampla aplicação e ocupa papel importante no Brasil, sendo utilizado, principalmente, na indústria do aço. Além disso, é componente essencial na fabricação de ligas de aços especiais (ANGELI *et al.*, 2011).

O principal setor consumidor é o siderúrgico, o qual, em nível mundial, representa 85% da demanda por manganês (COSTA *et al.*, 2001). No entanto, preocupações ambientais podem surgir com as operações de extração e beneficiamento de minérios de manganês, uma vez que podem produzir resíduos de lavagem do minério de manganês, gerando efluentes líquidos (REIS, 2005).

Esses efluentes, em geral, podem conter partículas que terão dificuldades em sofrer decantação natural, atribuindo à água características de turbidez e cor. Além disso, poderá ocorrer assoreamento e poluição por materiais tóxicos e, por conseguinte, comprometimento da fauna e da flora do manancial hídrico local (SILVA; REIS, 2012).

2.2- ADSORÇÃO

Adsorção é o processo de acumulação de uma substância designada adsorvato na interface de um sólido designado adsorvente. A capacidade de adsorção depende de características do material adsorvente. Um bom adsorvente é aquele que possui grande área superficial, como também uma rede de poros relativamente grande para o transporte do adsorvato para o seu interior (DO, 1998). O tamanho e distribuição dos poros é uma propriedade importante para caracterizar o poder de adsorção do adsorvente. Além desses fatores, a temperatura, o pH do meio, a natureza e concentração do adsorvente e a solubilidade do soluto também influenciam na adsorção do material (FOUST *et al.*, 1982).

2.3- CARVÃO ATIVADO

A adsorção com carvão ativado tem sido uma alternativa adotada pelas ETAs para complementar o processo de tratamento das águas, quando há toxinas dissolvidas nas águas e o tratamento convencional mostra-se ineficiente (MÜLLER *et al.*,2009).

O carvão ativado tem se destacado como adsorvente nas indústrias devido sua grande área superficial e alto volume de microporos (DO, 1998).

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são cascas de arroz, de coco, de nozes, turfas, madeiras, resíduos de petróleo, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), caroço de ameixa, de damasco, de amêndoa, de azeitona, entre outros materiais. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, entretanto a proporção relativa varia de acordo com o processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003).

A classificação do tamanho dos poros recomendada pela IUPAC é usada para delimitar as faixas de tamanho dos poros, como indicado a seguir:

- Microporos: $d < 2\text{nm}$ ($0,02\mu\text{m}$) de diâmetro;
- Mesoporo: $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$ ($0,02\mu\text{m}$ a $0,05\mu\text{m}$) de diâmetro;
- Macroporo: $d > 50\text{nm}$ ($0,05\mu\text{m}$) de diâmetro.

A forma dos poros se classificam em poro aberto ou poro fechado, o primeiro relacionado a poros que se comunicam com a superfície externa e o segundo a poros isolados (CLAUDINO, 2003), como na Figura 1.

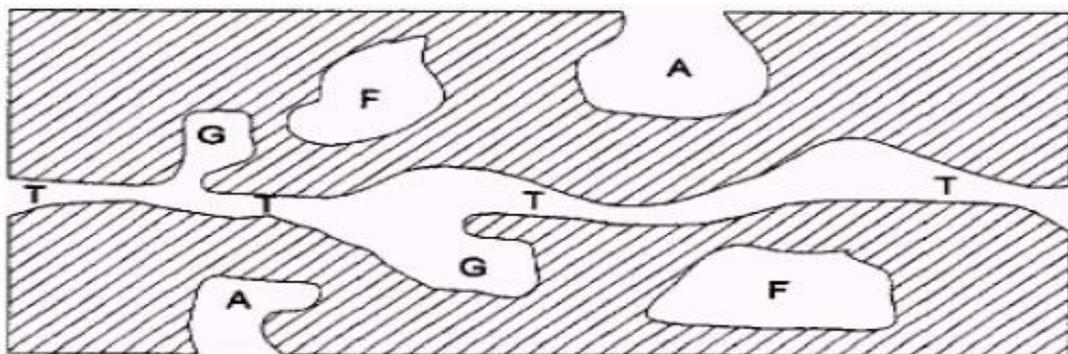


Figura 1 - Representação de diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma, no qual A representa um poro aberto, T representa um poro de transporte, F representa um poro fechado e G um poro do tipo gaiola (CLAUDINO, 2003).

2.4- ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A capacidade de adsorção pode ser analisada através da isoterma de adsorção, que representa a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente (q_e), em função da concentração de adsorvato em equilíbrio na solução (C_e) (Tagliaferro *et al.*, 2011). Essa expressão é chamada isoterma de adsorção. O valor de q_e é calculado de acordo com a equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Sendo “ C_0 ” a concentração inicial do adsorvato (mg.l^{-1}), “ C_e ” a concentração final de adsorvato no equilíbrio (mg.l^{-1}), “ V ” o volume da solução (l) e “ m ” a massa de adsorvente (g) (TONUCCI, 2014).

A curva de isoterma possibilita obter informações sobre o desempenho do processo de adsorção. Quando se obtém uma isoterma linear advindo da origem denota uma proporcionalidade entre a quantidade de adsorvato adsorvida e sua concentração na solução. Quando a isoterma é côncava para baixo o processo é favorável, uma vez que, mesmo em baixas concentrações de adsorvato em solução, há grande quantidade de adsorvato adsorvida. Quando a isoterma é irreversível a quantidade adsorvida é máxima e não depende da concentração do adsorvato no equilíbrio. Quando a isoterma é desfavorável revela que só há aumento significativo da capacidade adsorvida para situações em que a concentração de adsorvato em solução é elevada (TONUCCI, 2014, p.34)

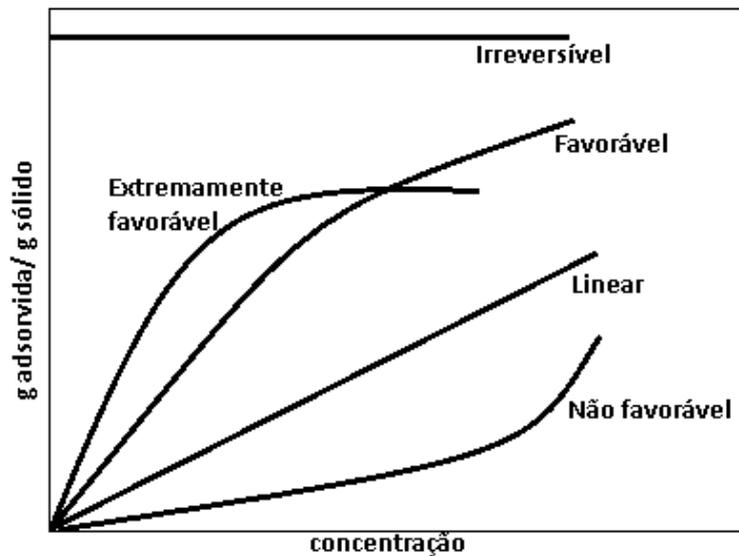


Figura 2- Isotermas de adsorção.

2.5- CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética apresenta a velocidade de remoção do soluto da solução que, por sua vez, controla o tempo de residência para o acúmulo do adsorvato na interface sólido-líquido (TONUCCI, 2014, p.40).

Existem diferentes modelos para análise dessa concentração, sendo os mais utilizados para os sistemas adsorvente/adsorvato os modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular.

2.5.1- Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa a seguir:

$$Q_t = Qe(1 - e^{-k_1t}) \quad (2)$$

Sendo “ Q_t ” (mg.g^{-1}) a capacidade de adsorção no tempo t (min), “ Q_e ” (mg/g) a capacidade de adsorção no equilíbrio e “ k_1 ” (min^{-1}) a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (OLIVEIRA, 2009).

Este modelo se baseia na suposição de que a adsorção de um adsorbato, em relação ao tempo, é proporcional à diferença do valor adsorvido no equilíbrio e do valor adsorvido no tempo determinado (OLIVEIRA, 2015), de acordo com a equação diferencial deste modelo:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_e - Q_t) \quad (3)$$

2.5.2- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Esse modelo considera que o adsorbato é adsorvido em dois sítios ativos do adsorvente (SAAVEDRA, 2016), expresso de acordo com a equação não linear:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (4)$$

Sendo “ Q_e ” o valor de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}), “ Q_t ” o valor de adsorbato adsorvidos no tempo t (min) e “ k_2 ” a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (OLIVEIRA, 2015).

2.5.3- Modelo de difusão intraparticular

O modelo de difusão intraparticular é utilizado para identificar as etapas envolvidas no processo de adsorção, atendendo que a adsorção ocorra em diversas etapas. Na primeira etapa, chama de difusão externa, ocorre a aproximação do adsorbato na solução na superfície do adsorvente. Na segunda etapa ocorre a difusão do adsorbato nos poros do adsorvente

(difusão intraparticular), e a adsorção do adsorvato em camadas mais internas do material adsorvente (OLIVEIRA, 2009). A equação é representada a seguir:

$$Qt = k_i \cdot t^{0,5} \quad (5)$$

Sendo “Qt” (mg.g⁻¹) a quantidade adsorvida no tempo t (min), e “k_i” a constante de velocidade de difusão intraparticular (OLIVEIRA, 2015).

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES

A síntese do γ -Fe₂O₃ puro foi realizada, primeiramente, por precipitação de Fe(OH)₂, a partir da adição lenta de KOH em uma solução contendo um sal de Fe²⁺, seguida de adição rápida de H₂O₂ 30%, de acordo com o seguinte processo:

- Pesou-se 5,56 g de sulfato ferroso amoniacal (sulfato de ferro III e amônio) em um béquer;

- Mediu-se 200 ml de água destilada através da proveta;

- Posteriormente, o sulfato ferroso amoniacal e água foram misturados em um erlenmeyer na capela com auxílio de um agitador magnético até a temperatura de 80°C.

- Pesou-se 112 g de hidróxido de potássio em um béquer de plástico, que posteriormente foi dissolvido em água destilada.

- Adicionou-se a mistura a um balão volumétrico de um litro com auxílio de um funil, sendo este preenchido com água destilada até a marca de um litro, obtendo, assim, uma solução 112g.l⁻¹ de KOH (2 mol/l).

- Montou-se o suporte com a bureta contendo a solução de KOH. Posteriormente, 200 ml da solução 2 KOH (2mol/l) foram adicionados lentamente ao sulfato ferroso amoniacal em água.

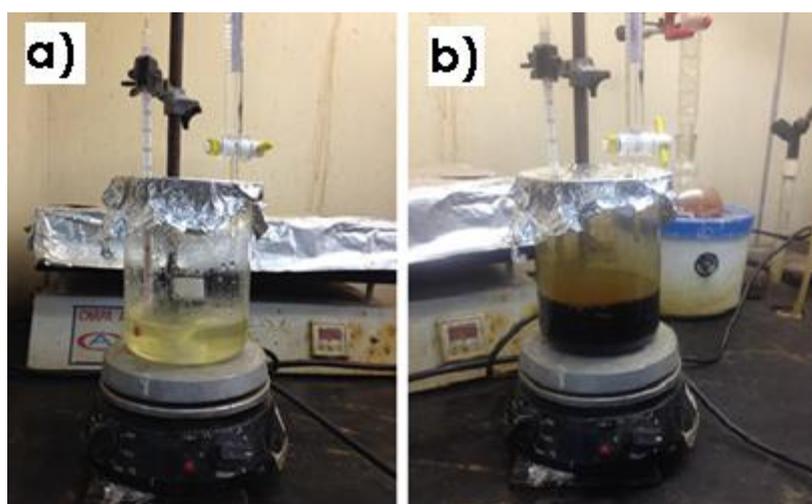


Figura 3 – Solução de sulfato ferroso amoniacal em água (a) e depois do gotejamento lento de KOH (b).

Ao término do gotejamento foram adicionados 7,5 ml de peróxido H_2O_2 à solução. A solução é então colocada em tubos Falcon de 50 ml, os quais são centrifugados a 3600 rpm durante 10 minutos. O material sobrenadante foi retirado e colocado na placa petri e secado em estufa à $70^\circ C$.

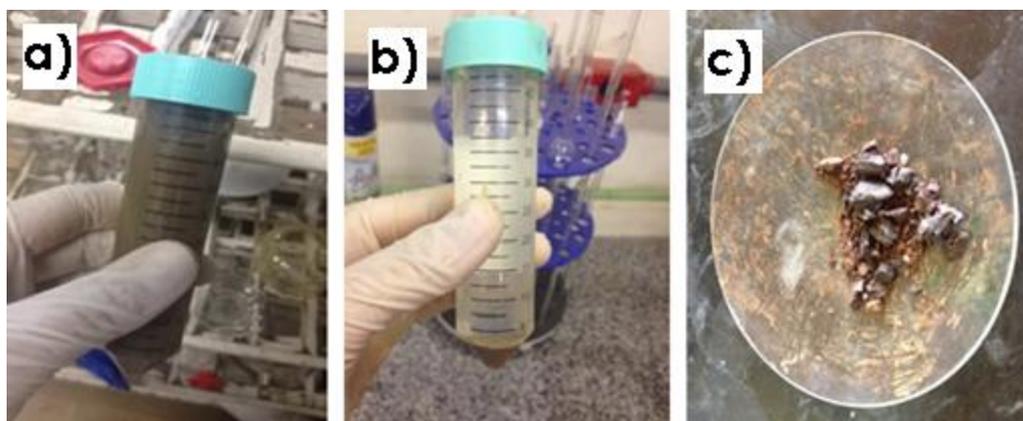


Figura 4 – Solução antes (a) e depois (b) de ser centrifugada. Material seco retirado da estufa (c).

Alguns parâmetros foram modificados de uma síntese para outra, como o tempo de agitação, a temperatura e a concentração da base, obtendo como resultado diferentes tipos de óxidos de ferro.

Os carvões ativados impregnados com diferentes teores de $\gamma-Fe_2O_3$ foram obtidos por co-precipitação em solução contendo carvão ativado comercial em suspensão e Fe^{2+} , seguida de rápida oxidação com H_2O_2 para formação de $\gamma-Fe_2O_3$ na superfície do carvão ativado. Assim, os materiais sintetizados foram:

- $\gamma-Fe_2O_3$
- Carvão ativado / $\gamma-Fe_2O_3$ 10%
- Carvão ativado / $\gamma-Fe_2O_3$ 20%
- Carvão ativado / $\gamma-Fe_2O_3$ 50%
- Carvão ativado puro.

3.2- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais foram caracterizados através de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe , difratometria de raios-X, área superficial BET e ponto de carga zero.

3.3- TESTES DE ADSORÇÃO

Estudos de adsorção com o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram realizados, com objetivo de avaliar a eficiência da remoção de permanganato de potássio (KMnO_4) das soluções aquosas. Os ensaios de cinética e isoterma de adsorção foram realizados em diferentes condições. Os testes foram realizados com adsorventes magnéticos já sintetizados, baseados em carvão ativado impregnados com 10%, 20% e 50% em massa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como também carvão e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puros.

3.3.1- Cinética

Para o estudo da remoção do permanganato de potássio (KMnO_4) em meio aquoso foram utilizados 100 mg de material adsorvente, 100 ml da solução de permanganato de potássio (50 mg.l^{-1}). As suspensões foram agitadas a 150 rpm em mesa agitadora Shaker Tecnal incubator (TE-421), em intervalos de tempo de 30 minutos. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. O efeito do tempo de agitação na adsorção do permanganato de potássio foi analisado.

3.3.2- Isotermas

As isotermas foram estudadas variando-se a concentração de permanganato de potássio, e mantendo fixos o tempo de agitação, a massa de material adsorvente e a temperatura. As isotermas de adsorção foram realizadas usando 100 ml de soluções 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg.l^{-1} de permanganato de potássio, com um tempo de agitação de 4 horas e 100 mg de

material adsorvente. As suspensões foram agitadas a 150 rpm em mesa agitadora Shaker Tecnal incubator (TE-421) à temperatura constante.

Foram utilizados como adsorventes os materiais com 10% de γ -Fe₂O₃, 50% de γ -Fe₂O₃ e o carvão ativado puro.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- CARACTERIZAÇÕES DO γ -Fe₂O₃

4.1.1- Difração de raio - X

A Figura 5 apresenta os dados de difração de raios-X para o óxido de ferro.

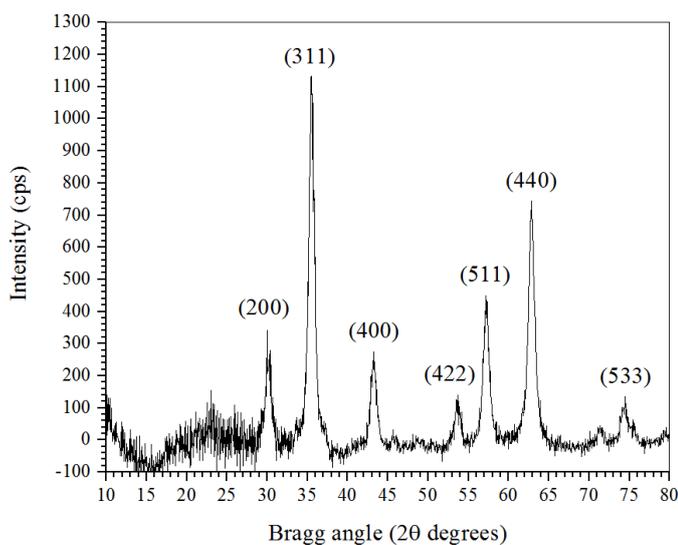


Figura 5 - Difração de raio-x da maghemita.

O difratograma de raios X mostrado na Figura 5 apresenta os picos de difração característicos da maghemita de acordo com a literatura, correspondentes aos planos cristalinos (200), (311), (400), (422), (511), (440) e (533), confirmando a formação da mesma.

4.1.2- Espectroscopia Mössbauer

A Figura 6 apresenta os dados obtidos através da Espectroscopia Mössbauer para a maghemita.

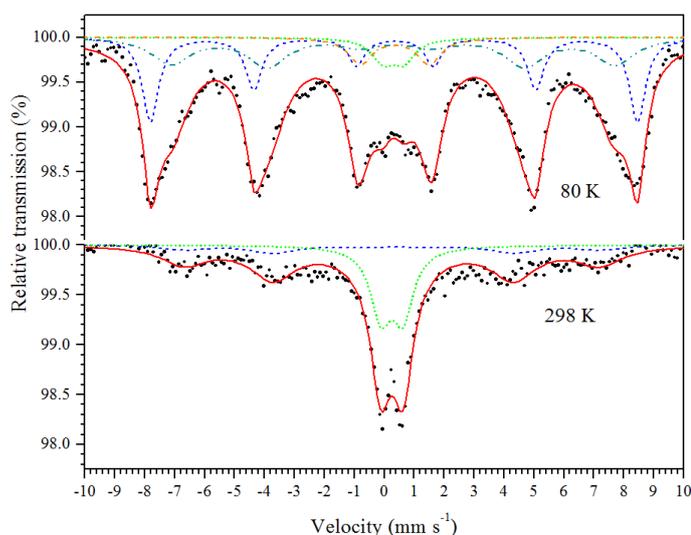


Figura 6 - Espectroscopia Mössbauer da maghemita.

Na Figura 6 os espectros Mössbauer obtidos a 80 K são característicos da maghemita de acordo com a literatura. A identificação da maghemita não é eficaz apenas por Difração de Raios X, pois as linhas nos espectros de Raios X são as mesmas para a magnetita e maghemita. No entanto, os campos hiperfinos obtidos nos espectros Mössbauer são diferentes para ambas (PARTITI). Sendo assim, a Espectroscopia Mössbauer foi de extrema importância para confirmar a formação da maghemita, óxido com propriedades ferrimagnéticas e considerável susceptibilidade magnética, de acordo com as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Estrutura e propriedades magnéticas de alguns óxidos e hidróxidos de Fe com estrutura ideal (JORGE, 2010).

Mineral	Formulação	Propriedades magnéticas
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Antiferromagnética
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimagnética
Magnetita	Fe_3O_4	Ferrimagnética
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
Ferridrita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$	Antiferromagnética
Feroxita	$\delta\text{-FeOOH}$	Ferrimagnética

Tabela 2 – Susceptibilidade magnética K em $J T^{-2} kg^{-1}$ para alguns minerais e óxidos de ferro (Adaptado de JORGE, 2010).

Mineral	Formulação	Susceptibilidade magnética ($J T^{-2} kg^{-1}$)
Hematita	$\alpha-Fe_2O_3$	0,2 a 0,4
Ilmenita	$FeTiO_3$	53 a 643
Maghemita	$\gamma-Fe_2O_3$	20 a 60
Goethita	$\alpha-(Fe,Co)OOH$	0,04 a 0,05
Magnetita	Fe_3O_4	90

4.1.3- Área específica – BET

A Figura 7 apresenta os resultados da área específica calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

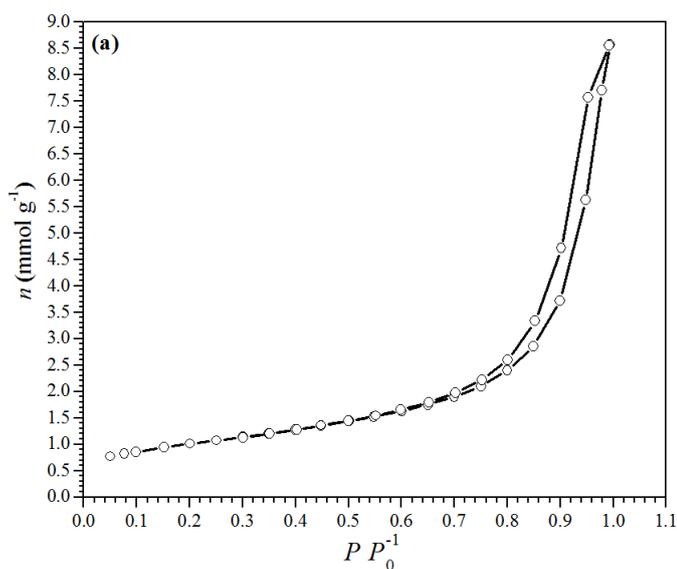


Figura 7 - Área superficial da maghemita.

A Figura 7 mostra que a área do material puro (maghemita), calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) é de $78 m^2/g$.

4.1.4- Ponto de carga zero (PCZ)

A Figura 8 apresenta o gráfico obtido para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) da maghemita.

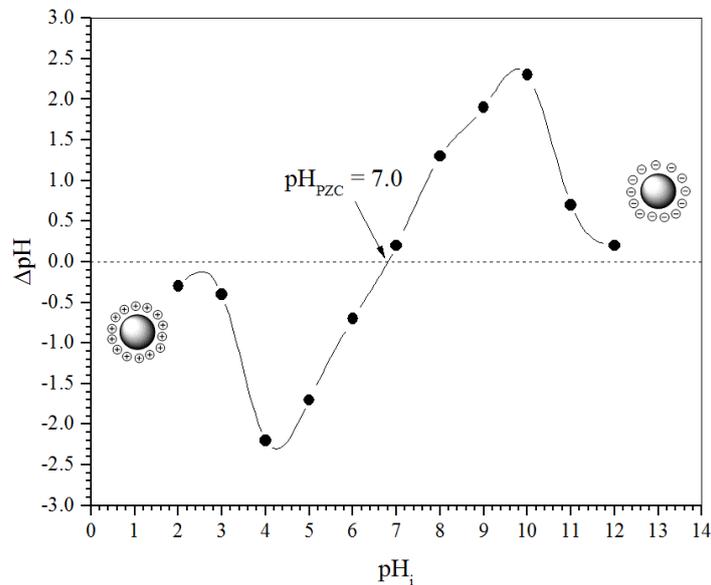


Figura 8 – Curva do PCZ para a maghemita.

De acordo com a Figura 8, pode-se observar que o pH_{pcz} da maghemita é igual a 7.0, ou seja, neste valor de pH o somatório das cargas superficiais é igual a zero. Pode-se notar também pela Fig. 8, que em pH igual ou maior que 7.0 a maghemita apresenta cargas superficiais negativas, enquanto que para pHs menores que 7.0, a maghemita apresenta cargas superficiais positivas.

4.2- TESTES DE ADSORÇÃO

4.2.1- Parâmetros cinéticos

Para o carvão ativado puro o processo apresentou uma eficiência de remoção de 81% após 30 min. de contato, alcançando mais de 90% de remoção após 180 min. Para o material contendo 10% de γ -Fe₂O₃ houve uma remoção de 64% após 30min, chegando a 67% após

180min. de contato. O material com 20% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta remoção de 75% em 30 min de reação e 37% em 180 min. e o material com 50% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, apresenta remoção de 93% após 30 min de reação, após 180 min. a remoção foi de 100%. Já o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta capacidade de remoção muito baixa, porém este é importante devido suas características magnéticas.

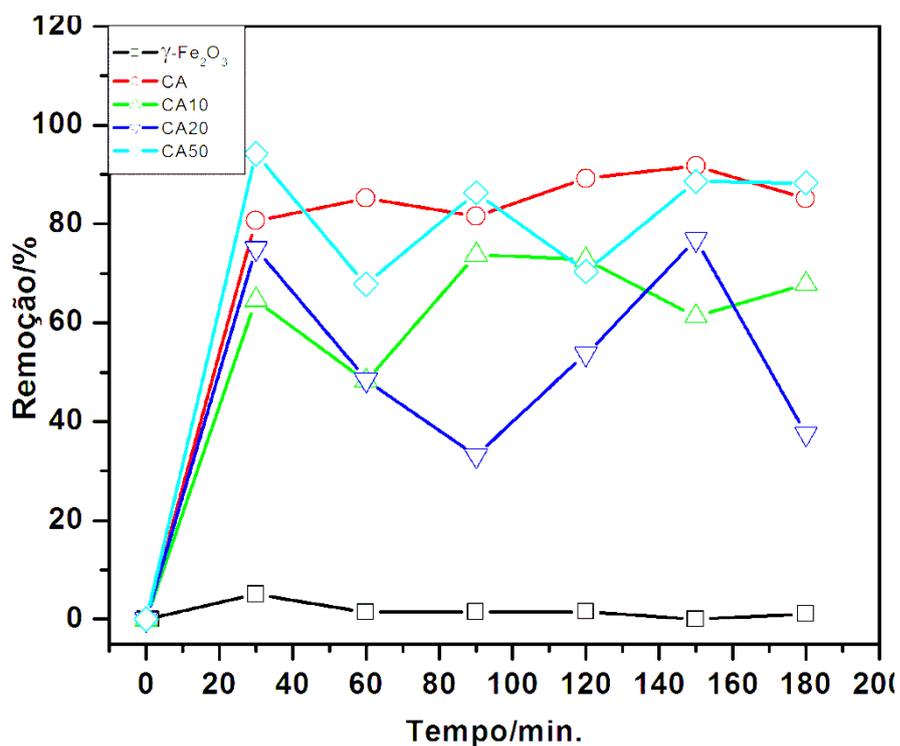


Figura 9 - Cinética de adsorção de permanganato de potássio (KMnO_4) 50 mg.l^{-1} utilizando adsorventes (carvão ativado com $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ impregnados em diferentes proporções).

A cinética do processo de adsorção foi investigada através das equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o carvão ativado puro e para os materiais contendo 10% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 50% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pois foram os materiais que obtiveram melhores resultados como adsorventes. O ajuste do estudo cinético forneceu a tabela e os gráficos a seguir.

Tabela 3: Parâmetros cinético do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Parâmetros	C.A. puro	C.A. 10%	C.A. 50%
Pseudo Primeira Ordem	q_e (mg/g)	18,35	67,35	64,07
	K_1 (min^{-1})	0,0115	0,02501	0,0188
	R	0,91451	0,96622	0,9503
Pseudo Segunda Ordem	q_e (mg/g)	92,42	76,39	85,32
	K_2 (min^{-1})	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$2,706 \cdot 10^{-4}$
	R	0,99811	0,99492	0,90682

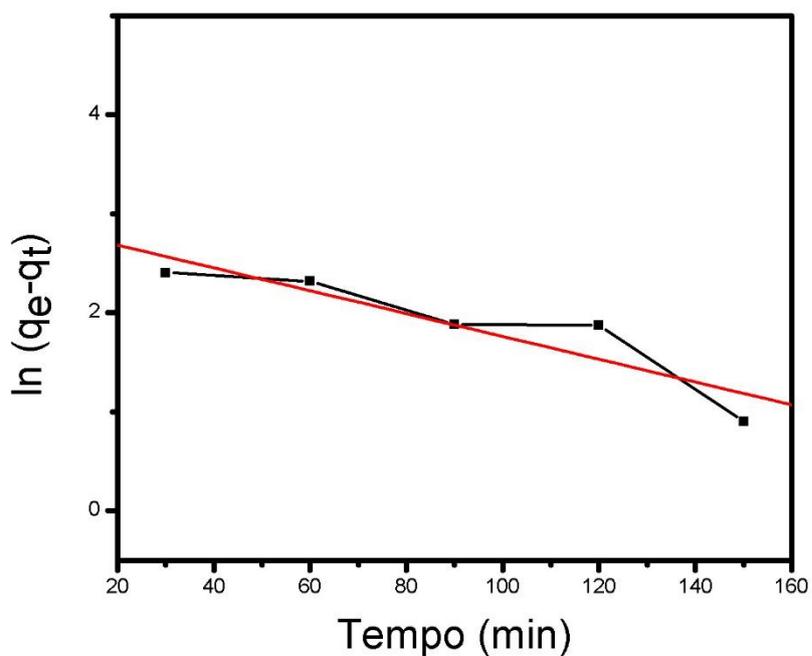


Figura 10 - Gráfico do modelo pseudo-primeira ordem para o carvão ativado puro.

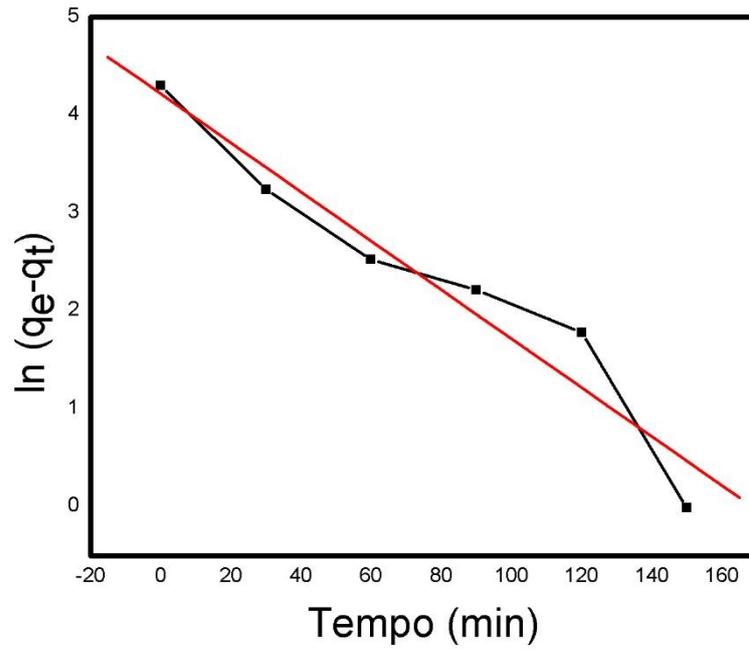


Figura 11 - Gráfico do modelo pseudo-primeira ordem para o carvão ativado com 10% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

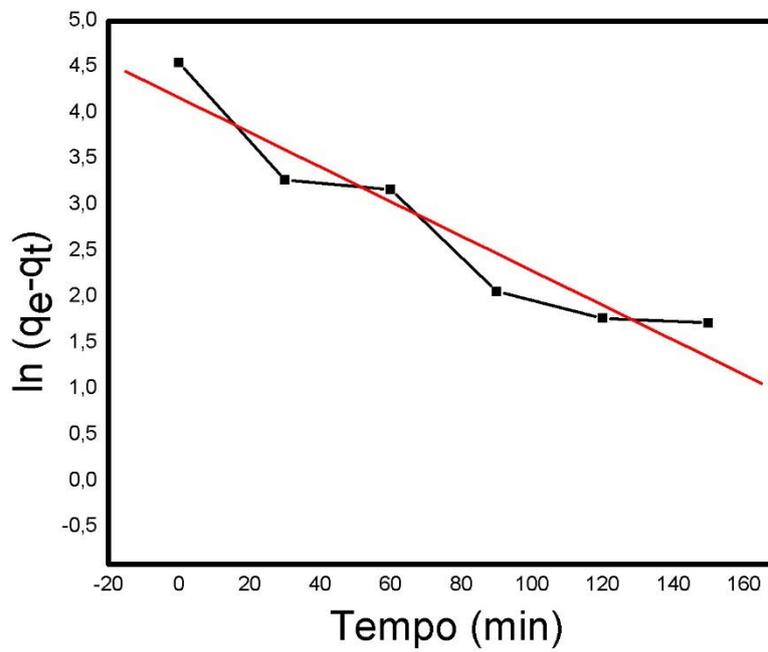


Figura 12 - Gráfico do modelo pseudo-primeira ordem para o carvão ativado com 50% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

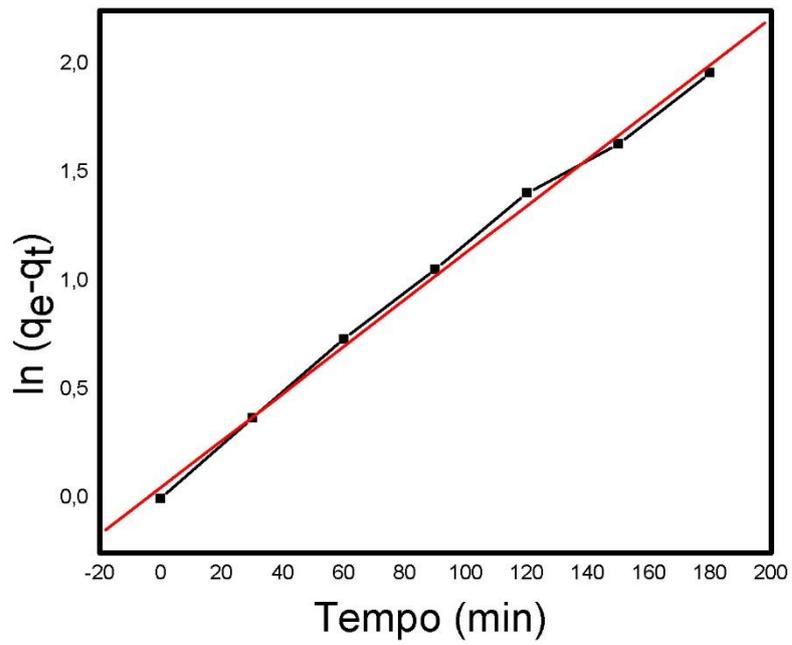


Figura 13 - Gráfico do modelo pseudo-segunda ordem para o carvão ativado puro.

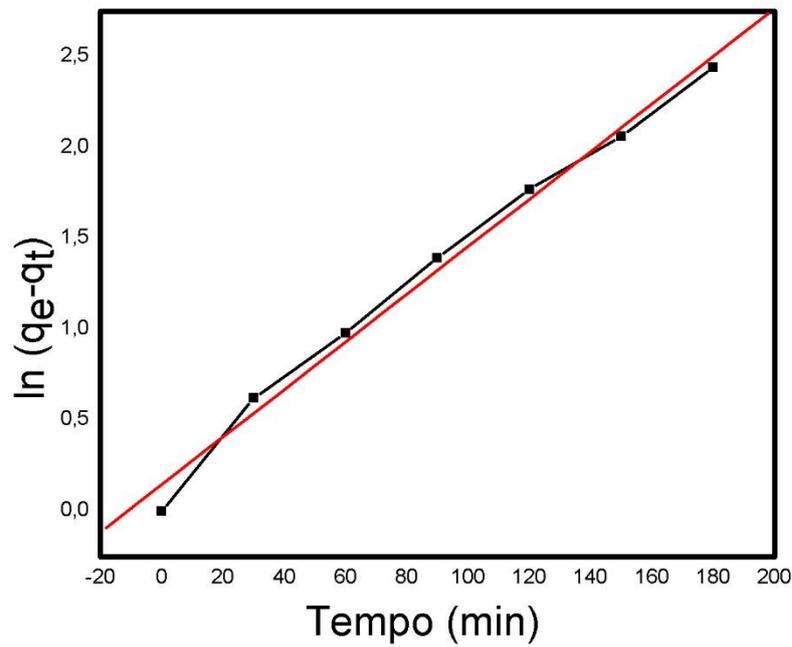


Figura 14 - Gráfico do modelo pseudo-segunda ordem para o carvão ativado com 10% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

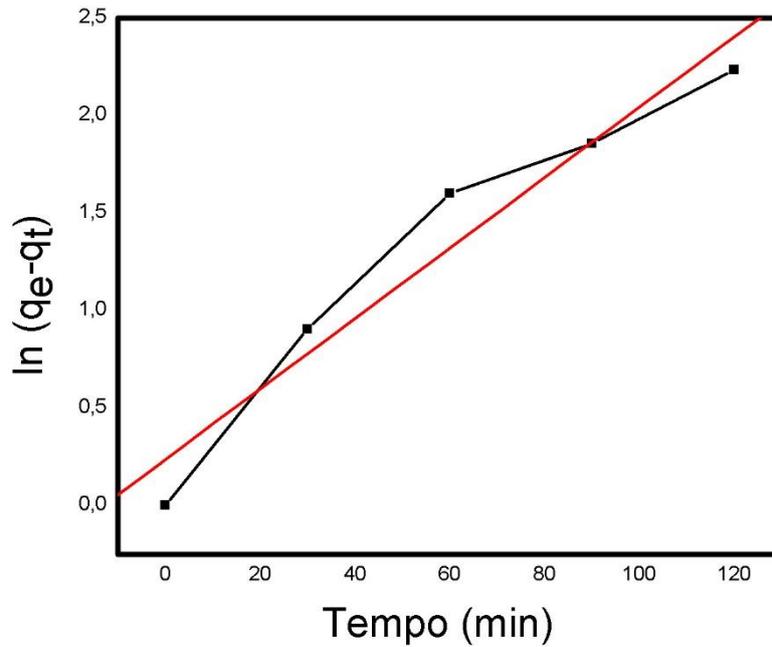


Figura 15 - Gráfico do modelo pseudo-segunda ordem para o carvão ativado com 50% de γ -Fe₂O₃.

De acordo com os gráficos, pode-se inferir que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois a plotagem apresentou uma relação linear próxima a 1. Tal modelo descreve bem processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (CLARK, 2010). O modelo de pseudo-segunda ordem pressupõe que se duas reações, em série ou em paralelo, estão ocorrendo, a primeira é rápida e atinge o equilíbrio enquanto a segunda é uma reação mais lenta que pode prosseguir por um extenso período de tempo (TONUCCI, 2014).

4.2.2- Isotermas de adsorção

Nos gráficos de isotermas temos que “q_e” é a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e “C_e” é a concentração do equilíbrio. A partir de um tempo fixo analisamos a remoção dos três materiais escolhidos.

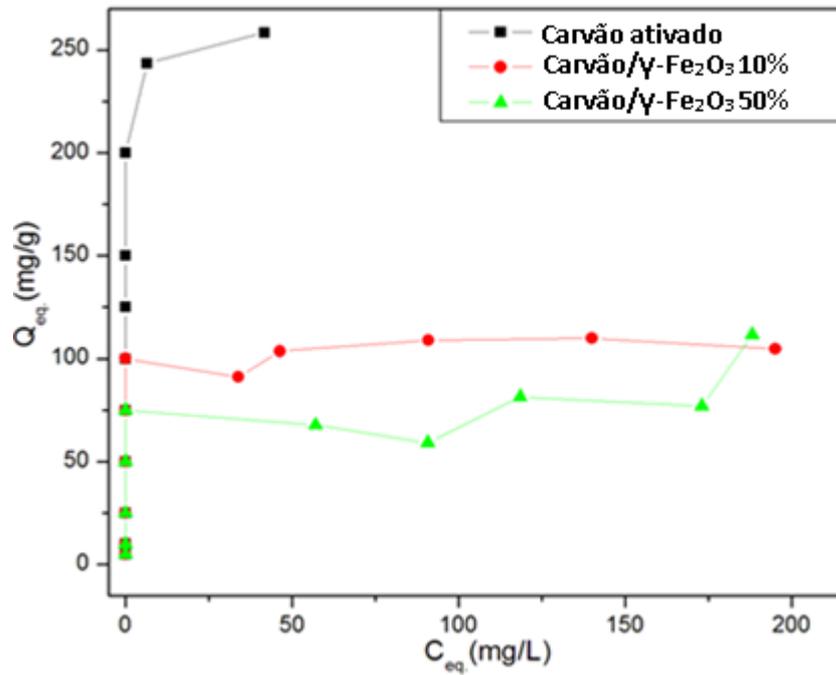


Figura 16- Isotermas de adsorção do permanganato de potássio ($KMnO_4$).

A partir da análise do gráfico observa-se que o carvão puro removeu 252 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$). Segundo o trabalho de Sicupira (2012) a capacidade máxima de adsorção de manganês utilizando carvão de osso foi $6,03 \text{ mg.g}^{-1}$ para o efluente de manganês e $26,74 \text{ mg.g}^{-1}$ para solução sintética. Já no trabalho de Perilli, *et al.* (2014) o carvão ativado puro removeu $53,7 \text{ mg.g}^{-1}$ de manganês em 6 horas.

Desse modo, é possível concluir que o trabalho em questão obteve resultado satisfatório. O carvão puro é eficiente como adsorvente, entretanto não é viável pela dificuldade em retirá-lo posteriormente do meio reacional.

5- CONCLUSÃO

Foi possível obter um adsorvente magnético baseado no compósito carvão ativado/maghemita.

As caracterizações mostram que a fase de ferro obtida foi a maghemita sem presença de impurezas. Além disso, pelo BET, obteve-se área de $78 \text{ m}^2/\text{g}$ e pelo PCZ observou que a maghemita preparada apresenta pH_{pcz} igual a 7.

A cinética mostrou alta capacidade de remoção em baixo tempo de equilíbrio, cerca de 30 minutos. Pelas isotermas observa-se que o melhor adsorvente foi o carvão ativado comercial, seguido pelo compósito com 10% de maghemita.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, I. Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level. Separation and purification reviews, v. 43, p. 175-205, 2014.
2. ALVES, C.C.O. Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
3. ANGELI, N.; KHAN. H.; ITO, G. M.; CARVALHO, S.G.; JIMENEZ - RUEDA, J.R.; PENHA, U.C. Geologia e Caracterização Tecnológica do Minério de Manganês da Mina Córrego do Cocho, Itapira (SP), Revista do Instituto de Geociências - USP, Geol. USP, Sér. cient., São Paulo, v. 11, n. 3, p. 107-130, dezembro 2011.
4. ARULDOSS, D.; SAIGOANKER, R.; DAS SAVARIMUTHU, J.; JAGANNATHAN, R. Amine-grafted zeolites-mesoporous ceramics: Synthesis and adsorption characteristics. Ceramics international, v. 40, p. 7583-7587, 2014.
5. CLARK, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
6. CLAUDINO, A. Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes. P.17, 2003.
7. CONAMA. Resolução CONAMA no 357/2005. Qualidade da Água. 2005. p. 280-303.
8. COSTA, M.R.M.; FIGUEIREDO, R.C. Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM, Brasília, 19 p, 2001.
9. DIN, M.; HUSSAIN, Z.; MIRZA, M.L.; SHAH, A.T.; ATHAR, M.M. Adsorption Optimization of Lead (Ii) Using Saccharum Bengalense As A Non-Conventional Low Cost Biosorbent: Isotherm And Thermodynamics Modeling. International journal of phytoremediation, v. 16, p. 889-908, 2014.
10. DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, p.2, 1998.
11. FAGHIHIAN, H; MOAYED, M; FIROOZ, A; IRAVANI, M. Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Comptes rendus chimie, v. 17, 108-117, 2014.

12. FARIA, M.C.S.; ROSEMBERG, R.S.; BOMFETI, C.A.; MONTEIRO, D.S.; BARBOSA, F.; OLIVEIRA, L.C.A.; RODRIGUEZ, M.; PEREIRA, M.C.; RODRIGUES, J.L. Arsenic removal from contaminated water by ultrafine γ - Fe_2O_3 adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 47-54, 2014.
13. FOUST, S.A., WENZELA, CLUMP W.C., MAUS L., ANDERSEM B.L. *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Edição, LTC -Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.
14. GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
15. H. GUO, D. STUBEN, Z. BERNER, Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite, *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 1039–1051, 2007.
16. INCE, N. H.; APIKYAN, I. G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Wat.*
17. JORGE, F. O. Caracterização de sedimentos marinhos do litoral do estado de São Paulo, plataforma continental do Rio de Janeiro e da Ilha Rei George, Antártica, por Espectroscopia Mössbauer, PIXE, e Susceptibilidade Magnética: um estudo de magnetismo ambiental. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.
18. JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R. L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects*, 201, p. 191-199, 2002.
19. MALAYERI, F. H.; SOHRABI, M. R.; GHOURCHIAN, H. Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotube as an Adsorbent for Toluidine Blue O Removal from Aqueous Solution. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol*, v. 8, p. 79-86, 2012.
20. MUBARAK, N. M.; SAHU, J. N; ABDULLAH, E. C.; JAYAKUMAR, N. S. Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Carbon Nanotubes. *Separation and purification review*, v. 43, p. 311-338, 2014.
21. MÜLLER, C.C.; RAYA-RODRIGUEZ, M.T.; CYBIS, L.F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. P.30, 2009.
22. MURANAKA, C. T. Tratamento de efluentes contendo fenol através de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Dissertação, 2006.

23. OLIVEIRA, C. S dos. Avaliação cinética da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*). Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Sergipe. Sergipe, 2009.
24. OLIVEIRA, V.L. Desenvolvimento de novos catalisadores baseados em ferro para remoção de contaminantes emergentes. Relatório Final do programa de iniciação científica PIBIT / UFOP. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2015.
25. OLSEN, S.E; TANGSTAD, M; LINDSTAD, T. “Production of ferromanganese alloys in the submerged arc furnace”, TRONDHEIM, NORWAY, p. 247, 2007.
26. PARTITI, C. S. M. Espectroscopia Mössbauer na análise de óxidos e hidróxidos de Ferro. Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
27. PERILLI, T. A. G.; SICUPIRA, D. C.; MANSUR, M. B.; LADEIRA, A. C. Q. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
28. RANJITHKUMAR, V.; HAZEEN, A.N.; THAMILSELVAN, M.; VAIRAM, S. Magnetic Activated Carbon-Fe₃O₄ Nanocomposites-Synthesis and Applications in the Removal of Acid Yellow Dye 17 from Water. Journal of nanoscience and nanotechnology, v. 14, p. 4949-4959, 2014.
29. REIS, E. L. Caracterização de resíduos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês sílico-carbonatado da RDM – unidade morro da mina, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
30. SAAVEDRA, L. N. M. Sínteses de polímeros molecularmente impressos MIPs e MMIPs: adsorventes seletivos para remoção de quinolina em fase orgânica. Dissertação (Mestrado em Química).Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2016.
31. Sicupira, D. C. Remoção de manganês de drenagem ácida de mina utilizando carvão de osso. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.
32. SILVA, A.C.; REIS, É. L. Caracterização do Efluente da Água Tratada de uma Usina de Fabricação de Ferro-Ligas de Manganês da Região de Ouro Preto. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. (20 a 25 de outubro, Goiânia, Goiás, 2012).

33. SOARES, J.L., Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas, Tese de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1998.
34. TANG, W.; SU, Y.; LI, Q.; GAO, S.; SHANG, J.K. Mg-doping: a facile approach to impart enhanced arsenic adsorption performance and easy magnetic separation capability to Fe₂O₃ nanoadsorbents, *Journal of Materials Chemistry A*, v.1, p. 830–836, 2013.
35. TONUCCI, M. C. Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametaxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudo cinético e termodinâmicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais. 2014
36. W. Zhang, P. Singh, E. Paling, S. Delides, Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores, *Minerals Engineering*, v. 17, p. 517–524, 2004.
37. X. Luo, C. Wang, S. Luo, R. Dong, X. Tu, G. Zeng, Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide–MnO₂ nanocomposites, *Chemical Engineering Journal*, v.87, p. 45–52, 2012.
38. YAMAURA, M.; FUNGARO, D.A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. *Journal of materials science*, v. 48, p. 5093-5101, 2013.