



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO
DE Mn_3O_4/Fe_3O_4 PARA A DESCONTAMINAÇÃO
DE EFLUENTES**

Nathália de Castro Pissolati

**Belo Horizonte-MG
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO
DE Mn_3O_4 / Fe_3O_4 PARA A DESCONTAMINAÇÃO
DE EFLUENTES**

Nathália de Castro Pissolati

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ângela Mello Ferreira

Banca Examinadora:

Prof^a D^{ra}. Ângela Mello Ferreira (orientadora)

Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva

Prof^a D^{ra}. Luzia Sergina de França Neta

Monografia aprovada em 03 de setembro de 2013

**Belo Horizonte-MG
2013**

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Azul A

AB – Azul B

AC – Azul C

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E° – Potencial padrão de redução

MB – Azul de metileno (*metilene blue*)

Mnmag – Compósito magnético Mn_3O_4/Fe_3O_4

pH – Potencial Hidrogeniônico

POA's – Processos Oxidativos Avançados

Th - Tionina

UV-vis – Ultravioleta visível

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda máximo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do azul de metileno	06
Figura 2 – Intermediários da reação de oxidação do azul de metileno	14
Figura 3 – Esquema representativo da reação de degradação de azul de metileno na superfície de compósitos de Mn_3O_4/Fe_3O_4	15
Figura 4 – Espectros de UV-vis de uma solução de $1,4 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ de azul de metileno antes e após a adição de (a) nanopartículas de Mn_3O_4 (0,7 g.L ⁻¹) e (b) nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 (0,7 g.L ⁻¹)	16
Figura 5 – Ajuste dos picos do espectro de UV-vis da solução de $1,4 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ de azul de metileno em pH 3 antes e depois da adição de (a) nanopartículas de Mn_3O_4 (0,7 g.L ⁻¹), (b) nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 (0,7 g.L ⁻¹) e (c) nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 (1,4 g.L ⁻¹)	17
Figura 6 – Espectros de UV-vis de uma solução de $1,4 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ de azul de metileno antes e após a adição de nanopartículas de Mn_3O_4 (0,7 g.L ⁻¹) em (a) pH 4 e (b) pH 6	20
Figura 7 – Eficiência da descoloração (%) em função do tempo da solução de azul de metileno ($1,4 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹) com 0,7 g.L ⁻¹ de nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 em pH 3, 4 e 6	21
Figura 8 – Espectro de UV-vis da solução alcoólica após 48h em contato com nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 previamente utilizadas na degradação de uma solução de $1,4 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ de azul de metileno	22
Figura 9 – Ilustração do nanocompósito magnético de Mn_3O_4 (a) disperso em solução e (b) após a aproximação de ímãs nas laterais do recipiente..	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns adsorventes magnéticos e contaminantes removidos encontrados na literatura	08
Tabela 2 – Valores de potencial padrão de redução (E^0) dos intermediários derivados da degradação oxidativa do MB	15
Tabela 3 – Eficiência da descoloração da solução de MB de acordo com o tempo na presença de partículas magnéticas e não magnéticas de Mn_3O_4	19

RESUMO

APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO DE Mn_3O_4/Fe_3O_4 PARA A DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES

PISSOLATI, N. C.; FERREIRA, A. M.

Palavras-chave: azul de metileno, compósitos magnéticos de manganês, descontaminação de efluentes.

A introdução de propriedades magnéticas em materiais utilizados no tratamento de efluentes tem o objetivo de facilitar o processo de separação sólido-líquido. Neste trabalho, o compósito nanomagnético de Mn_3O_4/Fe_3O_4 , sintetizado via co-precipitação de Mn_3O_4 na presença de nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 , utilizando O_2 como agente oxidante à temperatura ambiente, foi utilizado para a descoloração de soluções aquosas de azul de metileno. O compósito apresentou elevada área superficial, $39\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, e boa estabilidade química em valores de pH entre 3 e 9. Resultados de UV-vis mostraram que o compósito de Mn_3O_4 é capaz de oxidar o azul de metileno formando seus derivados parcial e totalmente desmetilados, sendo que o pH demonstrou exercer efeito significativo no mecanismo da descoloração. Uma eficiência de descoloração de 85% é alcançada em 1 hora em pH 3, através de processos oxidativos e adsorptivos. A dessorção em metanol dos compostos orgânicos adsorvidos no compósito mostraram que o derivado do azul de metileno totalmente desmetilado, a tionina, é o único composto adsorvido em pH 3. Para valores de pH maiores que 3, a oxidação não ocorre e apenas 50% do azul de metileno é removido da solução via adsorção. Para efeito comparativo, a descoloração de soluções aquosas de azul de metileno foi realizada utilizando-se compostos magnéticos e não magnéticos de Mn_3O_4 . A magnetita não demonstrou efeito negativo na remoção do corante quando comparada aos compostos não magnéticos de Mn_3O_4 . O tempo relativamente curto para se obter um bom rendimento na descoloração de soluções aquosas de azul de metileno, a rota alternativa através da qual o compósito foi sintetizado, aliado às propriedades magnéticas que facilitam os processos de separação sólido-

líquido, tornam o material promissor para aplicação no tratamento de águas contaminadas com corantes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVO GERAL	03
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	03
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
4.1. Contaminação de efluentes por compostos orgânicos	04
4.2. Azul de metileno	06
4.3. Compósitos magnéticos de Mn_3O_4/Fe_3O_4	06
4.4. Óxidos de manganês	09
4.5. Espectroscopia de absorção no UV-vis	10
5. MATERIAIS E MÉTODOS	12
5.1. Síntese do compósito magnético Mn_3O_4/Fe_3O_4	12
5.2. Descoloração de soluções aquosas de azul de metileno	12
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
7. CONCLUSÃO	25
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

1. INTRODUÇÃO

Efluentes contendo corantes são uma importante fonte de contaminação de águas uma vez que reduzem a penetração da luz e aumentam a carga orgânica (DBO e DQO), prejudicando a fotossíntese de plantas aquáticas, bem como provocam uma coloração indesejada na água. Por isso, a concentração máxima permitida de poluentes específicos presentes no efluente a ser descartado é determinada por leis ambientais que devem ser obedecidas. A Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Tais fatores fazem com que o tratamento desses efluentes antes de seu descarte seja uma etapa crucial.

Diversos materiais e substâncias com propriedades oxidativas e adsorptivas, como polímeros sintéticos, argilas e óxidos metálicos, são frequentemente utilizados para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos. Para que sua aplicação seja viável, eles devem, entre outros fatores, ser de baixo custo, facilmente recuperados para reutilização e eficientes na remoção de determinados contaminantes. Os óxidos de manganês, por apresentarem grande capacidade oxidante e elevada área superficial, são largamente utilizados para a oxidação e adsorção de diversos contaminantes inorgânicos, compostos orgânicos voláteis e corantes (Stobbe *et al.*, 1999; Sekine, 2002; Barret e McBride, 2005; Ahn *et al.*, 2006; Chen e He, 2008; Chowdhury *et al.*, 2009; Zaied *et al.*, 2011).

As propriedades oxidativa e adsorptiva do óxido de manganês Mn_3O_4 e a característica superparamagnética à temperatura ambiente de nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 , tornam promissora a aplicação de nanocompósitos de Mn_3O_4/Fe_3O_4 no tratamento de águas contaminadas por corantes. A grande vantagem das propriedades magnéticas do material diz respeito à facilidade de sua separação após o tratamento dos efluentes, por meio da submissão do sistema a um campo magnético externo, substituindo o uso de operações como a filtração, que é inviável em determinadas situações (Silva *et al.*, 2012).

Além da vantajosa propriedade magnética, os nanocompósitos de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ utilizados para a degradação de azul de metileno em soluções aquosas no presente trabalho foram sintetizados por meio de uma rota alternativa, mais barata, com utilização eficiente dos insumos e em temperatura mais baixa. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura relata a síntese de óxidos de manganês a partir de reagentes como KMnO_4 e uréia, por meio de rotas complicadas, utilizando temperaturas próximas a $250\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas. Os compósitos em questão foram sintetizados à temperatura ambiente e utilizando ar atmosférico como agente oxidante, via co-precipitação de Mn_3O_4 na presença de nanopartículas de magnetita comercial durante 30 minutos (Chen e He, 2008; Chowdhury *et al.*, 2009; Abdelazez *et al.*, 2010).

2. OBJETIVO GERAL

Estudo das propriedades adsorptiva e oxidante do nanocompósito Mn_3O_4/Fe_3O_4 visando avaliar seu potencial para a descontaminação de efluentes contendo compostos orgânicos.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Descrever a cinética de adsorção e oxidação do azul de metileno por compósitos de Mn_3O_4/Fe_3O_4 ;
- Quantificar a eficiência da descoloração de soluções aquosas do corante para as diferentes condições experimentais;
- Avaliar a influência de fatores como o pH e a concentração do compósito na eficiência da descoloração de soluções aquosas de azul de metileno;
- Avaliar a aplicabilidade do material no tratamento de efluentes em larga escala.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Contaminação de efluentes por compostos orgânicos

A poluição das águas é um problema ambiental que representa um dos grandes desafios da sociedade. Nas últimas décadas do século passado, o reconhecimento do perigo representado por diversos poluentes levou a maior parte dos países do mundo a adotar rígidas legislações ambientais e a alterar processos tecnológicos altamente poluidores. Além disso, a demanda crescente de água adequada ao consumo humano e à utilização industrial tem estimulado o desenvolvimento de novos métodos e materiais para o tratamento de águas contaminadas (Souza *et al.*, 2010). Atualmente, uma variedade de materiais tem sido utilizada no tratamento de efluentes. Por exemplo, nanomateriais semicondutores, tais como ZnS, TiO₂ e Cu₂O, têm sido aplicados na remoção de compostos orgânicos em água devido à sua fotoatividade. Outros materiais tais como a sílica, são utilizados para a remoção de metais tóxicos da água através de um mecanismo de adsorção, devido à atração eletrostática entre o material e o contaminante (Chen e He, 2008).

A contaminação dos recursos hídricos pode ser apontada como um dos grandes problemas ambientais do país e, entre as várias fontes de contaminação, os processos industriais contribuem significativamente, devido à grande geração de efluentes com elevada carga poluente. Neste contexto, as indústrias têxteis ocupam lugar de destaque, pois estão entre as mais importantes do setor industrial brasileiro. Cerca de 700.000 toneladas e aproximadamente 10.000 pigmentos distintos são produzidos anualmente em todo o mundo, sendo que 15% deles podem estar presentes em águas residuais. Essa contaminação se dá pelas perdas ocorridas durante os processos de fixação da tintura às fibras e pode ser facilmente detectada a olho nu, sendo visível mesmo em concentrações de 1 mg.L⁻¹ (Souza *et al.*, 2010; Moreno *et al.*, 2012).

O grande problema do impacto ambiental relacionado com essas indústrias consiste no elevado consumo de água e no baixo aproveitamento dos insumos, gerando grandes volumes de efluente com elevada carga orgânica

e forte coloração, devido à presença de corantes que não são fixados às fibras. Os corantes, devido a sua estrutura aromática, apresentam difícil e lenta degradação, o que promove sua acumulação no meio ambiente, tornando-os uma importante fonte de contaminação. Além do impacto estético negativo no corpo d'água, esse tipo de poluente modifica o equilíbrio ecológico aquático principalmente devido à alteração dos processos fotossintéticos, mediante a redução da penetração da radiação solar provocada pela presença desses compostos na água, bem como pelo aumento da DBO e DQO. A presença de corantes em corpos d'água pode ainda provocar alteração na solubilidade dos gases, bem como perturbar os locais de desova e refúgio, comprometendo a vida dos organismos aquáticos. Além disso, características tóxicas, mutagênicas e cancerígenas têm sido associadas a alguns tipos de corantes (Moreno *et al.*, 2012).

Para o tratamento de efluentes contendo corantes, diversos métodos têm sido utilizados, tais como coagulação e floculação, ozonização, processos oxidativos avançados (POA's), como a decomposição oxidativa utilizando processo Fenton, degradação eletroquímica, filtração por membranas, fotodecomposição catalítica com TiO_2 e adsorção em carvão ativado. Algumas das limitações encontradas nesses tratamentos são o custo muitas vezes elevado, a eliminação incompleta do contaminante, a dificuldade de separação do material empregado no final do processo e a geração de subprodutos indesejáveis (Moreno *et al.*, 2012; Royer, 2008).

A utilização de compósitos magnéticos de óxidos de manganês, como a hausmanita, Mn_3O_4 , para o tratamento de águas contaminadas com corantes é uma alternativa inovadora. A grande vantagem do emprego de materiais magnéticos em processos de remoção e fixação de corantes pode ser observada nos processos de separação. As propriedades magnéticas podem ser empregadas na confecção de colunas de adsorção de altura variável, em leitos de adsorção móveis e, após a saturação, a aplicação de um campo magnético permite que o material seja facilmente separado do meio (Zaied *et al.*, 2011; Ortiz *et al.*, 2003).

Os compósitos de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ utilizados no presente trabalho foram sintetizados e caracterizados em trabalhos feitos por Silva *et al.* (2012), os

quais forneceram resultados úteis para o planejamento desse, como as isotermas de sorção construídas a partir dos ensaios de adsorção de arsênio. Os compósitos apresentaram neste trabalho boa capacidade de remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas por meios adsortivos e oxidativos.

4.2. Azul de metileno

O azul de metileno (MB) é um composto aromático heterocíclico de fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 1). Apresenta-se na fase sólida em condições ambiente, com coloração verde escura. É inodoro e solúvel em água, produzindo uma solução aquosa de coloração azul.

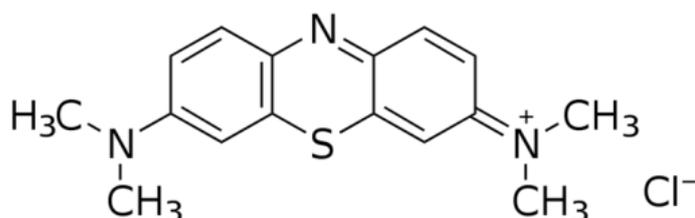


Figura 1 – Fórmula estrutural do azul de metileno.

Esse composto é aplicado nos mais variados campos da química e da biologia. É utilizado, por exemplo, no tingimento de algodão e seda, e também como indicador e corante bacteriológico. Não é considerado tóxico, mas sua presença no meio ambiente por períodos prolongados pode ocasionar vários efeitos nocivos para o ser humano e alguns animais. Sua inalação pode causar dificuldades respiratórias, enquanto sua ingestão pode ser causa de náuseas, vômitos e confusão mental (Moreno *et al.*, 2012).

O azul de metileno é um corante catiônico representativo da classe de corantes resistentes à biodegradação e, dessa forma, tem sido utilizado em diversas pesquisas para a descontaminação de águas (Zaied *et al.*, 2011).

4.3. Compósitos magnéticos de Mn_3O_4/Fe_3O_4

As partículas magnéticas têm elevado potencial para serem utilizadas em diversos processos de descontaminação de efluentes devido à vantajosa

possibilidade de separação magnética em relação aos demais procedimentos de separação comumente utilizados, como a filtração, que pode representar uma barreira para a aplicação de determinados materiais em processos de remediação ambiental e tratamento de volumes consideráveis de água. Partículas desse tipo podem ser obtidas a partir da combinação de grupos funcionais ou compostos inorgânicos, produzindo partículas magnéticas com capacidades adsorptivas, oxidativas e catalisadoras (Van Velsen e Van Der Vos, 1991; Ebner *et al.*, 1999).

A separação magnética é uma forma efetiva de separação de partículas que apresentam propriedades magnéticas e tem sido utilizada em diversas áreas como a bioquímica, a química analítica, a mineração e a química ambiental. Possui a vantagem de ser rápida, de fácil automatização e aplicação em larga escala (Van Velsen e Van Der Vos, 1991; Ebner *et al.*, 1999). O ponto crucial dos processos de separação magnética é a geração de um campo magnético cujas forças sejam capazes de superar as forças de oposição, tais como a viscosidade, o movimento Browniano e a precipitação (Yavuz *et al.*, 2006).

Diversos compósitos magnéticos têm sido utilizados na remoção de diferentes contaminantes da água, como pode ser observado na Tabela 1. Compósitos magnéticos de carbono, polímeros sintéticos, argilas e óxidos metálicos magnéticos, os quais exibem elevada área superficial ou grupos funcionais seletivos, apresentam bom potencial para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, devido às suas capacidades adsorptivas associadas à conveniência dos processos de separação magnética aos quais podem ser submetidos.

Tabela 1 – Alguns adsorventes magnéticos e contaminantes removidos encontrados na literatura.

Adsorvente Magnético	Contaminante	Capacidade de Adsorção
Compósitos de carbono	Corantes orgânicos As ⁵⁺ e As ³⁺	83-91% 5,83 e 13,10 mg.g ⁻¹
Adsorvente Magnético	Contaminante	Capacidade de Adsorção
Polímeros sintéticos	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	6,5, 20,3, 41,6 mg.g ⁻¹
Argilas	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺	40, 50, 74, 75 mg.g ⁻¹
Óxidos metálicos	As ⁵⁺ e As ³⁺ Sulfatos Cd ²⁺ Vermelho congo Azul de metileno	0,68 mg.g ⁻¹ 9,78 g.kg ⁻¹ 35 mg.g ⁻¹ 85-94% 44-90%

Fonte: Silva *et al.* (2012) modificado.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura relata a síntese de compósitos magnéticos por procedimentos complexos e onerosos. O desenvolvimento de rotas sintéticas mais baratas e que agridam menos o meio ambiente, mediante a utilização de tecnologias mais limpas e

temperaturas mais baixas, o uso eficiente dos insumos e com um tempo reduzido deve ser investigado para a substituição de materiais utilizados atualmente no tratamento de água.

A utilização de compósitos magnéticos de óxido de manganês como descontaminantes combina as capacidades adsorptivas e oxidantes do manganês com o bom desempenho nas técnicas de separação magnética quando o material é coprecipitado com magnetita, Fe_3O_4 (Silva *et al.*, 2012). Esses compósitos são comumente obtidos pela oxidação de íons manganês presentes em uma solução a partir de reagentes como KMnO_4 e uréia, por meio de rotas complicadas, utilizando temperaturas próximas a $250\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas (Chen e He, 2008; Chowdhury *et al.*, 2009; Abdelazez *et al.*, 2010). O compósito utilizado no presente trabalho foi obtido por meio de uma rota alternativa, utilizando o ar atmosférico como agente oxidante, à temperatura ambiente, via co-precipitação de Mn_3O_4 na presença de nanopartículas de magnetita comercial, Fe_3O_4 , durante 30 minutos.

4.4. Óxidos de manganês

O manganês é o terceiro metal de transição e o décimo elemento químico mais abundante da superfície terrestre. Apresenta-se na natureza na forma de óxidos e hidróxidos, em três diferentes estados de oxidação: 2+, 3+ e 4+.

Óxidos de manganês são potentes oxidantes devido ao seu elevado potencial de redução. Vários estudos já demonstraram que óxidos e hidróxidos de Mn^{3+} e Mn^{4+} são capazes de oxidar diversos compostos orgânicos e inorgânicos (Stobbe *et al.*, 1999; Xu *et al.*, 2008; Abdelazez *et al.*, 2010; Kima *et al.*, 2010; Rhadfia *et al.*, 2010).

A hausmanita, Mn_3O_4 , é um óxido de manganês contendo tanto íons Mn^{3+} quanto íons Mn^{2+} , que apresenta potencial de redução (1,824 V) maior quando comparado a outros óxidos de manganês (1,225 V para o MnO_2 e 1,497 V para o Mn_2O_3) (Chowdhury *et al.*, 2009). Devido a essa característica, compósitos de Mn_3O_4 têm sido avaliados como efetivos oxidantes para a decomposição de corantes em água, uma vez que a

oxidação dessas substâncias usualmente requer o uso de aceptores de elétrons com potencial de redução acima de 1,0 V (Chowdhury *et al.*, 2009; Zaied *et al.*, 2011).

A eficiência desses materiais no exercício da função de oxidante, e também de adsorvente, está diretamente relacionada à sua área superficial. De forma geral, partículas menores proporcionam uma área de contato mais elevada. Uma área superficial elevada promove maior interação com o contaminante, tornando o processo de decomposição mais eficaz. No entanto, a remoção de pequenas partículas em suspensão é complicada, sendo um ponto crítico do processo.

O manganês, de forma particular, é difícil de ser removido de soluções aquosas, uma vez que condições altamente oxidantes e pH elevado são necessários para a formação de seus óxidos e hidróxidos. A precipitação desses compostos, portanto, requer um consumo elevado de um reagente alcalino e gera uma quantidade significativa de rejeitos a serem descartados (Lovett, 1992; Johnson e Younger, 2005; Johnson e Hallberg, 2005; Martin, 2005).

A separação magnética tem sido proposta como uma alternativa para esses problemas e tem a vantagem de ser rápida e facilmente aplicada em operações de larga escala. Para a obtenção de materiais adsorventes, oxidantes e catalisadores magnéticos, partículas magnéticas podem ser combinadas com o material (Van Velsen e Van Der Vos, 1991; Ebner *et al.*, 1999).

4.5. Espectroscopia de absorção no UV-vis

As radiações eletromagnéticas ultravioleta (UV) e visível (vis) situam-se na região de comprimento de onda entre 160 e 780 nm. Quando a radiação eletromagnética da região do UV passa através de um composto que possui ligações múltiplas ou elementos com elétrons não-ligantes, uma parcela da radiação é usualmente absorvida por ele. A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. A absorção ocorre pela subtração de energia do feixe de radiação provocada pela excitação dos elétrons de orbitais de baixa energia para

orbitais de energia mais elevada (Skoog, 2002). A espectrometria no UV, portanto, provoca transições eletrônicas. Logo, para que um composto possa ser detectado com radiações na região do UV, é necessário que ele possua elétrons capazes de serem excitados, ou seja, elétrons pi ou elétrons livres (não-ligantes). Os elétrons sigma não podem ser excitados, uma vez que a transição de elétrons de uma ligação sigma acarretaria a quebra da ligação e, conseqüentemente, a perda da estrutura característica do composto.

A espectroscopia de absorção molecular está baseada na medida da transmitância, T , ou absorbância, A , de soluções contidas em células transparentes de caminho óptico, b , em centímetros. A absorbância é diretamente proporcional à concentração, c , de um analito capaz de absorver radiação UV-vis, à absorvidade molar, ϵ , característica de cada composto, e ao caminho óptico, b , conforme representado pela Lei de Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \epsilon bc$$

A espectrometria no UV é uma das ferramentas mais úteis e amplamente utilizadas disponíveis para a análise quantitativa. Apresenta ampla aplicação para sistemas orgânicos e inorgânicos, sensibilidades típicas de 10^{-4} a 10^{-7} mol.L⁻¹, seletividade moderada a alta, boa exatidão, além da facilidade e conveniência de aquisição de dados (Skoog, 2002).

No presente trabalho, a espectroscopia de absorção no UV-vis foi utilizada para quantificar a eficiência da descoloração de soluções aquosas de azul de metileno por nanopartículas de Mn₃O₄/Fe₃O₄.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Síntese do compósito magnético Mn_3O_4/Fe_3O_4 (Mnmag)

Os compósitos de Mn_3O_4/Fe_3O_4 utilizados para a descoloração de soluções aquosas de azul de metileno foram fornecidos pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. Para a preparação do compósito, 1000 mL de água deionizada foram colocados em contato com 1,0 g de partículas de magnetita comercial (Sigma-Aldrich, $< 5 \mu m$, $6 m^2.g^{-1}$) e 45 mL de uma solução de $MnC\ell_2.4H_2O$ (Sigma-Aldrich) $1,0 mol.L^{-1}$ em pH 12 (KOH - Sigma-Aldrich, $1,0 mol.L^{-1}$) em um béquer de 2000 mL sob agitação mecânica (Fisatom 713 D) e injeção constante de gás (Aquarium Pump Power 500). Essa mesma reação foi conduzida na ausência de partículas de magnetita para que fossem realizados ensaios comparativos. O sólido resultante foi separado do líquido por um magneto de neodímio ($180 \times 100 \times 35 mm$, Imatec Produtos Magnéticos Ltda.) e lavado com água deionizada (Silva *et al.*, 2012).

5.2. Descoloração de soluções aquosas de azul de metileno

Os ensaios de descoloração foram conduzidos a temperatura ambiente, sob agitação constante com o auxílio de um *shaker* (Orbital Shaker Os-100), em um erlenmeyer de 250 mL contendo 68 mL de solução aquosa de azul de metileno (Synth) de concentração $1,4 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$ e 50 mg de nanopartículas de Mn_3O_4 ($54 m^2.g^{-1}$) ou compósitos magnéticos de Mn_3O_4/Fe_3O_4 (Mnmag, $39 m^2.g^{-1}$). O processo de descoloração foi monitorado por medidas espectroscópicas de alíquotas da mistura retiradas em diferentes intervalos de tempo (5 min a 3h) em espectrômetro de UV-vis (Varian Cary 50), utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A concentração inicial de azul de metileno ($1,4 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$) foi escolhida de forma a se obter um valor de absorvância equivalente a 1, acima do qual ocorrem desvios da lei de Lambert-Beer. As alíquotas foram centrifugadas em centrífuga de milipore previamente à análise espectrométrica.

Para investigar o efeito do pH, os experimentos foram conduzidos, para uma mesma concentração de azul de metileno e Mn_3O_4 , em pH 3, 4 e 6, monitorados por um eletrodo de pH (713 pHmetro, Metrohm), calibrado diariamente com padrões pH 4, 7 e 10. O ajuste do pH, quando necessário, foi realizado utilizando-se soluções de H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ou NaOH (Sigma-Aldrich, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Para avaliar o caráter dos compostos adsorvidos e daqueles que permaneceram em solução, após 3 horas de experimento, situação em que foi alcançado o equilíbrio do processo de descoloração, o sólido presente no erlenmeyer foi separado da solução por filtração e lavado duas vezes com água destilada. O pH da solução foi elevado para 10 e, em seguida, foram retiradas alíquotas em diferentes intervalos de tempo durante 1 hora, as quais foram submetidas à análise de UV-vis. Ao sólido removido, foram adicionados 25 mL de etanol (Sigma-Aldrich, P.A.), mantendo o sistema sob agitação por dois dias. Posteriormente, a solução alcoólica foi submetida à análise em espectrômetro de UV-vis.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A degradação de compostos orgânicos por óxidos de manganês ocorre por um mecanismo de superfície. Os compostos são adsorvidos à superfície do óxido formando um complexo e, em seguida, pode ocorrer também a transferência de elétrons entre o composto orgânico e o manganês. Compostos orgânicos oxidados e íons Mn^{2+} gerados pela redução de íons Mn^{3+} presentes no material são, então, liberados da superfície (Chowdhury *et al.*, 2009; Zaied *et al.*, 2011).

Intermediários da reação de oxidação do azul de metileno (MB) foram identificados em trabalhos nos quais se utilizaram finas camadas de birnessita como agente oxidante, sendo denominados azul A (AA), azul B (AB), azul C (AC) e tionina (Th) (Zaied *et al.*, 2011), conforme ilustra a Figura 2.

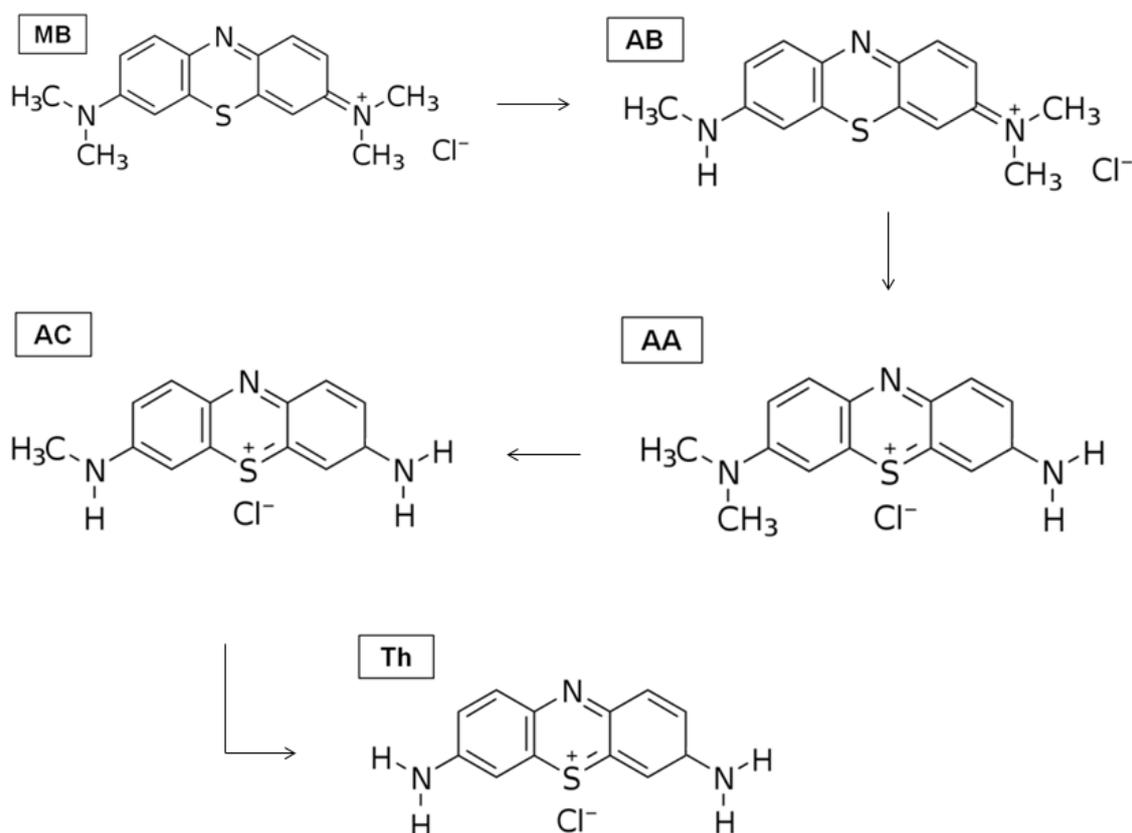


Figura 2- Intermediários da reação de oxidação do azul de metileno.

A transferência de elétrons ao azul de metileno promove a perda de grupos $-CH_3$, dando origem a intermediários sequencialmente desmetilados. A

tionina é obtida como produto final da reação de oxidação, com a perda dos quatro grupos metil presentes no azul de metileno. A Tabela 2 apresenta o potencial padrão de redução (E^0) do Mn_3O_4 e dos intermediários derivados da degradação oxidativa do azul de metileno.

Tabela 2 – Valores de potencial padrão de redução (E^0) dos intermediários derivados da degradação oxidativa do MB.

Equação	E^0 (V)
$Mn_3O_4 + 8H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 3Mn^{2+} + 12H_2O$	1,82
$AB + e^- + CH_3 + H_2O \rightarrow MB + H_3O^+$	~ 1,00
$AA + e^- + CH_3 + H_2O \rightarrow AB + H_3O^+$	~ 1,00
$AC + e^- + CH_3 + H_2O \rightarrow AA + H_3O^+$	~ 1,00
$Th + e^- + CH_3 + H_2O \rightarrow AC + H_3O^+$	~ 1,00

Fonte: Zaied *et al.* (2011).

O Mn_3O_4 apresenta potencial de redução maior que os intermediários da reação de oxidação e, dessa forma, ocorre a transferência de elétrons do óxido de manganês para os intermediários em questão, promovendo a formação de compostos de coloração azul com intensidades distintas à medida que se prossegue a reação, e coloração suavemente violeta ao atingir o equilíbrio, conforme ilustra a Figura 3.

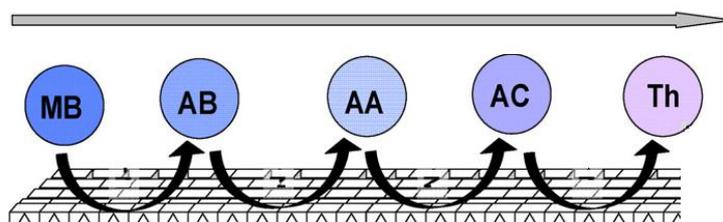


Figura 3 – Esquema representativo da reação de degradação de azul de metileno na superfície de compostos de Mn_3O_4 / Fe_3O_4 .

Conforme pode ser observado na Figura 3, com o passar do tempo, a coloração da solução diminui a intensidade do azul até que seja atingido o equilíbrio, no qual a solução apresenta-se suavemente violeta, praticamente incolor (Adaptado de Zaied *et al.*, 2011).

A descoloração de soluções aquosas de azul de metileno foi monitorada neste trabalho por medidas espectroscópicas de UV-vis. Os espectros apresentados na Figura 4 foram obtidos de uma solução de $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de azul de metileno antes e depois da adição de nanopartículas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) e nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) em pH 3.

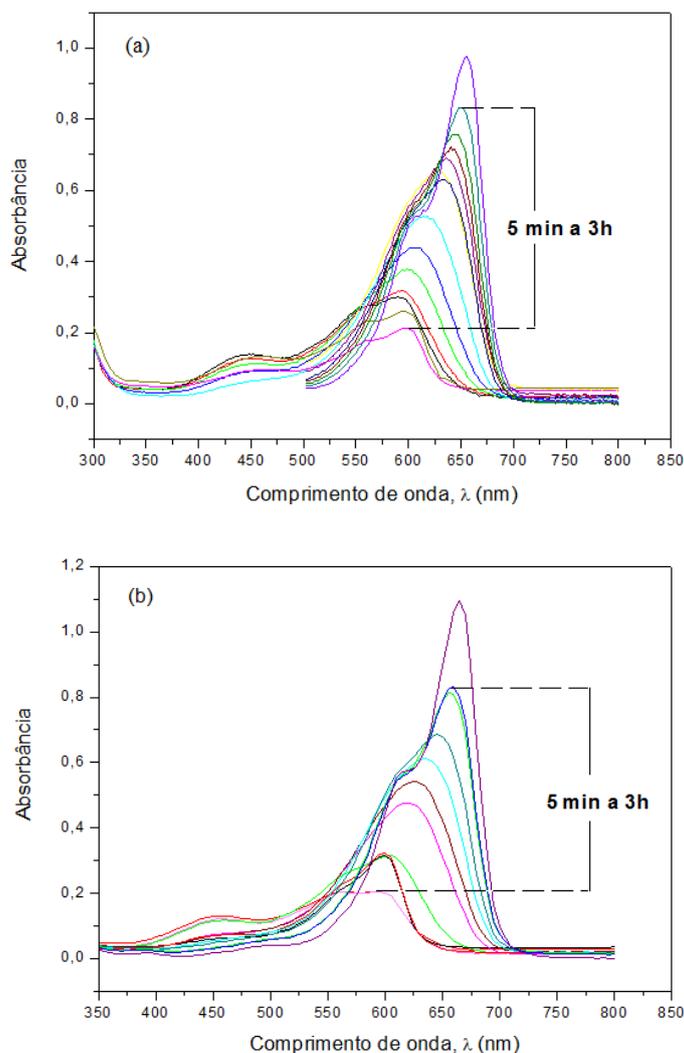


Figura 4 - Espectros de UV-vis de uma solução de $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de azul de metileno antes e após a adição de (a) nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) e (b) nanopartículas Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$).

Os espectros exibiram pico característico de azul de metileno ($\lambda_{\text{máx}} = 667 \text{ nm}$) antes da adição de nanopartículas de Mn_3O_4 , com absorbância próxima da unidade. Após a adição do sólido, os picos apresentaram deslocamento hipsocrômico concomitantemente à diminuição da absorbância, indicando

que o azul de metileno sofreu um processo gradativo de oxidação em ambos os casos.

Nos trabalhos de Zaided *et al.* (2011), a absorbância máxima em espectros de ultravioleta dos intermediários AB, AA, AC e Th foi indentificada em $\lambda_{\text{máx}}$ equivalente a 638, 628, 618 e 601 nm, respectivamente, quando foram utilizadas finas camadas de birnessita para a oxidação do azul de metileno. Valores próximos a esses foram observados neste trabalho em alíquotas retiradas durante os ensaios de oxidação do azul de metileno utilizando os compósitos magnéticos de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$. A Figura 5 mostra o ajuste dos picos de uma solução de $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de MB em pH 3 na presença de Mn_3O_4 e compósitos de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Mnmag) em diferentes concentrações e o tempo necessário para a formação dos intermediários da reação de oxidação.

(a) Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) (b) Mnmag ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) (c) Mnmag ($1,4 \text{ g.L}^{-1}$)

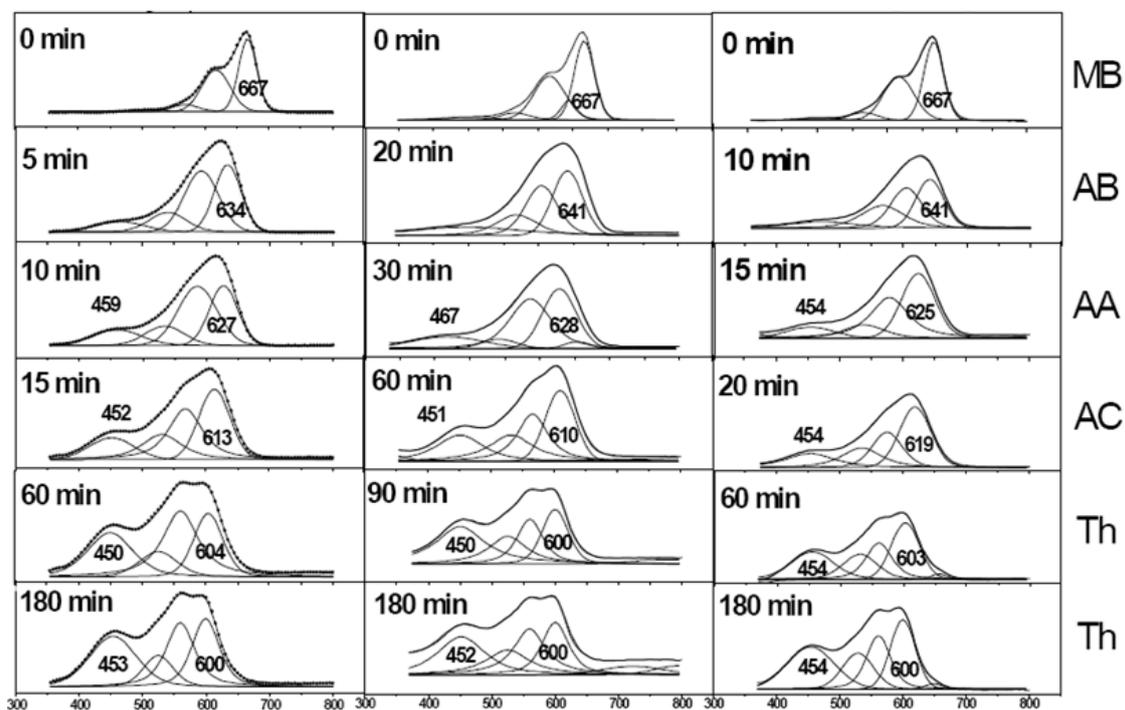


Figura 5 – Ajuste dos picos do espectro de UV-vis da solução de $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de azul de metileno em pH 3 antes e depois da adição de (a) nanopartículas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$), (b) nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) e (c) nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 ($1,4 \text{ g.L}^{-1}$).

Conforme pode ser observado na Figura 5 (a), com a adição de nanopartículas de Mn_3O_4 , após 5 minutos de reação com o azul de metileno, o pico apresentou $\lambda_{m\acute{a}x}$ em 634 nm, próximo àquele característico do intermediário AB. Após 10 minutos, o $\lambda_{m\acute{a}x}$ deslocou-se para 627 nm, próximo àquele característico do intermediário AA. Após 15 minutos, o $\lambda_{m\acute{a}x}$ deslocou-se para 613 nm, por sua vez, próximo àquele característico do intermediário AC. Após 60 minutos e até 180 minutos, o $\lambda_{m\acute{a}x}$ permaneceu constante em aproximadamente 600 nm, próximo àquele característico da tionina (Th).

Com a adição de $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ de nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 , a oxidação do azul de metileno teve início após 20 minutos, em que foi observada a presença do pico característico do intermediário AB. Com 30 minutos de reação, constatou-se a presença do intermediário AA, com 60 minutos, a presença do intermediário AC e, com 90 minutos, a presença da tionina (Th), como consta na Figura 5 (b).

De acordo com a Figura 5 (c), duplicando a concentração de nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 ($1,4 \text{ g.L}^{-1}$), observou-se que o azul de metileno foi oxidado a AB após 10 minutos, a AA após 15 minutos, a AC após 20 minutos e a tionina após 60 min.

A eficiência da descoloração (%) de soluções aquosas de azul de metileno foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Eficiência da descoloração (\%)} = [(A_{0(667 \text{ nm})} - A_{(667 \text{ nm})}) \cdot 100] / A_{0(667 \text{ nm})}$$

em que $A_{0(667 \text{ nm})}$ é a absorvância inicial em $\lambda_{m\acute{a}x} = 667 \text{ nm}$ e $A_{(667 \text{ nm})}$ é a absorvância em $\lambda_{m\acute{a}x} = 667 \text{ nm}$ no tempo t.

Utilizando $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ de nanopartículas de Mn_3O_4 , a eficiência da descoloração foi de 85% com 60 minutos. Utilizando concentração semelhante de nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 , a eficiência da descoloração foi de 83% com 90 minutos. Trabalhos de adsorção de azul de metileno encontrados na literatura relatam eficiência de remoção entre 44 e 90% do corante da solução (Silva *et al.*, 2012). Dessa forma, os resultados obtidos no presente trabalho foram satisfatórios.

A Tabela 3 compara a eficiência de descoloração de acordo com o tempo de contato do material com a solução de azul de metileno.

Tabela 3 – Eficiência de descoloração da solução de MB de acordo com o tempo na presença de partículas magnéticas e não magnéticas de Mn_3O_4 .

Tempo (min)	Nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$)	Nanopartículas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$)	Nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 ($1,4 \text{ g.L}^{-1}$)
	Eficiência da descoloração (%)		
5	26	50	40
10	31	59	55
15	38	66	64
20	43	67	69
25	58	73	73
30	68	78	77
60	75	85	85
90	83	85	85
120	83	85	85

Os resultados da Figura 5 e da Tabela 3 mostram que a descoloração da solução e a velocidade da reação oxidativa do azul de metileno são maiores quando se utilizam nanopartículas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) ao invés de nanopartículas magnéticas, Mn_3O_4/Fe_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$). No entanto, quando a concentração de nanopartículas magnéticas é duplicada ($1,4 \text{ g.L}^{-1}$), a velocidade da reação e a descoloração aumentam. Nesse caso, a eficiência da descoloração foi de 85% com 60 minutos, atingindo eficiência comparável às nanopartículas de Mn_3O_4 ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$). O aumento da velocidade da reação e da descoloração observado quando foi utilizada maior concentração de sólido é devido à maior quantidade de Mn_3O_4 presente no compósito. Cerca de 2/3 da massa do compósito consiste em

Mn₃O₄. Dessa forma, 50 mg de compósito contém aproximadamente 33 mg (0,5 g.L⁻¹) de Mn₃O₄, enquanto 100 mg do compósito contém aproximadamente 67 mg (1,0 g.L⁻¹) de Mn₃O₄.

A fim de avaliar a influência do pH no processo de descoloração de soluções aquosas de azul de metileno, realizaram-se ensaios semelhantes aos descritos anteriormente em pH 4 e 6. Os seguintes espectros de UV-vis foram obtidos de uma solução de 1,4x10⁻⁵ mol.L⁻¹ de azul de metileno antes e após a adição de nanopartículas de Mn₃O₄ (0,7 g.L⁻¹) em pH 4 e 6.

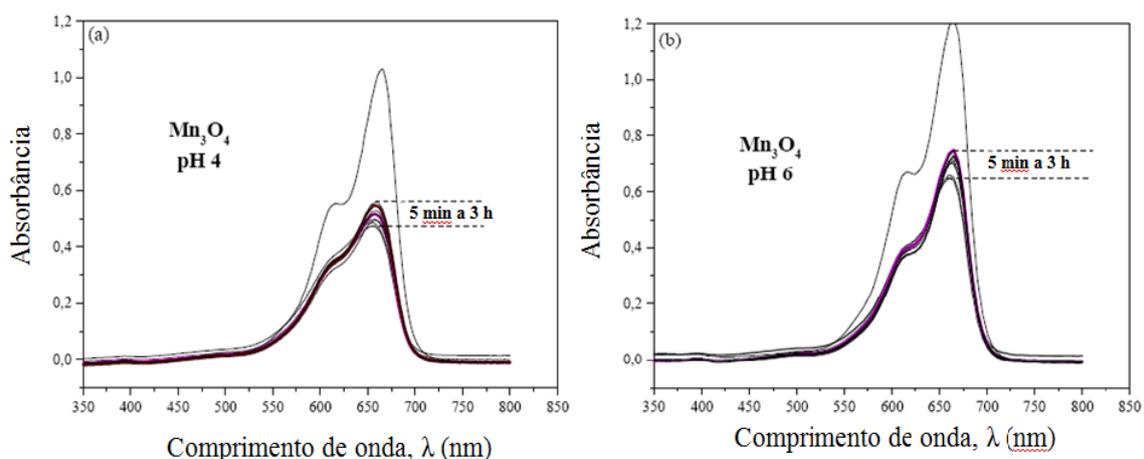


Figura 6 – Espectros de UV-vis de uma solução de 1,4x10⁻⁵ mol.L⁻¹ de azul de metileno antes e após a adição de nanopartículas de Mn₃O₄ (0,7 g.L⁻¹) em (a) pH 4 e (b) pH 6.

Em pH 4 e 6, a concentração de azul de metileno reduziu-se em 50%, atingindo o equilíbrio após um período de 3 horas. Os picos obtidos com o passar do tempo permaneceram com o mesmo comprimento de onda característico do azul de metileno ($\lambda_{\text{máx}} = 667 \text{ nm}$), apenas reduzindo os valores de absorbância. Dessa forma, nesses valores de pH, diferentemente do observado nos experimentos realizados em pH 3, não ocorre a oxidação do azul de metileno pelo Mn₃O₄, mas somente sua adsorção à superfície do material.

O gráfico representado na Figura 7 compara a eficiência da descoloração de uma solução de azul de metileno utilizando concentração semelhante de nanopartículas magnéticas de Mn₃O₄ nos diferentes valores de pH testados.

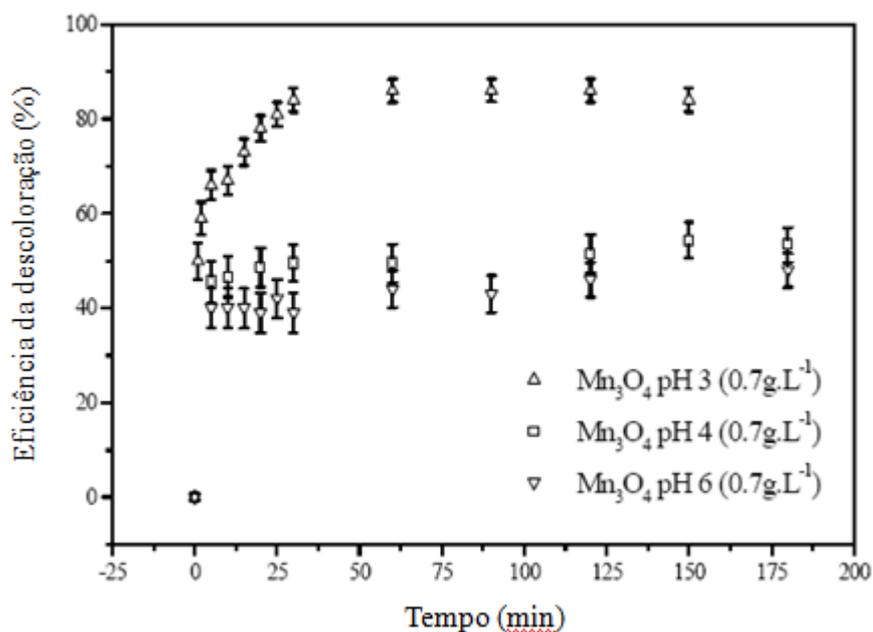


Figura 7 – Eficiência da descoloração (%) em função do tempo da solução de azul de metileno ($1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) com $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ de nanopartículas de Mn_3O_4 em pH 3, 4 e 6.

De acordo com a Figura 7, a concentração de íons hidrônio é fundamental para a eficiência da reação de degradação do azul de metileno, o que pode ser explicado pela dependência desses íons na redução dos íons manganês. Em pH 4 e 6, o azul de metileno não é capaz de ser oxidado pelo Mn_3O_4 , enquanto em pH 3, a oxidação é observada. Dessa forma, observa-se que a eficiência da descoloração é maior em pH 3, devido à concomitância dos processos oxidativos e adsortivos. Utilizando $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ de nanopartículas de Mn_3O_4 , a eficiência da descoloração foi de 85% em pH 3 e de aproximadamente 50% em pH 4 e 6.

Em uma análise para verificar a estabilidade das partículas nanomagnéticas sintetizadas de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, não foi possível observar turbidez nos sistemas cujo composto estava presente em pH entre 3,0 e 9,0, o que indica que a integridade física do material é preservada nesses valores de potenciais hidrogeniônicos. Uma significativa dissolução (49%) de manganês foi observada em pH igual a 2,0, enquanto menos de 1% de manganês foi dissolvido em pH entre 3,0 e 9,0 (Silva *et al.*, 2012). Dessa forma, os ensaios para avaliação da influência do pH no processo de degradação do azul de metileno neste trabalho foram feitos em valores cujo

material é estável, sendo que a degradação de azul de metileno foi mais efetiva em pH 3.

Foi realizado ensaio de desorção em metanol para se avaliar as espécies adsorvidas. Após o sistema atingir o equilíbrio, verificado pela obtenção de picos com absorbância e comprimentos de onda constantes no UV-vis, em 24 horas e sob agitação, uma alíquota da solução foi retirada e analisada por espectroscopia de UV-vis, obtendo-se o espectro ilustrado na Figura 8.

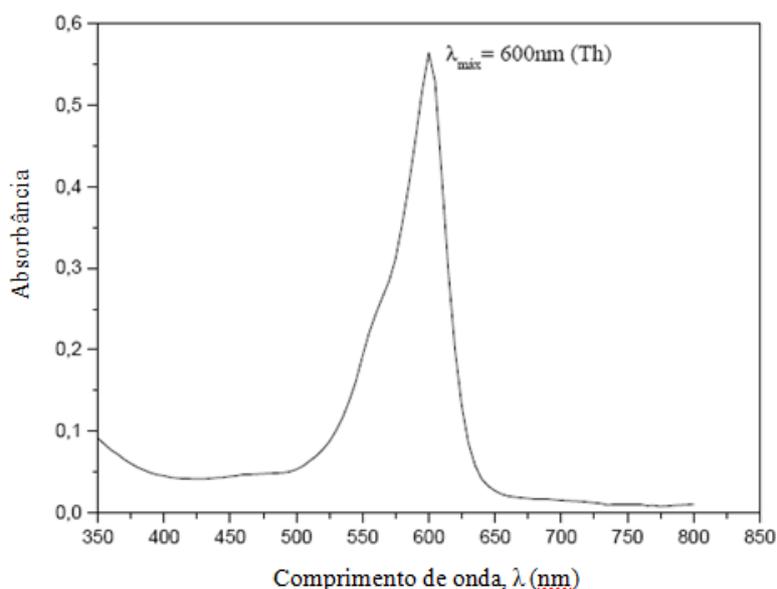


Figura 8 – Espectro de UV-vis da solução alcoólica após 24h em contato com nanopartículas magnéticas de Mn_3O_4 previamente utilizadas na descoloração de uma solução de $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de azul de metileno.

O pico obtido com $\lambda_{\text{máx}}$ em 600 nm, característico da tionina, indica que esse composto encontra-se presente em concentração considerável na superfície do sólido após a oxidação do azul de metileno, evidenciando a ocorrência de um processo de adsorção concomitante ao de oxidação.

A tionina foi obtida como produto final da oxidação do azul de metileno, porém sua presença no meio também é indesejada, uma vez que trata-se de um composto orgânico e, dessa forma, promove problemas ambientais tais como aumento da DBO e DQO. Nesse aspecto, a tentativa de elevação do pH da solução final, após remoção do sólido por filtração, para valores

próximos de 10 mostrou-se, inicialmente, satisfatória, reduzindo parte da concentração da tionina presente na solução, conforme observado pela diminuição no valor de absorvância do seu pico característico ($\lambda_{\text{max}} = 600$ nm) por análise de UV-vis. Embora tenham sido tiradas alíquotas em diferentes intervalos de tempo durante uma hora, a redução observada foi instantânea, ocorrendo nos primeiros 5 minutos após a elevação do pH e mantendo-se constante em seguida. Foi observada uma redução adicional de 8% no valor de absorvância do pico referente à tionina após atingido o equilíbrio com a elevação descrita do pH. De acordo com estudos feitos por Zaided *et al.* (2010), a tionina sofre um processo de mineralização vagarosamente ao longo de aproximadamente 10 dias, convertendo-se em íons amônio e nitrato. Há evidências de que os íons amônio formam-se primeiro e são posteriormente oxidados a íons nitrato. Porém, ainda estão sendo investigadas outras formas de promover a total eliminação desses compostos orgânicos remanescentes na solução. Além disso, uma alternativa seria recuperar a tionina através de microfiltros. A tionina é um corante violeta e, pode ser um co-produto desse processo, ao invés de um resíduo. No entanto, é preciso ainda avaliar a viabilidade desse procedimento, em relação principalmente à concentração de tionina remanescente. Para isso, análises de carbono orgânico total devem ser realizadas em trabalhos futuros.

A utilização de nanocompósitos magnéticos de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ apresentou-se satisfatória para a descoloração de soluções aquosas de azul de metileno em um percentual acima de 80%. Houve uma visível e significativa descoloração da solução de azul de metileno que apresentava, inicialmente, uma coloração azul intensa e, ao final do processo, apresentou-se praticamente incolor.

Em estudos de adsorção de arsênio (III) utilizando-se o presente compósito, constatou-se que, durante o processo de adsorção e oxidação, o ferro não é liberado e parte do Mn^{2+} liberado para a solução é adsorvido ou precipitado, ou ambos, dependendo do pH, o que implica em poucos contaminantes liberados e portanto, uma solução mais limpa (Silva *et al.*, 2012).

Além disso, o material sintetizado através de uma rota alternativa, com menor gasto de energia e reagentes, possui o diferencial de apresentar propriedades magnéticas, o que facilita a sua remoção mediante a aplicação de um campo magnético externo (Figura 9), tornando-o potencialmente promissor para aplicação em grande escala.

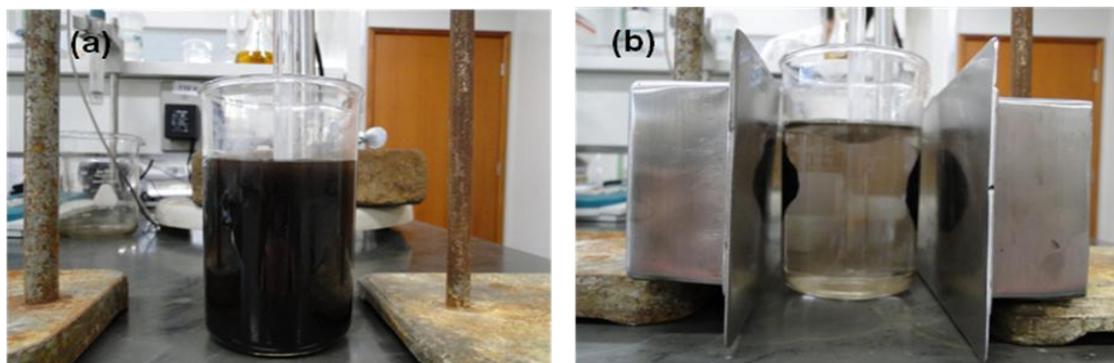


Figura 9 – Ilustração do nanocompósito magnético de Mn_3O_4 (a) disperso em solução e (b) após a aproximação de ímãs nas laterais do recipiente (Silva *et al.*, 2012).

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o azul de metileno pode ser efetivamente removido de soluções aquosas com a utilização de óxido de manganês Mn_3O_4 com propriedades magnéticas, por processos adsortivos e oxidativos combinados, espontaneamente, à temperatura ambiente. O pH exerce efeito significativo na descoloração de soluções de azul de metileno, sendo o pH 3 ótimo para o sistema. O nanocompósito magnético de Mn_3O_4/Fe_3O_4 foi capaz de reduzir 85% da quantidade de azul de metileno em solução após 60 minutos de reação, mostrando-se aplicável para o tratamento de águas contaminadas com corantes. A magnetita não demonstrou efeito negativo na degradação do corante quando comparada aos compostos não magnéticos de Mn_3O_4 .

Os testes realizados neste trabalho foram conduzidos em escala laboratorial. Para testar o desempenho do composto em escala industrial, um sistema ampliado de operação contínua deve ser projetado. Considerando a aplicação em larga escala, uma remoção eficiente do composto magnético da mistura pode ser obtida utilizando um dispositivo de separação magnética de gradiente elevado (HGMS – *High Gradient Magnetic Separation*).

O desenvolvimento de compósitos magnéticos com elevada capacidade adsortiva e oxidativa é um objeto de relevância, visto pode substituir materiais tradicionais utilizados na remoção de contaminantes das águas. A rota vantajosa através da qual o material foi sintetizado e a facilidade com que o mesmo pode ser removido após o tratamento dos efluentes mediante a aplicação de um campo magnético externo de forma rápida e automatizada torna o material promissor.

O presente trabalho apresentou resultados satisfatórios para que o compósito de Mn_3O_4/Fe_3O_4 seja utilizado no tratamento de águas contaminadas com azul de metileno. O composto ainda pode ser testado para outros sistemas ambientais, tais como para a remoção de metais pesados do meio ambiente, bem como para o tratamento de efluentes reais. Como perspectivas futuras, pretende-se monitorar a concentração de íons

Mn²⁺ remanescentes no sistema aquoso, uma vez que o CONAMA estabelece padrões de emissão para esse componente, bem como caracterizar o material após os ensaios de oxidação e adsorção. Além disso, é necessário que sejam feitas análises do conteúdo orgânico persistente no sistema e que sejam propostas alternativas viáveis para a redução ou eliminação daqueles que possam estar presentes na fase aquosa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELAZEZ, K.; *et al.* Mn₃O₄ nanoplates and nanoparticles: synthesis, characterization, electrochemical and catalytic properties. *J. Solid State Chem.* n. 183, p. 744-751, 2010.

AHN, M. Y. *et al.* Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbed onto clay minerals, metal oxides, and sediment. *Environmental Science and Technology*, n. 40, p. 215-220, 2006.

BARRETT, K. A.; MCBRIDE, M. B. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. *Environmental Science and Technology*. n. 39, p. 9223-9228, 2005.

CHEN, H.; HE, J. Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*. n. 112, p. 17540-17545, 2008.

CHOWDHURY, A. N. *et al.* Oxidative and antibacterial activity of Mn₃O₄. *J. Hazard. Mater.* n. 172, p. 1229-1235, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, 16 maio 2011.

EBNER A. D., RITTER J. A., HARRY J. P. New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes. *Separation Science and Technology*, 1999. v. 34, n. 6-7, p. 1277-1300.

JOHNSON B., HALLBERG K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 2005. n. 338, p. 3-14.

JOHNSON K. L., YOUNGER P. L. Rapid Manganese Removal from Mine Waters Using an Aerated Packed-Bed Bioreactor. *Journal of Environmental Quality*, 2005. v. 3, n. 34, p. 987-993.

KIMA, S. C.; SHIM, W. G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Appl. Catal B*. n. 98, p. 180-185, 2010.

LOVETT R. J. Removal of manganese from acid mine drainage. In: Proceedings, Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, 13, 1992, Morgantown.

MARTIN S. T., 2005. Precipitation and Dissolution of Iron and Manganese Oxides. In: GRASSIAN, V. H. *Environmental Catalysis*. Boca Raton: CRC press, 2005. p. 61-81.

MORENO, A.; FIGUEROA, D.; HORMAZA, A. Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. *Producción + limpia*. Caldas, v. 7, n. 1, 2012.

ORTIZ, N. *et al.* Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. *Cerâmica*. São Paulo, v. 49, n. 312, p. 216-222, 2003.

RHADFIA, T.; *et al.* Polyol-made Mn_3O_4 nanocrystals as efficient Fenton-like catalysts. *Appl. Catal., A*. v. 386, n. 1-2, p132-139, 2010.

ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2008.

SEKINE, Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature. *Atmospheric Environment*. v. 36, n. 35, p. 5543-5547, 2002.

SILVA, G. C. *et al.* Preparation and application of a magnetic composite (Mn_3O_4/Fe_3O_4) for removal of As (III) from aqueous solutions. *Materials Research*. São Carlos, v. 15, n. 3, p. 403-408. 2012.

SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. G. P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de Quitosana/Fe na Degradação do Corante Azul QR-19 por Processos Foto-Fenton Utilizando Luz Artificial ou Solar. *Polímeros*, v. 20, n. 3, p. 210-214, 2010.

SKOOG, D. A. *et al.* *Fundamentos de Química Analítica*. 8 ed. (Trad.) São Paulo: Editora Thompson, 2002. p. 743-750.

STOBBE, E. R.; DE BOER, B. A.; GEUS, J. W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catalysis Today*. v. 47, n. 1-4, 161-167, 1999.

VAN VELSEN, A. F. M.; VAN DER VOS, G. High gradient magnetic separation technique for wastewater treatment. *Water Science and Technology*. v. 24, n. 10, p. 195-203. 1991.

XU, L. *et al.* Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides. *Water Res.* v. 42, n. 20, p. 5038–5044, 2008.

YAVUZ, C. T. *et al.* Low-Field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals. *Science*. v. 314, n. 5801, 964-967, 2006.

ZAIED, M. *et al.* Studies of *N*-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO₂. *Appl. Catal. B*. v. 101, n. 3-4, p. 441–450, 2011.