

THAÍS DE ABREU COSENDEY

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA BIRNESSITA ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) NA  
REMOÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Agroquímica, para  
obtenção do título de *Magister  
Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C834e Cosendey, Thaís de Abreu, 1992-  
2018 Estudo do comportamento da birnessita ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) na remoção de corantes em meio aquoso / Thaís de Abreu Cosendey. - Viçosa, MG, 2018. xiii, 72 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Antônio Augusto Neves.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Inclui bibliografia.

1. Óxido de manganês. 2. Birnessita. 3. Azul de Metileno.  
4. Degradação ambiental. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.  
II. Título.

CDD 22. ed. 546.541

THAÍS DE ABREU COSENDEY


**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA BIRNESSITA ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) NA  
REMOÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO**

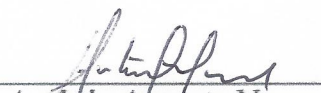
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 09 de março de 2018.

  
César Reis

  
Fernanda Fernandes Heleno

  
Efraim Lázaro Reis  
(Coorientador)

  
Antônio Augusto Neves  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador Dr. Antônio Augusto Neves, pela valorosa contribuição neste trabalho, confiança, oportunidade, orientação e incentivo.

Aos professores Dr. Efraim Lázaro Reis, Dr. André Fernando de Oliveira, Dra. Maria Eliana Lopes Ribeiro, Dr. César Reis e a Dra. Fernanda Fernandes Heleno, pelas contribuições orientações e ensinamentos.

Aos amigos do Laboratório de Química Analítica – LAQUA: Alessandra, Alex, Aline, Ana Cecília, Ariany, Camila, Carol, Jessika, Kaique, Laurence, Lilian, Lorryne, Luiza, Luisa M., Marcos, Mariana Diniz, Mariane, Mayara, Rafael, Thais L, Stefania, Vitor, pelas amizades, convivência e auxílio.

Em especial as minhas amigas Liany Miranda e Cristiane Almeida pela ajuda, contribuição com esse trabalho e ensinamentos para superar os desafios.

Ao Ricardo pelo apoio na execução dos experimentos.

Aos meus amigos e colaboradores deste trabalho do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria – LINQ: Wesley Lira e Larissa Terra.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental – LAQUAM, Danilo, Jaderson e José Neto pela prontidão em ajudar e os ensinamentos.

Ao Anderson Pacheco e ao Departamento de Solos da UFV pelas medidas de área superficial por BET.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro.

Agradeço à Deus pela vida, pelos momentos de força, superação e sabedoria.

À minha família, meu Pai Manoel, minha Mãe Lauzane, minha Irmã Tamires e minha Vó Therezinha pelo amor, apoio, orações, cuidado e todo incentivo.

Ao Victor, pelo amor, companheirismo, paciência e pelo exemplo de força diante as dificuldades.

As minhas amigas Elisa, Teresa R., Thereza C., Sara e meus amigos Pablo e Diego pela ajuda e pelos momentos de descontração, força e amparo.

## **BIOGRAFIA**

THAÍS DE ABREU COSENDEY, filha de Manoel Martins Cosendey e Lauzane Carvalho de Abreu Cosendey, nasceu na cidade de Manhuaçu, Minas Gerais, em 15 de julho de 1992.

Iniciou o curso de Química em agosto de 2010 pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, diplomando-se como bacharela em Química. No ano de 2016 iniciou o curso de Pós-graduação em Agroquímica na mesma instituição com área de concentração em química analítica, em nível de mestrado, submetendo-se à defesa de dissertação em 09 de março de 2018.

Com muito amor, dedico esse estudo:

À Deus,

Aos meus pais Manoel e Lauzane,

À minha irmã Tamires

e Ao Victor

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>x</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xii</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>3</b>
<b>1. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>3</b>
1.1 A Presença de Corantes em Efluentes Industriais .....	3
<b>1.2 PRINCIPAIS METODOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENS EM ÁGUAS</b> .....	<b>5</b>
1.2.1 Processos Adsorptivos.....	5
1.2.2 Processos Oxidativos Avançados .....	6
<b>1.3 ÓXIDO DE MANGANÊS</b> .....	<b>8</b>
1.3.1 Remoção de Poluentes Orgânicos por Óxidos de Manganês - Tipo Birnessita .....	9
<b>1.4 ESPECTROSCOPIA UV/VIS MOLECULAR E A QUIMIOMETRIA APLICANDO A METODOLOGIA DO MCR-ALS</b> .....	<b>12</b>
1.4.1 Metodologia MCR-ALS .....	14
<b>1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>22</b>
<b>2. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
2.1.1 Objetivo Geral .....	24
2.1.2 Objetivos Específicos .....	24
2.2.1 Padrões e Reagentes .....	25
2.2.2 Síntese do óxido de manganês – tipo birnessita .....	26
2.2.3 Caracterização da birnessita .....	26
2.2.4 Remoção de Corantes de um Sistema Aquoso com Óxido de Manganês Tipo Birnessita .....	27
2.2.5 Dessorção do azul de metileno da birnessita .....	28
2.2.6 Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC) .....	28
2.2.7 Resolução de Curva Multivariada .....	29
<b>2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>30</b>
2.3.1 Caracterização do Óxido de Manganês .....	30
2.3.1.1 Difração de Raio – X.....	30
2.3.1.2 Espectroscopia IR-ATR.....	31
2.3.2 Efeito do pH .....	32
2.3.3 Aumento do tempo de contato.....	45
2.3.4 Determinação de Manganês na solução.....	47
2.3.5 Mecanismo por transferência direta de elétrons X via radicais .....	48

2.3.6 Dessorção do azul de metileno da birnessita .....	49
2.3.7 Estudo Cinético .....	52
2.3.8 Efeito da Dose de Birnessita.....	55
2.3.9 Estudo termodinâmico .....	56
2.3.10 Análise do Teor de Carbono Orgânico Total.....	60
2.3.11 Remoção da mistura de dois corantes (azul de metileno e orange g) pelo óxido de manganês – tipo birnessita.....	63
<b>2.4 CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>68</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática das estruturas dos diferentes óxidos de manganês..... 9
- Figura 2.** Representação esquemática da decomposição da matriz D original executada pelo MCR nos perfis de concentração C e perfil espectral puro  $S^T$  e resíduos E. .... 14
- Figura 3.** Difratograma de Raio-X do óxido de manganês – Tipo Birnessita..... 30
- Figura 4.** Espectro de Infravermelho-ATR do óxido de manganês - tipo birnessita..... 31
- Figura 5.** Espectros UV-Vis do azul de metileno ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) em solução aquosa durante o tratamento à  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  birnessita nos diferentes valores de pH: (A) pH 2,0 tempos de contato total de 120 min, (B) pH 4,0 tempos de contato total de 120 min, (C) pH 6,0 tempos de contato total de 31 h (1860 min) e (D) pH 8,0 tempos de contato total de 31 h (1860 min). .... 33
- Figura 6.** Análise minuciosa na região do espectro de absorção do AM (450 – 664 nm) em pH 2,0 (A) decaimento das absorbâncias nas regiões de  $\lambda_{\text{máx}}$  664, 617 e 601 nm e aumento na região de  $\lambda_{\text{máx}}$  em 450 nm, (B) aumento seguido de um decaimento das Absorbâncias na região de  $\lambda_{\text{máx}}$  em 450 nm. .... 34
- Figura 7.** Análise minuciosa na região do espectro de absorção do AM (450 – 664 nm) em pH 4,0 (A) decaimento das absorbâncias nas regiões de  $\lambda_{\text{máx}}$  664, 617 e 601 nm e aumento na região de  $\lambda_{\text{máx}}$  em 450 nm, (B) aumento seguido de um decaimento das absorbâncias na região de  $\lambda_{\text{máx}}$  em 450 nm. .... 34
- Figura 8.** Ponto de Carga Zero da birnessita sintetizada:  $\text{pH}_{\text{pcz}} = 6,22$ . .... 36
- Figura 9.** Estruturas químicas dos corantes Azure B, Azure A, Azure C e Thionin..... 37
- Figura 10.** Diagrama esquemático proposto por Zaided et al. (2011a) para as N-desmetilações do AM pelo Óxido de Manganês, tipo Birnessita..... 37
- Figura 11.** Resultados da resolução MCR-ALS usando a matriz de dados obtidas pela Espectroscopia UV-Vis. (A) pH 2,0: Espectros de quatro componentes recuperados (AM mais três subprodutos); (B) pH 2,0: Perfis de concentrações dos componentes; (C) pH 4,0: Espectros de quatro componentes recuperados (AM mais três subprodutos); (D) pH 4,0: Perfis de concentrações dos componentes..... 40
- Figura 12.** Resultados da resolução MCR-ALS usando a matriz de dados obtidas pela Espectroscopia UV-Vis. (A) pH 6,0: Espectros de três componentes recuperados (AM mais dois subprodutos); (b) pH 6,0: Perfis de concentrações dos componentes; (C) pH 8,0: Espectros de dois componentes recuperados (AM mais um subproduto); (D) pH 8,0: Perfis de concentrações dos componentes. .... 41
- Figura 13.** Comparação entre o espectro do padrão puro do corante thionin e o seu correspondente resolvido pelo algoritmo sem a inclusão do padrão a matriz de dados original. .... 42
- Figura 14.** Resultados da resolução MCR-ALS: comparação entre os espectros dos padrões puros do corante Thionin e o seu correspondente resolvido pelo algoritmo para os estudos em (A) pH 2,0; (B) pH 4,0; (C) pH 6,0; (D) pH 8,0. .... 44
- Figura 15.** Espectros UV-Vis obtidos durante o tratamento da solução de azul de metileno ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) ajustada em pH 4,0; a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  birnessita e em um tempo de contato total 3600 min (60 h)..... 45
- Figura 16.** Resultados da resolução MCR-ALS usando a matriz de dados obtidas pela espectroscopia UV-Vis no tratamento do AM pela birnessita em pH 4,0 por 3600 minutos (60 horas); (A) espectros de quatro componentes recuperados (AM mais três subprodutos); (B) perfis de concentrações dos componentes. .... 46

<b>Figura 17.</b> Concentração de manganês presente na solução após a adição de 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnessita ao sistema em: (A) pH 2,0 sem a presença do corante; pH 2,0 com a presença do corante; pH 4,0 sem a presença do corante; pH 4,0 com a presença do corante. (B) pH 6,0 sem a presença do corante; pH 6,0 com a presença do corante; pH 8,0 sem a presença do corante; pH 8,0 com a presença do corante. ....	47
<b>Figura 18.</b> Porcentagens de remoção do AM (7 mg L <sup>-1</sup> ) em pH 4,0; à 22 °C, com 0,100 g L <sup>-1</sup> na presença de (A) capturadores de radicais (Tert-butilíco e Nitrito); (B) de gás Nitrogênio. ....	49
<b>Figura 19.</b> Espectros de absorção de solução de AM (70 mg L <sup>-1</sup> ) em contato com a birnessita 1,00 g L <sup>-1</sup> , à 22 °C e dos extratos obtidos da dessorção após o processo nos diferentes valores de pH utilizando (A) Etanol 99% (B) NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	50
<b>Figura 20.</b> Comparação do espectro de Infravermelho-ATR dos sólidos de AM com as birnessitas antes e depois do tratamento com o corante (70 mg L <sup>-1</sup> ) em pH 4,0; à 22 °C, com 1,00 g L <sup>-1</sup> de birnessita. ....	51
<b>Figura 21.</b> Modelos cinéticos ajustados aos dados obtidos da remoção do AM (7 mg L <sup>-1</sup> ); à 22 °C, com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnessita, em (A) pH 2,0 (B) pH 4,0. Resíduos dos modelos cinéticos ajustados em (C) pH 2,0 (D) pH 4,0. ....	53
<b>Figura 22.</b> Modelos cinéticos ajustados aos dados obtidos da remoção do AM (7 mg L <sup>-1</sup> ); à 22 °C, com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnessita, em (A) pH 6,0 (B) pH 8,0. Resíduos dos modelos cinéticos ajustados em (C) pH 6,0 (D) pH 8,0. ....	54
<b>Figura 23.</b> Efeito das diferentes doses de birnessita (0,025; 0,050; 0,100 e 0,150 g L <sup>-1</sup> ) na remoção do AM (7 mg L <sup>-1</sup> ) em pH 4,0 e à 22 °C. ....	55
<b>Figura 24.</b> Efeito das diferentes temperaturas (16; 22; 32 e 42 °C) na remoção do corante AM (7 mg L <sup>-1</sup> ), em pH 4,0 e com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnessita. ....	56
<b>Figura 25.</b> Inverso da temperatura em função da constante cinética foram linearizadas do modelo de Arrhenius para a degradação do AM pela birnessita em pH 4,0 e com birnessita 0,100 g L <sup>-1</sup> . ....	57
<b>Figura 26.</b> Diagrama esquemático da Teoria do Complexo Ativado (TCA) de Eyring. ....	58
<b>Figura 27.</b> Relação entre o inverso da temperatura e o logaritmo neperiano da constante cinética ((1/T) x ln (k/T)) foram linearizadas para aplicação do modelo estabelecido pela teoria de transição de Eyring a degradação do AM pela birnessita em pH 4,0 e com birnessita 0,100 g L <sup>-1</sup> . ....	59
<b>Figura 28.</b> Teor de Carbono Orgânico na solução inicial de AM (70 mg L <sup>-1</sup> ) e o teor removido pelas reações durante o tratamento em pH 4,0; a 22 °C, com 1,00 g L <sup>-1</sup> de birnessita, por 120 min e 3600 min, separadamente. ....	62
<b>Figura 29.</b> Espectro UV-Vis do Orange G em solução aquosa durante o tratamento com a birnessita em pH 4,0; a 22 °C, com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnessita. ....	63
<b>Figura 30.</b> Resultados obtidos da descoloração da mistura de corantes (AM (7 mg L <sup>-1</sup> ) + OG (7 mg L <sup>-1</sup> )): (A) Espectro UV-Vis da mistura em solução aquosa (pH 4,0; a 22°C, com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnessita); (B) Modelos cinéticos (pseudo primeira e pseudo segunda ordem) ajustados aos dados durante o tratamento; (C) resíduos dos modelos cinéticos ajustados ao λ <sub>máx</sub> = 664 nm; (D) resíduos dos modelos cinéticos ajustados ao λ <sub>máx</sub> = 485 nm. ....	64
<b>Figura 31.</b> Resultados da resolução MCR-ALS para o tratamento da mistura de corantes (AM 7 mg L <sup>-1</sup> e OG 7 mg L <sup>-1</sup> ), com 0,100 mg L <sup>-1</sup> , em pH 4,0, à 22 °C: (A) perfis de espectrais de seis componentes recuperados (AM mais cinco subprodutos); (B) perfis de concentrações relativas dos componentes; (C) – (D) comparação entre os espectros dos padrões puros do AM, OG e Th e os seus correspondentes resolvidos pelo algoritmo. ....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Potencial redox de alguns oxidantes a 25 °C .....	6
<b>Tabela 2.</b> Propriedades do corante Azul de Metileno. ....	25
<b>Tabela 3.</b> Propriedades do corante Orange G .....	26
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros de qualidade, relacionados ao ajuste dos dados experimentais obtidos pelo MCR-ALS. ...	43
<b>Tabela 5.</b> Modelos não-lineares do Software Origin 8.0 aplicados aos dados experimentais. ....	52
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros obtidos das equações cinéticas ajustadas aos dados da remoção do AM (7 mg L <sup>-1</sup> ) em pH 4,0; à 22 °C, com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnesita nos diferentes valores de pH.....	52
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros cinéticos (pseudo primeira ordem) ajustados as diferentes doses de birnessita durante a remoção do corante AM (7 mg L <sup>-1</sup> ), em pH4 à 22 °C. ....	56
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros cinéticos (pseudo primeira ordem) ajustados as diferentes temperaturas da solução de AM (7 mg L <sup>-1</sup> ) durante o tratamento em pH 4,0 e com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnesita.....	57
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros utilizados na determinação da entropia ( $\Delta S^*$ ) e entalpia ( $\Delta H^*$ ) de ativação. ....	59
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para o estudo da remoção do AM (7 mg L <sup>-1</sup> ) em pH 4,0 e com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnesita. ....	60
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas que foram utilizadas nas análises TOC. LD corresponde ao limite de detecção e LQ corresponde ao limite de quantificação. ....	61
<b>Tabela 12.</b> Resultados das análises de TOC das amostras de AM (70 mg L <sup>-1</sup> ) antes e após o tratamento em pH 4,0; a 22 °C, com 1,00 g L <sup>-1</sup> de birnesita. ....	61
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros cinéticos ajustados durante a remoção da mistura (AM; $\lambda_{\text{máx}}= 664$ nmm e OG; $\lambda_{\text{máx}}= 485$ nm) em pH 4,0; a 22°C, com 0,100 g L <sup>-1</sup> de birnesita. ....	65

## RESUMO

COSENDEY, Thais Abreu, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2018. **Estudo do comportamento da birnessita ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) na remoção de corantes em meio aquoso.** Orientador: Antônio Augusto Neves. Coorientadores: André Fernando de Oliveira, Efraim Lázaro Reis e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Existe a necessidade de a comunidade acadêmica explorar técnicas que possam assegurar a remoção de poluentes orgânicos persistentes e tóxicos de águas residuárias. Nesse contexto, esse estudo investigou o comportamento e a capacidade do óxido de manganês, tipo birnessita, de remover o corante azul de metileno, como composto modelo. Esse corante está entre os mais resistentes a biodegradação. Foi verificado também a possibilidade de remoção de uma mistura dos corantes, azul de metileno e orange G. A capacidade de remoção de corante orgânico azul de metileno da água pelo contato com a birnessita foi avaliada sob efeito de diferentes variáveis tais como pH (2,0; 4,0; 6,0 e 8,0), doses do óxido (0,025; 0,050; 0,100 e 0,150 g L<sup>-1</sup>) e temperatura (16; 22; 32 e 42 °C). A birnessita apresentou boa capacidade de descoloração do azul de metileno em solução aquosa nos diferentes valores de pH chegando a 99% para os valores de pH 2,0 e 4,0 com 120 minutos de contato. Já nos valores de pH 6,0 e 8,0 a remoção foi mais lenta e não foi possível descolorir completamente a solução mesmo após 1860 min de contato. A resolução de curva multivariada por quadrados mínimos alternados (MCR-ALS) foi aplicada como ferramenta aos dados espectroscópicos UV-Vis e permitiu estimar os perfis espectrais e de concentração dos componentes mais puros da matriz de dados. O corante thionin ( $\lambda_{\text{máx}} = 601 \text{ nm}$ ) pôde ser estimado como um dos subprodutos de N-desmetilações do azul de metileno. Procedimentos dessortivos com etanol 99% e NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> feitos sob os sólidos de birnessitas após o tratamento com o corante, mostraram a presença de subproduto adsorvido nas partículas com absorção no comprimento de onda máximo de 601 nm, o qual foi atribuído ao thionin. Análises de carbono orgânico total (TOC) revelaram redução de 60% da matéria orgânica durante o tratamento de 70 mg L<sup>-1</sup> do azul de metileno feito por 120 min a 22 °C, em pH 4,0 e com uma dose de 1,00 g L<sup>-1</sup> da birnessita. E redução de 80% da matéria orgânica foi alcançada após 3600 minutos de contato. As constantes cinéticas, de pseudo primeira ordem, foram utilizadas para calcular os parâmetros termodinâmicos  $E^*$ ,  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$ , sendo encontrados como 32,66 kJ mol<sup>-1</sup>, entre 54,35 – 59,23 kJ mol<sup>-1</sup>, 30,16 kJ mol<sup>-1</sup> e -16,74 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, respectivamente. A descoloração da mistura de corantes (azul de metileno 7 mg L<sup>-1</sup> e orange G 7 mg L<sup>-1</sup>) foi conseguida em pH 4,0 e foi monitorada por 480 min de reação. Neste período foi possível observar que o decaimento das bandas principais de cada corante na mistura

com comprimento de onda máximo em 664 e 485 nm (azul de metileno e Orange G, respectivamente) seguiram o modelo cinético de pseudo primeira ordem.

## ABSTRACT

COSENDEY, Thais Abreu. M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, March, 2018. **Study of reaction of birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) in the removal of dyes in aqueous medium.** Adviser: Antônio Augusto Neves. Co-advisers: André Fernando de Oliveira, Efraim Lázaro Reis and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

The academic community needs to explore techniques that can assure the removal of persistent and toxic organic pollutants from residuary waters. In this context, this study investigated the reaction and the capacity of manganese oxide like birnessite to remove the methylene blue dye, as the model compound, since it is among the dyes most resistant to biodegradation. Besides, the possibility of removing a mixture of the two dyes (methylene blue and orange G) was verified. The removal capacity of the organic methylene blue dye from the water by birnessite was studied under the effects of different variables such as pH (2,0; 4,0; 6,0; 8,0), doses of oxide (0,025; 0,050; 0,100 and 0,150 g L<sup>-1</sup>) and temperature (16; 22; 32 and 42 °C). The birnessite manganese oxides had shown good capacity of removing the color of methylene blue in aqueous solution in the different pH values, reaching 99% when in pH 2,0 and 4,0 after 120 minutes of contact. On the other hand, in pH 6,0 and 8,0, the removal was slower and it was not possible to completely discolor the solution even after 1860 min (31 h) of contact. The multivariate curve resolution with alternating least squares (MCR-ALS) was used as a tool for the spectroscopic UV-Vis data and allowed to estimate the spectral and concentration profiles of the purest components of the data matrix. The thionine dye ( $\lambda_{\text{max}} = 601 \text{ nm}$ ) was found as one of the by-products of N-demethylation of methylene blue. Desorptives procedures with ethanol 99% and NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> made under the solids of birnessites after the treatment with the dye have shown the presence of sub product adsorbed in the particles with adsorbtion in the maximum wave length of 601 nm, which was attributed to Thionin. Analysis of total organic carbon (TOC) revealed 60% reduction of organic matter during treatment of methylene blue 70 mg L<sup>-1</sup> for 120 min, at 22 °C, at pH 4,0 and with a dose of 1,00 g L<sup>-1</sup> of birnessite. An 80% reduction was met after 3600 minutes of contact. The kinetic constants of the pseudo first order were used to calculate the thermodynamic parameters  $E^*$ ,  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$ , having been found 32,66 kJ mol<sup>-1</sup>, between 54,35 – 59,23 kJ mol<sup>-1</sup>, 30,16 kJ mol<sup>-1</sup> e -16,74 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, respectively. The discoloration of the dye mixture (methylene blue 7 mg L<sup>-1</sup> and orange G 7 mg L<sup>-1</sup>) was reached under pH 4,0 and monitored for 480 min of reaction. In this period, it was possible to observe that the decay of the main bands in each dye of the mixture with maximum wavelength

at 664 and 485 nm (methylene blue and orange G, respectively) followed the kinetical model of pseudo first order.

## INTRODUÇÃO GERAL

Um dos grandes problemas ambientais causados principalmente por atividades industriais está relacionado com resíduos que são liberados nas águas como mecanismo de eliminação dos subprodutos e rejeitos dos processos industriais. Esses compostos descartados nas águas, normalmente, são eliminados sem nenhum tratamento prévio. Dessa forma, além de prejudicar a vida aquática, podem sofrer alterações desconhecidas e serem convertidos em compostos ainda mais perigosos. As indústrias têxteis, por exemplo, são as principais responsáveis pela geração de um grande volume de águas residuárias contaminadas por vários tipos de resíduos, principalmente os corantes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

As técnicas usuais de tratamento, tais como, os processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, são eficientes na remoção de materiais particulados. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos tem mostrado ser deficiente. Dessa forma, estudos buscam outros mecanismos de tratamentos de águas, que sejam eficientes e de baixo custo para a eliminação desses compostos orgânicos persistentes. Os estudos mais abordados são: os processos adsortivos, processos oxidativos e redutivos, eletroquímica, biodegradação e o uso de supercapacitores (KUNZ et al., 2002).

Um exemplo de tratamento de resíduos que tem chamado muita atenção dos pesquisadores, são os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Esses processos envolvem principalmente a geração de radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), os quais, em solução aquosa tornam-se fortes agentes oxidantes. A vantagem desses métodos, é a capacidade de destruir moléculas orgânicas persistentes, podendo ocorrer a mineralização completa ou ocorrer a conversão desses em intermediários menos tóxicos que o original e que sejam facilmente biodegradáveis (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; MUHAMMAD et al., 2008)

O interessante dos POAs, é que existem diversas estratégias para a geração de radicais, principalmente o hidroxil, tais como, a ozonização, a peroxidação e a irradiação ultravioleta. Esses sistemas podem dispor ou não da presença de semicondutores ou catalisadores, nesse caso, chamamos de sistemas oxidativos heterogêneos. Existem diversos trabalhos envolvendo uma variedade de catalisadores metálicos (Fe, Cu, Pt, Rh, Ni e Pd) e óxidos metálicos ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$ ) (PIRKANNIEMI & SILANPÄÄ, 2002; TEIXEIRA & JARDIM, 2004; POYATOS et al., 2010; BOCZKAJ & FERNANDES, 2017).

Porém Kunz et al. (2002) descreveram as dificuldades e limitações na consolidação de alguns desses processos (POAs), como o alto consumo de energia elétrica e/ou reagentes para gerar essas fortes condições oxidativas. Isto os torna economicamente inviáveis na aplicação

em alta escala do tratamento de águas residuárias. Assim, a comunidade acadêmica tem buscado por novas alternativas que possam atenuar esses problemas, modificando as metodologias e/ou investigando novos processos.

Recentemente, pesquisadores perceberam que os óxidos apresentam vários tipos de propriedades singulares, especialmente os óxidos de manganês. Atuam não apenas, por exemplo, como catalisadores em POAs, mas também por terem outras funcionalidades, como sensores, supercapacitores, propriedade adsorptivas e redox (ZHANG et al., 2006). Segundo Zhang et al. (2015) entre os óxidos de manganês, o tipo birnessita ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) têm exibido uma capacidade de adsorção e catálise maior e pode ser mais facilmente sintetizado e caracterizado se comparado aos outros tipos de óxidos de manganês.

A birnessita é um óxido formado em camadas de octaedros de [MnO<sub>6</sub>] compartilhando bordas/arestas e possui cátions alcalinos e moléculas de água no espaço interlamelar. Esses óxidos apresentam estados de oxidação médio do manganês inferior a IV, e não são estequiométricos, devido à substituição de alguns Mn (IV) por Mn (III) ou Mn (II), portanto, podem ser quimicamente ativos em consequência as transferências de elétrons (FRÍAS et al., 2007; ZAIED et al., 2011(a e b)). Além disso, devido a sua estrutura que é macro e mesoporosa, a birnessita também exibe uma boa capacidade adsorptiva (ZHOU et al., 2013).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento e a eficiência do óxido de manganês, tipo birnessita, na remoção do corante catiônico azul de metileno (AM), como composto modelo, de uma solução aquosa. Além disso, foi investigado a eficiência da eliminação da mistura de corantes, azul de metileno e orange G.

Os estudos foram acompanhados empregando a espectroscopia UV/Vis que é uma técnica importante para monitorar os processos envolvidos durante as reações experimentais. Os dados obtidos foram aplicados a resolução de curva multivariada por quadrados mínimos alternados (MCR-ALS) para avaliar a existência de diferentes componentes possivelmente degradados.

A associação dessas duas ferramentas, é interessante pois novas espécies no meio reacional podem estar ocultas pela sobreposição de bandas em análises univariadas como na espectroscopia UV/vis, assim o MCR-ALS tem como principal objetivo isolar ou resolver esses sinais instrumentais relativos a componentes de uma mistura para um monitoramento rápido, não destrutivo, sem a necessidade de separações físicas e dispendiosa (PAIVA, 2012; GONÇALVES et al., 2015).

### 1. REVISÃO DE LITERATURA

#### 1.1 A Presença de Corantes em Efluentes Industriais

Atualmente um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água por rejeitos industriais que são, na maioria das vezes, descartados diretamente nos mananciais, podendo gerar vários efeitos nocivos a diferentes organismos vivos devido à alta toxicidade de alguns componentes que estão presentes nesses efluentes. As classes gerais de alguns compostos que ocorrem em águas contaminadas são: solventes, agrotóxicos, corantes, fármacos, pesticidas, bifenil, policloradas (PCBs), clorofenóis, arsênio e metais pesados (JO & TAYADE, 2014)

Os corantes são considerados uma importante fonte de poluição, pois podem ser tóxicos para alguns microorganismos, prejudica a vida aquática devido à baixa penetração de luz, reduzindo a fotoabsorção e afetando a eficiência fotossintética, (KUMAR et al., 2006; TAYADE, 2014, HOLKAR et al., 2016). Além disso, alguns corantes sintéticos são cancerígenos e difíceis de degradar, pois possuem estruturas aromáticas complexas compostas, por exemplo, por grupos azos (como os azos-aromáticos) e quinonas (como as antroquinonas), que as tornam mais estáveis em relação a luz e resistentes a biodegradação, (FORGACS et al., 2004; WU et al., 2015; DANG et al., 2016; VARGHESE et al., 2017)

Uma quantidade considerável de águas residuárias contendo corantes, é gerada por principalmente por indústrias, como indústrias de tecidos, couros, papeis, alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos e galvanoplastia (JO & TAYADE, 2014; VARGHESE et al., 2017). Dentre esses, a indústria têxtil é uma das principais responsáveis pelas águas residuárias contaminadas por corantes, devido ao grande volume de água que é consumido durante as operações de tingimento. Estima-se que a indústria têxtil está entre as indústrias globalmente que mais usam água durante os seus processos e quase toda a água residuária descarregada, está altamente poluída, principalmente por corantes (HOLKAR et al., 2016).

Estudos brasileiros feito por Umbuzeiro et al. (2005) mostraram que no efluente tratado pela indústria de uma usina de processamento de tintas, no rio de Cristais, em São Paulo, continha corantes mutagênicos. Verificaram também que nas lamas geradas pela planta de tratamento de água potável dessa mesma cidade, o corante Disperse Blue 373 contribuía com 55% da mutagenicidade. Oliveira et al. (2007) analisaram essas amostras de efluentes, brutas e tratadas pela mesma usina previamente analisada por Umbuzeiro et al. (2005) e também

verificaram a presença de amins aromáticas e outros compostos potencialmente mutagênicos presentes na água, mesmo após a planta de tratamento de água potável.

Esses fatos mostram que os métodos convencionais de tratamentos, não são eficientes ou não conseguem degradar totalmente moléculas orgânicas complexas, como a de vários tipos de corantes, além disso há geração de uma grande quantidade de lodo contaminado (UMBUZEIRO et al., 2005, OLIVEIRA et al., 2007). Portanto, existe a necessidade de a comunidade acadêmica explorar técnicas que possam ser eficientes e de baixo custo para degradar esses contaminantes, assegurando a remoção desses poluentes químicos e tóxicos das águas residuárias antes do seu descarte no ambiente (HOLKAR et al., 2016).

## 1.2 PRINCIPAIS METODOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENS EM ÁGUAS

### 1.2.1 Processos Adsorptivos

Uma variedade de tecnologias de tratamento para águas residuárias industriais tem sido investigada quanto a eficiência, viabilidade e o baixo custo. Muitos desses estudos então concentrados na aplicação de compostos que possuem alta capacidade adsorptiva, como os carvões ativados, zeólitas, sílica gel e aluminas. Estes compostos, são muito utilizados para a remoção de moléculas complexas e resistentes aos tratamentos convencionais, devido esses materiais terem estruturas micro e macroporosas e área superficial alargada que lhes conferem uma alta capacidade adsorptiva (GISI et al., 2016).

Recentemente estudos buscam por adsorventes alternativos, que sejam mais econômicos, eficientes e facilmente disponíveis, como resíduos de subprodutos agrícolas, industriais, marítimos e de solo e minérios. Essa idealização, traz duas vantagens como a possibilidade de reutilizar esses lixos industriais ou domésticos e o tratamento de águas residuárias (BARATHI & RAMESH, 2013; ANASTAPOULOS & KYZAS, 2014; GISI et al., 2016).

Ribeiro et al. (2015) mostraram que resíduos de escama de peixes, material que inicialmente não teria nenhuma utilidade, pode ser transformado em um adsorvente com uma capacidade adsorptiva máxima de 242,20 mg g<sup>-1</sup>. Segundo os autores, 5,0 mg dessa substância conseguiu remover completamente a cor de 50 mL do corante reativo Vermelho 5G a 100 mg L<sup>-1</sup>.

Postai et al. (2016) observaram uma capacidade máxima adsorptiva de 119 e 178 mg g<sup>-1</sup> para remoção completa de 100 mg L<sup>-1</sup> dos corantes catiônicos Rhodamina B e Azul de Metileno, individualmente, após a adição de 0,05 g em 20 mL de um novo adsorvente preparado a partir de resíduos de sementes *Aleurites moluccana*, popularmente conhecido como noz da Índia.

No entanto, mesmo sendo resíduos sem utilidades e que seriam descartados, a dificuldade desses estudos é a regeneração desses adsorventes a baixo custo. Alguns desses produtos precisam passar por ativações e preparações que fazem com que eles se tornem economicamente inviáveis. Uma desvantagem dessa técnica no tratamento de águas residuárias é que não ocorre degradação dos compostos poluentes, resultando apenas numa separação de fase e a deposição final dos poluentes ainda é um problema (HOLKAR et al., 2016).

### 1.2.2 Processos Oxidativos Avançados

Outro método muito importante usado no tratamento de águas residuárias industriais contendo poluentes orgânicos persistentes e recalcitrantes são os processos oxidativos avançados (POA's), assim definido por Glaze, em 1989. Estes processos se baseiam na geração de poderosas espécies transitórias, principalmente os radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) que são altamente reativos e não seletivos devido ao seu alto poder de oxidação cujo potencial padrão de redução é 2,80 V, muito superior a outros oxidantes como pode ser observado na Tabela 1 (BOCZKAJ & FERNANDES, 2017; TROJANOWICZ et al., 2018).

**Tabela 1.** Potencial redox de alguns oxidantes a 25 °C

Espécie	Fórmula química	E° (V)
Flúor	$\text{F}_2$	+3,03
Radical hidroxil	$\cdot\text{OH}$	+2,80
Ozônio	$\text{O}_3$	+2,07
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2$	+1,78
Permanganato	$\text{MnO}_4^-$	+1,68
Dióxido de Cloro	$\text{ClO}_2$	+1,57
Hipoclorito	$\text{ClO}_4^-$	+1,43
Cloro	$\text{Cl}_2$	+1,36
Oxigênio	$\text{O}_2$	+1,23
Iodo	$\text{I}_2$	+0,54

**FONTE:** Domènech et al. (2001); Texeira & Jardim (2004).

Devido a isso, os radicais hidroxil podem reagir com vários tipos de compostos orgânicos, produzindo outros de cadeias mais curtas que podem ser facilmente biodegradáveis, ou conduzir a uma mineralização completa. As reações mais frequentes que envolvem os radicais hidroxil e um composto orgânico, são reações de substituição em anéis aromáticos, transferência de átomos de hidrogênio, transferência de elétrons e/ou adição a ligações carbono-carbono não saturadas (TROJANOWICZ et al, 2018; BOCZKAJ & FERNANDES, 2017).

Existem muitos tipos de reações envolvendo fortes oxidantes que conduzem a formação dos radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), tais como, a ozonização, a decomposição do peróxido de hidrogênio, a irradiação por luz UV e também utilizando a combinação dessas técnicas. Esses processos podem contar ou não com a presença de catalisadores, como por exemplo, o processo Fenton, em que as radicais hidroxil são gerados a partir da decomposição do peróxido de

hidrogênio pelos íons ferrosos,  $\text{Fe}^{2+}$ , ou férricos,  $\text{Fe}^{3+}$ . Esses sistemas contendo catalisadores, são chamados de sistemas heterogêneos (POYATOS et al., 2010; BOCZKAJ & FERNANDES, 2017).

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir, por exemplo, o equilíbrio químico sem sofrer alterações químicas. Existem diversos trabalhos envolvendo uma variedade de catalisadores metálicos (Fe, Cu, Pt, Rh, Ni e Pd) e óxidos metálicos ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$ ) (TEXEIRA & JARDIM, 2004).

Como salientado, vários mecanismos podem conduzir a geração de radicais e cada sistema oxidativo pode ser efetivo a um determinado tratamento de águas residuárias e condições operacionais. No entanto, para atingir uma oxidação completa, é necessário, muitas vezes, de uma demanda alta do consumo de energia elétrica e/ou reagentes para gerar essas fortes condições oxidativas, tornando-os economicamente inviáveis na aplicação em alta escala do tratamento de águas residuárias. Por isso, esses processos oxidativos tem sido mais utilizados como tratamentos alternativos no intuito de degradar moléculas com massa molecular maior a moléculas menores e de propensões não tóxicas que são facilmente biodegradáveis (SILANPÄÄ et al., 2018; BOCZKAJ & FERNANDES, 2017).

### 1.3 ÓXIDO DE MANGANÊS

Os óxidos de manganês são facilmente encontrados em solos e em sedimentos de grandes áreas do oceano e no fundo de muitos lagos de água doce, como agregados de grãos finos ou nódulos pouco cristalinos, sendo designados como compostos amorfos. Estima-se que eles cobrem cerca de 10-30% do piso do oceano pacífico e são importantes no controle natural de uma variedade de reações químicas que afetam as águas subterrâneas e a composição do solo, como o controle da concentração de metais pesados (POST, 1999).

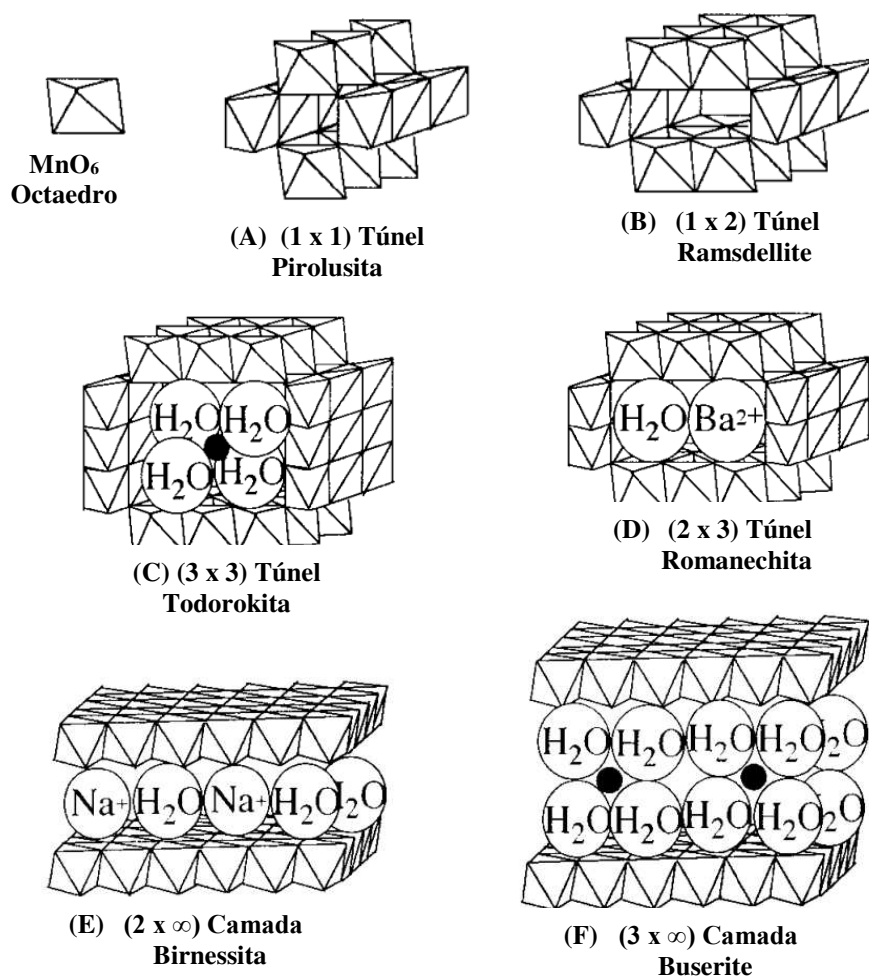
Recentemente, os óxidos de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) foram relatados como importantes candidatos na aplicação prática para a degradação de compostos orgânicos em águas residuárias industriais (ZHANG et al., 2015). Existe um grande interesse pelas propriedades desses compostos, que além de serem catalisadores heterogêneos, como relatado anteriormente, em POAs, eles têm mostrado outras diversas funcionalidades em catálise redox, em processos adsorptivos, eletroquímicos, como sensores e supercapacitores (WEI et al., 2010).

As diferentes estruturas dos óxidos de manganês, que podem ser micro ou mesoporosos, resultam das diferentes rotas sintéticas com que eles podem ser preparados. Dessa forma, fatores como variações no tamanho da partícula, a quantidade e tipo de defeitos nas estruturas dos óxidos obtidos por essas diferentes sínteses, podem influenciar nas suas diferentes propriedades catalíticas, adsorptivas, eletroquímicas e de troca iônica (BROCK et al., 1998; AHMED, 2016).

Devido à baixa cristalinidade desses óxidos, os fatores que levam ao melhor direcionamento para formação das suas diferentes estruturas, ainda é um assunto muito discutido entre os pesquisadores (BROCK et al., 1998; AHMED, 2016). O manganês é um elemento de transição contendo vários estados de oxidação ( $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn(III)}$  e  $\text{Mn(II)}$ , são os mais comuns), que podem conduzir a formação de vários tipos de óxidos estáveis com diferentes morfologias (WEI et al., 2010). A maioria dessas estruturas, são formadas por vários blocos de octaedros de  $\text{MnO}_6$  compartilhando vértices ou arestas para produzir estruturas em cadeias ou túneis e estruturas em camadas (FENG et al., 1999).

Turner e Buseck (FENG et al., 1999) propuseram uma representação esquemática para as diferentes estruturas dos óxidos de manganês em túneis e camadas. Alguns exemplos podem ser observados na figura 1. Os números 1, 2, 3, e n correspondem ao número de unidades de cadeias de octaedros  $\text{MnO}_6$ . Quando essas unidades estão sendo compartilhadas pelos vértices a estrutura em rede de túnel é formada (Figura 1, A-D) e quando  $n \rightarrow \infty$  a rede corresponde a uma estrutura em camada (Figura 1, E e F).

//



**Figura 1.** Representação esquemática das estruturas dos diferentes óxidos de manganês.

**FONTE:** Adaptado de Feng et al. (1999)

### 1.3.1 Remoção de Poluentes Orgânicos por Óxidos de Manganês - Tipo Birnessita

De acordo com Zhang et al., (2015), os óxidos de manganês, tipo birnessita têm mostrado potencial maior do que os outros óxidos de manganês na remoção de compostos orgânicos presentes em águas residuárias. Isso provavelmente se deve a sua diferente morfologia, uma vez que estruturas em camadas favorecem a intercalação e desintercalação de cátions  $H^+$  e/ou metais alcalinos favorecendo reações cinética e adsorptivas (AHMED, 2016).

A birnessita ( $\delta$ - $MnO_2$ ) possui estrutura lamelar bem organizada compartilhando bordas octaédricas de  $MnO_6$  com moléculas de água e cátions alcalinos ( $K^+$ ,  $Na^+$ , ...) no seu espaço interlamelar que equilibram a pequena carga negativa global decorrente das lamelas. A

birnessita apresenta estados de oxidação médio do manganês inferior a IV, e não são estequiométricos, devido à redução de Mn (IV) à Mn (III) ou Mn (II). Portanto, a birnessita, pode ser quimicamente ativa em consequência das transferências de elétrons (FRÍAS et al., 2007; ZAIED et al., 2011(a)).

Pang et al. (2017), propuseram experimentos nos quais foi possível a remoção de 99,1% de 100 mg L<sup>-1</sup> do corante Azul de metileno (AM) de uma solução aquosa tratada com 4 g L<sup>-1</sup> de birnessita, em pH 7. De acordo com os autores a remoção do corante ocorreu principalmente pelo mecanismo de adsorção através de interações eletrostáticas entre o AM, corante catiônico, e a birnessita.

Zhou et al. (2013) evidenciaram que as características porosas das nanoestruturas da birnessita foram benéficas para uma rápida remoção de 95%, em apenas 10 min de reação, do corante aniônico Ponceau 2R, em pH 1,7 de uma solução aquosa. Segundo os autores a remoção consistiu predominantemente de um processo adsortivo devido às fortes atrações eletrostáticas entre esse corante aniônico e a birnessita (pH<sub>pcz</sub>= 4,5). Porém os resultados obtidos pelos espectros UV/Vis mostraram uma nova banda na região do ultravioleta (250 nm). Assim os autores sugeriram também, que talvez, existissem reações redox envolvidas no sistema.

Alguns estudos (Zaied et al., 2011a, 2011b) apontaram que os dois tipos de mecanismo, processos adsortivos e oxidativos por transferência de elétrons, podem estar envolvidos na degradação de compostos orgânicos pela birnessita. Nesses estudos os autores mostraram efetiva degradação dos corantes catiônico Azul de Metileno e o corante aniônico Índigo de Carmim de sistemas aquosos em valores de pH baixos, individualmente, utilizando filmes finos de birnessita eletrodepositadas em SnO<sub>2</sub>.

Lin et al. (2013), estudaram a birnessita revestida com areia (MOCS), com intuito de imitar a sua reatividade in natura com contaminantes ambientais em contrapartida a birnessita pura sintética. O Bisfenol A (BPA), em um sistema aquoso, foi utilizado como composto modelo e foi possível observar que com o uso de MOCS a taxa de degradação foi mais lenta se comparada com o uso da birnessita pura sintética. Pôde ser observado 99% de transformação do Bisfenol A utilizando 5,0 g L<sup>-1</sup> de BPA e 60 g L<sup>-1</sup> de MOCS em 80 min de reação e pH 4,5. Os resultados indicaram que em condições mais ácidas a transformação do BPA era facilitada, enquanto que em condições básicas a reação não era tão favorável.

Chen et al. (2018), mostraram eficiente degradação de β-bloqueadores (betaxolol, atenolol e metoprolol) pela Birnessita; foi possível observar que a velocidade da reação diminuía com o aumento do pH. Um mecanismo de transferência de elétrons dos β-bloqueadores para a birnessita foi discutido, no qual os autores propuseram que a reação se inicia na formação de

um complexo de superfície seguindo pela transformação de radicais intermediários levando a formação de produtos de hidroxilação e clivagem aos compostos de cadeia ramificada curta.

De acordo com esses trabalhos é possível observar que o mecanismo que envolve o processo de remoção dos compostos orgânicos pela birnessita ainda é um grande desafio entre os pesquisadores. Mas é possível notar que esses óxidos têm tanto a capacidade de adsorver como de degradar diferentes espécies ou moléculas químicas e a variação dos valores de pH da solução devem ainda ser estudados cautelosamente, pois eles podem exercer alterações críticas sobre a taxa oxidativa e/ou adsorção (ZHANG et al., 2015).

## 1.4 ESPECTROSCOPIA UV/VIS MOLECULAR E A QUIMIOMETRIA APLICANDO A METODOLOGIA DO MCR-ALS

A espectroscopia UV/Visível é uma importante técnica utilizada para facilitar análises qualitativas e quantitativas de processos químicos durante o monitoramento de compostos em uma variedade de reações químicas. Os dados e/ou matrizes obtidas por essa técnica podem contribuir muito com os estudos, por exemplo, inferindo sobre os processos que podem estar envolvidos na dissolução de produtos químicos ativos, na estabilidade de compostos durante as reações químicas ou para o estudo cinético de degradação e adsorção de compostos orgânicos (HOLLER et al., 2009; ALEXANDER & EDWARDS, 2016)

A absorção de radiação ultravioleta ou visível por uma molécula é, geralmente, o resultado da transição de elétrons de valência que podem ser excitados para níveis mais altos de energia. Isso ocorre, quando as moléculas são irradiadas por diversas fontes de energia como, o calor, energia elétrica, luz ou reações químicas. Quando, por exemplo, a luz atravessa uma solução homogênea de uma espécie adsorvente, a fração de luz que é absorvida é proporcional ao número de moléculas no percurso da luz de acordo com a equação de Lambert-Beer (Equação 1) (HOLLER et al., 2009; BUSS & EGGERS, 2017)

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{Equação 1}$$

Em que (**P**<sub>0</sub>) é a potência da luz incidente e (**P**) é a potência da luz emergente, (**b**) é comprimento do percurso em (cm) através do qual a luz passa por uma célula contendo a solução do solvente e do analito, (**c**) é concentração em mols por litro e (**ε**) é a constante de proporcionalidade, chamada de absorvidade ou coeficiente de extinção molar. Enquanto (**ε**) é uma medida de intensidade da absorção, que depende de cada molécula, o comprimento de onda em que ocorre a absorção, como mostra a equação (2), é inversamente proporcional a energia que é absorvida pelas moléculas (HOLLER et al., 2009; BUSS & EGGERS, 2017)

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 2}$$

A partir da relação entre a quantidade de luz absorvida pelas moléculas e o comprimento de onda, é gerado um espectro, que geralmente tem uma ou mais bandas de absorção eletrônicas, cada uma das quais é formada por linhas muito próximas, porém discretas. Cada linha resulta

da transição de um elétron do estado fundamental para um dos muitos estados de energia vibracional e rotacional associados a cada estado de energia eletrônica excitada. Como as energias dos estados vibracionais e rotacionais diferem muito pouco, uma banda típica é formada pelo conjunto de linhas que estão bastante próximas (HOLLER et al., 2009).

A principal restrição da espectroscopia UV/vis é que o analito a ser analisado deve ter grupos cromóforos com absorções características, por exemplo, grupos funcionais que são capazes de absorver radiação ultravioleta-visível (~200-800 nm). Transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  exigem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais  $\pi$ .

Os corantes, são típicas moléculas aromáticas com deslocalização de elétrons prolongada. Os elétrons não associados com pares isolados por heteroátomos e/ou auxocromos, grupos saturados ligados ao cromóforo, alteram tanto o comprimento de onda como a intensidade da absorção (ALEXANDER & EDWARDS, 2016).

Os corantes, portanto, mudam de cores quando sofrem alterações na molécula, quando formam complexos com outras espécies ou quando reações envolvidas dão origem a outros produtos. Assim, a mudança espectral, que é o que percebemos, devido a mudança de cor de um corante, sempre tem uma base molecular no qual fornece mais uma janela para estudar a estrutura molecular e as suas interações (BUSS & EGGERS, 2017).

A espectroscopia UV/Visível permite obter grandes informações, como por exemplo, sobre o aparecimento de novos produtos em reações de decomposição. A desvantagem desse método, é que os dados espectrais geralmente são analisados univariadamente e cada banda espectral é atribuída a um cromóforo envolvido nas reações. Portanto, diferentes moléculas podem ter cromóforos com absorções semelhantes um do outro, ocorrendo a sobreposição de sinais (HOLLER et al., 2009). Ou seja, em análises univariadas as transições eletrônicas podem levar a uma combinação de linhas sobrepostas, não seletivas, dificultando análises teóricas mais detalhadas, principalmente em estudos de degradações, uma vez que, os dados não reconhecem essas sobreposições para poder separá-los.

Métodos quimiométricos multivariados (MCR-ALS) podem superar a maioria desses problemas relatados que surgem em análises univariadas (GARRRIDO et al., 2007). Através de estimativas estatísticas e matemáticas, esse recurso pode extrair e recuperar informações misturadas dos dados obtidos pela espectroscopia UV/Visível, sem necessidade de preparo prévio da amostra, sem geração de resíduos tóxicos e utilização de reagentes ou solventes químicos (GONÇALVES et al., 2015; KHATAEE et al., 2016; TERRA et al., 2017).

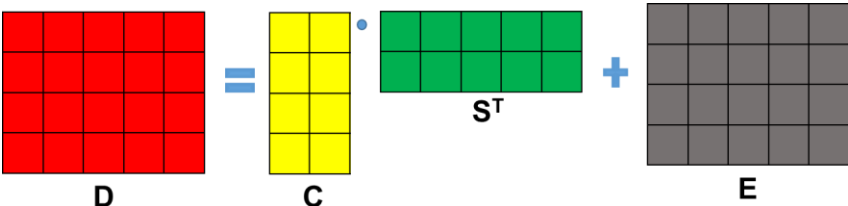
### 1.4.1 Metodologia MCR-ALS

Os objetivos principais do MCR-ALS são o isolamento ou resolução de sinais instrumentais, relativos aos componentes de uma mistura sem a necessidade de separações físicas. Ele tem a capacidade de recuperar informações misturadas, não seletivas, provenientes de uma matriz de dados (**D**) em contribuição com os dados puros no sistema (representados pelos perfis de concentração em **C** e perfis espectrais em **S<sup>T</sup>**) por meio de um processo iterativo de mínimos quadrados alternantes (ALS) (JAUMOT et al., 2004; MARÇO et al., 2014; GONÇALVES et al., 2015).

O MCR-ALS é capaz de decompor uma matriz de dados **D** (**m x n**), em duas novas matrizes, perfil de concentração **C** e perfil espectral puro **S<sup>T</sup>**, além disso é gerado uma matriz de resíduos, **E**. Na matriz **D** obtida de dados da espectroscopia UV/Vis, por exemplo, **m** são linhas de espectro gravados para diferentes amostras. Na maioria das vezes, a variável é o tempo e **n** são colunas das absorbâncias em diferentes comprimentos de onda (GONÇALVES et al., 2015).

Na matriz gerada com os perfis de concentrações relativas, **C**, o número de colunas será equivalente ao número de analitos presentes na matriz de dados, **D**. Na matriz de perfil espectral puro, **S<sup>T</sup>**, o número de linhas é que se refere ao número de analitos. Assim, de forma geral, a partir dessas decomposições em espectros puros, o MCR-ALS busca a otimização dos dados, ou seja, ele recupera as informações que melhor explicam a variância dos dados observados na matriz original, **D**, (MARÇO et al., 2014; JUAN et al., 2014).

A Equação (3) mostra o modelo geral do MCR e a Figura (2) é uma representação esquemática para esclarecer melhor a decomposição do matriz original **D** executada pelo MCR.

$$D = CS^T + E \quad \text{Equação 3}$$


O diagrama ilustra a equação  $D = CS^T + E$ . À esquerda, uma matriz **D** de 4x4 células vermelhas. À direita, uma matriz **C** de 4x2 células amarelas, seguida de um ponto azul, uma matriz **S<sup>T</sup>** de 2x4 células verdes, e um sinal de adição azul, e finalmente uma matriz **E** de 4x4 células cinzas. Abaixo de cada matriz está seu respectivo rótulo: **D**, **C**, **S<sup>T</sup>** e **E**.

**Figura 2.** Representação esquemática da decomposição da matriz **D** original executada pelo MCR nos perfis de concentração **C** e perfil espectral puro **S<sup>T</sup>** e resíduos **E**.

em que **D** é a matriz de resposta instrumental, **C** é a matriz de concentrações relativas, **S** é a matriz dos espectros puros e **E** é a matriz de resíduos.

Para executar o MCR-ALS de uma matriz obtida da espectroscopia UV/Vis, pode ser empregado diferentes algoritmos, tais como: algoritmo SVD (decomposição de valores singulares) que faz uma estimativa do número de componentes presentes na matriz de dados (**D**), algoritmo PURE permite estimar e obter os espectros ou concentrações dos componentes mais puros da matriz (pode ser escolhido pelo operador) e finalmente o MCR utiliza o algoritmo ALS para separar os perfis espectrais e os perfis de concentrações mais puros dos componentes da mistura. Após a escolha predefinida (**C** ou **S**, pelo algoritmo PURE) algumas restrições são então aplicadas para evitar resultados ambíguos rotacionais ou incertezas nas soluções do MCR (como a não-negatividade, unimodalidade e closure) (PAIVA, 2012; JUAN et al., 2014; JAUMONT et al., 2015).

O processo de otimização inicia a partir da equação (4) e de acordo com os critérios de convergência e interações predefinidos. Assim, se **S**, foi o espectro escolhido em PURE é possível estimar o valor de **C**, obtendo assim as matrizes **C**, **S** e reconstruindo uma matriz **D\***. Essa matriz **D\*** gerada, terá um resíduo, **E**, que deve ser igual ou menor, aos critérios predefinidos em relação a matriz **D** original. Caso contrário, o algoritmo faz novas estimativas realizando as mesmas operações a partir da equação (4), até que esse resíduo esteja de acordo com convergência estabelecida pelo operador do MCR (MARÇO et al., 2014; JUAN et al., 2014; JAUMONT et al., 2015).

$$\begin{aligned}
 D &= CS^T && \text{Equação 4} \\
 DS &= CS^T S \\
 DS(S^T S)^{-1} &= CS^T S(S^T S)^{-1} \\
 C^* &= DS(S^T S)^{-1} \\
 D^* &= C^* S^T \\
 D^* - D &= E \text{ (Analisar Resíduo)}
 \end{aligned}$$

Se o processo de otimização for concluído, os resultados do MCR serão um conjunto de perfis espectrais, de concentrações e parâmetros de qualidade relacionados ao ajuste do modelo, como a variância ( $R^2$ ) ou a falta de ajuste (LOF) que pode ser expressa pelas equações (5 e 6), respectivamente.

$$R^2 = \frac{\sum d_{ij}^2 \sum e_{ij}^2}{\sum d_{ij}^2}$$
 Equação 5

$$\%LOF = 100 \times \sqrt{\frac{\sum e_{ij}^2}{\sum d_{ij}^2}}$$
 Equação 6

Na qual  $d_{ij}$  é um elemento da matriz de dados  $\mathbf{D}$  e  $e_{ij}$  é o residual relacionado, que é obtido a partir da diferença entre o elemento de entrada e a reprodução do MCR-ALS ( $E = D - CS^T$ ). Desta forma, valores de  $R^2$  mais próximo possível de 1 e baixos valores de  $LOF$  são requeridos (MARÇO et al., 2014; JUAN et al., 2014).

## 1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 381-389, 2014.

AHMED, K. A. M. Exploitation of KMnO<sub>4</sub> material as precursors for the fabrication of manganese oxide nanomaterials. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, n. 3, p. 412-429, 2016.

BHARATHI, K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, v. 3, n. 4, p. 773-790, 2013.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

BROCK, S. L.; DUAN, N.; TIAN, Z. R.; GIRALDO, O.; ZHOU, H.; SUIB, S. L. A review of porous manganese oxide materials. **Chemistry of Materials**, v.10, p. 2619-2628, 1998.

BUSS, V.; LUTZ, E. UV-Visible Absorption Spectroscopy, **Dyes and Indicators Applications**, v.1. p. 503-510, London, 2017.

CHEN, Y.; LU, X.; LIU, L.; WAN, D.; CHEN, H.; ZHOU, D.; SHARMA, V. K. Oxidation of  $\beta$ -blockers by birnessite: Kinetics, mechanism and effect of metal ions. **Chemosphere**, v. 194, p. 588-594, 2018.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DANG, T. D.; BANERJEE, A. N.; TRAN, Q. T.; ROY, S. Fast degradation of dyes in water using manganese-oxide-coated diatomite for environmental remediation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 50-58, 2016.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, cap 1, v. 1, 2001.

EDWARDS, A. A.; ALEXANDER, B. D. UV-Visible Absorption Spectroscopy, **Organic Applications**, p. 511-519, 2017.

FENG, Q.; KANO, H.; OOI, K. Manganese oxide porous crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 319-333, 1999.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FRIAS, D.; NOUSIR, S.; BARRIO, I.; MONTES, M.; LÓPEZ, T.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Synthesis and characterization of cryptomelane-and birnessite-type oxides: Precursor effect. **Materials Characterization**, v. 58, n. 8-9, p. 776-781, 2007.

GARRIDO, M.; RIUS, F. X.; LARRECHI, M. S. Multivariate curve resolution–alternating least squares (MCR-ALS) applied to spectroscopic data from monitoring chemical reactions processes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 390, n. 8, p. 2059-2066, 2008.

GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Degradação térmica de tocoferol e produtos de oxidação em diferentes classes de azeite de oliva utilizando espectroscopia UV-Vis e MCR-ALS. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 864-867, 2015.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª Ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

JAUMOT, J.; GARGALLO, R.; DE JUAN, A.; TAULER, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, n. 1, p. 101-110, 2005.

JO, W. K.; TAYADE, R.J. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 11, p. 1781-1792, 2014.

JUAN, A.; JAUMOT, J.; TAULER, R. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem. **Analytical Methods**, v. 6, n. 14, p. 4964-4976, 2014.

KHATAEE, A.; GOHARI, S.; FATHINIA, M. Modification of magnetite ore as heterogeneous nanocatalyst for degradation of three textile dyes: simultaneous determination using MCR-ALS, process optimization and intermediate identification. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 172-184, 2016.

- KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a fresh water algae. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 1-2, p. 102-107, 2006.
- KUNZ, A.; PERALTA, Z. P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.
- LIN, K.; PENG, Y.; HUANG, X.; DING, J. Transformation of bisphenol A by manganese oxide-coated sand. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 3, p. 1461-1467, 2013.
- MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1525-1532, 2014.
- MUHAMMAD, A.; SHAFEEQ, A.; BUTT, M. A.; RIZVI, Z. H.; CHUGHTAI, M. A.; REHMAN, S. Decolorization and removal of cod and bod from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced oxidation processes (AOPS). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 453-459, 2008.
- OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; SAKAGAMI, M. K.; ZANONI, M. V. B.; UMBUZEIRO, G. A. Chemical characterization of a dye processing plant effluent—identification of the mutagenic components. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 626, n. 1, p. 135-142, 2007.
- PAIVA, J. C. D. **Monitoramento da degradação eletroquímica de fármacos em água usando anodos de diamante dopado com boro empregando espectroscopia UV/Vis e resolução de curva multivariada**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- PANG, J.; FU, F.; DING, Z.; LU, J.; LI, N.; TANG, B. Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 77, p. 168-176, 2017.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, n. 10, p. 1047-1060, 2002.
- POST, J. E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 7, p. 3447-3454, 1999.

POSTAI, D. L.; DEMARCHI, C. A.; ZANATTA, F.; MELO, D. C. C.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 2, p. 1713-1723, 2016.

POYATOS, J. M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, p. 187, 2010.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. Characterization of oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693-701, 2015.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 56-76, 2018.

TERRA, L. R.; CATRINCK, M. N.; TEÓFILO, R. F. MCR-ALS applied to the quantification of the 5-hydroxymethylfurfural using UV spectra: Study of catalytic process employing experimental design. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 167, p. 132-138, 2017.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático**, v. 3, p. 83, 2004.

TROJANOWICZ, M.; BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; BARTOSIEWICZ, I.; KULISA, K. Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS)—A review of recent advances. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 170-199, 2018.

UMBUZEIRO, D. A. G.; FREEMAN, H. S.; WARREN, S. H.; DE OLIVEIRA, D. P.; TERA, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. **Chemosphere**, v. 60, n. 1, p. 55-64, 2005.

WEI, W.; CUI, X.; CHEN, W.; IVEY, D. G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 3, p. 1697-1721, 2011.

WU, S.; WALLACE, S.; BRIX, H.; KUSCHK, P.; KIRUI, W. K.; MASI, F.; DONG, R. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: challenges, operational strategies and overall performance. **Environmental Pollution**, v. 201, p. 107-120, 2015.

ZAIED, M.; PEULON, S.; BELLAKHAL, N.; DESMAZIERES, B.; CHAUSSE, A. Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 441-450, 2011a.

ZAIED, M.; CHUTET, E.; PEULON, S.; BELLAKHAL, N.; DESMAZIÈRES, B.; DACHRAOUI, M.; CHAUSSÉ, A. Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 42-51, 2011b.

ZHANG, Weixin et al. Large-scale synthesis of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 6, p. 408-412, 2006.

ZHANG, W.; YANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, Y.; WEN, X.; YANG, S. Engineering birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanosheets on fiberglass for pH-dependent degradation of methylene blue. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 83, p. 40-46, 2015.

ZHOU, J.; YU, L.; SUN, M.; YANG, S.; YE, F.; HE, J.; HAO, Z. Novel synthesis of birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanostructure for water treatment and electrochemical capacitor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 28, p. 9586-9593, 2013.

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO ÓXIDO DE MANGANÊS NA REMOÇÃO DE CORANTES DE SISTEMAS AQUOSOS

### 2. INTRODUÇÃO

A química do manganês é complexa, devido aos seus vários estados de oxidação (II, III, IV, VI e VII) e podem conduzir a uma variedade de óxidos com diferentes morfologias, porosidade e texturas. Esses óxidos de manganês podem ocorrer na forma de nódulos ou partículas discretas originadas de diversas rotas sintéticas ou in natura, porém essa diversidade na formação de suas estruturas podem conduzir a sólidos pouco cristalinos e difíceis de preparar (BROCK et al., 1998; FENG et al., 1999; WEI et al., 2010; AHMED, 2016).

Porém, os óxidos de manganês, como a birnessita, têm exibido boa capacidade de adsorção e catálise. Sua estrutura é formada por camadas de octaedros de  $MnO_6$  compartilhando vértices e arestas. O Mn (IV) é a principal forma presente na estrutura lamelar da birnessita com apenas pequenas quantidades de Mn (III). E entre as camadas desses óxidos são encontrados cátions alcalinos e moléculas de água. São compostos meso ou macroporosos, o que favorece processos adsorptivos e de troca iônica. Podem também ser quimicamente ativos, em consequência das transferências de elétrons decorrentes da redução do Mn (IV) presente em suas estruturas à Mn (III) e/ou Mn (II) (FRÍAS et al., 2007; ZAIED et al., 2011 (a); ZHANG et al., 2015).

Devido a essas propriedades singulares da birnessita, existe um grande interesse em compreender o seu comportamento e capacidade de remoção de compostos orgânicos persistentes em águas residuárias. Parâmetros como a área superficial, porosidade, tamanho das partículas, concentrações, tempo de contato, temperatura e principalmente a variação dos valores de pH da solução podem exercer alterações críticas sobre a taxa oxidativa e/ou adsorptiva de um composto orgânico pela birnessita e precisam ser minuciosamente analisados.

Os corantes são considerados uma importante fonte de poluição das águas, pois podem ser tóxicos para alguns microorganismos, prejudicam a vida aquática e alguns corantes sintéticos têm mostrado serem cancerígenos, mutagênicos e difíceis de degradar. Suas estruturas complexas compostas, os tornam mais estáveis em relação a luz e resistentes a

biodegradação (FORGACS et al., 2004; VARGHESE et al., 2017; DANG et al., 2016; WU et al., 2015).

A espectroscopia UV/Visível permite obter grandes informações, como por exemplo, sobre o aparecimento de novos produtos em reações de degradação. Porém, cada banda espectral gerada é atribuída a um cromóforo envolvido nas reações. Assim, diferentes moléculas podem ter cromóforos com absorções semelhantes um do outro, ocorrendo a sobreposição de sinais (HOLLER et al., 2009).

De acordo com Garrido et al. (2007) o uso da técnica de Resolução de Curva Multivariada com Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS) têm chamado atenção por apresentar capacidade de superar esse tipo de problemas através de estimativas estatísticas e matemáticas. O recurso pode extrair e recuperar informações misturadas dos dados obtidos pela espectroscopia UV/Visível, sem a geração de resíduos tóxicos e utilização de reagentes ou solventes químicos (GONÇALVES et al., 2015; KHATAEE et al., 2016; TERRA et al., 2017).

Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho, foi investigar diferentes parâmetros durante o processo de remoção (degradação ou adsorção) do corante azul de metileno, como composto modelo, em uma solução aquosa pela birnessita. Procurando obter dados que possam esclarecer melhor o comportamento desse óxido durante esse processo. Além disso, teve também como propósito avaliar a eficiência de eliminação de uma mistura de corantes (azul de metileno (AM), corante catiônico e orange G (OG), corante aniônico). Os estudos foram acompanhados empregando a espectroscopia UV/Vis e associando à ferramenta quimiométrica de resolução de curva multivariada por quadrados mínimos alternados (MCR-ALS).

## 2.1 OBJETIVOS

### 2.1.1 Objetivo Geral

Investigar diferentes parâmetros que influenciam no comportamento cinético de remoção do corante Azul de Metileno (AM) em solução aquosa pela birnessita.

### 2.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar o óxido de manganês, tipo birnessita, empregando o método descrito por Liu et al. (2016).
- ✓ Caracterizar o óxido de manganês preparado utilizando as técnicas de difração de Raio X, Espectroscopia de Infravermelho e Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- ✓ Avaliar os efeitos do pH, quantidade do óxido, tempo de contato e temperatura na cinética de remoção do corante AM.
- ✓ Investigar possíveis compostos de degradação do AM utilizando a espectroscopia UV/Vis aliada ao MCR-ALS
- ✓ Verificar o teor de carbono orgânico total (TOC) no final da reação.
- ✓ Avaliar também a eficiência da remoção de uma mistura de corantes (azul de metileno e orange G) pela birnessita.

## 2.2 MATERIAS E MÉTODOS

### 2.2.1 Padrões e Reagentes

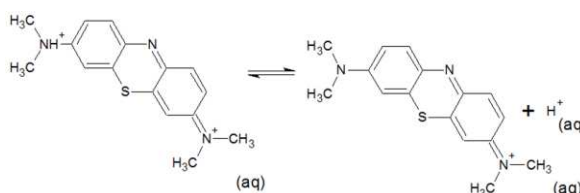
Os reagentes utilizados nesse trabalho foram o Cloridrato de Hidroxilamina 96% (HONH<sub>3</sub>Cl; CAS: 5470-11-1) e o Cloreto de Sódio 99% (NaCl; CAS: 76647-14-5) ambos adquiridos da Isofar (Rio de Janeiro, Brasil). O Permanganato de Potássio 99% (KMnO<sub>4</sub>; CAS: 7722-64-7) e o Álcool Butílico Terciário 99% (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O; CAS: 75-65-0) ambos obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). O Álcool Etílico Absoluto 99,7% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; CAS: 64-17-5) da LS Chemicals (São Paulo, Brasil). O Nitrito de Sódio 97% (NaNO<sub>2</sub>; CAS: 7632-00-0) da Dinâmica (São Paulo, Brasil) e foi disposto de soluções de HCl e NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> para ajustes de pH.

Os corantes utilizados foram o Azul de Metileno da Vetec (CAS: 61-73-4; Brasil), o Orange G da BDH Chemicals Ltd (CAS: 1936-15-8; Brasil) e o Acetato de Thionin da Aldrich que foi usado como padrão de subproduto de degradação pelo óxido de manganês (CAS: 78338-22-4; USA). As propriedades dos corantes AM e OG são mostradas nas Tabelas 2 e 3. Todos os produtos químicos eram de grau analítico e usados sem mais purificação.

**Tabela 2.** Propriedades do corante Azul de Metileno.

<b>Nome Comum</b>	Azul de Metileno
<b>Nome IUPAC</b>	3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-iumchloride
<b>Marca</b>	Vetec
<b>Número C. I</b>	52015 <sup>a</sup>
<b>Classe Química</b>	Thiazina <sup>a</sup>
<b>Ionização</b>	Básica <sup>a</sup>
<b>Cor</b>	Azul <sup>a</sup>

### Fórmula Estrutural

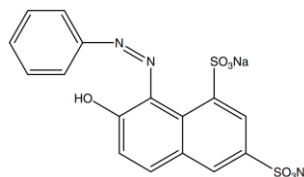


<b>pKa</b>	4,88 <sup>b</sup>
<b>Massa molar / (g mol<sup>-1</sup>)</b>	373,90

<sup>a</sup><http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/52015.htm> <sup>b</sup>Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD / Labs)

**Tabela 3.** Propriedades do corante Orange G

<b>Nome Comum</b>	<b>Orange G<sup>a</sup></b>
<b>Nome IUPAC</b>	7-Hydroxy-8-phenylazo-1,3-naphthalenedisulfonic acid
<b>Marca</b>	BDH Chemicals ltd
<b>Número C. I</b>	16230 <sup>a</sup>
<b>Classe Química</b>	Azo <sup>a</sup>
<b>Ionização</b>	Ácido <sup>a</sup>
<b>Cor</b>	Laranja <sup>a</sup>

**Fórmula Estrutural**

<b>pKa</b>	13,7 <sup>b</sup>
<b>Massa molar / (g mol<sup>-1</sup>)</b>	452,37

<sup>a</sup><http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/16230.htm> <sup>b</sup>Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD / Labs)

**2.2.2 Síntese do óxido de manganês – tipo birnessita**

A birnessita foi preparada pela redução de permanganato de potássio por solução de cloridrato de hidroxilamina à temperatura ambiente e em pH 6,5 utilizando o método descrito por Liu et al. (2016).

Foram adicionados, gota a gota, (velocidade de aproximadamente 0,7 mL min<sup>-1</sup>) 200 mL da solução de NH<sub>2</sub>OH.HCl 0,07 mol L<sup>-1</sup> à solução de KMnO<sub>4</sub> (200 mL, 0,1 mol L<sup>-1</sup>) mantida sob agitação vigorosa. Uma suspensão preta-castanha foi formada com a adição de NH<sub>2</sub>OH.HCl, que foi rapidamente filtrada e lavada com água deionizada até a condutividade do filtrado estar abaixo de 20,0 μS cm<sup>-1</sup>. Os produtos preparados foram subsequentemente secos em estufa a 50 °C e desagregados em almofariz de ágata.

**2.2.3 Caracterização da birnessita**

As estruturas do cristal das amostras preparadas foram caracterizadas por raios X (XRD, Bruker D8 Discover DaVinci) equipado com uma fonte de radiação Cu-Kα, (λ = 0.154 nm, 40 kV e 40 mA), por espectroscopia de infravermelho (IR-ATR) marca VARIAN-660-IR com acessório de reflectância atenuada POKE GladiATR e a área superficial específica foi calculada aplicando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), no qual, a aquisição dos dados foram

feitas por um analisador de superfície (Quantachrome) utilizando 0,077 g da amostra e adsorção/dessorção de nitrogênio a 77.3 K.

#### **2.2.4 Remoção de Corantes de um Sistema Aquoso com Óxido de Manganês Tipo Birnessita**

Os experimentos para analisar a influência das variáveis: tempo de contato, dose da birnessita, temperatura e diferentes valores de pH da solução foram feitas em um béquer de vidro, como reator (capacidade de 1000 mL).

Em 500 mL de solução de AM ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) com temperatura e pH controlados a mistura foi agitada brandamente com auxílio um agitador magnético (IKA c-mag hs7) e de um pHmetro (Mettler Toledo FiveEasy Plus<sup>TM</sup>).

Alíquotas de 2 mL foram retiradas em diferentes intervalos de tempo e filtradas ( $0,45\mu$ ) e delas foram obtidos os espectros de absorvância entre (200 - 700 nm) (U-2000 Hitachi).

A taxa de remoção/degradação do AM foi determinada pelas absorvâncias em 664 nm, segundo a Equação 7:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{A_i - A_t}{A_i} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que  $A_i$  e  $A_t$  são os valores de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do corante (AM; 664 nm e OG; 483 nm) no tempo inicial e em cada intervalo de tempo, respectivamente.

O efeito da dose de birnessita foi avaliado usando 500 mL de soluções de AM ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) em diferentes quantidades do sólido (25, 50, 100, 150  $\text{g L}^{-1}$ ) de birnessita.

Utilizando as melhores condições foi feito o estudo cinético e termodinâmico em diferentes temperaturas 16, 22, 32 e 42 °C. Essas temperaturas foram controladas com ajuda de um banho termostatizado.

Foi avaliado o efeito da aeração borbulhando gás  $\text{N}_2$  ao sistema durante todo o processo e também foi avaliado os efeitos da presença de capturadores de radicais, adicionando-se o álcool *tert*-butílico ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou  $\text{NaNO}_2^-$  ( $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Nas melhores condições foi também verificado a remoção do corante orange G da água pela birnessita. Posteriormente foi avaliado a eficiência da eliminação da mistura dos corantes, azul de metileno  $7 \text{ mg L}^{-1}$  e orange G  $7 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 2.2.5 Dessorção do azul de metileno da birnessita

Soluções de etanol 99% e NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram utilizadas como reagentes dessorventes após um procedimento de remoção/adsorção do AM da água pela Birnessita.

Para isso, foi colocado em um tubo falcon, como reator, 50 mg de birnessita em 50 mL de AM 70 mg L<sup>-1</sup>, o sistema foi deixado sob agitação branda em uma mesa agitadora. Esse procedimento foi feito em triplicata nos diferentes valores de pH (2,0; 4,0; 6,0 e 8,0).

Para os valores de pH 2,0 e 4,0 o sistema foi deixado na mesa agitadora por 120 min. Nos 40 minutos iniciais, o cronômetro era parado a cada 10 min, para o ajuste de pH do sistema reacional.

No tratamento feito em valores de pH 6,0 e 8,0 o sistema ficou sob agitação por 31 h (1860 min) e nas 7 primeiras horas (420 min) o cronômetro foi parado a cada 60 min para o ajuste de pH.

Em seguida ciclos de 10 min de centrifugação a 8000 rpm foram realizados para separar a birnessita do sobrenadante e lavar o sólido (com água deionizada). O sólido adsorvente (birnessita) foi deixado secando em estufa à 50 °C por 24 h.

A dessorção foi então realizada acrescentando 50 mL de um dos reagentes dessorventes (etanol 99% ou NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e deixado sob agitação em uma lavadora ultrassônica (Sanders Medical, SoniClean 2, 40 kHz) por 80 min.

### 2.2.6 Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC)

Foi determinado o teor de carbono orgânico total (TOC) utilizando o instrumento Shimadzu TOC 00642 Analyser

Para essas análises, foi construído uma curva analítica ( $y = a + bx$ ), na faixa de 1 a 100 mg L<sup>-1</sup>, utilizando padrões de TC (1000 mg/L) preparados com hidrogenoftalato de potássio e os padrões de IC (1000 mg/L) com hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio.

Assim, a partir dessa curva pode-se determinar os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) utilizando as Equações 8 e 9:

$$LD = \frac{3 \times s}{a} \quad \text{Equação 8}$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{a} \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $s$  é o desvio padrão do termo constante e  $a$  é a inclinação da reta (sensibilidade analítica).

Para a determinação da perda do teor de carbono orgânico total ( $\text{TOC}_{\text{OXIDADO}}$ ) ao final da reação do AM com a birnessita, foram preparados 100 mL de solução do corante a  $70 \text{ mg L}^{-1}$ , em que 50 mL dessa solução foram separados para análise de  $\text{TOC}_{\text{INICIAL}}$  e os outros 50 mL foram deixados em agitação com a birnessita, nas melhores condições encontradas nos procedimentos descritos pelo item 2.2.4.

A solução final obtida foi separada do sólido por 15 min de centrifugação a 8000 rpm e submetida à análises de  $\text{TOC}_{\text{FINAL}(120 \text{ min} / 3600 \text{ min})}$ .

O sólido foi tratado para dessorção utilizando  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como reagente dessorvente assim como descrito no item 2.2.5, posteriormente a solução dessorvida foi também levada para análises de  $\text{TOC}_{\text{DESSORÇÃO}(120 \text{ min} / 3600 \text{ min})}$ .

### **2.2.7 Resolução de Curva Multivariada**

Foram obtidas matrizes de dados de absorvância para os diferentes valores de pH (2,0; 4,0; 6,0 e 8,0) separadamente e para a análise da eficiência de remoção da mistura dos corantes (AM e OG) pela birnessita como descrito no item 2.2.4.

As linhas da matriz representam as amostras nos diferentes intervalos de tempos de reação e as colunas representam as absorvâncias obtidas em cada comprimento de onda dado pela varredura por espectroscopia UV/Vis. Todas as matrizes foram importadas para ambiente do Matlab (Mathwork R2016a Inc., versão 9.0).

Inicialmente dados espectrais do corante Thionin foram adicionados a cada matriz original dos dados para aumentar a variabilidade das informações da matriz e diminuir deficiências de posto (TERRA et al., 2017). Após essa junção a matriz **D** foi suavizada utilizando o algoritmo Savitzky-Golay antes de serem processadas pelo algoritmo MCR-ALS.

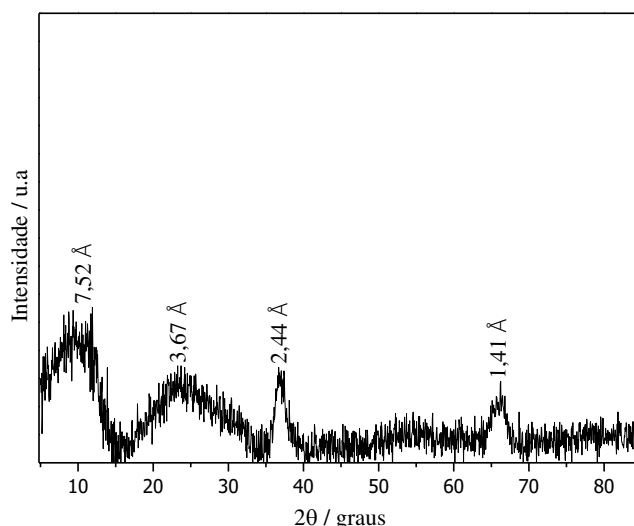
## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 2.3.1 Caracterização do Óxido de Manganês

#### 2.3.1.1 Difração de Raio – X

Na Figura (3) está apresentado o difratograma de Raios-X com picos de difração a cerca de  $11^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $36^\circ$  e  $66^\circ$ , que estão de acordo com o padrão XRD do cristal óxido de manganês tipo birnessita relatados por Figueira et al. (2008); Zhou et al. (2013); Wang et al. (2014); Zhang et al. (2015); Liu et al. (2016) e Boumaiza et al. (2017).

Os picos diagnósticos da birnessita estão em  $7,52 \text{ \AA}$  e  $3,67 \text{ \AA}$ . O primeiro é relacionado com espaçamento interplanar, ou seja, a distância entre as lamelas (FIGUEIRA et al., 2008, ZHOU et al., 2013). No difratograma são mostrados picos largos e pouco intensos, isso deve estar relacionado ao baixo grau de cristalinidade e diminuição do tamanho das partículas devido a rápida reação do  $\text{NH}_2\text{OH}$  com o  $\text{KMnO}_4$  (LIU et al., 2016).

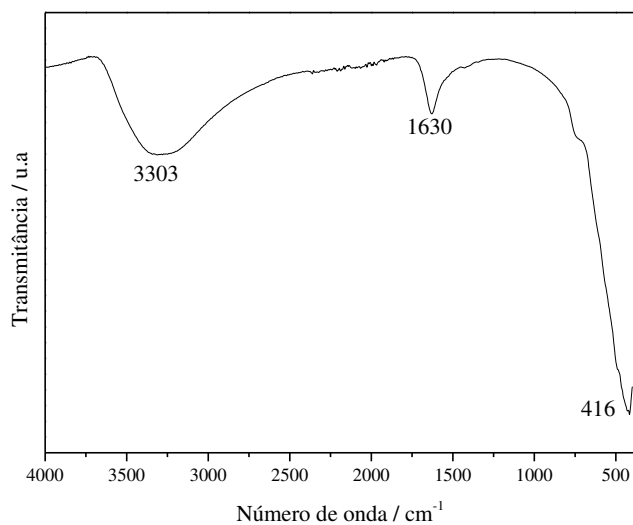


**Figura 3.** Difratograma de Raio-X do óxido de manganês – Tipo Birnessita

A área superficial (AS), obtida por BET de  $154,44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  é muito superior se comparada com outras sínteses de birnessita como as propostas por Zhou et al. (2013) e Zhang et al. (2006), que encontram áreas superficiais próximos de  $49,11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $63,82 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Porém, está dentro da variação de áreas superficiais para os óxidos de manganês encontradas por Ghodbane et al. (2009), entre 19 a  $156 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . E são também similares com o encontrado por Liu et al. (2016),  $142,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , no qual o método de síntese rápida da birnessita proposto, foi usado neste trabalho.

### 2.3.1.2 Espectroscopia IR-ATR

A birnessita foi caracterizada por espectroscopia IR-ATR (Figura 4). O resultado mostra banda em 3303 atribuída às vibrações de estiramento do grupo -OH das moléculas de água. A banda em 1630  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída às vibrações de estiramento de água adsorvida e a banda em 416  $\text{cm}^{-1}$  é devido às vibrações das ligações Mn-O característica desse material (ZHAN et al., 2015 e LIU et al., 2016).



**Figura 4.** Espectro de Infravermelho-ATR do óxido de manganês - tipo birnessita.

## **Análise das variáveis que podem influenciar a remoção do corante azul de metileno do sistema aquoso com óxido de manganês**

### **2.3.2 Efeito do pH**

O pH da solução pode exercer alterações críticas na taxa de oxidação de compostos orgânicos pelos óxidos de manganês, tais como, a protonação/desprotonação superficial e variações na estabilidade da rede cristalina (ZHU et al., 2010). A birnessita ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) é um tipo de óxido de manganês que têm mostrado boa capacidade de adsorção e catálise. Assim, os processos que envolvem remoção de compostos orgânicos em soluções aquosas têm sido investigados (ZHANG et al., 2015).

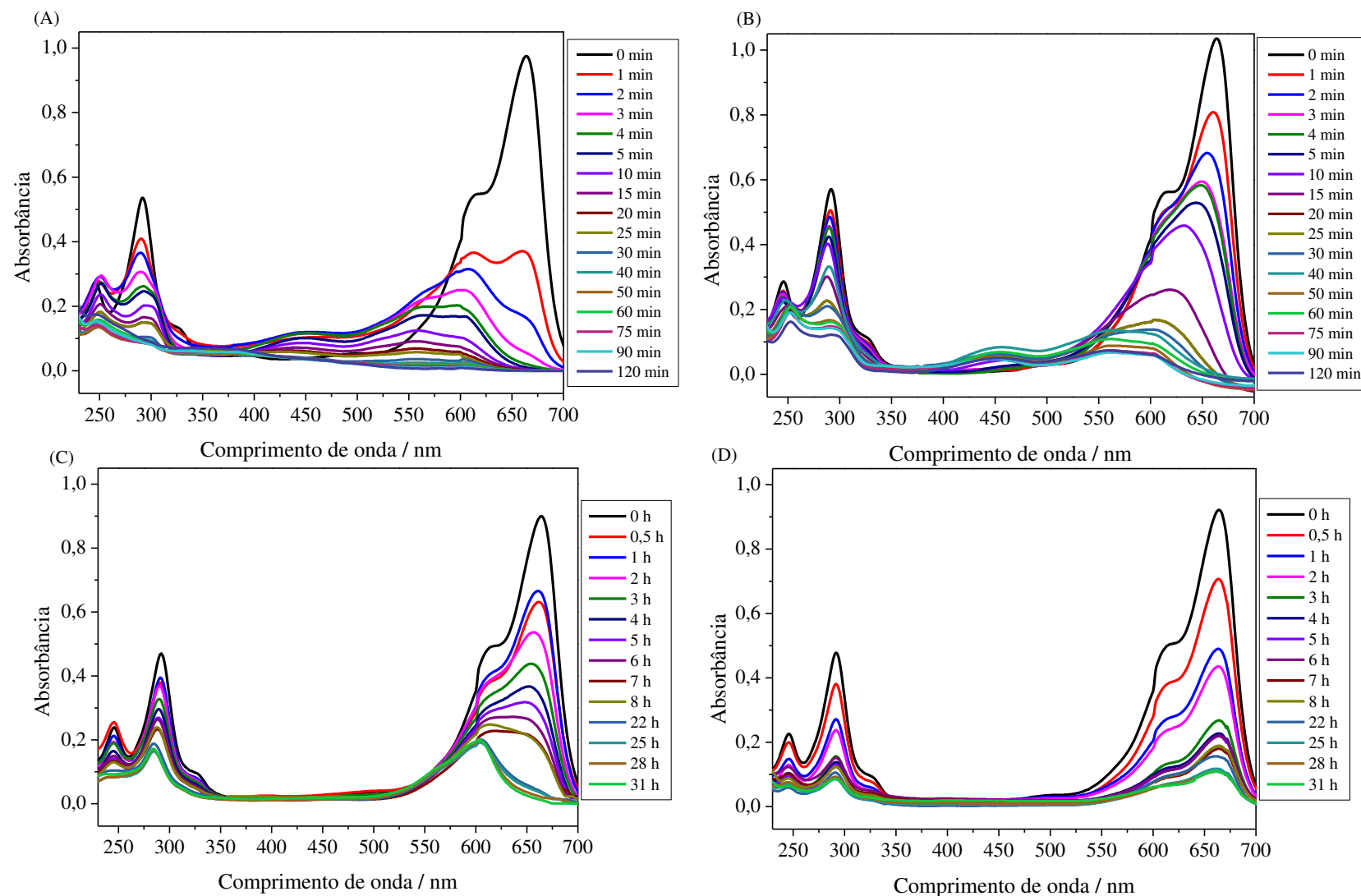
Nesse sentido, um estudo detalhado da remoção do corante AM utilizando a birnessita foi realizado variando os valores de pH iniciais da solução do corante em 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0.

O processo de descoloração da solução foi acompanhado principalmente pelas variações da absorvância dos picos do AM com comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em 664 nm e 617 nm. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

A Figura 5 mostra que a eficiência de remoção do AM sobre as partículas de birnessita foi maior nos valores de pH mais baixos, 2,0 e 4,0. Os resultados para esses valores de pH mostram um rápido decaimento da banda em 664 nm com apenas 120 min de reação. Existe também um deslocamento da banda de 617 nm para 601 nm. E um aumento das absorvâncias na região em torno de 450 nm que com o passar do tempo começa a decair novamente. Tais comportamentos são indicativos de um processo de degradação da molécula inicial do AM e a formação de intermediários.

Em laboratório, foi possível observar que nos estudos, em pH 2,0, a cor da solução passou de azul para lilás rapidamente. Essa nova tonalidade foi clareando e toda a cor desapareceu. Os resultados obtidos por espectroscopia (Figura 5 (A)) mostraram que após 120 min as absorvâncias ficaram próximas a zero em toda extensão do espectro (230 – 700 nm). E uma média de 99% de descoloração da solução foi observado.

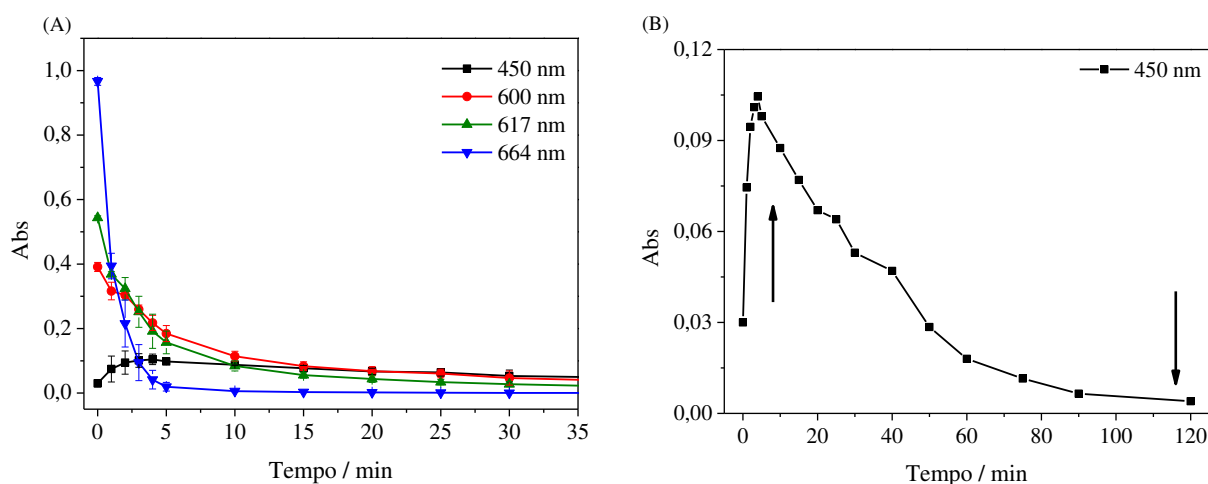
Em pH 4,0, o processo foi parecido com o anterior, porém a cor azul foi clareando e passou para o tom lilás mais lentamente. Essa nova cor, lilás, também foi clareando, no entanto, mesmo após 120 min de reação ainda era possível observar um tom róseo claro. O que está de acordo com valores de absorvância não nulos dos espectro entre 450 – 650 nm, após os 120 min (Figura 5 (B)).



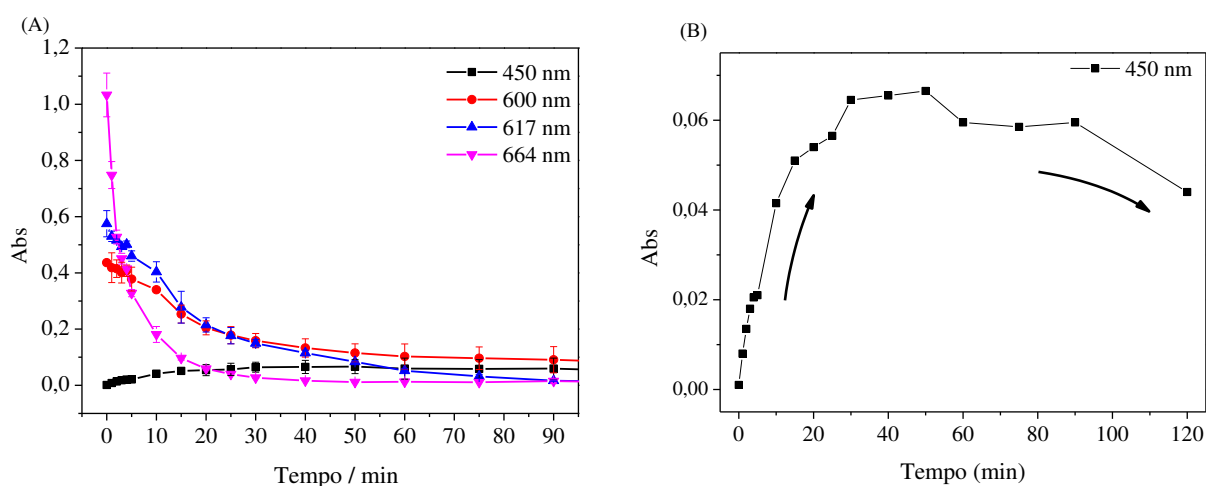
**Figura 5.** Espectros UV-Vis do azul de metileno ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) em solução aquosa durante o tratamento à  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  birnessita nos diferentes valores de pH: (A) pH 2,0 tempos de contato total de 120 min, (B) pH 4,0 tempos de contato total de 120 min, (C) pH 6,0 tempos de contato total de 31 h (1860 min) e (D) pH 8,0 tempos de contato total de 31 h (1860 min).

Foi realizada uma análise minuciosa das absorvâncias nas regiões dos espectros entre 450 – 664 nm para os estudos em pH 2,0 e 4,0 (Figuras 6 e 7). E foi possível visualizar o decaimento das absorvâncias nos comprimentos de onda entre 600 e 664 nm e o aumento em 450 nm (Figuras 6 (A) e 7 (A)).

A Figura 6 (B) mostra claramente que em pH 2,0 ocorreu um aumento seguido de um decaimento das absorvâncias, em 450 nm, ficando próximas de zero ao final da reação. Já em pH 4,0, Figura 7 (B), as absorvâncias em 450 nm não ficaram próximas de zero ao final da reação, ou seja, não foi obtido uma completa remoção deste intermediário formado.



**Figura 6.** Análise minuciosa na região do espectro de absorção do AM (450 – 664 nm) em pH 2,0 (A) decaimento das absorvâncias nas regiões de  $\lambda_{\text{máx}}$  664, 617 e 601 nm e aumento na região de  $\lambda_{\text{máx}}$  em 450 nm, (B) aumento seguido de um decaimento das Absorvâncias na região de  $\lambda_{\text{máx}}$  em 450 nm.



**Figura 7.** Análise minuciosa na região do espectro de absorção do AM (450 – 664 nm) em pH 4,0 (A) decaimento das absorvâncias nas regiões de  $\lambda_{\text{máx}}$  664, 617 e 601 nm e aumento na região de  $\lambda_{\text{máx}}$  em 450 nm, (B) aumento seguido de um decaimento das absorvâncias na região de  $\lambda_{\text{máx}}$  em 450 nm.

As Figuras 5 (C) e (D) mostram decaimento muito lento das absorbâncias para os estudos em valores de pH 6,0 e 8,0. Em pH 6,0 as absorbâncias em 664 nm decaíram em 99% somente após aproximadamente 22 h (1320 min), posteriormente surgiu um forte tom lilás com comprimento de onda máximo em 601 nm. Esse comportamento também foi observado por Kuan e Chan (2012) utilizando a pirolusita e por Zhang et al. (2015) utilizando a birnessita impregnada em fibra de vidro.

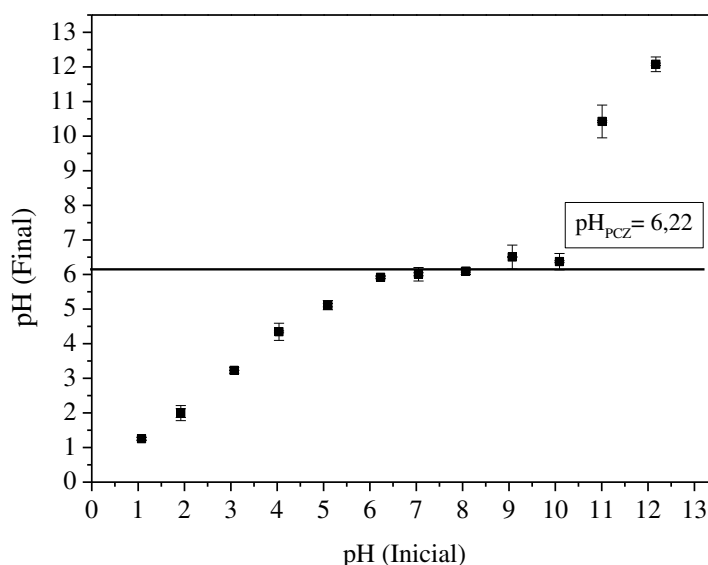
Em pH 8,0 (Figura 5 (D)) o decaimento da banda com comprimento de onda máximo em 664 nm foi ainda mais lenta. E após 31 horas (1860 min) de reação não foi possível observar a completa remoção da cor azul do sistema.

Desempenhos similares a esses foram também observados pelos estudos de Kuan e Chan, (2012), Zhang et al. (2015) e Qin et al. (2016). Esses estudos mostraram a capacidade de remoção de corantes catiônicos, em diferentes níveis de pH, utilizando a pirolusita, materiais de fibra de vidro impregnadas com birnessita e a birnessita pura respectivamente. Todos esses trabalhos observaram deslocamento de bandas e mostraram que os óxidos de manganês são mais efetivos na degradação dos corantes em condições cada vez mais ácidas.

Com a finalidade de compreender a relação do pH com o processo de descoloração do AM pela birnessita, foi determinado o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  desse material.

Para isso 0,1 g de birnessita foi adicionado a 20 mL de solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob diferentes condições de  $\text{pH}_{\text{INICIAL}}$  variando de 1 a 12. Tais valores de pH's foram ajustados com soluções de HCl e/ou NaOH. As misturas ficaram sob agitação constante por 24 h e após esse tempo de contato, os valores de  $\text{pH}_{\text{FINAL}}$  de todas as soluções foram anotados.

Os dados foram organizados em um gráfico  $\text{pH}_{\text{INICIAL}} \times \text{pH}_{\text{FINAL}}$  (Figura 8), o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante.



**Figura 8.** Ponto de Carga Zero da birnessita sintetizada:  $\text{pH}_{\text{pcz}} = 6,22$ .

O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  encontrado foi de 6,22, ou seja, abaixo desse pH, a superfície do óxido estaria carregada predominantemente por cargas positivas. Isso significa, que a atração por compostos aniônicos seria favorecida. No entanto, assim como nesse estudo, outros trabalhos também mostraram a remoção de corantes catiônicos mesmo em condições de valores de pH baixos (ZHU et al., 2010; ZAIED et al., 2011a; KUAN & CHAN, 2012; ZHANG et al., 2015 e QIN et al., 2016).

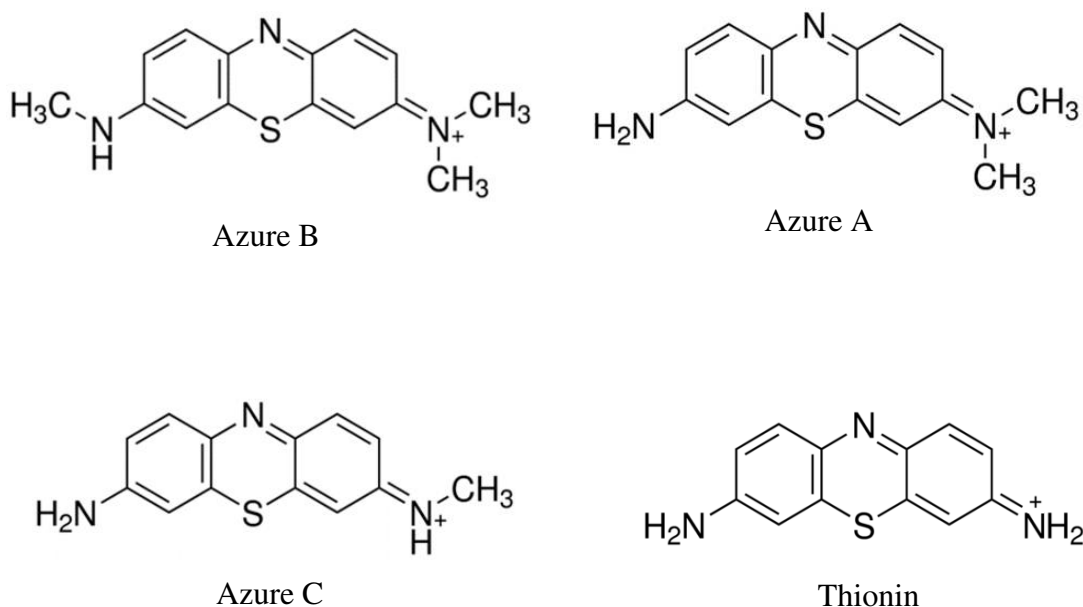
Isso pode ter ocorrido, pois já é conhecido que em valores de pH baixos a estabilidade cristalina da estrutura em camadas da birnessita é mais fraca, já que a redução do Mn(IV) presente nas suas estruturas é favorecida. Assim, nessas condições, reações redox podem ser facilitadas através da transferência direta de elétrons entre a superfície do composto orgânico e a redução do Mn (IV) das estruturas da birnessita à Mn (II) (LINDSAY, 1926; BROCK et al., 1998).



A literatura traz várias sugestões para o mecanismo envolvido durante o processo de descoloração ou remoção de compostos orgânicos pela birnessita.

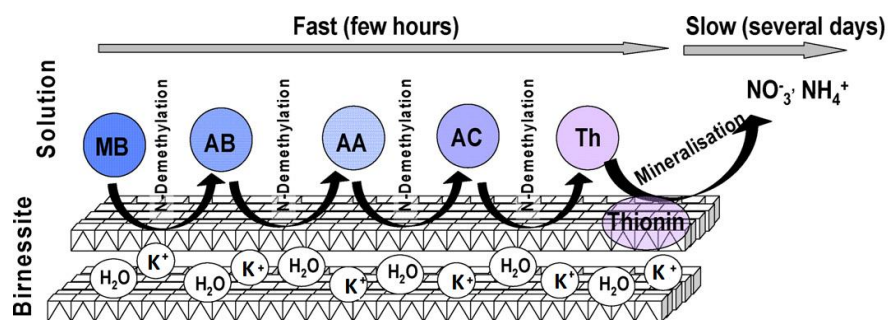
Por exemplo, Zaied et al. (2011a) propõe que a degradação oxidativa do AM prossegue através de um mecanismo de superfície. Em que o composto orgânico é adsorvido na superfície do óxido de Mn para formar rapidamente um complexo de superfície. Posteriormente, ocorre a transferência de elétrons do redutor orgânico ao Mn(IV) que se reduz a Mn(II). Inicia então processos de N-desmetilações, ou seja, a perda de grupos metilas, levando a diferentes

compostos intermediários do AM como o Azure B, Azure A, Azure C e o Thionin (Figura 9). Esses intermediários apresentam bandas de absorção em aproximadamente 638, 628, 618 e 601 nm, respectivamente. Segundo Zaided et al. (2011a), esse último composto (Thionin), fica adsorvido na superfície da birnessita e sua mineralização ocorre muito lentamente. Esse processo foi melhor explicado pelos autores pelo digrama esquemático mostrado na Figura 10:



**Figura 9.** Estruturas químicas dos corantes Azure B, Azure A, Azure C e Thionin.

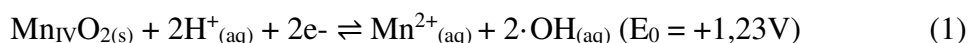
**FONTE:** Merck, 2018.



**Figura 10.** Diagrama esquemático proposto por Zaided et al. (2011a) para as N-desmetilações do AM pelo Óxido de Manganês, tipo Birnessita.

**FONTE:** Zaided et al. (2011a).

Por outro lado, Dang et al. (2016) defendem um mecanismo de degradação a partir da geração de radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) durante a conversão do Mn (IV) em Mn (II). Esses radicais seriam então, os responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos a produtos inorgânicos, pela seguinte equação geral:



$\cdot\text{OH} + \text{composto orgânico} \rightarrow \text{intermediários orgânicos} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{produtos inorgânicos}$

Mais precisamente, a equação (1) pode ser possível, da combinação de várias etapas sequenciais:

- A) Formação do complexo precursor:  $\frac{1}{2} \text{Mn}^{\text{IV}} + 2 \text{HOH} \rightleftharpoons (\frac{1}{2} \text{Mn}^{\text{IV}} - 2 \text{HOH})$
- B) Transferência de elétron:  $(\frac{1}{2} \text{Mn}^{\text{IV}}, 2 \text{HOH}) \rightleftharpoons (\frac{1}{2} \text{Mn}^{\text{II}}, 2 \cdot\text{OH}) + 2\text{H}^+$
- C) Liberação do radical hidroxil:  $(\frac{1}{2} \text{Mn}^{\text{II}}, 2 \cdot\text{OH}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Mn}^{\text{II}} + 2 \cdot\text{OH}$
- D) Liberação do Mn reduzido:  $\frac{1}{2} \text{Mn}^{\text{II}} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$

Para elucidar melhor o mecanismo de degradação do AM nos diferentes valores de pH, foi realizado um monitoramento simples, rápido e seletivo aliando as informações obtidas por espectroscopia UV-Vis ao método quimiométrico MCR-ALS.

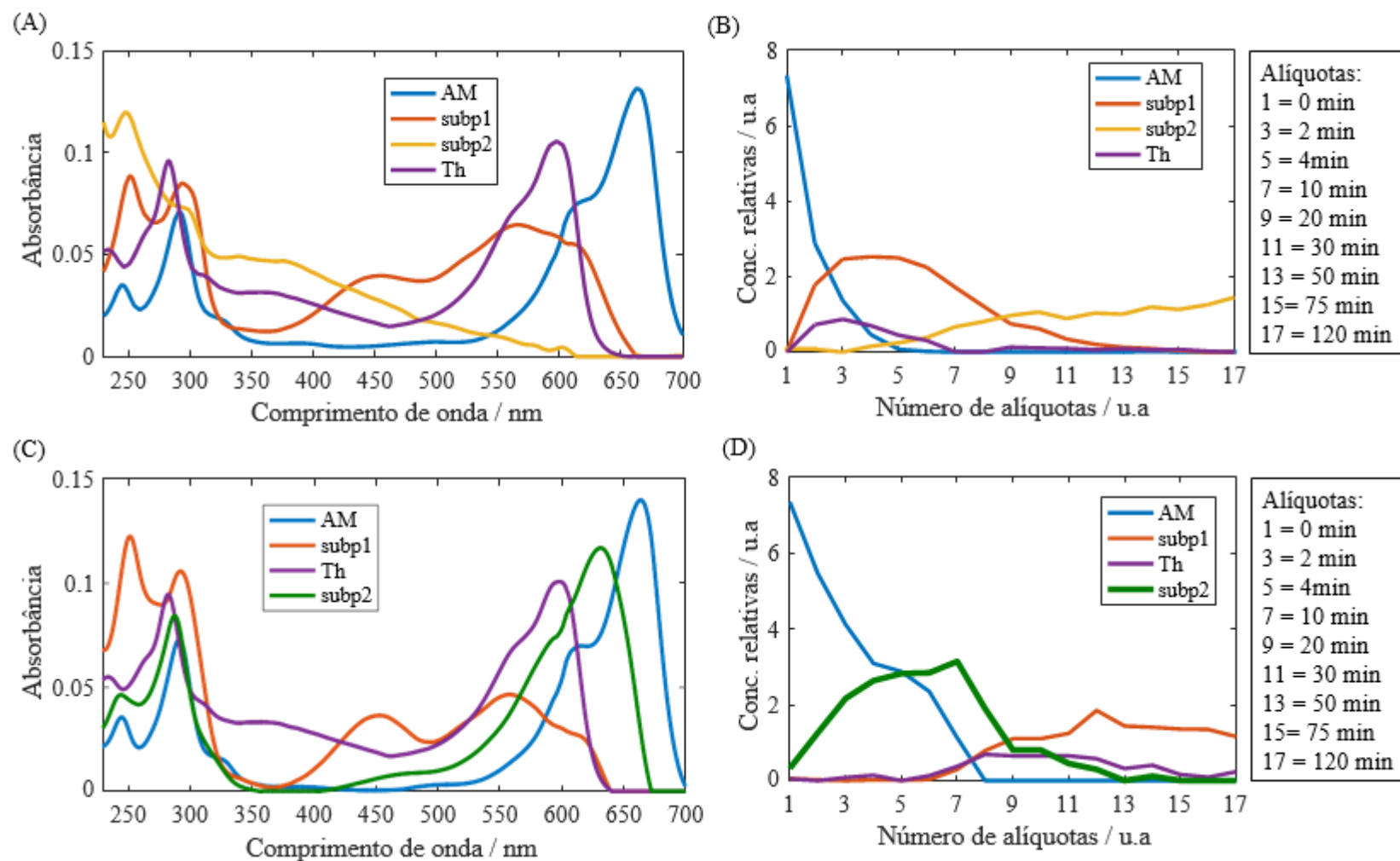
Estimativas feitas pelo MCR-ALS permitem separar e identificar compostos em misturas multicomponentes, resultantes por exemplo, de um processo catalítico. Isso é possível, pois para utiliza-lo não é preciso saber sobre compostos que possam estar na solução, ou seja, não é necessário a inclusão de interferente ou produtos da catálise no modelo de calibração (AZZOUZ & TAULER, 2008; JAUMONT et al., 2015; TERRA et al., 2017)

O MCR-ALS resolve iterativamente a Eq. (4) usando o algoritmo ALS. Ele exige a estimativa inicial do número de espécies químicas ativas. No entanto como a concentração ou o espectro dos componentes presentes na mistura são desconhecidos, o algoritmo de decomposição de valores singulares (SVD) foi utilizado para estimar esse número de componentes. E o algoritmo PURE foi utilizado para estimar os espectros dos componentes mais puros da matriz.

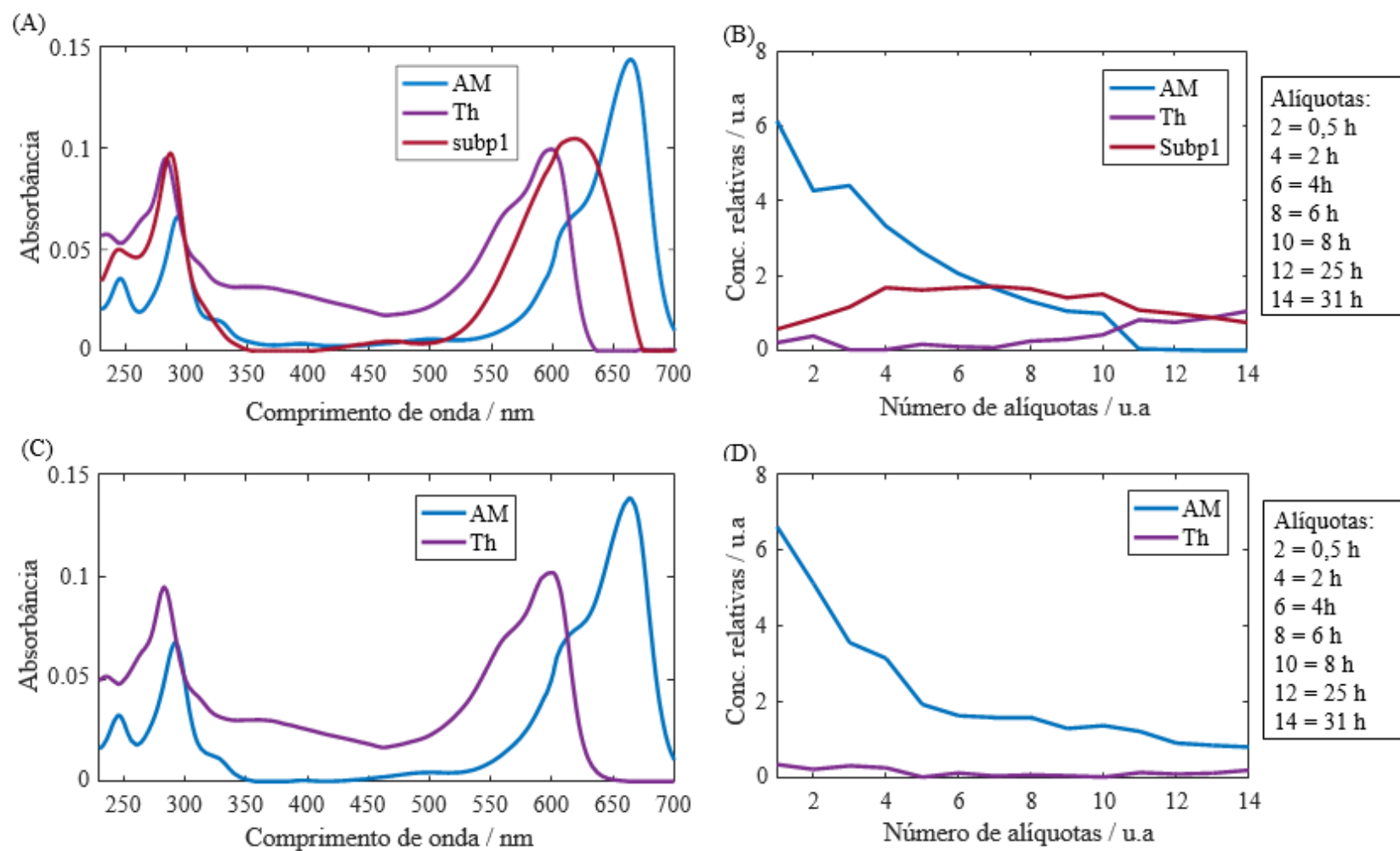
Restrições de não negatividade foram aplicadas ao espectro e à concentração. E o ruído máximo permitido do espectro foi ajustado para 0,01% (JUAN et al., 2014; JAUMONT et al., 2015).

Na Figura 11 estão apresentados os espectros de absorvância dos componentes mais puros estimados pelo algoritmo e as concentrações relativas desses componentes para os estudos em

pH 2,0 e 4,0. Esses resultados também foram estimados para os estudos em pH 6,0 e 8,0 e são mostrados na Figura 12.



**Figura 11.** Resultados da resolução MCR-ALS usando a matriz de dados obtidas pela Espectroscopia UV-Vis. (A) pH 2,0: Espectros de quatro componentes recuperados (AM mais três subprodutos); (B) pH 2,0: Perfis de concentrações dos componentes; (C) pH 4,0: Espectros de quatro componentes recuperados (AM mais três subprodutos); (D) pH 4,0: Perfis de concentrações dos componentes.

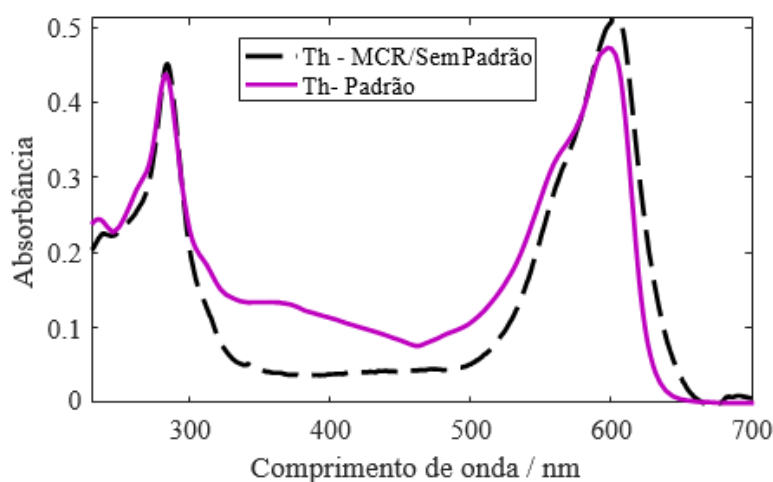


**Figura 12.** Resultados da resolução MCR-ALS usando a matriz de dados obtidas pela Espectroscopia UV-Vis. (A) pH 6,0: Espectros de três componentes recuperados (AM mais dois subprodutos); (b) pH 6,0: Perfis de concentrações dos componentes; (C) pH 8,0: Espectros de dois componentes recuperados (AM mais um subproduto); (D) pH 8,0: Perfis de concentrações dos componentes.

A Figura 11 (A), mostra os resultados obtidos das estimativas feitas pelo MCR-ALS em pH 2,0. Foram recuperados quatro diferentes espectros mais puros dentro da matriz de dados, dentre eles os espectros do azul de metileno e do thionin. Na letra (B) são apresentados os perfis de concentrações relativas desses compostos recuperados. É possível observar o decaimento da cor azul e a formação de outros compostos. O composto representado pela cor amarela apresenta absorvâncias na região do ultravioleta e permaneceu na solução após os 120 min de reação (alíquota 17).

Em pH 4,0 (Figura 11, letra (C)), foram recuperados quatro diferentes espectros mais puros dentro da matriz de dados, dentre eles o espectro do azul de metileno e do thionin. O composto representado pela cor verde não foi observado entre os espectros recuperados em pH 2,0. Porém esse composto pode ter aparecido em pH 4,0 devido a velocidade de degradação ser mais lenta. Também, não foi observado a recuperação do composto representado pela cor amarela que apareceu em pH 2,0 ao final da reação, provavelmente o tempo estudado não foi suficiente para a formação desse intermediário.

Para o estudo realizado em pH 6,0, (Figura 12 (A) e (B)) o algoritmo recuperou apenas três diferentes espectros mais puros dentro da matriz de dados. O espectro do thionin foi recuperado pelo MCR-ALS sem ou com a ajuda da adição do padrão a matriz de dados originais (Figura 13 e Figura 14, letra (C), respectivamente). A facilidade de recuperação desse composto neste pH foi devido a cinética de degradação ter sido bem mais lenta. Esse corante possui coloração violeta, portanto, pode-se sugerir que a tonalidade lilás da solução com o passar do tempo tem participação da formação desse composto. Assim, o composto que aparece na Figura 5, letra (C) após 22 h de reação foi atribuído ao thionin.



**Figura 13.** Comparação entre o espectro do padrão puro do corante thionin e o seu correspondente resolvido pelo algoritmo sem a inclusão do padrão a matriz de dados original.

Em pH 8,0 o algoritmo recuperou apenas dois espectros mais puros dentro da matriz de dados, o espectro do azul de metileno e do thionin. Porém a concentração relativa do thionin mostrado pela figura 12 (letra (D)) não é muito significativa.

Esses resultados permitiram sugerir que muito provavelmente existem subprodutos de degradação e o thionin ( $\lambda_{\text{máx}} = 601 \text{ nm}$ ) pode ser um desses subprodutos. Além disso, é razoável considerar que processos adsorptivos tenham se tornado mais pronunciado nos valores de pH mais altos conduzindo a mecanismos de degradação diferentes da degradação observada em condições de pH mais baixo.

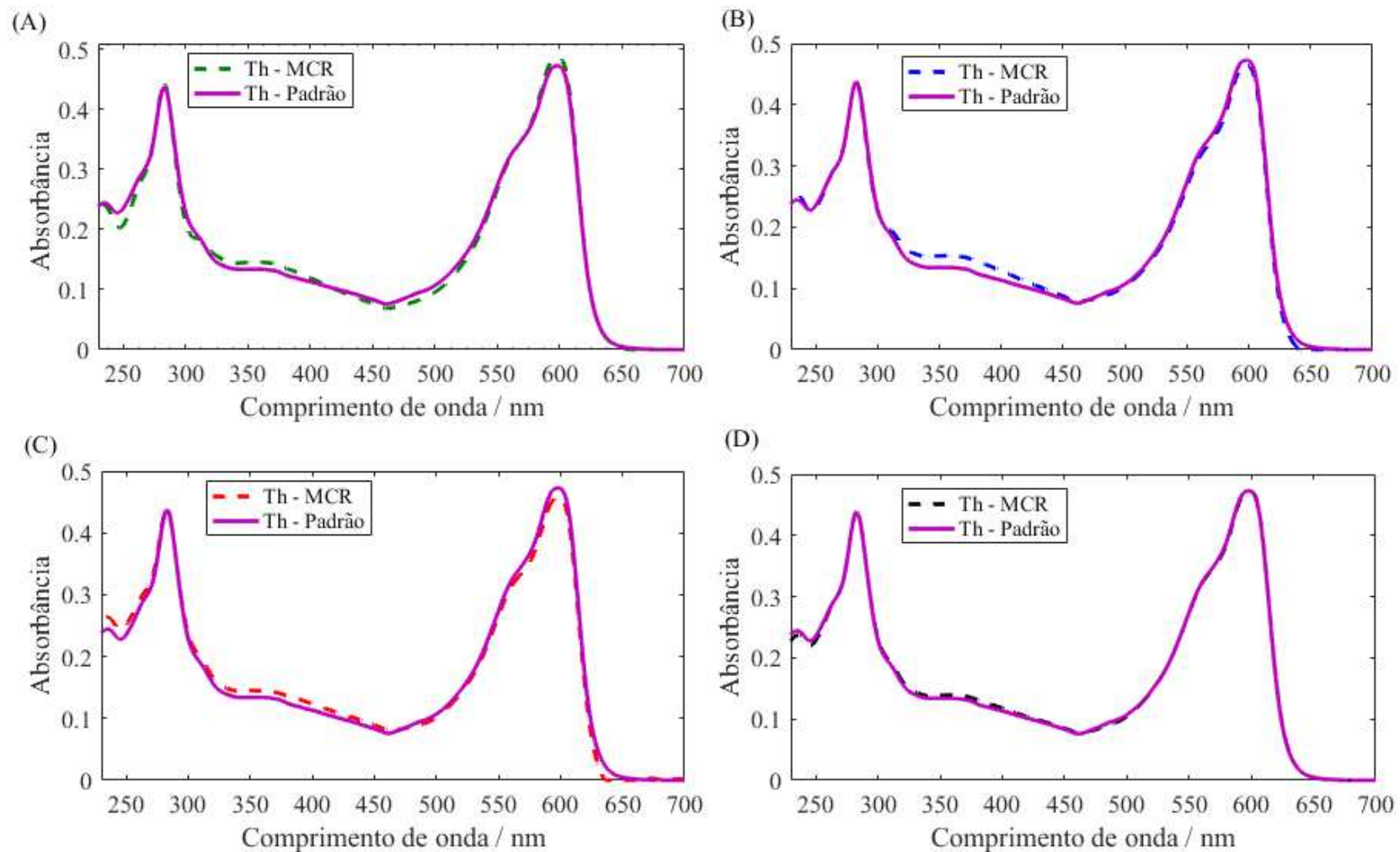
Os parâmetros de qualidade, relacionados ao ajuste dos dados experimentais obtidos pelo MCR-ALS, como a porcentagem de variância explicada ( $R^2$ ) e a falta de ajuste (LOF), estão apresentados na Tabela 4 para os diferentes valores de pH.

**Tabela 4.** Parâmetros de qualidade, relacionados ao ajuste dos dados experimentais obtidos pelo MCR-ALS.

Valores de pH	Parâmetros (%)	
	LOF	$R^2$
2,0	3,77	99,86
4,0	5,41	99,71
6,0	5,10	99,74
8,0	6,83	99,53

Foi observada uma baixa falta de ajuste relacionada a diferença dos dados da matriz original (**D**) e os dados obtidas pelo MCR-ALS (**D\***) e boa porcentagem da variância explicada acima de 99,5%. Esses resultados, portanto, mostram uma boa estimativa dos perfis espectrais e de concentrações (MARÇO et al., 2014; JUAN et al., 2014).

Para avaliar melhor os resultados obtidos a partir do MCR-ALS, o subproduto thionin recuperado foi comparado com o espectro do seu padrão nos diferentes valores de pH (Figura 14). Os espectros recuperados foram semelhantes ao espectro puro, mostrando que a resolução do MCR-ALS foi satisfatória (SOUZA et al., 2016).

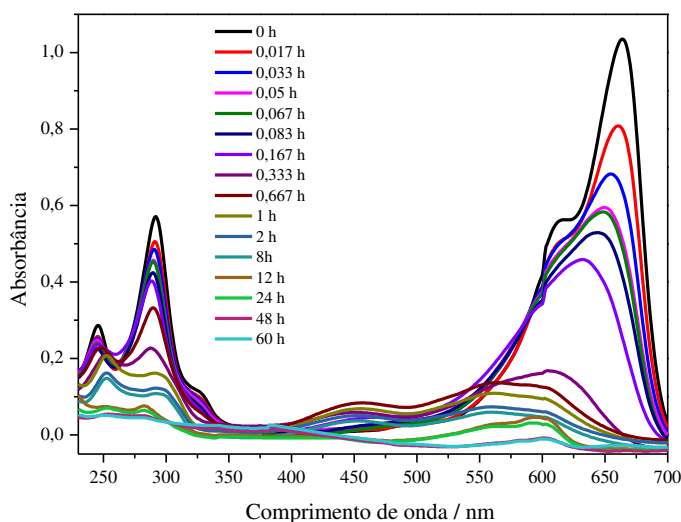


**Figura 14.** Resultados da resolução MCR-ALS: comparação entre os espectros dos padrões puros do corante Thionin e o seu correspondente resolvido pelo algoritmo para os estudos em (A) pH 2,0; (B) pH 4,0; (C) pH 6,0; (D) pH 8,0.

### 2.3.3 Aumento do tempo de contato

Com intuito de compreender melhor se o mecanismo envolvido na descoloração do AM nos valores de pH mais baixos 2,0 e 4,0 eram similares, foi verificado se o aumento do tempo de contato da birnessita com o AM, em pH 4, iria favorecer o progresso da descoloração.

A figura 15 mostra o resultado obtido após 60 h (3600 min) de reação. É possível observar que a remoção da cor continuou acontecendo e após 60 horas as absorvâncias ficaram muito próximas de zero em toda extensão do espectro atingindo em média 99% de descoloração da solução.

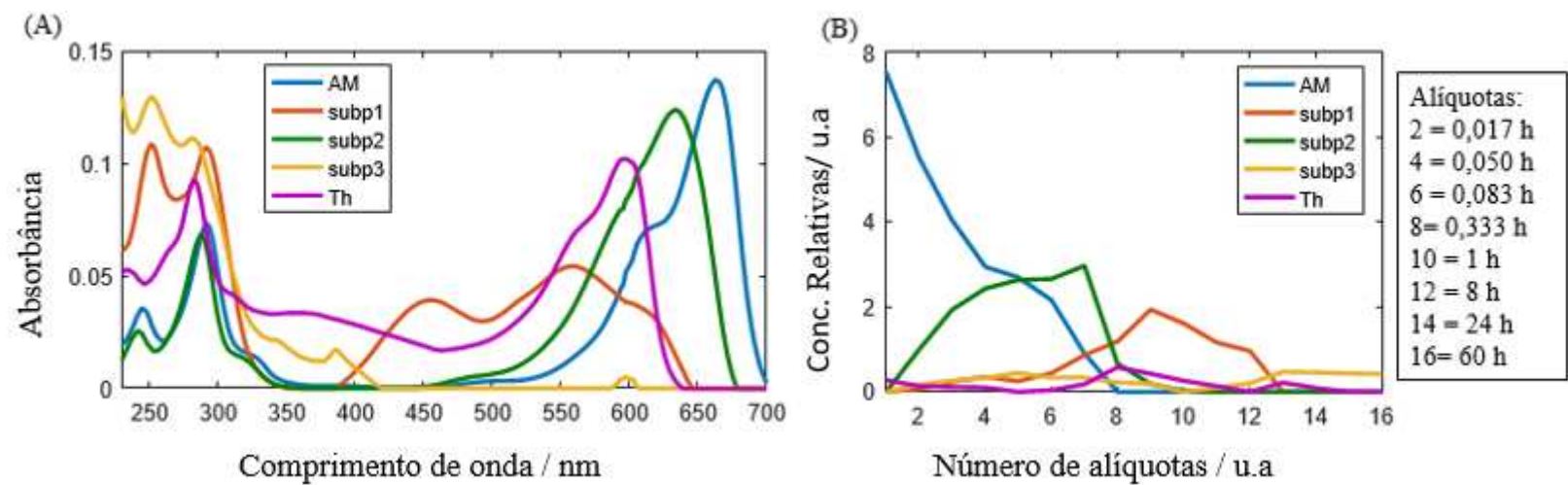


**Figura 15.** Espectros UV-Vis obtidos durante o tratamento da solução de azul de metileno ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) ajustada em pH 4,0; a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  birnessita e em um tempo de contato total 3600 min (60 h).

Foi realizado também a resolução por MCR-ALS. Os resultados são apresentados na Figura 16.

Um espectro diferente do observado da reação com apenas 120 min foi estimado pelo algoritmo (representado pela cor amarela). Esse espectro com absorção na região do ultravioleta parece ser similar ao último intermediário formado em pH 2,0. Esse comportamento mostra a similaridade no mecanismo de degradação em pH 2,0 e pH 4,0 e a importância dos prótons  $\text{H}^+$  para o progresso da reação.

A resolução do MCR-ALS foi satisfatória apresentando baixa falta de ajuste em relação a matriz original (LOF) de 6,28% e boa porcentagem da variância explicada ( $R^2$ ) de 99,61%.



**Figura 16.** Resultados da resolução MCR-ALS usando a matriz de dados obtidas pela espectroscopia UV-Vis no tratamento do AM pela birnessita em pH 4,0 por 3600 minutos (60 horas); (A) espectros de quatro componentes recuperados (AM mais três subprodutos); (B) perfis de concentrações dos componentes.

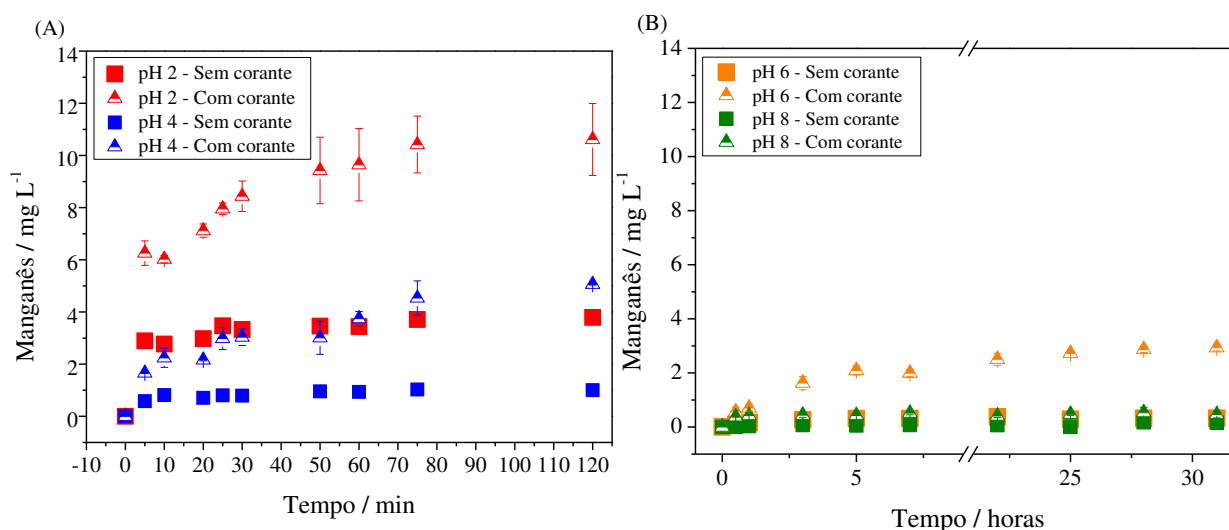
### 2.3.4 Determinação de Manganês na solução

Foi determinada a presença de manganês na solução nos diferentes estudos de degradação do AM pela birnessita nos diferentes valores de pH. Os teores de Mn foram determinados durante o processo de remoção do AM ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) pela birnessita ( $0,100 \text{ g L}^{-1}$ ). A determinação do Mn foi feita também na solução aquosa sem corante (branco).

Esse experimento foi conduzido conforme descrito pelo item 2.2.4. Após as amostras serem filtradas, foram submetidas a análises por absorção atômica (Agilent Technologies – 240 FS) em chama de ar acetileno ( $13,50: 2 \text{ L min}^{-1}$ ).

É possível observar pela Figura 17 que a quantidade de Mn presente na solução aumentou com a presença do corante se comparado com o estudo na sua ausência. Além disso, uma quantidade maior de manganês foi observada nos valores de pH mais baixos.

Tais resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que, em valores de pH mais baixos a estabilidade do óxido de manganês é menor. Assim, são esperadas que maiores quantidades de Mn estejam disponíveis em solução. Já o aumento da concentração do Mn na presença do corante esclarece o processo de degradação do AM, uma vez que, maior quantidade de Mn na solução significa que maior quantidade de Mn(IV) foi reduzido.



**Figura 17.** Concentração de manganês presente na solução após a adição de  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  de birnessita ao sistema em: (A) (■) pH 2,0 sem a presença do corante; (▲) pH 2,0 com a presença do corante; (■) pH 4,0 sem a presença do corante; (▲) pH 4,0 com a presença do corante. (B) (■) pH 6,0 sem a presença do corante; (▲) pH 6,0 com a presença do corante; (■) pH 8,0 sem a presença do corante; (▲) pH 8,0 com a presença do corante.

O Mn (IV) pode ser reduzido a Mn (III), este é instável em solução e pode ser facilmente oxidado pelo oxigênio ou precipitado na forma de hidróxido. Assim, a diminuição de íons Mn na solução para valores de pH mais alto pode estar relacionada a maior estabilidade do óxido

de manganês, a fácil re-oxidação do Mn(III) e a precipitação do Mn(III) e Mn(II) (Zaied et al, 2016(a)).

### 2.3.5 Mecanismo por transferência direta de elétrons X via radicais

Para compreender o mecanismo envolvido na degradação do azul de metileno pela birnessita, foi repetido os experimentos adicionando álcool ter-butílico ou  $\text{NaNO}_2$  à solução de AM, como descrito no item 2.2.4.

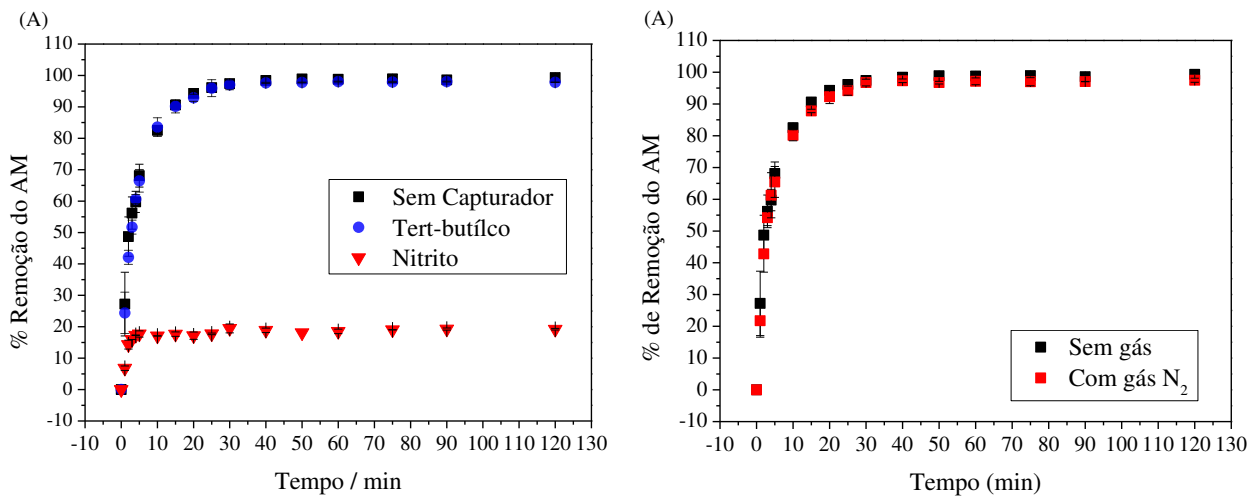
Esses experimentos foram realizados nas condições consideradas como ótimas (AM ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) e dose da birnessita ( $0,100 \text{ g L}^{-1}$ ). Optou-se por fazer avaliações em pH 4,0 por dois motivos: Primeiro porque a cinética é mais lenta permitindo um melhor monitoramento do processo. Em segunda lugar esse valor de pH é mais facilmente atingido com menor consumo de reagentes.

O monitoramento foi realizado avaliando a cinética de degradação de acordo com o decaimento da banda em 664 nm.

A Figura 18 (A), mostra claramente que a presença do álcool tert butílico não afetou a taxa de oxidação do corante. Já a presença do  $\text{NO}_2^-$  inibiu quase 80% da descoloração do AM. No entanto, é provável que o nitrito tenha na verdade competido com o corante pela oxidação (VICTOR, 2017).

Como espécies de radicais livres podem também ser responsáveis pela descoloração, tais como  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{HOO}$  ou  $\cdot\text{O}_2^-$  (ZHANG et al., 2006), foi também feito experimentos na ausência de oxigênio.

Para isso a solução de AM foi borbulhada com gás  $\text{N}_2$  antes e durante a reação. Os resultados obtidos foram semelhantes ao padrão na ausência do gás  $\text{N}_2$  (Figura 18 (B)). Este experimento e o anterior sugerem que a oxidação da molécula do AM ocorre preferencialmente na superfície ou próximo do óxido, mais possivelmente por transferência direta de elétrons e não via radicalar.



**Figura 18.** Porcentagens de remoção do AM ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) em pH 4,0; à  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  na presença de (A) capturadores de radicais (Tert-butílico e Nitrito); (B) de gás Nitrogênio.

### 2.3.6 Dessorção do azul de metileno da birnessita

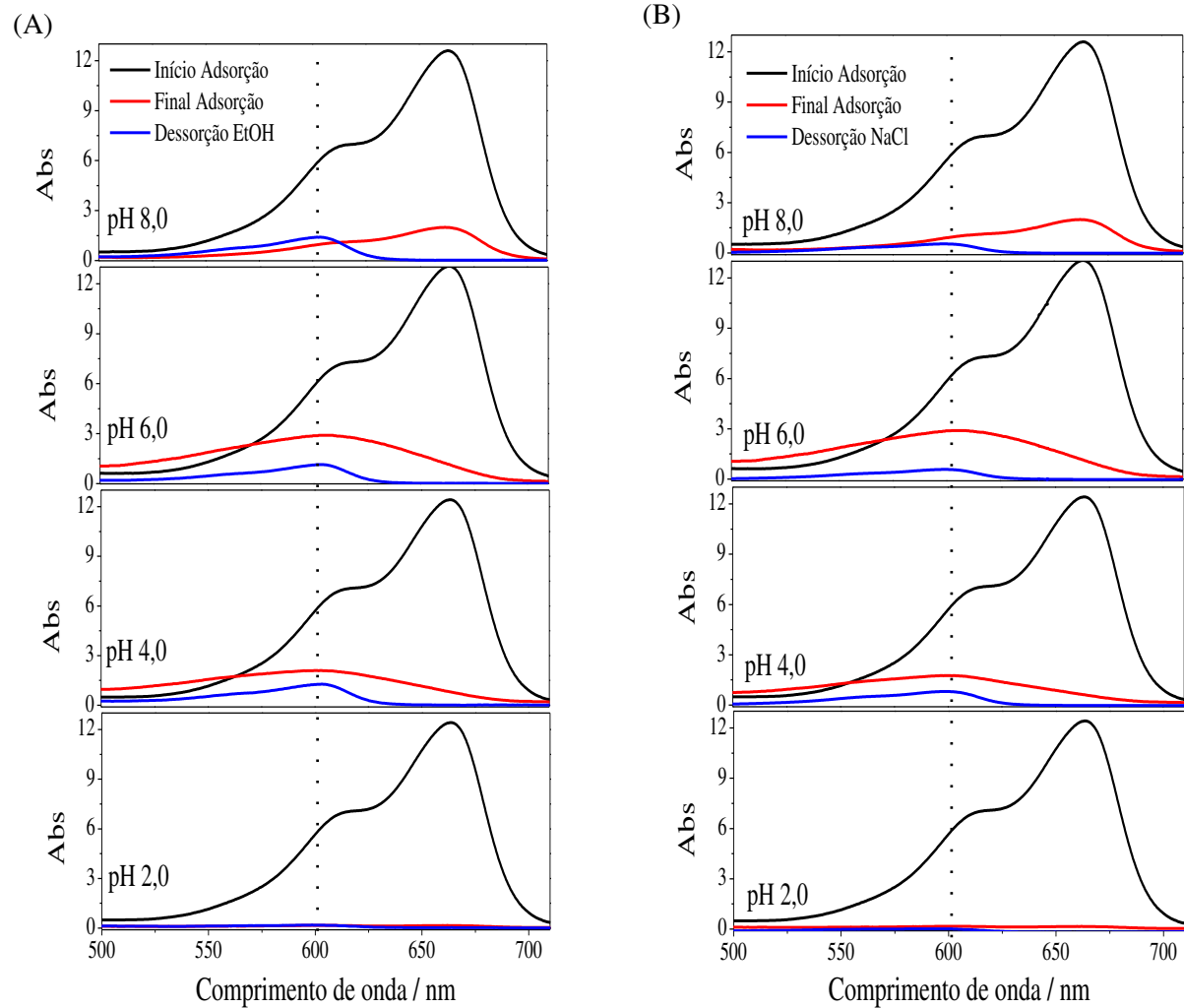
Processos de dessorção após a interação da birnessita com a solução de azul de metileno foram realizados utilizando soluções de etanol 99% e NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Primeiramente foi feito o processo de remoção do AM pela birnessita utilizando tubo falcon como reator, assim como descrito no item 2.2.5. A Figura 19 mostra os resultados obtidos desses experimentos.

Ambas as soluções etanol 99% e NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram capazes de dessorver um composto de coloração lilás com comprimento de onda máximo em  $601 \text{ nm}$  nos valores de pH 4,0; 6,0 e 8,0, e nenhum composto dessorvido foi observada em pH 2,0.

Como mostrado anteriormente pelas estimativas do MCR-ALS esse composto com comprimento de onda máximo em  $601 \text{ nm}$  foi atribuído ao thionin. Tais resultados sugerem que muito provavelmente a remoção do AM pela birnessita consiste em um processo de superfície seguido por N-desmetilações, assim como proposto por Zaided et al. (2011a).

Segundo Liu et al. (2016) o desempenho dos óxidos de manganês é afetado por suas propriedades tais como: área superficial, tamanho do poro e os cátions intercalados. Dessa forma, algumas mudanças nos espectros finais da remoção do AM mostrados na Figura 19 em relação aos estudos anteriores são relacionadas a modificação do sistema estudado.



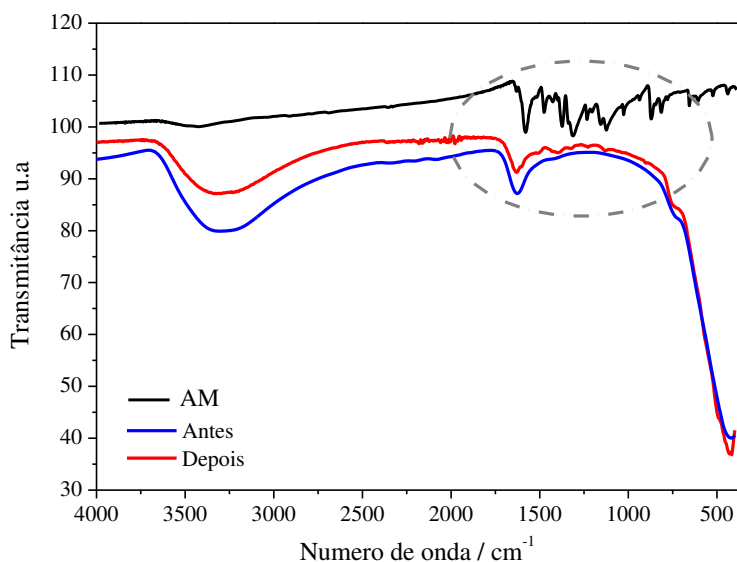
**Figura 19.** Espectros de absorção de solução de AM ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) em contato com a birnessita  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ , à  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  e dos extratos obtidos da dessorção após o processo nos diferentes valores de pH utilizando (A) Etanol 99% (B) NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Tais resultados foram muito importantes para elucidar que a degradação do AM ocorre em todos os valores de pH estudado.

Porém, para os valores de pH mais alto, o mecanismo que leva à degradação do corante parece ser diferente com relação aos valores de pH mais baixos. Isso deve ocorrer, pois se de um lado o poder oxidativo é maior, uma vez que, concentrações elevadas de prótons ( $H^+$ ) favorecem a redução do Mn (IV) das estruturas da birnessita, por outro lado, em valores de pH mais altos, há maior estabilidade da estrutura desses óxidos e processos adsorptivos tornam-se mais pronunciados levando provavelmente a mecanismos de degradação diferentes (QIN et al., 2016).

A espectroscopia no infravermelho foi também utilizada para investigar modificações nas estruturas das birnessitas após o procedimento de remoção do AM, em pH 4,0. O resultado é mostrado na Figura 20.

Pode-se observar que os grupos funcionais e as estruturas em camada da birnessita se mantiveram. No entanto, ocorreu pequenas alterações entre  $880$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , as quais estão na mesma região das bandas características do espectro IR-ATR do azul de metileno. Essas alterações podem estar relacionadas a adsorção do thionin ou de um dos intermediários das N-desmetilações na superfície da birnessita (ZAIED et al, 2011(a)).



**Figura 20.** Comparação do espectro de Infravermelho-ATR dos sólidos de AM com as birnessitas antes e depois do tratamento com o corante ( $70\text{ mg L}^{-1}$ ) em pH 4,0; à  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com  $1,00\text{ g L}^{-1}$  de birnessita.

### 2.3.7 Estudo Cinético

Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo segunda ordem foram aplicados aos dados obtidos durante remoção do AM pela birnessita nos diferentes valores de pH. A cinética foi acompanhada pelo decaimento das absorvâncias no comprimento de onda máximo em 664 nm.

Os parâmetros foram obtidos a partir de cálculos não-lineares com auxílio do software Origin 8.0. Os modelos de regressão pseudo primeira e pseudo segunda ordem foram executados utilizando a função MnMolecular mantendo o termo  $x_c$  igual a zero e a função Rational0 mantendo o termo b igual a zero, respectivamente (Tabela 5).

**Tabela 5.** Modelos não-lineares do Software Origin 8.0 aplicados aos dados experimentais.

<b>Categoria</b>	<b>Equação</b>	<b>Modelo não-linear no software Origin 8.0</b>
<b>Exponencial</b>	$y = A * (1 - \exp(-k * (x - x_c)))$	MnMolecular
<b>Racional</b>	$y = (b + c * x) / (1 + a * x)$	Rational 0

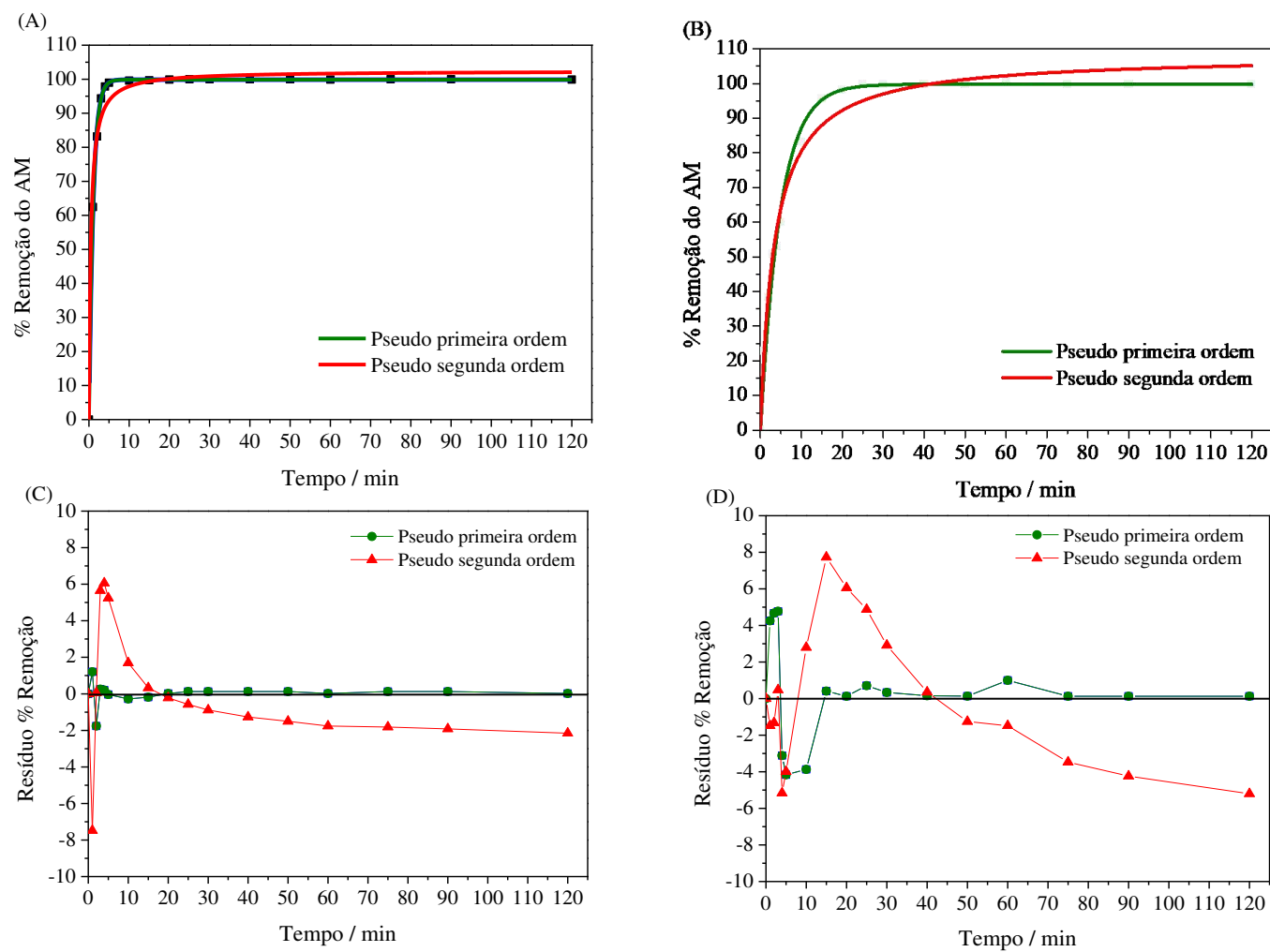
Para identificar o melhor modelo de regressão são requeridos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) próximos de 1 e gráficos de resíduos com distribuição uniforme, caracterizando assim, um comportamento regular.

Dessa forma, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e gráficos de resíduos foram gerados para avaliar o ajuste de cada modelo. As Figuras 21 e 22 mostram os ajustes obtidos.

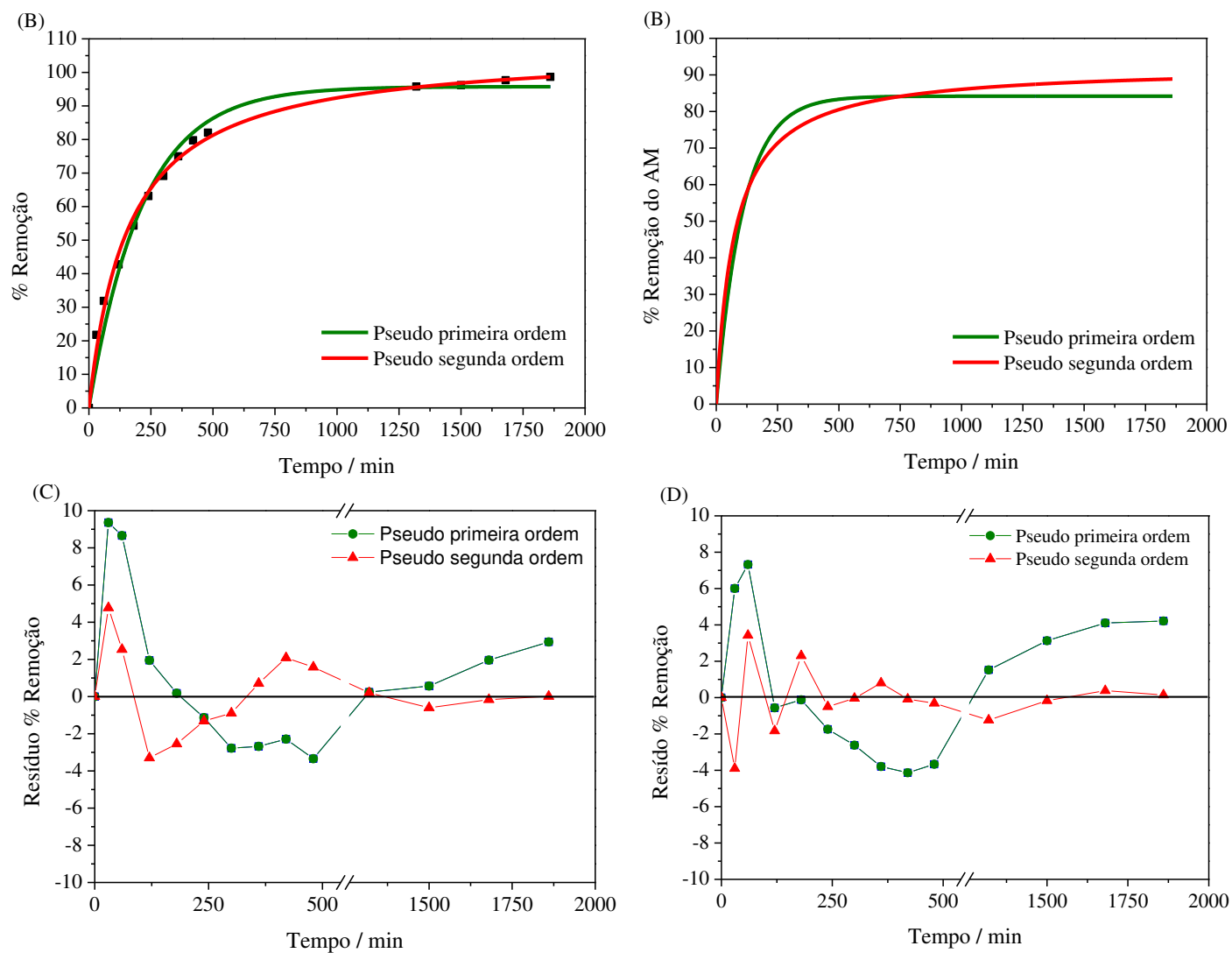
Na Tabela 6 são apresentados os resultados, os quais todos eles tiveram valores de  $R^2$  próximos de 1. E são mostrados também os valores da constante cinética k observadas, as quais indicaram maior velocidade de remoção do AM nos valores de pH mais baixos (pH 2,0 e 4,0).

**Tabela 6.** Parâmetros obtidos das equações cinéticas ajustadas aos dados da remoção do AM ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) em pH 4,0; à 22 °C, com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  de birnessita nos diferentes valores de pH.

<b>Valores de pH</b>	<b>Pseudo 1ª ordem</b>		<b>Pseudo 2ª ordem</b>	
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>K<sub>obs</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>K<sub>obs</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>
<b>2,0</b>	0,999	0,950	0,982	0,0210
<b>4,0</b>	0,993	0,266	0,985	$2,68 \times 10^{-3}$
<b>6,0</b>	0,981	0,005	0,995	$5,87 \times 10^{-5}$
<b>8,0</b>	0,985	0,004	0,999	$1,54 \times 10^{-5}$



**Figura 21.** Modelos cinéticos ajustados aos dados obtidos da remoção do AM ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ); à  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  de birnessita, em (A) pH 2,0 (B) pH 4,0. Resíduos dos modelos cinéticos ajustados em (C) pH 2,0 (D) pH 4,0.



**Figura 22.** Modelos cinéticos ajustados aos dados obtidos da remoção do AM ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ); à  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  de birnessita, em (A) pH 6,0 (B) pH 8,0. Resíduos dos modelos cinéticos ajustados em (C) pH 6,0 (D) pH 8,0.

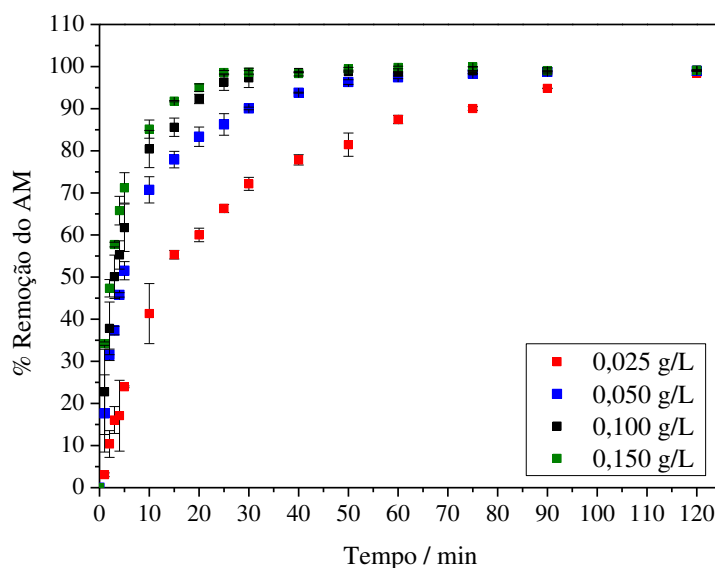
Nos valores de pH 2,0 e 4,0 o modelo de pseudo primeira ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais com uma menor dispersão dos resíduos. Já nos valores de pH 6,0 e 8,0, o modelo de pseudo segunda ordem é que mostrou melhor ajuste aos dados experimentais. Tais comportamentos reafirmam que o processo de remoção do AM é diferente nos valores extremos de pH estudados.

Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Zhu et al. (2010) e Zaiied et al. (2011a), os quais também mostraram que a degradação do azul de metileno pela birnessita nos valores de pH ótimos seguiu melhor o modelo de pseudo primeira ordem.

### 2.3.8 Efeito da Dose de Birnessita

Foi avaliado a relação entre a quantidade de birnessita (dose) e a capacidade de remoção do AM, variando as doses em 0,025; 0,050; 0,100 e 0,150 g L<sup>-1</sup>.

A Figura 23 mostra o efeito das diferentes doses aplicadas. É possível notar que todas as doses adicionadas ao sistema levaram a um decaimento das absorvâncias com comprimento de onda máximo em 664 nm em quase 99% nos 120 minutos estudados.



**Figura 23.** Efeito das diferentes doses de birnessita (0,025; 0,050; 0,100 e 0,150 g L<sup>-1</sup>) na remoção do AM (7 mg L<sup>-1</sup>) em pH 4,0 e à 22 °C.

Foi aplicado o modelo de pseudo primeira ordem aos dados obtidos da cinética de remoção do AM nas diferentes doses. Na Tabela 7 são apresentados os valores do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e das constantes de velocidade (k).

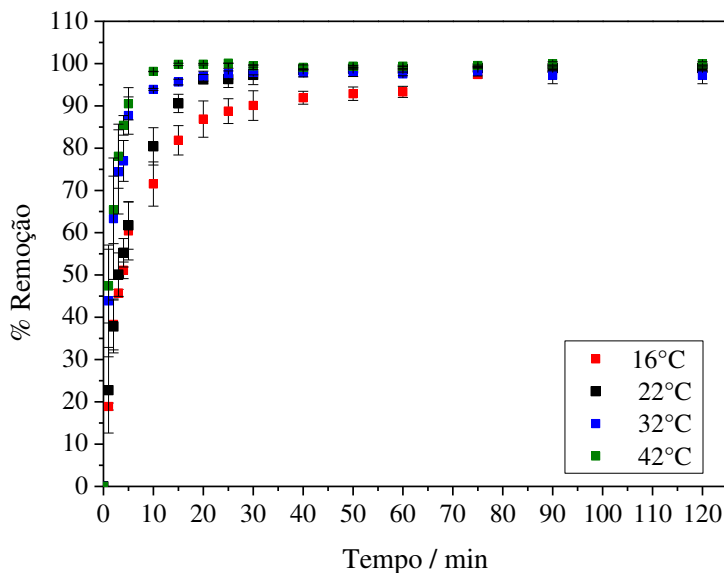
Foram obtidos coeficientes de determinação próximos de 1 para todas as doses aplicadas. Os valores das constantes de velocidade (k) mostram que o aumento de doses da birnessita aumenta a velocidade de remoção do AM. Porém, o aumento da dose de 0,100 g L<sup>-1</sup> para 0,150 g L<sup>-1</sup> provocou mudanças muito pequenas na taxa cinética. Possivelmente doses acima 0,100 g L<sup>-1</sup> implicam em excesso de massa, e, portanto, proporciona mudanças pouco significativas na taxa cinética de remoção de 7 mg L<sup>-1</sup> do AM.

**Tabela 7.** Parâmetros cinéticos (pseudo primeira ordem) ajustados as diferentes doses de birnessita durante a remoção do corante AM (7 mg L<sup>-1</sup>), em pH4 à 22 °C.

Dose (g/L)	R <sup>2</sup>	K <sub>obs</sub> (min <sup>-1</sup> )
<b>0,025</b>	0,992	0,052
<b>0,050</b>	0,980	0,152
<b>0,100</b>	0,993	0,266
<b>0,150</b>	0,985	0,305

### 2.3.9 Estudo termodinâmico

Experimentos foram conduzidos em diferentes temperaturas (16, 22, 30 e 46 °C) controladas com ajuda de um banho termostatizado. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 24.



**Figura 24.** Efeito das diferentes temperaturas (16; 22; 32 e 42 °C) na remoção do corante AM (7 mg L<sup>-1</sup>), em pH 4,0 e com 0,100 g L<sup>-1</sup> de birnessita.

Na Tabela 8 estão apresentadas as correlações entre as temperaturas e os valores das constantes de velocidade (k) obtidas do modelo de pseudo primeira ordem nos diferentes valores de temperatura estudados.

**Tabela 8.** Parâmetros cinéticos (pseudo primeira ordem) ajustados as diferentes temperaturas da solução de AM (7 mg L<sup>-1</sup>) durante o tratamento em pH 4,0 e com 0,100 g L<sup>-1</sup> de birnessita.

Temperatura (K)	R <sup>2</sup>	k (s <sup>-1</sup> )	ln (k) (s <sup>-1</sup> )
289	0,977	0,0034	-5,684
295	0,993	0,0036	-5,627
305	0,990	0,0083	-4,792
315	0,995	0,0090	-4,711

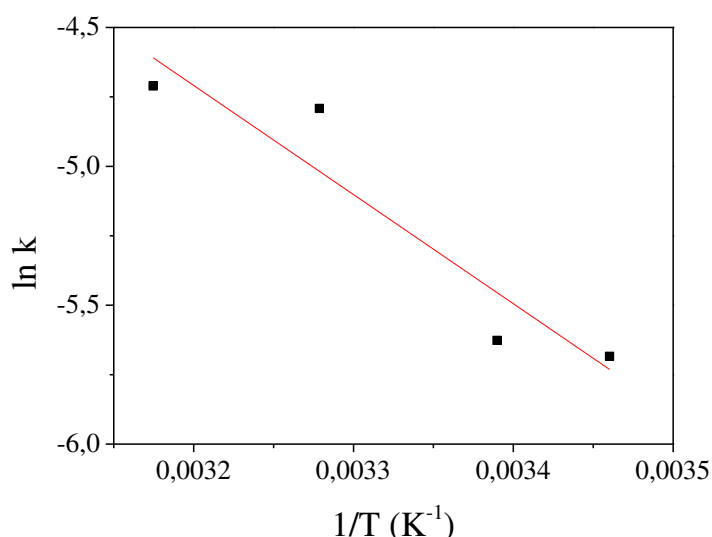
Os parâmetros **A** fator exponencial, e **E\***, energia de ativação, foram obtidos através do modelo linear da equação de Arrhenius segundo a Teoria do Complexo Ativado (Equação 10) (Chen et al., 2011).

$$\ln k = \ln A - \frac{E^*}{RT} \quad \text{Equação 10}$$

Em que **R** é a constante dos gases (8,314 J/mol.K), **T** a temperatura (K), **A** é a frequência de colisões (ou fator pré-exponencial).

Assim, ao plotar **ln k** versus **1/T** (Figura 25). Temos que **-E/R** é igual ao coeficiente angular da reta e **ln A** é igual ao coeficiente linear.

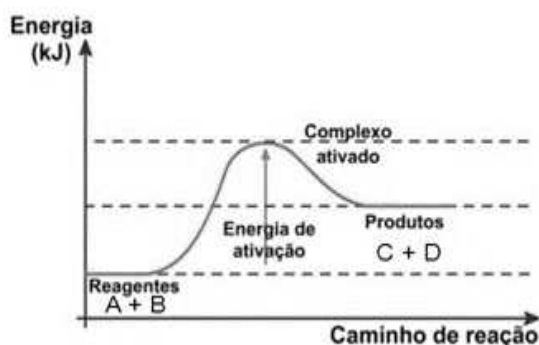
O gráfico obtido mostrou que a variação do termo ln k concordou razoavelmente com a lei de Arrheniu com coeficiente de determinação (**R<sup>2</sup>**) de 0,830 e os valores de **E\*** e **A** calculados foram 32,66 kJ mol<sup>-1</sup> e 2602,66 s<sup>-1</sup>, respectivamente.



**Figura 25.** Inverso da temperatura em função da constante cinética foram linearizadas do modelo de Arrhenius para a degradação do AM pela birnessita em pH 4,0 e com birnessita 0,100 g L<sup>-1</sup>.

A teoria do complexo ativado proposto por Eyring pressupõe que a energia potencial aumenta à medida que os reagentes se aproximam. Isso significa, que ocorre um estado de transição antes da formação dos produtos, em que no valor máximo da energia potencial tem-se a estrutura de transição chamada de “complexo ativado”, como representado no diagrama esquemático na Figura 27.

No entanto, para que os parâmetros termodinâmicos possam ser calculados a teoria do complexo ativado faz uma aproximação e supõe que reagentes e o complexo ativado estão em equilíbrio.



**Figura 26.** Diagrama esquemático da Teoria do Complexo Ativado (TCA) de Eyring.

Assim, se o processo de degradação do AM pela birnessita tiver uma relação linear, ele pode ser considerado seguindo a teoria do estado ativado. Assim, parâmetros termodinâmicos, tais como, energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^*$ ), variação de entalpia de ativação ( $\Delta H^*$ ) e variação de entropia de ativação ( $\Delta S^*$ ), podem ser calculados utilizando a equação Eyring (Equação 11) (SILVA, 2013; RODRIGUES et al., 2017).

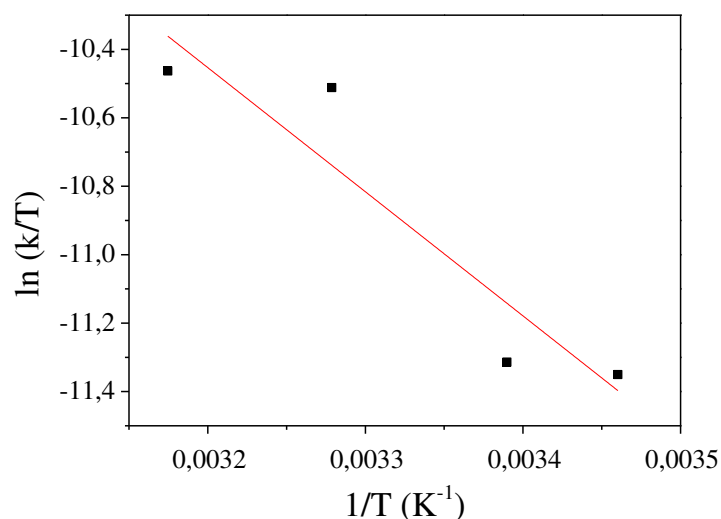
$$\ln \frac{k}{T} = \left( \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad \text{Equação 11}$$

Em que **k** corresponde as constantes cinéticas obtidas do modelo pseudo primeira ordem, **T** é a temperatura (K), **h** é a constante de Planck ( $6,6262 \times 10^{-34}$  J.s) e **k<sub>b</sub>** é a constante de Boltzman ( $1,3806 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>).

Para isso, foi plotado um gráfico **ln (k/T)** versus **1/T**, no qual a inclinação fornece o valor da entalpia e a interseção da linha reta a entropia (Figura 26). As informações obtidas pela reta e que foram usadas na construção desse gráfico são apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9.** Parâmetros utilizados na determinação da entropia ( $\Delta S^*$ ) e entalpia ( $\Delta H^*$ ) de ativação.

Temperatura (K)	k (s <sup>-1</sup> )	ln (k/T) (s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
289	0,0034	-11,35	0,804
295	0,0036	-11,31	
305	0,0083	-10,512	
315	0,0090	-10,46	



**Figura 27.** Relação entre o inverso da temperatura e o logaritmo neperiano da constante cinética ((1/T) x ln (k/T)) foram linearizadas para aplicação do modelo estabelecido pela teoria de transição de Eyring a degradação do AM pela birnessita em pH 4,0 e com birnessita 0,100 g L<sup>-1</sup>.

Dessa forma, os parâmetros termodinâmicos podem ser calculados a partir das Equações 12, 13 e 14 e são apresentados na Tabela 10.

$$b = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} \quad \text{Equação 12}$$

$$a = \frac{\Delta H^*}{R} \quad \text{Equação 13}$$

$$\Delta G^* = -RT \ln \left( \frac{kh}{k_b T} \right) \quad \text{Equação 14}$$

**Tabela 10.** Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para o estudo da remoção do AM (7 mg L<sup>-1</sup>) em pH 4,0 e com 0,100 g L<sup>-1</sup> de birnesita.

E* (kJ/mol K)	$\Delta S^*$ (J/mol K)	$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta G^*$ (kJ/mol K)			
			289 K	296 K	303 K	319 K
26,108	-16,741	30,158	54,345	55,473	57,353	59,232

De acordo com Ibarz et al. (2017) os valores positivos de  $\Delta G^*$  significam que o estágio de equilíbrio entre o reagente e o complexo ativado não é espontâneo. E segundo Mercali et al. (2013) o sinal negativo da variação de entropia ( $\Delta S^*$ ) sugere que o estado de transição tem menor liberdade estrutural do que os reagentes.

Para Ibarz et al. (2017) a variação de energia não está relacionada ao valor ou sinal da entalpia de ativação ( $\Delta H^*$ ) e na verdade esse valor é geralmente positivo quando os parâmetros termodinâmicos são calculados a partir de relações lineares, como a equações de Eyring.

Isso ocorre pois, de acordo com Garvín et al. (2017) os valores da entalpia de ativação  $\Delta H^*$  e da entropia de ativação  $\Delta S^*$  podem ser dependentes de vários fatores tais como agitação, temperatura e pH. Assim, a compensação termodinâmica ao estado de equilíbrio pode gerar erros estatísticos.

### 2.3.10 Análise do Teor de Carbono Orgânico Total

Em geral, o carbono está presente de duas formas: carbono inorgânico e orgânico (IC e OC, respectivamente). Detecção e quantificação das diferentes formas de carbono é facilitada convertendo-as na forma simples de CO<sub>2</sub>.

O procedimento de detecção do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC) pode ser realizada por dois métodos: o direto e o indireto.

No *método direto* primeiro ocorre a eliminação do IC por meio de um tratamento ácido transformando-o em CO<sub>2</sub>. Quando o IC é removido, o POC (carbono orgânico purgável) também pode ser perdido. Assim o TOC obtido com este método pode ser referido como NPOC (carbono orgânico não purgável). De acordo com o manual operacional da Shimadzu (2018), o equipamento fornece opções que medem este POC, que normalmente é perdido, permitindo uma medida TOC mais completa.

Já no *método indireto*, o OC é obtido da subtração do IC pelo TC (Teor de carbono total), isto é, OC = TC - IC. Para isso a amostra é dividida em duas porções: uma o TC é medido por oxidação de todo o carbono presente; na outra o IC é medido no gás de purga do tratamento

com ácido ou por decomposição após a eliminação de OC (BISUTTI et al., 2004; CLEMENTINO et al., 2008).

Assim, experimentos foram conduzidos conforme descrito no item 2.2.6 para serem submetidos as análises de TOC. Os parâmetros obtidos pela curva analítica são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas que foram utilizadas nas análises TOC. LD corresponde ao limite de detecção e LQ corresponde ao limite de quantificação.

Curvas (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	a	b	S <sub>res</sub>	LD	LQ	
1-100	IC	0,995	4,22 ± 0,130	1,09 ± 0,773	1,02	0,55	1,83
	TC	0,991	3,69 ± 0,014	2,01 ± 0,871	1,17	0,7	2,40

Primeiramente foi analisado a amostra de AM inicial, ou seja, antes de iniciar a degradação com a birnessita (TOC<sub>INICIAL</sub>). Posteriormente, foi feita análises da amostra após 120 min e após 3600 min (60 h) de reação, separadamente (TOC<sub>FINAL(120 min / 3600 min)</sub>). Foi feito também a análise da amostra após o procedimento de dessorção (TOC<sub>DESSORÇÃO(120 min / 3600 min)</sub>).

O método direto (NPOC) foi escolhido para a quantificação de teor de carbono orgânico total nas amostras e os valores obtidos são apresentados na tabela 11.

Em que TOC<sub>FINAL</sub><sup>120</sup>; TOC<sub>FINAL</sub><sup>3600</sup>; TOC<sub>DESSORÇÃO</sub><sup>120</sup> e TOC<sub>DESSORÇÃO</sub><sup>3600</sup> foram obtidas a partir de duplicatas experimentais e o TOC<sub>INICIAL</sub> corresponde à média das duplicatas feitas para o estudo com final em 120 min mais as duplicatas feitas para estudo com final em 3600 min.

**Tabela 12.** Resultados das análises de TOC das amostras de AM (70 mg L<sup>-1</sup>) antes e após o tratamento em pH 4,0; a 22 °C, com 1,00 g L<sup>-1</sup> de birnessita.

Amostra	Tempo (min)	TOC (mg L <sup>-1</sup> )
TOC <sub>INICIAL</sub>	0	32,97 ± 0,860
TOC <sub>FINAL</sub>	120	11,92 ± 0,311
	3600	3,70 ± 0,711
TOC <sub>DESSORÇÃO</sub>	120	3,21 ± 0,606
	3600	2,46 ± 0,052

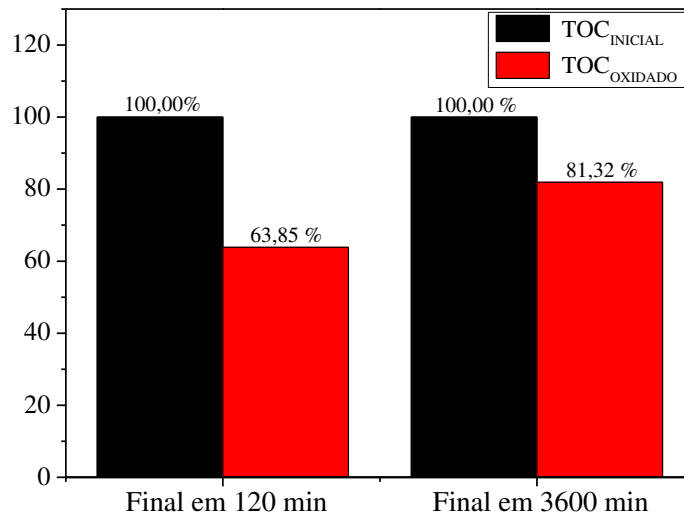
Se o TOC presente na solução inicial foi de 32,97 mg L<sup>-1</sup>, o teor de carbono orgânico removido (TOC<sub>OXIDADO</sub>) durante o processo de degradação do AM é facilmente calculado subtraindo esse valor da quantidade de TOC encontrada na solução ao final das reações e da quantidade dessorvida (Equação 15).

$$TOC_{OXIDADO} = TOC_{INICIAL} - (TOC_{FINAL} + TOC_{DESSORÇÃO}) \quad \text{Equação 15}$$

Para clarificar esses resultados a porcentagem de remoção do AM pela birnessita foi calculada utilizando a Equação 16 e são apresentadas no gráfico de barras na Figura 28.

$$\% TOC_{OXIDADO} = \frac{TOC_{OXIDADO}}{TOC_0} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

Em que  $TOC_0$  e  $TOC_{OXIDADO}$  são os valores de TOC no tempo inicial e o valor calculado na Equação 15 em cada final da reação analisada (120 e 3600 min), respectivamente.



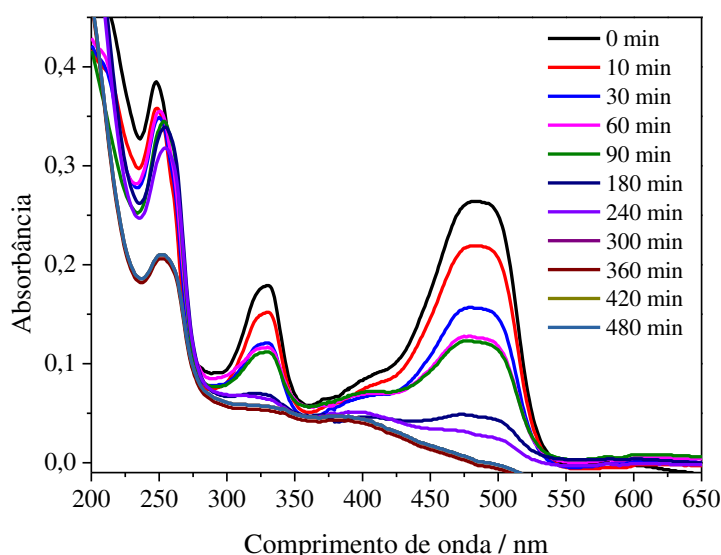
**Figura 28.** Teor de Carbono Orgânico na solução inicial de AM ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) e o teor removido pelas reações durante o tratamento em pH 4,0; a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  de birnessita, por 120 min e 3600 min, separadamente.

Esses resultados reafirmam que a reação continuou acontecendo mesmo após os 120 min estudados inicialmente. E estão de acordo com as análises feitas por espectroscopia UV-Vis, que mostraram que para a reação com final em 3600 min (60 h) as absorvâncias ficaram muito próximas de zero em toda extensão do espectro. Portanto, provavelmente o processo de degradação prossegue à mineralização do AM.

### 2.3.11 Remoção da mistura de dois corantes (azul de metileno e orange g) pelo óxido de manganês – tipo birnessita

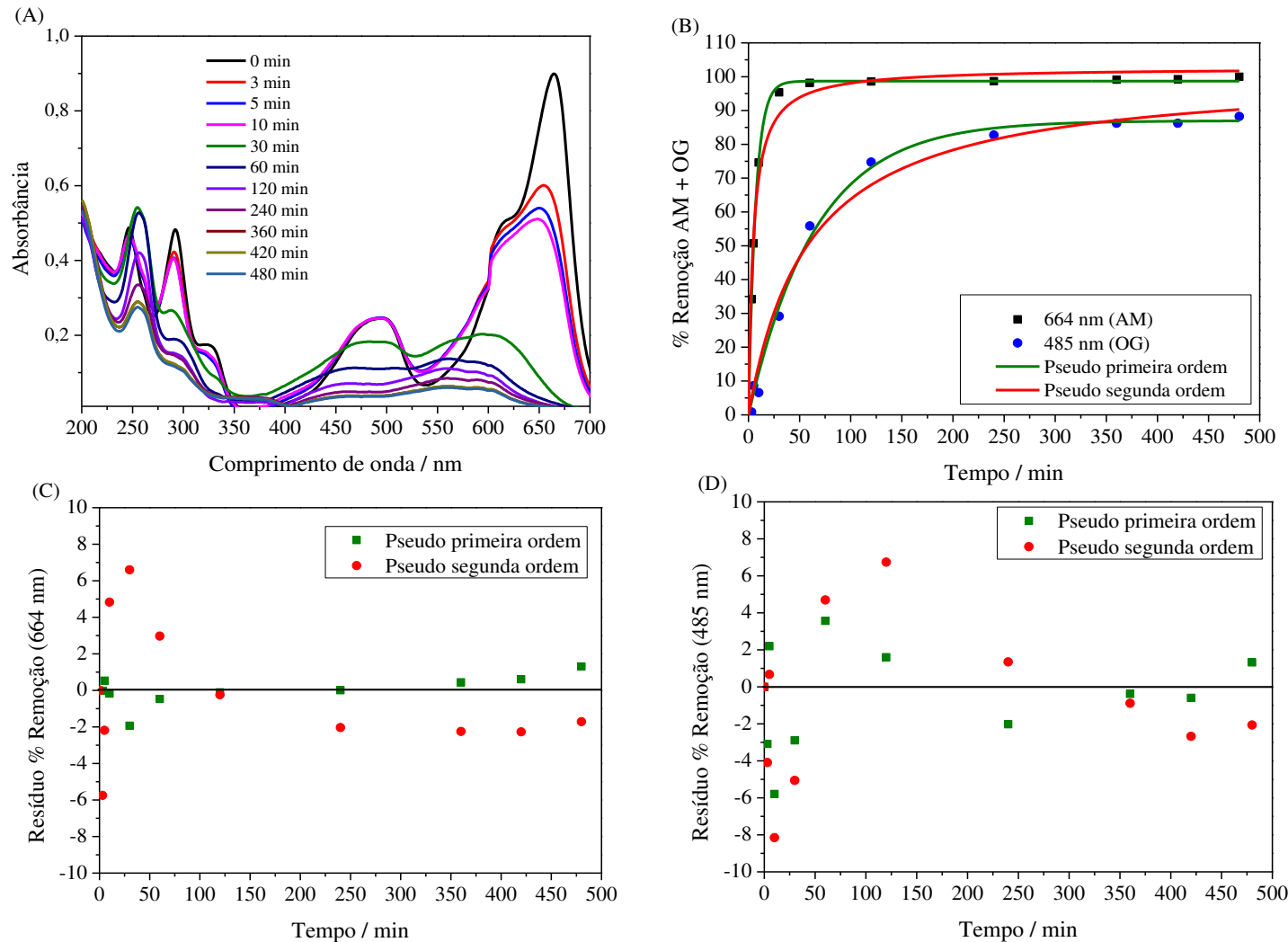
Para avaliar a capacidade da birnessita de remover uma mistura de corantes (AM e OG), foi primeiramente realizado experimentos para verificar a remoção do corante orange G  $7 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH 4, com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  de birnessita. A Figura 29 mostra os espectros obtidos desse procedimento.

É possível observar que o corante orange G, possui uma banda principal com absorção máxima em  $485 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{máx}}$ ). Essas absorbâncias foram decaindo com o tempo chegando a valores próximos de zero após 420 min. Portanto, esse experimento permitiu mostrar que a birnessita sintetizada também é capaz de remover o corante orange G (aniônico) da solução aquosa.



**Figura 29.** Espectro UV-Vis do Orange G em solução aquosa durante o tratamento com a birnessita em pH 4,0; a  $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  de birnessita.

Os experimentos foram então conduzidos para avaliar a capacidade da birnessita de remover a mistura de corantes (AM e OG). A Figura 30 (letra (A)) mostra os espectros obtidos com decorrer do tempo. Neles é possível observar o decaimento dos picos máximos dos dois corantes, em  $664 \text{ nm}$  e  $485 \text{ nm}$ . Também pode-se observar sobreposição de bandas abaixo de  $350 \text{ nm}$ .



**Figura 30.** Resultados obtidos da decoloração da mistura de corantes (AM (7 mg L<sup>-1</sup>) + OG (7 mg L<sup>-1</sup>)): (A) Espectro UV-Vis da mistura em solução aquosa (pH 4,0; a 22°C, com 0,100 g L<sup>-1</sup> de birnesita); (B) Modelos cinéticos (pseudo primeira e pseudo segunda ordem) ajustados aos dados durante o tratamento; (C) resíduos dos modelos cinéticos ajustados ao  $\lambda_{\text{máx}} = 664$  nm; (D) resíduos dos modelos cinéticos ajustados ao  $\lambda_{\text{máx}} = 485$  nm

Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo segunda ordem foram aplicados aos dados obtidos durante remoção da mistura de corantes. A cinética foi acompanhada pelo decaimento das absorvâncias no comprimento de onda máximo em 664 e 485 nm (Figura 30 letras (B)). Na Tabela 12 estão apresentados os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e as constantes de velocidades (k).

De acordo com as constantes de velocidade (k) o decaimento da banda em 485 nm foi mais lento do que o decaimento da banda em 664 nm. Um dos motivos para essa menor velocidade de decaimento das absorvâncias em 485 nm pode estar relacionado a sobreposição de bandas na região em torno de 450 nm devido a formação de um dos intermediários da degradação do AM que apresenta comprimento de onda máximo nessa região.

Os coeficientes de determinação próximos de 1 e os gráficos de dispersão de resíduos mostrados na Figura 30 letras (C e D) inferem que o modelo de pseudo primeira ordem se ajusta melhor aos dados experimentais.

**Tabela 13.** Parâmetros cinéticos ajustados durante a remoção da mistura (AM;  $\lambda_{\text{máx}}= 664$  nm e OG;  $\lambda_{\text{máx}}= 485$  nm) em pH 4,0; a 22°C, com 0,100 g L<sup>-1</sup> de birnessita.

Comprimento de onda	Pseudo 1ª ordem		Pseudo 2ª ordem	
	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )
<b>664 nm</b>	0,999	0,142	0,988	2,06 x 10 <sup>-3</sup>
<b>485 nm</b>	0,993	0,015	0,986	1,51 x 10 <sup>-4</sup>

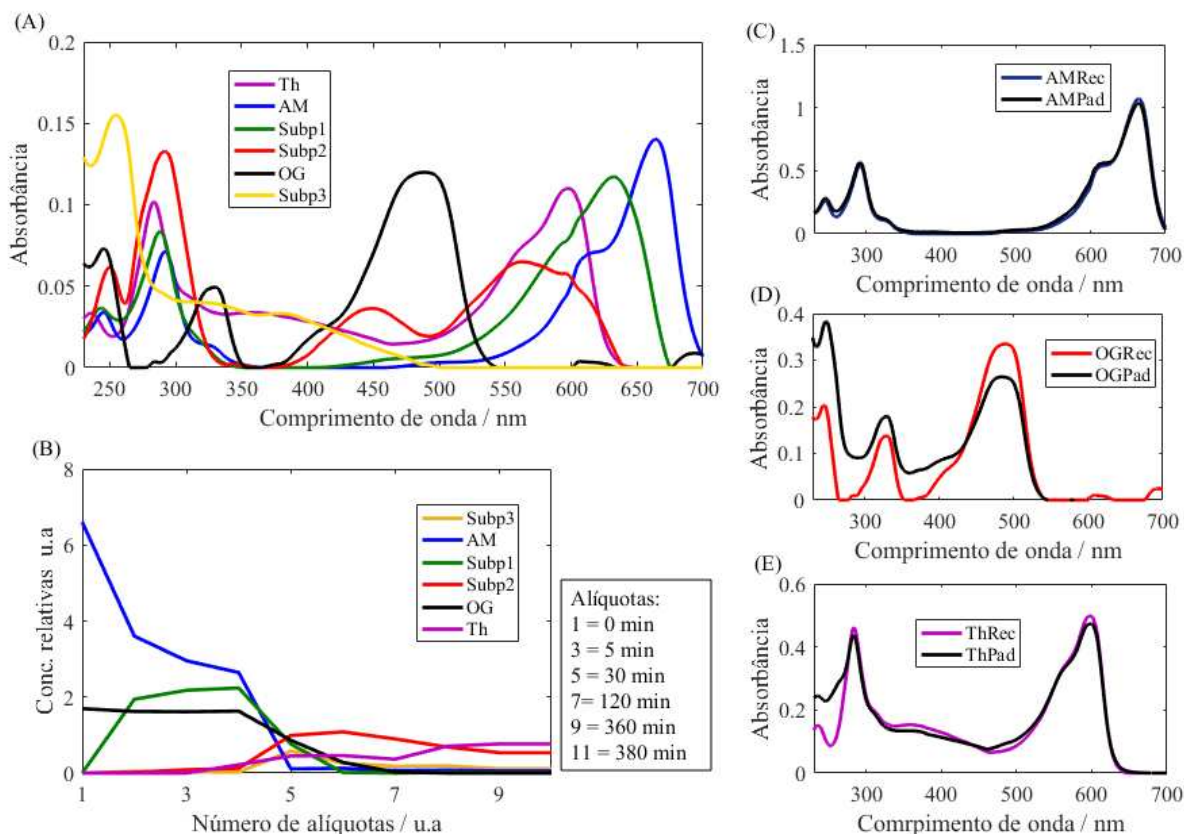
A Figura 31 mostra a resolução feita por MCR-ALS para o tratamento da mistura de corantes. Na letra (A) é apresentado o perfil espectral recuperado e na letra (B) o perfil de concentrações relativas dos subprodutos recuperados.

Os resultados mostram que durante a reação da birnessita com a mistura dos corantes surgiram intermediários da degradação do AM similares aqueles observados quando esse corante foi tratado isoladamente pela birnessita.

O gráfico de concentrações relativas, mostra que o corante orange G (representado pela cor preta) ficou estável até 10 minutos de reação enquanto o azul de metileno era removido. Portanto, existiu uma preferência inicial em degradar o corante AM em relação ao OG.

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos pelo MCR-ALS, espectros do azul de metileno, orange G e do thionin recuperados foram comparados com o espectro dos seus padrões originais e são apresentados na Figura 31, letras (C a D). Os gráficos mostram que os espectros recuperados foram muito semelhantes aos espectros puros de cada corante.

A baixa falta de ajuste em relação a matriz original (LOF) de 6,33% e a boa porcentagem da variância explicada ( $R^2$ ) de 99,60 % mostram que a resolução do MCR-ALS foi satisfatória.



**Figura 31.** Resultados da resolução MCR-ALS para o tratamento da mistura de corantes (AM  $7 \text{ mg L}^{-1}$  e OG  $7 \text{ mg L}^{-1}$ ), com  $0,100 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH 4,0, à  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ : (A) perfis de espectrais de seis componentes recuperados (AM mais cinco subprodutos); (B) perfis de concentrações relativas dos componentes; (C) – (E) comparação entre os espectros dos padrões puros do AM, OG e Th e os seus correspondentes resolvidos pelo algoritmo.

## 2.4 CONCLUSÕES

O azul de metileno é degradado pela birnessita sintetizada pelo método descrito por Liu et al., (2016) em diferentes valores de pH (2,0, 4,0 6,0 e 8,0). A cinética de degradação do AM é mais rápida nos valores de pH mais baixos (2,0 e 4,0) e segue o modelo de pseudo primeira ordem.

As melhores condições encontradas para o tratamento de  $7 \text{ mg L}^{-1}$  do corante da solução aquosa em termos de pH, dose da birnessita e temperatura foram 4,0,  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  e  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente.

Estimativas do MCR-ALS e os procedimentos dessortivos feitos com etanol 99% e NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  feitos sob os sólidos de birnessitas após o tratamento com o corante revelam a formação do thionin como um dos subprodutos da N-desmetilações do AM.

Análises de TOC mostraram o progresso à mineralização do AM com ausência de 60% da matéria orgânica após 120 min e de 80 % após 3600 min de reação do AM  $70 \text{ mg L}^{-1}$ , com  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  de birnessita, à  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  e em pH 4,0

Os resultados indicam que provavelmente a degradação se dá por transferência de elétrons, uma vez que o capturador (tert-butilíco) não altera a cinética.

A descoloração da mistura de corantes (AM e OG) é conseguida e mostra que a degradação do AM se inicia preferencialmente e é mais rápida em relação ao OG seguindo a cinética de pseudo primeira.

Faz-se necessário mais pesquisas que possam melhorar a compreensão dos mecanismos envolvidos durante a reação com os compostos orgânicos. Muito provavelmente, fatores como agitação e morfologia desses óxidos podem influenciar no comportamento e na taxa de degradação.

## 2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACD / Structure Elucidator, versão 15.01, Advanced Chemistry Development, Inc., Viçosa, ON, Brasil, [www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com), 2018.

AHMED, K. A. M. Exploitation of KMnO<sub>4</sub> material as precursors for the fabrication of manganese oxide nanomaterials. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, n. 3, p. 412-429, 2016.

AZZOUZ, T.; TAULER, R. Application of multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) to the quantitative analysis of pharmaceutical and agricultural samples. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1201-1210, 2008.

BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, Michael. Determination of total organic carbon—an overview of current methods. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10-11, p. 716-726, 2004.

BOUMAIZA, H., COUSTEL, R., MEDJAHDI, G., RUBY, C., BERGAOUI, L. Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn (II) cations in aqueous alkaline medium. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 248, p. 18-25, 2017.

BROCK, S. L.; DUAN, N.; TIAN, Z. R.; GIRALDO, O.; ZHOU, H.; SUIB, S. L. A review of porous manganese oxide materials. **Chemistry of Materials**, 10(10), 2619-2628, 1998.

CLEMENTINO D. A. M. R.; NETO, P. J. R.; DE ALENCAR, J. R. Maria Roseane; NETO, Pedro José Rolim; DE ALENCAR, João Rui Barbosa. Carbono orgânico total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 89, n. 1, p. 74-80, 2008.

CHEN, Y. H.; CHEN, J. H.; LUO, Y. M.; SHANG, N. C.; CHANG, C. H.; CHANG, C. Y.; CHIANG, P. C.; SHIE, J. L. Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. **Energy**, v. 36, n. 7, p. 4415-4421, 2011.

CHEN, B.; CHEN, P.; HE, B.; YIN, Y.; FANG, L.; WANG, X.; LIU, H.; YANG L.; LUAN, T. Identification of mercury methylation product by tert-butyl compounds in aqueous solution under light irradiation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 98, n. 1-2, p. 40-46, 2015.

DANG, T. D.; BANERJEE, A. N.; TRAN, Q. T.; ROY, S. Fast degradation of dyes in water using manganese-oxide-coated diatomite for environmental remediation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 50-58, 2016.

FENG, Q.; KANO, H.; OOI, K. Manganese oxide porous crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 319-333, 1999.

FIGUEIRA, B. A. M.; SCHELLER, T.; ANGÉLICA, R. S. Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita ( $\gamma$ -MnOOH). **Cerâmica**, v. 54, p. 184-192, 2008.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FRIAS, D.; NOUSIR, S.; BARRIO, I.; MONTES, M.; LÓPEZ, T.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Synthesis and characterization of cryptomelane-and birnessite-type oxides: Precursor effect. **Materials Characterization**, v. 58, n. 8-9, p. 776-781, 2007.

GARVÍN, A.; IBARZ, R.; IBARZ, A. Kinetic and thermodynamic compensation. A current and practical review for foods. **Food Research International**, v. 96, p. 132-153, 2017.

GHODBANE, O.; PASCAL, J. L.; FAVIER, F. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO<sub>2</sub>-based electrochemical supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 5, p. 1130-1139, 2009.

IBARZ, R.; GARVÍN, A.; IBARZ, A. Kinetic and thermodynamic study of the photochemical degradation of patulin. **Food Research International**, v. 99, p. 348-354, 2017.

JAUMOT, J.; GARGALLO, R.; DE JUAN, A.; TAULER, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, n. 1, p. 101-110, 2005.

JUAN, A.; JAUMOT, J.; TAULER, R. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem. **Analytical Methods**, v. 6, n. 14, p. 4964-4976, 2014.

LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibria in Soils**. John Wiley and Sons Ltd, Colorado State University, Fort Collins, USA, 1979.

KUAN, W. H.; CHAN, Y.C. pH-dependent mechanisms of methylene blue reacting with tunneled manganese oxide pyrolusite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239, p. 152-159, 2012.

LIU, L.; LUO, Y.; TAN, W.; ZHANG, Y.; LIU, F.; QIU, G. Facile synthesis of birnessite-type manganese oxide nanoparticles as supercapacitor electrode materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 482, p. 183-192, 2016.

MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1525-1532, 2014.

MERCALI, G. D.; JAESCHKE, D. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F. Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment. **Food Chemistry**, v. 136, n. 2, p. 853-857, 2013.

MIRANDA, L. D.; BELLATO, C. R.; FONTES, M. P.; DE ALMEIDA, M. F.; MILAGRES, J. L.; MINIM, L. A. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88-97, 2014.

PIECHOWSKI, M. V.; THELEN, M. A.; HOIGNÉ, J.; BÜHLER, R. E. Tert-butanol as an OH-scavenger in the pulse radiolysis of oxygenated aqueous systems. **Berichte der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie**, v. 96, n. 10, p. 1448-1454, 1992.

QIN, M.; ZHAO, H.; YANG, W.; ZHOU, Y.; LI, F. A facile one-pot synthesis of three-dimensional microflower birnessite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) and its efficient oxidative degradation of rhodamine B. **RSC Advances**, v. 6, n. 28, p. 23905-23912, 2016.

RODRIGUES, J. S.; DO VALLE, C. P.; GUERRA, P. D. A. G. P.; DE SOUSA RIOS, M. A.; DE QUEIROZ MALVEIRA, J.; RICARDO, N. M. Study of kinetics and thermodynamic parameters of the degradation process of biodiesel produced from fish viscera oil. **Fuel Processing Technology**, v. 161, p. 95-100, 2017.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 77-86, 2003.

SHIMADZU. Manual Operacional. Fevereiro de 2018. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-14.html>> Acesso em 23 de Fevereiro de 2018.

SILVA, V. H. C. **Descrição alternativa do comportamento Não-Arrhenius da constante cinética em sistemas químicos**. Tese (Doutorado em Química), 147 f. Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

THÁLISSON, S.; HUDSON, G.; EFRAIM, L.; REINALDO, F. Mcr-als Aplicado No Monitoramento Quantitativo Do Processo De Eletrodegradação Da Atrazina Usando Espectros Uv: Resultados Comparativos Com Hplc-dad Como Um Método De Referência. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 137-145, 2016.

STAINS FILE. Fevereiro de 2018. Disponível em: <<http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/52015.htm>> Acesso em 23 de Fevereiro de 2018.

STAINS FILE. Fevereiro de 2018. Disponível em: <<http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/16230.htm>> Acesso em 23 de Fevereiro de 2018.

TERRA, L. R.; CATRINCK, m. N.; TEÓFILO, R. F. MCR-ALS applied to the quantification of the 5-hydroxymethylfurfural using UV spectra: Study of catalytic process employing experimental design. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 167, p. 132-138, 2017.

VARGHESE, S. P., BABU, A. T., BABU, B., ANTONY, R. (2017).  $\gamma$ -MnOOH nanorods: efficient adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 1-7, 2017.1-7.

VICTOR, R. P. D. **Estudo da remoção de poluentes orgânicos da água por óxidos de manganês e alumínio de valência zero**. Tese (Doutorado em Agroquímica), 147 f. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

WANG, X.; MEI, L.; XING, X.; LIAO, L.; LV, G.; LI, Z.; WU, L. Mechanism and process of methylene blue degradation by manganese oxides under microwave irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160, p. 211-216, 2014.

WEI, W.; CUI, X.; CHEN, W.; IVEY, D. G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 3, p. 1697-1721, 2011.

WU, S.; WALLACE, S.; BRIX, H.; KUSCHK, P.; KIRUI, W. K.; MASI, F.; DONG, R. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: challenges, operational strategies and overall performance. **Environmental Pollution**, v. 201, p. 107-120, 2015.

ZAIED, M.; PEULON, S.; BELLAKHAL, N.; DESMAZIERES, B.; CHAUSSE, A. Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 441-450, 2011a.

ZAIED, M.; CHUTET, E.; PEULON, S.; BELLAKHAL, N.; DESMAZIÈRES, B.; DACHRAOUI, M.; CHAUSSÉ, A. Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 42-51, 2011b45.

ZHANG, W.; YANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, Y.; WEN, X.; YANG, S. Large-scale synthesis of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 6, p. 408-412, 2006.

ZHANG, W.; YANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, Y.; WEN, X.; YANG, S. Engineering birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanosheets on fiberglass for pH-dependent degradation of methylene blue. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 83, p. 40-46, 2015.

ZHOU, J.; YU, L.; SUN, M.; YANG, S.; YE, F.; HE, J.; HAO, Z. Novel synthesis of birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanostructure for water treatment and electrochemical capacitor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 28, p. 9586-9593, 2013.

ZHU, M. X.; WANG, Z.; XU S. H.; LI, T. Decolorization of methylene blue by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-coated montmorillonite complexes: emphasizing redox reactivity of Mn-oxide coatings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 57-64, 2010.