



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS À BASE DE
MANGANÊS E POTÁSSIO PARA RECUPERAÇÃO E
REMOÇÃO DE METAIS POLUENTES DE
EFLUENTES AQUOSOS**

JACINETE LIMA DOS SANTOS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientadora:
Dra. Maria Cláudia França da Cunha
Felinto

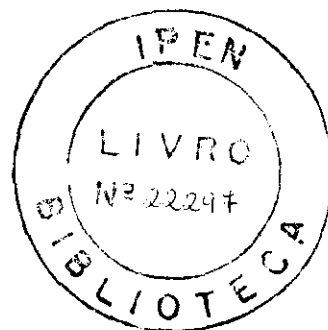
**São Paulo
2001**



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS À BASE DE
MANGANÊS E POTÁSSIO PARA RECUPERAÇÃO E
REMOÇÃO DE METAIS POLUENTES DE
EFLUENTES AQUOSOS**

JACINETE LIMA DOS SANTOS



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientadora:
Dra. Maria Cláudia França da Cunha
Felinto

São Paulo
2001

À minha mãe, Anolita dos Santos, pelo amor, carinho, dedicação, compreensão, paciência, apoio e por tudo que me ensinou e transmitiu e que, às vezes, sem perceber não tenha conseguido retribuir.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus por fortalecer-me nos momentos difíceis para que eu não parasse no meio do caminho.
- ✓ À Prof^a Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto pela oportunidade inicial na pesquisa, orientação, estímulo, confiança e apoio em todos os momentos.
- ✓ Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pela obtenção dos espectros na região do infravermelho e pelas análises de carbono e hidrogênio.
- ✓ Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pelas análises TG/DTG e DSC e o curso de análise térmica e à Dra. Lucildes Pita Mercuri pela ajuda na obtenção das análises TG/DTG e DSC.
- ✓ À Prof^a Dra. Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha pelas sugestões no desenvolvimento do método espectrofotométrico e contribuição de seu conhecimento na parte analítica deste trabalho.
- ✓ Ao Prof. Dr. Raphael Hypolito pelas discussões a respeito dos óxidos de manganês.
- ✓ Ao Eng. Isaac Jamil Sayeg do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV) do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.
- ✓ À Gabriela Campos Foronzaglia do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas análises de difração de raios-X.
- ✓ Ao Doutorando Flávio Machado de Souza Carvalho do Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, pela interpretação dos difratogramas de raios-X.

✓ À Elita Urano de C. Frajndlich do Centro do Combustível Nuclear por disponibilizar o forno para a calcinação das amostras.

✓ À Prof^a Dra. Mitiko Yamaura pela contribuição de seu conhecimento a qual foi bastante proveitosa; a Msc. Ruth Luqueze Camilo pela ajuda em resolver problemas relacionados aos microcomputadores quando necessitei e ao técnico Edson Takeshi Osaki pela sua prestatividade quando solicitada.

✓ À Claudia Satiko Tomiyama pela prestatividade e ajuda na parte experimental e ao Luiz Felipe Minetto Maceta pela ajuda na preparação da apresentação no PowerPoint.

✓ À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa e apoio financeiro recebidos.

✓ A todos que direta ou indiretamente desejaram a sua realização e para ela contribuíram.

TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS À BASE DE MANGANÊS E POTÁSSIO PARA RECUPERAÇÃO E REMOÇÃO DE METAIS POLUENTES DE EFLUENTES AQUOSOS

Jacinete Lima dos Santos

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a síntese, caracterização e propriedades de troca iônica de trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio. Os trocadores iônicos foram sintetizados por calcinação da mistura de oxalatos de manganês(II) e de potássio e caracterizados por análise de distribuição granulométrica, difração de raios-X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, e microscopia eletrônica de varredura. A partir dos resultados obtidos na caracterização observou-se que há dois grupos distintos destes materiais. O primeiro grupo pertence aos trocadores iônicos com até 30% de potássio e um segundo grupo formado pelos trocadores com teor de potássio acima de 30%. Os estudos de adsorção destes materiais mostraram que a adsorção de Cd^{2+} é influenciada por variáveis como pH, concentração de Cd^{2+} , tempo de contato entre os trocadores e a solução de Cd^{2+} e interferência de outros íons como o Ni^{2+} . O pH de adsorção máxima para estes materiais ocorreu em pH 9. O estudo da variação da concentração de íons Cd^{2+} mostrou que para um grupo de trocadores a adsorção diminui à medida que a faixa de concentração estudada aumenta e para um outro grupo essa adsorção aumenta à medida que a concentração aumenta. A cinética de adsorção também ocorre num tempo de contato relativamente baixo entre os trocadores e a solução de Cd^{2+} , 15 minutos. A presença de Ni^{2+} como íon interferente também diminui a adsorção de 99,7% para 65%. Estes trocadores iônicos inorgânicos apresentaram-se bons trocadores para adsorção de íons Cd^{2+} .

**INORGANIC ION EXCHANGERS BASED ON MANGANESE AND
POTASSIUM FOR RECOVERY AND REMOVAL OF POLLUTANTS METALS
OF AQUEOUS EFFLUENTS**

Jacinete Lima dos Santos

ABSTRACT

This work presents a study on the synthesis, characterization and ion exchange properties of inorganic ion exchangers based on manganese and potassium. The ion exchangers were synthesized by calcination of the mixture of manganese(II) oxalate and potassium oxalate and were characterized by granulometer distribution analysis, X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopic. From the data obtained in characterization it was observed that exist two distinguished groups of these materials. The first group belong to ion exchangers with up to 30% w/w potassium and the second group formed by the ion exchangers with more than 30% w/w of content of potassium in their compositions. The studies of adsorption of these materials showed that the adsorption of Cd^{2+} is a function of the following parameters as pH, concentration of Cd^{2+} , time of contact between the ion exchangers the concentration of the Cd^{2+} solution and the interference of other ions like Ni^{2+} . The great pH of adsorption for these materials occur in pH 9, the study of the influence of the cadmium concentration in the adsorption showed that for a group of exchangers the adsorption decreases with the increase of cadmium concentration and for the other group the adsorption increases with the increase of cadmium concentration. The kinetics of adsorption occur in a contact time between the ion exchangers and the Cd^{2+} solutions relatively short, at about 15 minutes is necessary to establish the equilibrium. The presence of Ni^{2+} as interfering ion decreases the adsorption of cadmium of 99,7% to 65%. These inorganic ion exchangers showed be good exchangers for Cd^{2+} .

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Introdução	2
1.2 Objetivos	5
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS	
2.1 Os Metais Pesados	7
2.1.1 O Cádmi	7
2.1.1.1 Propriedades físico-químicas	8
2.1.1.2 Aplicações do cádmio	11
2.1.1.3 O cádmio no meio ambiente	13
2.1.1.4 Toxicologia	16
2.2 Trocadores Iônicos Inorgânicos	17
2.2.1 Sais ácidos de metais polivalentes	18
2.2.2 Sais de heteropoliácidos	19
2.2.3 Ferrocianetos insolúveis	19
2.2.4 Aluminosilicatos sintéticos	20
2.2.5 Trocadores mistos	20
2.2.5.1 Sulfetos insolúveis	21
2.2.6 Óxidos hidrosos	21
2.2.6.1 Óxidos de manganês com estrutura em túnel	23

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1	Síntese	28
3.1.1	Síntese do precursor oxalato de manganês(II)	28
3.1.2	Síntese dos trocadores iônicos inorgânicos	31
3.2	Caracterização	33
3.2.1	Análise elementar de carbono e hidrogênio	34
3.2.2	Análise térmica	34
3.2.3	Análise de distribuição granulométrica	35
3.2.4	Difração de raios-X (método do pó)	35
3.2.5	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	36
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura	36
3.3	Estudo das Variáveis de Adsorção do Cd ²⁺ nos Trocadores Iônicos Inorgânicos	37
3.3.1	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺	38
3.3.2	Influência do tempo de contato do Cd ²⁺ nos trocadores	38
3.3.3	Influência da concentração do Cd ²⁺	38
3.3.4	Influência do Ni ²⁺ , como íon interferente, na adsorção do Cd ²⁺	39
3.3.5	Estudo de dessorção do Cd ²⁺	39
3.3.6	Determinação espectrofotométrica do cádmio	39
3.3.6.1	Método analítico	39
3.3.6.2	Curva de calibração do Cd ²⁺	41
3.3.6.3	Caracterização do complexo ditizonato de cádmio	41
3.3.7	Soluções	42
3.3.7.1	Solução padrão estoque de Cd ²⁺	42
3.3.7.2	Solução de tartarato de sódio e potássio	42

3.3.7.3	Solução de hidróxido de sódio	42
3.3.7.4	Solução padrão estoque de ditizona	43
3.3.7.5	Solução de padrão estoque de Ni ²⁺	43
3.3.7.6	Solução de dimetilglioxima	43
3.4	Outros Equipamentos	44
3.5	Reagentes	44
4	Resultados e Discussão	
4.1	Precursor oxalato de manganês(II)	47
4.1.1	Análise elementar de carbono e hidrogênio	47
4.1.2	Análise Térmica	48
4.1.2.1	Termogravimetria/termogravimetria derivada	49
4.1.2.2	Calorimetria exploratória diferencial	51
4.1.3	Análise de distribuição granulométrica	55
4.1.4	Difração de raios-X (método do pó)	56
4.1.5	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	59
4.2	Trocadores Iônicos Inorgânicos	64
4.2.1	Análise térmica	64
4.2.2	Análise de distribuição granulométrica	74
4.2.3	Difração de raios-X (método do pó)	80
4.2.4	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	83
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura	86

4.3	Estudo das variáveis de adsorção do Cd ²⁺ nos trocadores iônicos inorgânicos	92
4.3.1	Método analítico para determinação do Cd ²⁺	92
4.3.1.1	Características gerais da ditizona	92
4.3.1.2	Reações da ditizona com o cádmio	94
4.3.1.3	Espectro de absorção do ditizonato de cádmio	95
4.3.1.4	Curva de calibração	96
4.3.2	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺	97
4.3.3	Influência do tempo de contato do Cd ²⁺ nos trocadores	108
4.3.4	Influência da concentração do Cd ²⁺	113
4.3.5	Influência do Ni ²⁺ , como interferente, na adsorção do Cd ²⁺	117
4.3.6	Estudos de dessorção do Cd ²⁺	118
5	Conclusões	
	Conclusões	121
	<i>Referências</i>	
	Referências	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais propriedades físico-químicas do cádmio	10
Tabela 2.2	Principais óxidos de manganês com estrutura em túnel	26
Tabela 3.1	Composição da mistura para síntese dos trocadores	31
Tabela 3.2	Reagentes utilizados nos experimentos	45
Tabela 4.1	Comparação dos valores teóricos de %C e %H com os experimentais do $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	48
Tabela 4.2	Dados termogravimétricos	55
Tabela 4.3	Atribuições das principais bandas do espectro de absorção no infravermelho do $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	63
Tabela 4.4	Resultados das curvas TG/DTG	72
Tabela 4.5	Resultados das curvas DSC	73
Tabela 4.6	Resultados da área superficial total da análise de distribuição granulométrica	80
Tabela 4.7	Estabilidade do complexo ditizonato de cádmio em relação ao tempo de formação do complexo	96
Tabela 4.8	Capacidade dos trocadores iônicos em meq/g de trocador seco	108
Tabela 4.9	Coefficientes angulares e de correlação e desvio padrão das retas que descrevem os perfis de adsorção do cádmio nos trocadores relacionados	117
Tabela 4.10	Comparação da interferência do Ni^{2+} na adsorção do Cd^{2+}	118
Tabela 4.11	Resultados de dessorção do Cd^{2+}	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Modelo que representa a estrutura em túnel dos minerais do grupo α - MnO_2	4
Figura 3.1	Fluxograma da rota de síntese do precursor oxalato de manganês(II)	30
Figura 3.2	Fluxograma da rota de preparação e síntese dos trocadores iônicos inorgânicos	32
Figura 4.1	Curvas TG/DTG do $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	53
Figura 4.2	Curvas TG/DTG do $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	54
Figura 4.3	Distribuição granulométrica do $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	56
Figura 4.4	Difratogramas de raios-X dos precursores $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ e $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	59
Figura 4.5	Espectro de absorção no infravermelho do $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	62
Figura 4.6	Curvas TG/DTG e DSC do TII02%	66
Figura 4.7	Curvas TG/DTG e DSC do TII04%	66
Figura 4.8	Curvas TG/DTG e DSC do TII06%	67
Figura 4.9	Curvas TG/DTG e DSC do TII08%	67
Figura 4.10	Curvas TG/DTG e DSC do TII10%	68
Figura 4.11	Curvas TG/DTG e DSC do TII20%	68
Figura 4.12	Curvas TG/DTG e DSC do TII30%	69
Figura 4.13	Curvas TG/DTG e DSC do TII40%	69
Figura 4.14	Curvas TG/DTG e DSC do TII50%	70
Figura 4.15	Curvas TG/DTG e DSC do TII60%	70
Figura 4.16	Distribuição granulométrica do TII sem K	74
Figura 4.17	Distribuição granulométrica do TII02%	75

Figura 4.18	Distribuição granulométrica do TII04%	75
Figura 4.19	Distribuição granulométrica do TII06%	76
Figura 4.20	Distribuição granulométrica do TII08%	76
Figura 4.21	Distribuição granulométrica do TII10%	77
Figura 4.22	Distribuição granulométrica do TII20%	77
Figura 4.23	Distribuição granulométrica do TII30%	78
Figura 4.24	Distribuição granulométrica do TII40%	78
Figura 4.25	Distribuição granulométrica do TII50%	79
Figura 4.26	Distribuição granulométrica do TII60%	79
Figura 4.27	Difratogramas de raios-X dos trocadores iônicos inorgânicos	82
Figura 4.28	Espectros de absorção no infravermelho dos trocadores TII sem K, TII02%, TII04%, TII06%, TII08% e TII10%	84
Figura 4.29	Espectros de absorção no infravermelho dos trocadores TII20%, TII30%, TII40%, TII50% e TII60%	85
Figura 4.30	Micrografia do TII04% com aumento de 500x	88
Figura 4.31	Micrografia do TII20% com aumento de 500x	88
Figura 4.32	Micrografia do TII60% com aumento de 500x	88
Figura 4.33	Micrografia do TII02% com aumento de 5000x	89
Figura 4.34	Micrografia do TII20% com aumento de 5000x	89
Figura 4.35	Micrografia do TII40% com aumento de 15000x	90
Figura 4.36	Micrografia do TII50% com aumento de 15000x	90
Figura 4.37	Micrografia do TII60% com aumento de 10000x	90
Figura 4.38	Micrografia do TII sem K com aumento de 5000x	91
Figura 4.39	Molécula da ditizona	93
Figura 4.40	Espectro de absorção do complexo ditizonato de cádmio	95
Figura 4.41	Curva de calibração do Cd ²⁺	97
Figura 4.42	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII sem K	101

Figura 4.43	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII02%	102
Figura 4.44	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII04%	102
Figura 4.45	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII06%	103
Figura 4.46	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII08%	103
Figura 4.47	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII10%	104
Figura 4.48	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII20%	104
Figura 4.49	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII30%	105
Figura 4.50	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII40%	105
Figura 4.51	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII50%	106
Figura 4.52	Influência do pH na adsorção do Cd ²⁺ no TII60%	106
Figura 4.53	Influência do tempo de contato do Cd ²⁺ no TII sem K	110
Figura 4.54	Influência do tempo de contato do Cd ²⁺ no TII10%	111
Figura 4.55	Influência do tempo de contato do Cd ²⁺ no TII40%	111
Figura 4.56	Influência do tempo de contato do Cd ²⁺ no TII50%	112
Figura 4.57	Influência do tempo de contato do Cd ²⁺ no TII60%	112
Figura 4.58	Influência da concentração de Cd ²⁺ no TII sem K	114
Figura 4.59	Influência da concentração de Cd ²⁺ no TII10%	115
Figura 4.60	Influência da concentração de Cd ²⁺ no TII40%	115
Figura 4.61	Influência da concentração de Cd ²⁺ no TII50%	116
Figura 4.62	Influência da concentração de Cd ²⁺ no TII60%	116

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A concentração de grandes populações urbanas tem gerado uma enorme quantidade de resíduos domiciliares e industriais, que tem causado deterioração da qualidade do meio ambiente. Essa deterioração, causada pelo crescimento desordenado da população e a rápida industrialização, tem como conseqüência graves danos às nossas fontes naturais de água.

Quantidades significantes de metais poluentes, principalmente íons de metais pesados, surgem nos sistemas aquáticos, provenientes das descargas de efluentes industriais, trazendo sérias ameaças não só às plantas e animais, mas também aos seres humanos devido à sua toxicidade e não biodegradabilidade. A contaminação do meio ambiente por metais pesados, causada pelo aumento das atividades humanas e do crescimento tecnológico, tem sido, atualmente, um assunto de grande preocupação na área de química ambiental.

Um metal que está causando grande preocupação ao meio ambiente é o cádmio que é muito utilizado em indústrias de galvanoplastia, automotivas, de plásticos, pigmentos, nuclear e com expressão considerável, nos eletrodos de baterias secundárias de "Ni-Cd" (níquel-cádmio). Íons cádmio quando presentes em concentrações maiores que $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ [1] tornam-se tóxicos aos seres humanos e outros organismos vivos. Então a remoção desses íons de águas ou efluentes é de grande importância dentro do contexto ambiental.

Preocupados com o futuro do nosso planeta os cientistas vêm desenvolvendo programas de reciclagem onde o objetivo maior é conservar o equilíbrio dos sistemas ecológicos. Para atingir este objetivo faz-se necessário estudar as relações do homem com o meio ambiente e os principais problemas gerados.

O programa de reciclagem tem como objetivo principal reaproveitar esses materiais e utilizá-los como matéria prima para outros produtos, minimizando assim o impacto ambiental devido à sua disposição final.

Visando dar sua contribuição na área de reciclagem do programa de Química Ambiental do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) estuda-se na Divisão de Química Avançada e Novos Materiais a reciclagem e a disposição final de materiais industrializados, onde, o enfoque principal é a recuperação de metais pesados de rejeitos e efluentes.

Dentro da filosofia deste programa, enquadrou-se este trabalho que visa a recuperação de metais pesados, mais especificamente o cádmio, pela técnica de troca iônica utilizando-se trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio.

Nas últimas décadas, os trocadores iônicos inorgânicos têm atraído a atenção dos químicos analíticos para a separação de íons metálicos. Como principal característica, eles apresentam uma alta capacidade de troca com cinética rápida, são superiores às resinas orgânicas com relação à estabilidade térmica e altas taxas de radiação e principalmente possuem alta seletividade para diferentes íons [2-4].

Uma classe de trocadores bastante utilizada para estudos de troca iônica e/ou adsorção são os óxidos de manganês que possuem uma seletividade favorável de troca para alguns metais devido à sua estrutura cristalina [5].

O grupo α - MnO_2 apresenta estrutura em túnel, cuja moldura é formada por quatro pares de cadeias octaédricas de manganês (FIG. 1.1) [6]. O túnel pode ser preenchido por íons Ba^{+2} (holandita), Pb^{+2} (coronadita), Na^+ (manjiroita) e K^+ (criptomelana).

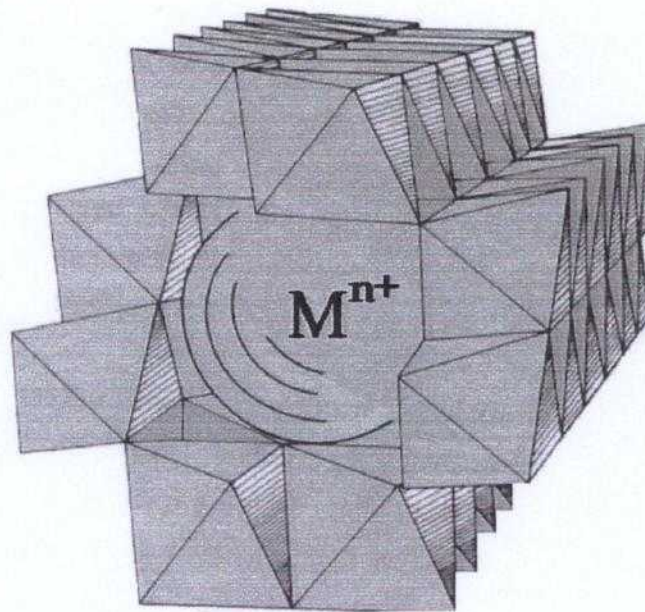


Figura 1.1 - Modelo que representa a estrutura em túnel dos minerais do grupo α - MnO_2 [7]

Neste trabalho os estudos de síntese, caracterização e de adsorção foram efetuados com uma variante da criptomelana onde se estuda a capacidade de troca iônica destes materiais para íons cádmio.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são a síntese dos trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio por decomposição térmica dos oxalatos de manganês(II) e de potássio, sua caracterização através das técnicas de análise térmica, análise de distribuição granulométrica, difração de raios-X (método do pó), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e o estudo desses trocadores como adsorvedores de metais pesados, mais especificamente o cádmio.

As variáveis estudadas nesses trocadores, como adsorvedores de íons cádmio, foram: pH, tempo de contato entre o Cd^{2+} e os trocadores iônicos, a concentração do Cd^{2+} , Ni^{2+} como íon interferente e a dessorção do Cd^{2+} nos trocadores iônicos.

2. *CONSIDERAÇÕES GERAIS*

2.1 OS METAIS PESADOS

Os metais pesados constituem um grupo de elementos químicos com características bem específicas: são venenosos aos seres humanos, possuem densidades altas quando comparadas a outros metais da Tabela Periódica e apresentam comportamento inverso à maioria dos compostos orgânicos tóxicos, eles não se degradam, acumulando-se então, no meio ambiente. Embora pensemos nos metais pesados como poluentes aquosos e como contaminantes nos alimentos eles também são transportados de um lugar a outro como espécie adsorvida e/ou absorvida em material particulado suspenso.

O cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb) e o arsênio (As) são os principais metais pesados que causam riscos ao meio ambiente devido à sua toxicidade, sua larga distribuição e ao seu extensivo uso [8].

2.1.1 O Cádmio

O cádmio é um metal branco-prateado, maleável, dúctil e eletropositivo [9-11].

Situa-se no grupo 12 da Tabela Periódica, juntamente com o zinco e o mercúrio, e são chamados metais de transição. Foi descoberto em 1817 por F. Strohmeyer, professor de metalurgia na Alemanha, que fazia experiências com

carbonato de zinco quando presenciou uma cor amarela durante o aquecimento desse composto. Após um estudo mais detalhado, concluiu que o responsável pela alteração da cor no material era o óxido de um elemento até então desconhecido. Separou então um pouco deste óxido metálico, por precipitação com ácido sulfídrico, e posteriormente isolou o metal. Essa coloração foi atribuída a um novo elemento que ele chamou de cádmio, pelo fato de ter sido extraído da *cadmia*, o termo em latim para o minério calamina, rico em carbonato de zinco [9, 11].

Na natureza o cádmio é um elemento relativamente raro, tendo abundância estimada em cerca de 0,08–0,5 ppm [9, 10]. Existem oito isótopos naturais com massas atômicas variando entre 106–116. Os mais abundantes são o ^{114}Cd (29%) e o ^{112}Cd (24%). Não existem minerais que contenham cádmio em quantidades comerciais, obtendo-o sempre como produto secundário da extração de outros elementos, principalmente o sulfeto de zinco. O mineral mais comum é a greenockita, rico em sulfeto de cádmio.

2.1.1.1 Propriedades físico-químicas

O cádmio é o segundo elemento do grupo 12 e apresenta-se no estado de oxidação 2+ em compostos sólidos e solução aquosa.

O metal oxida-se lentamente na superfície com a umidade do ar e quando aquecido reage com oxigênio, enxofre, fósforo e os halogênios. Reage facilmente com ácido nítrico e mais lentamente com os ácidos clorídrico e sulfúrico. É insolúvel em hidróxidos de metais alcalinos podendo ser separado do zinco por esta característica. O cádmio é um sólido estável à temperatura ambiente e é bastante resistente à corrosão, embora na presença de óxidos de enxofre ocorra a formação de sulfeto de cádmio. Tem a propriedade de formar ligas com o cobre e

o zinco e formar um grande número de sais, dos quais o mais comum é o sulfato de cádmio.

A estrutura cristalográfica do cádmio embora sendo hexagonal compacta é bastante distorcida; a proporção axial é aproximadamente 1,9 ao invés de 1,63 [10]. Essa distorção é tal que ao invés do cádmio ter doze átomos vizinhos equidistantes, cada átomo tem seis vizinhos. Como consequência desse tipo de empacotamento o cádmio é menos denso e tem valor de tensão superficial menor do que seu antecessor no grupo 11. Este fato é atribuído à estabilidade dos elétrons na camada *d* que estão firmemente ligados ao núcleo. A ligação metálica consequentemente envolve somente os elétrons da esfera de coordenação e portanto é fraca [12].

Na tabela 2.1 encontram-se relacionadas as principais propriedades físico-químicas do cádmio [9-12].

Tabela 2.1 - Principais propriedades físico-químicas do cádmio

PROPRIEDADES	Cd
Número atômico	48
Massa atômica	112,41
Número de isótopos naturais	8
Configuração eletrônica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Ponto de Fusão	320,9 ± 0,1°C
Ponto de Ebulição	767 ± 2°C
Densidade (25°C)	8,65 g cm ⁻³
Dureza Escala Mohs Brinell	2 21-24
Calor Específico (20°C)	0,230 J g ⁻¹ K ⁻¹
Calor de Fusão	6,11 kJ mol ⁻¹
Calor de Vaporização a 767°C	99,87 kJ mol ⁻¹
Calor de Atomização a 767°C	112 kJ mol ⁻¹
Eletronegatividade (Pauling)	1,69
Raio Metálico (coordenação 12)	1,51Å
Raio Iônico Efetivo	0,95Å
Energia de Ionização 1 ^a 2 ^a 3 ^a	876,5 kJ mol ⁻¹ 1631 kJ mol ⁻¹ 3644 kJ mol ⁻¹
Potencial Padrão de Redução (M ²⁺ /M)	-0,4030 V
Resistividade Elétrica (20°C)	7,5 × 10 ⁻⁹ ohm m

2.1.1.2 Aplicações do cádmio

Nos últimos trinta anos, a utilização do cádmio para diversas finalidades tem variado em função de fatores técnicos, econômicos e ambientais [9, 13].

O principal uso do cádmio, no passado, foi como revestimento de outros metais devido a sua boa resistência à corrosão. Atualmente, o cádmio é utilizado em revestimentos, estabilizadores de plásticos, pigmentos, na indústria nuclear e em eletrodos de baterias secundárias de “Ni-Cd” (níquel-cádmio).

Como revestimento o cádmio ainda é superior a outros metais devido a sua boa resistência à corrosão, ductibilidade e potencial de soldagem tendo uma significativa importância na indústria automotiva onde discos de freios, parafusos, conectores de tubulação, contatos, partes de direção, etc. são todas revestidas com o metal e na construção civil e de máquinas, especialmente os parafusos também têm sua superfície revestida com o metal. Algumas partes dos aviões que não são fabricadas com aço inoxidável são geralmente revestidas com cádmio. Na fabricação de ligas metálicas o revestimento com cádmio é um pré-requisito para evitar-se a corrosão [8-13].

Na indústria plástica o cádmio é utilizado como estabilizador e como pigmento. Os pigmentos dispersam bem na maioria dos polímeros dando boa coloração, alta opacidade e grande capacidade de tingimento. Os pigmentos são insolúveis em solventes orgânicos e têm boa resistência a substâncias alcalinas [13].

Várias ligas contendo cádmio são utilizadas industrialmente. As principais são as ligas de Cd/Ag, Cd/Cu e Cd/Zn as quais possuem baixos pontos de fusão sendo largamente aplicadas na soldagem de metais rígidos [9].

Em interruptores elétricos, a adição de cádmio ou óxido de cádmio à prata reduz a perda metálica devido às faíscas. O cádmio melhora as propriedades mecânicas dos fios de cobre sem reduzir sua condutividade elétrica sendo útil em fiações suspensas que fornecem energia elétrica para locomotivas [9].

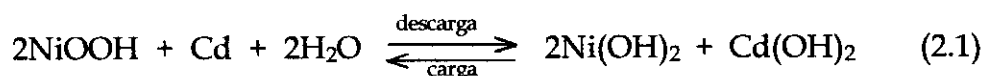
A liga de Cd/Se/In é um componente importante no laser de luz branca utilizado em sistemas de processamento de dados óticos [9].

Na indústria nuclear as ligas de Cd/Ag e Cd/In são utilizadas na confecção de varetas para controlar a velocidade de fissão atômica devido a sua grande seção de choque para captura de nêutrons.

O uso do cádmio para fabricação de células de conversão de energia solar em energia elétrica tem sido inexpressivo até o momento, embora resultados mostrem que este é um campo muito promissor [9].

Atualmente, uma das principais utilizações do cádmio é em eletrodos de baterias secundárias de Ni-Cd (níquel-cádmio) usadas em aparelhos celulares e similares. Essas baterias são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica. No caso das baterias secundárias essa energia elétrica fica armazenada como energia química para uso posterior.

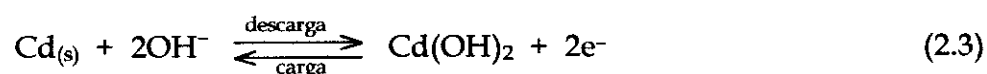
As baterias de Ni-Cd possuem como eletrólito normalmente o hidróxido de potássio e a reação na célula é dada na equação 2.1 [14].



No eletrodo positivo a reação é representada pela equação 2.2:



e a reação no eletrodo negativo é representada pela equação 2.3:



O cádmio sólido que funciona como eletrodo dissolve-se parcialmente reagindo com íons hidroxila (OH⁻) do meio formando o hidróxido de cádmio (Cd(OH)₂), que é insolúvel. Quando a bateria está sendo recarregada o hidróxido de cádmio é reconvertido a cádmio metálico.

2.1.1.3 O cádmio no meio ambiente

O cádmio é lançado no meio ambiente, no ar atmosférico, na maioria das vezes, através de material particulado mediante a incineração de materiais que o contém como pigmentos ou estabilizadores. Outra forma de lançamento do metal é através da reciclagem de ligas, revestidas com o mesmo, que, quando aquecidas volatilizam com facilidade. Para concentrações baixas de cádmio utiliza-se a purificação eletrostática, porém, concentrações elevadas do metal necessitam de filtros de telas metálicas, cerâmicas ou têxteis [9].

No solo pode ser adicionado por meio de restos de metais fundidos com zinco, resíduo de pneus, óleos combustíveis, lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados e lixo urbano.

Os solos são compostos, na sua maioria, de matéria orgânica, água e principalmente silicatos minerais. Os materiais húmicos, provenientes da matéria orgânica, tem uma grande afinidade por íons de metais pesados e conseguem extraí-los de soluções aquosas que os atravessam. A retenção do cádmio ocorre devido à complexação dos íons por grupos carboxílicos (-COOH) existentes nos ácidos húmicos e fúlvicos [8].

O cádmio é retido pelo solo de três maneiras: por adsorção nas superfícies das partículas minerais, pela complexação por substâncias húmicas nas partículas orgânicas e por reações de precipitação. O processo de precipitação envolve a formação do sulfeto de cádmio, que é insolúvel [8].

O efeito do pH na adsorção de cádmio tem sido muito estudado tanto em minerais puros como em solos. Esses estudos mostram que o pH da solução do solo tem grande influência na adsorção do cádmio indicando que a adsorção é dependente do pH; a adsorção aumenta com o aumento do pH ocorrendo a precipitação de sulfeto, carbonato ou fosfato [15].

O cádmio apresenta-se nas águas naturais devido às descargas de efluentes industriais, principalmente de galvanoplastia, pigmentos, etc.

Nas águas naturais o cádmio pode apresentar-se nas formas de íons solubilizados, de partículas inorgânicas formando precipitados ($\text{Cd}(\text{OH})_2$ e CdS) que se mantêm em suspensão, podendo ser adsorvido em partículas em suspensão que se mantêm na massa líquida ou, se misturam nos sedimentos de fundo dos rios e lagos. Pode também ser incorporado por organismos vivos. Os caminhos preferenciais pelos quais o cádmio é transportado na água dependem de diversos fatores de natureza física, química e biológica.

Para remoção do cádmio tem sido usada as técnicas de troca iônica, precipitação ou separação eletrolítica. A troca iônica é um dos processos mais eficientes para essa remoção, empregando-se resinas catiônicas. Esse processo permite a eliminação completa do metal da água, viabilizando seu uso para finalidades industriais específicas e permitindo também a reutilização do efluente industrial. Nesta fase, o metal pode até mesmo ser separado e recuperado para reutilização no processo industrial. Porém, os custos do processo ainda são elevados no Brasil.

Na área de tratamento de efluentes, o processo mais utilizado é o da precipitação química na forma de hidróxido ou carbonato de cádmio, com separação subsequencial do precipitado.

Nos últimos anos, com o aumento da utilização de aparelhos de telefones sem fio, notebooks, outros produtos eletrônicos e principalmente, telefones celulares aumentou-se a demanda de baterias secundárias de Ni-Cd tendo como consequência o aumento de elementos tóxicos no lixo urbano causando problemas ambientais devidos principalmente à presença do cádmio.

Atualmente a contaminação devido ao descarte das baterias secundárias dos celulares e similares é a grande preocupação dos ambientalistas. As baterias de celular, no Brasil, são na sua maioria constituídas de Ni-Cd. Esses metais quando estão protegidos pelos invólucros não causam risco de contaminação ambiental. Quando essas baterias são depositadas no solo, ao longo do tempo, vão se deteriorando e os seus componentes espalham-se e infiltram-se provocando a contaminação dos solos, podendo até mesmo atingir os lençóis freáticos. O tempo de permanência do cádmio no solo é elevadíssimo ($t_{1/2}$ de 10-30 anos) [16], dando-se ao longo de muitos anos a incorporação na cadeia alimentar com consequências toxicológicas gravíssimas. Cada bateria

contém aproximadamente 5 g de cádmio sendo que a dose letal é de aproximadamente 1 g [8].

2.1.1.4 Toxicologia

O cádmio é um metal tóxico que representa grande preocupação ocupacional e ambiental. Em 1993, após vários estudos epidemiológicos em seres humanos e animais com o objetivo de determinar uma relação entre a exposição ocupacional do metal sobre o câncer de pulmão, esse metal foi classificado como carcinogênico pela Agência Internacional para Pesquisa de Câncer e pelo Programa de Toxicologia Nacional dos Estados Unidos [9, 16]. Em alguns estudos, a exposição ocupacional e ambiental tem sido associada com o aumento de câncer de próstata, rim, fígado e estômago [9, 11, 16].

A principal causa de intoxicação com cádmio é devido à inalação de fumaça ou poeira do óxido de cádmio durante operações com materiais contendo o metal. Estimativas de análise da contaminação do metal indicam que a dose letal corresponde a 1 mg m^{-3} durante exposição de oito horas à fumaça de cádmio [9]. Enquanto nas indústrias os níveis de exposição foram reduzidos consideravelmente, há um crescimento dos riscos de contaminação devido a outros fatores como descarte de rejeitos, aumento do uso de fertilizantes fosfatados e variações no pH do solo e da água devido à chuva ácida.

A eliminação do cádmio nos organismos vivos, em níveis baixos, é efetuada através de uma proteína rica em enxofre, a metalotioneína. A metalotioneína possui grupos sulfídricos que complexam o Cd^{2+} ingerido eliminando-o na urina. Porém, se a quantidade de cádmio absorvido exceder a

capacidade de complexação da metalotioneína o metal é armazenado no fígado e nos rins levando o indivíduo a adquirir doença renal [8, 9].

2.2 TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS

O fenômeno da troca iônica é conhecido desde o velho testamento, porém as primeiras descrições científicas foram registradas por dois químicos, especialistas em solos, H. S. Thompson e J. T. Way em meados do século dezenove. Eles observaram que alguns tipos de solos tinham a capacidade de remover íons NH_4^+ de soluções que o atravessavam, substituindo-os por uma quantidade equivalente de íons Ca^{2+} [17, 18]. Esses tipos de solos foram posteriormente identificados como argilas, glauconitas, zeólitas e ácidos húmicos por LEMBERG e WIEGNER [apud 17]. Até o começo do século vinte essa descoberta foi aplicada somente no desenvolvimento da suavização da dureza da água, rica em cátions como Ca^{2+} , Pb^{2+} e Mg^{2+} .

Até alguns anos atrás, o comportamento de troca iônica era limitado a determinados compostos inorgânicos. Entre esses os mais conhecidos eram as argilas e as zeólitas, naturais ou sintéticas. Porém, o desenvolvimento da energia nuclear, hidrometalurgia de elementos raros, síntese de materiais de alta pureza, purificação da água, etc. têm obrigado pesquisadores a sintetizar novos materiais de troca iônica com propriedades altamente específicas que resistam a ataques químicos, às variações de temperatura e à radiação [19-21].

Um grande número de compostos inorgânicos sintéticos apresenta propriedades de troca iônica. E esses materiais podem ser divididos nos seguintes grupos:

- Sais ácidos de metais polivalentes
- Sais de heteropoliácidos
- Ferrocianetos insolúveis
- Aluminosilicatos sintéticos
- Trocadores mistos
- Óxidos hidrosos

2.2.1 - Sais Ácidos de Metais Polivalentes

Vários compostos desse tipo têm sido estudados como trocadores iônicos. Entre eles estão metais como o Zr, Th, Ti, Ce(IV), Sn(VI), Al, Fe(III), Cr(III), U(VI), etc. que reagem com ânions como fosfatos, arsenatos, vanadatos, molibdatos, tungstos, teluratos, silicatos, oxalatos, etc. formando sais cristalinos, na forma de camadas, e amorfos que agem como trocadores catiônicos. A composição química e suas propriedades dependem do método de síntese e possuem geralmente uma alta estabilidade química, à temperatura e à radiação [26].

Os sais ácidos de metais tetravalentes são o grupo mais estudado dos trocadores iônicos inorgânicos sintéticos tendo seus compostos estrutura definida como $M^{IV}(HX^VO_4)_2 \cdot yH_2O$. Vários artigos de revisão sobre as propriedades e comportamento desses compostos têm sido publicados enfocando a composição do material, troca iônica, catálise e membranas [17, 22-25]. A maioria dos trabalhos está concentrada nos trocadores pertencentes à classe do fosfato de zircônio [17, 25].

2.2.2 - Sais de Heteropoliácidos

Esse grupo de trocadores é derivado do 12-heteropoliácidos de fórmula geral $M_nXY_{12}O_{40}.yH_2O$ ($n = 3, 4, 5$). O M pode ser H, Na^+ , NH_4^+ ; o X pode ser P, As, Si, B ou Ge e o Y pode ser uma variedade de elementos tais como Mo, W ou V [17, 27].

Esses trocadores são estáveis até em soluções concentradas de ácido, todavia, se dissolvem em soluções alcalinas. A estrutura dos heteropoliácidos é similar à das zeólitas e por isso eles apresentam uma alta afinidade para metais alcalinos, tálio e prata. O tamanho desses íons, monovalentes, é adequado para a retenção na rede cristalina dos heteropoliácidos.

Esse grupo de trocadores, principalmente o molibdofosfato e o tungstofosfato, tem sido utilizado na concentração e purificação de radionuclídeos de soluções aquosas, principalmente íons Cs^+ [27-30].

2.2.3 - Ferrocianetos Insolúveis

Quando uma solução de um sal metálico como o Ag, Zn, Cd, Cu(II), Ni, Co(II), Pb, Mn(II), Fe(III), Bi, Ti, Zr, V, Mo, W, U(VI) é misturada com uma solução de $H_4[Fe(CN)_6]$, $Na_4[Fe(CN)_6]$ ou $K_4[Fe(CN)_6]$, formam-se precipitados com várias composições dependendo da proporção inicial dos reagentes, da acidez e da ordem de mistura. Entre eles os mais extensivamente estudados são os ferrocianetos de metais divalentes, ou cátions como UO_2^{2+} e TiO^{2+} . São estáveis em meio ácido porém, em meio alcalino observou-se progressiva hidrólise [27]. Esses sais atuam como trocadores catiônicos com uma alta afinidade para íons de metais alcalinos, especialmente o Cs^+ [27, 31, 32].

2.2.4 - Aluminosilicatos Sintéticos

Os aluminosilicatos sintéticos representam um grande grupo de trocadores iônicos inorgânicos, com propriedades de troca catiônica, sendo que a principal diferença está em sua estrutura. Podem ser diferenciados em amorfos, de camada bidimensional (similares às argilas minerais) e os que possuem estrutura rígida e tridimensional (zeólitas) [27]. A estrutura mais estudada é o grupo das zeólitas que possuem estrutura tridimensional com canais e/ou cavidades interligadas de unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 ligadas por átomos de oxigênio [27, 33]. Essas zeólitas têm sido estudadas para adsorção de metais pesados [34].

2.2.5 - Trocadores Mistos

Os trocadores mistos pertencem a uma classe de adsorvedores desenvolvidos para melhorar processos de separação e concentrar ou remover íons metálicos de soluções. Esses trocadores altamente seletivos têm a desvantagem de possuir pouca estabilidade física e grãos irregulares que limitam a sua utilização em colunas. Porém, essas desvantagens podem ser contornadas suportando esses trocadores inorgânicos em matrizes adequadas, por exemplo, resinas ou polímeros sintéticos [35].

Esse grupo de trocadores tem sido muito utilizado, com eficiência, na remoção de radionuclídeos como césio, sódio, frâncio e outros de processos utilizados na tecnologia nuclear, em estudos radioquímicos e análise por ativação de nêutrons [35].

E também combinações de óxidos têm sido estudadas especialmente por RAWAT e SINGH [36] e QURESHI et alii [37]. Essas combinações incluem Zr-Sb, Fe(III)-As(V), Sn(IV)-Sb(V), Bi(III)-W(VI) e outros.

2.2.5.1 Sulfetos insolúveis

Tem sido pesquisada a propriedade de troca iônica em sulfetos insolúveis (Ex. Ag_2S , FeS , CuS , ZnS , PbS , CdS , NiS , As_2S_3 , Sb_2S_3). Esses adsorvedores são geralmente preparados por precipitação de soluções de sais metálicos com Na_2S ou H_2S . Geralmente a precipitação é realizada a uma temperatura baixa ($< 0^\circ\text{C}$) para obtenção de materiais granulares [27].

Os sulfetos são seletivos para cátions que formam sulfetos insolúveis. A reação de troca segue em primeiro lugar através de reações metatéticas em que o metal do sulfeto é deslocado por um íon apropriado na solução. Em meio aquoso, a reação é rápida o bastante para que o processo possa ser realizado em colunas cromatográficas [27].

2.2.6 - Óxidos Hidrosos

Os óxidos precipitados a partir de sistemas aquosos, os chamados óxidos hidrosos, são uma importante classe de trocadores iônicos inorgânicos sintéticos bastante utilizados na área de tecnologia de separação, aplicação catalítica e processamento químico no ciclo do combustível nuclear [17, 26].

As propriedades de troca iônica desses óxidos são de particular interesse devido à maioria deles possuir comportamento anfótero. Esses grupos podem ser dissociados de acordo com as seguintes equações:



O M representa o átomo central, a reação 2.4 é favorecida em pH baixo e é característica de troca aniônica e a reação 2.5 é favorecida em pH alto e é característica de troca catiônica [26].

Os grupos reativos desses trocadores inorgânicos são basicamente grupos hidroxilas que sofrem várias reações, dependendo da natureza do óxido hidroso, do grupo funcional e do pH.

A presença do oxigênio ligado ao metal aumenta a acidez do composto. Assim, a acidez dos óxidos nas séries $MO_3 > M_2O_5 > MO_2 > M_2O_3 > MO$ representa diminuição na acidez e no caráter de troca catiônica desses materiais [26].

Os óxidos hidrosos, de acordo com ENGLAND et alii [apud 4], são classificados em dois grupos principais: um em que a troca iônica ocorre somente na superfície como os óxidos de zircônio e de estanho sendo chamados partículas hidratadas e outro no qual os óxidos possuem cavidades ou túneis como os óxidos de antimônio e manganês sendo chamados estruturas hidratadas.

As *partículas hidratadas* funcionam na maioria das vezes como trocadores catiônicos e aniônicos, ou seja, são trocadores anfóteros. A maior parte dos metais dos grupos 3, 4, 13 e 14 forma óxidos hidrosos que pertence a este

grupo de trocador. Caracterizam-se por terem uma estrutura semelhante aos óxidos cerâmicos porém, sua superfície é totalmente revestida com grupos hidroxilas e moléculas de água coordenadas e ligadas ao hidrogênio [4]. Essas partículas, especialmente os óxidos de zircônio e titânio, têm sido bastante utilizadas em aplicações catalíticas [4, 17, 38].

As *estruturas hidratadas* geralmente são formadas por metais dos grupos 5 e 15 em seus estados de oxidação mais altos. Os íons hidrônio estão distribuídos entre os sítios cristalográficos. Essas estruturas são geralmente mal cristalizadas, porém tratamentos hidrotérmicos ou refluxo em meio ácido melhoram a cristalinidade desses materiais [4, 17].

2.2.6.1 Óxidos de manganês com estrutura em túnel

As dificuldades que se encontram ao estudar os óxidos de manganês são devidas principalmente à facilidade com que o manganês modifica seus graus de oxidação proporcionando desta maneira, facilidades de substituição por outros elementos compatíveis, ocasionando assim, grandes variações nas composições químicas [6].

As propriedades de troca catiônica do dióxido de manganês foram primeiro publicadas por GHOSH [apud 17] e depois ampliadas por KOZAWA [apud 17]. Inicialmente pensou-se que as reações de troca ocorriam apenas na superfície e com base nessa afirmação BRENET et alii [apud 17] sintetizaram dióxidos de manganês precipitados a partir de sistemas aquosos como óxidos hidrosos ($MnO_{x-z}(OH)_{2z} \cdot mH_2O$). Nessa fórmula x é o grau de oxidação (próximo a 2) e z é a menor fração. Trabalhos posteriores mostraram que macro quantidades de íons podiam ser ali trocados [apud 17].

Na última década, grande interesse tem sido dado no desenvolvimento da síntese de óxidos de manganês do grupo das hollanditas devido seu uso potencial como material para troca iônica, baterias, retenção de rejeito radioativo e aplicação catalítica [5, 39-47].

Na natureza os α -MnO₂ coexistem com outros óxidos (SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ e P₂O₅). Isso limita sua aplicação e dificulta sua análise química e estrutural. Na criptomelana natural os túneis são ocupados por K⁺, embora quantidades de outros cátions como Sr²⁺, Ba²⁺, Na⁺, Pb²⁺ e água também estão presentes [48].

Os estudos mais importantes da estrutura dos α -MnO₂ foram realizados por BYSTROM et alii [49, 50]. Eles basearam-se em minerais sintéticos e naturais estudados por GRUNER [51] e em monocristais isoestruturais de hollandita.

Os métodos químicos para preparação do óxido de manganês do grupo das hollanditas, em suas várias formas cristalinas, foram desenvolvidos por MCKENZIE [52] no início dos anos setenta. Desde então, vários estudos têm sido desenvolvidos na síntese de óxidos de manganês incluindo reações de troca iônica [53], sínteses hidrotérmica [41, 54], eletrolítica [40] e métodos químicos [41, 52].

TSUJI e ABE [54] prepararam seus trocadores através da adição de uma solução de Mn(II) a uma solução de permanganato de potássio. Os difratogramas de raios-X mostraram que o produto tinha estrutura da criptomelana na qual os íons hidrônio estavam pressupostamente localizados nos túneis.

A TAB. 2.2 apresenta os principais óxidos de manganês com estrutura em túnel. Pode-se notar que o grupo das hollanditas não é de dióxidos de manganês verdadeiros, porém contém cátions mono ou divalentes nos túneis [17].

Vários trabalhos relacionados com as propriedades seletivas de troca iônica em estudos de adsorção de metais alcalinos e alcalinos terrosos [5, 43-45, 55] e metais de transição [56, 57] em criptomelana têm sido publicados. Com exceção de MCKENZIE [52, 58] esses estudos têm sido efetuados utilizando-se criptomelana na forma H^+ , geralmente obtida pela lavagem da forma K^+ com ácido nítrico, tendo em vista que essa forma possui uma capacidade de troca maior que a forma K^+ . Os resultados desses estudos para metais alcalinos e alcalinos terrosos apresentaram balanceamento de carga na troca iônica dos metais com criptomelana na forma H^+ [55] e alterações nos parâmetros de rede cristalina da criptomelana [43, 45]. Essa troca apresenta uma seletividade para cátions com um raio iônico efetivo de aproximadamente $1,4 \text{ \AA}$ [45, 55, 56].

Tabela 2.2 - Principais óxidos de manganês com estrutura em túnel [17]

MINERAL	FÓRMULA APROXIMADA	CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURAIS	DIMENSÕES DA UNIDADE DE CELA
Pirolusita	β -MnO ₂	Túneis 1 x 1 formando octaedros	a = 4,39 Å, c = 2,87 Å (tetragonal)
Ramsdelita	MnO ₂	Túneis 2 x 1 formando octaedros	a = 4,39 Å, b = 9,27 Å, c = 2,87 Å (ortorrômbico)
Nsutita	γ -MnO ₂ ou γ -MnO _x	Intercrescimento da pirolusita e ramsdelita	a = 9,65 Å, b = 4,43 Å
Grupo α -MnO ₂			
Holandita	BaMn ₈ O ₁₆ ·xH ₂ O (ideal)	Túneis 2 x 2, Mn de valência menor	a = 9,96 Å, c = 2,86 Å
Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆ ·xH ₂ O	Membros da família da holandita	a = 9,84 Å, b = 2,86 Å
Coronadita	PbMn ₈ O ₁₆ ·xH ₂ O		
Manjiroita	NaMn ₈ O ₁₆ ·xH ₂ O		
Psilomelana (Romanechita)	Ba ₂ Mn ₅ O ₁₀ ·xH ₂ O (Ba ²⁺ substituído por K ⁺)	Túneis 3 x 2 paralelos ao eixo b	a = 9,56 Å, b = 2,88 Å, c = 13,85 Å, β = 92,5°
Todorokita	(Na, Ca, Mn)Mn ₃ O ₇ ·xH ₂ O	Túneis 3 x 3, cela monoclinica	a = 9,75 Å, b = 2,85 Å, c = 9,59 Å, β \cong 90°
ϵ -MnO ₂	MnO _{1,9} - MnO _{1,98} ou Mn ₄ O ₈ OH ideal	Igual ao γ -MnO ₂ , forma fibrosa	a = 4,85 Å, b = 8,90 Å, c = 2,80 Å (c = 2,80 x 3 = 8,40 Å na supercela)

3. *PARTE EXPERIMENTAL*

3.1 SÍNTESE

A parte experimental é constituída de duas etapas. Na primeira etapa efetuou-se a síntese e caracterização do precursor oxalato de manganês(II) e dos trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio, e na segunda etapa desenvolveu-se um estudo das propriedades de adsorção do cádmio nestes trocadores.

3.1.1 Síntese do Precursor Oxalato de Manganês(II)

O oxalato de manganês(II), precursor dos trocadores iônicos inorgânicos sintetizados, foi preparado de acordo com o método apresentado na FIG. 3.1 [59].

Dissolveu-se, separadamente, o cloreto de manganês(II) tetra-hidratado e o ácido oxálico di-hidratado, sob aquecimento e agitação.

As soluções foram aquecidas até ebulição e, sob agitação e contínuo aquecimento, adicionou-se lentamente a solução de cloreto de manganês à solução de ácido oxálico.

O precipitado formado foi deixado em digestão por 24 horas e após esse período foi separado por filtração e submetido à lavagem com água destilada até ausência de íons cloreto, que foi verificada pelo teste com solução de nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preparado foi seco em estufa por duas horas a 110°C e armazenado em dessecador.

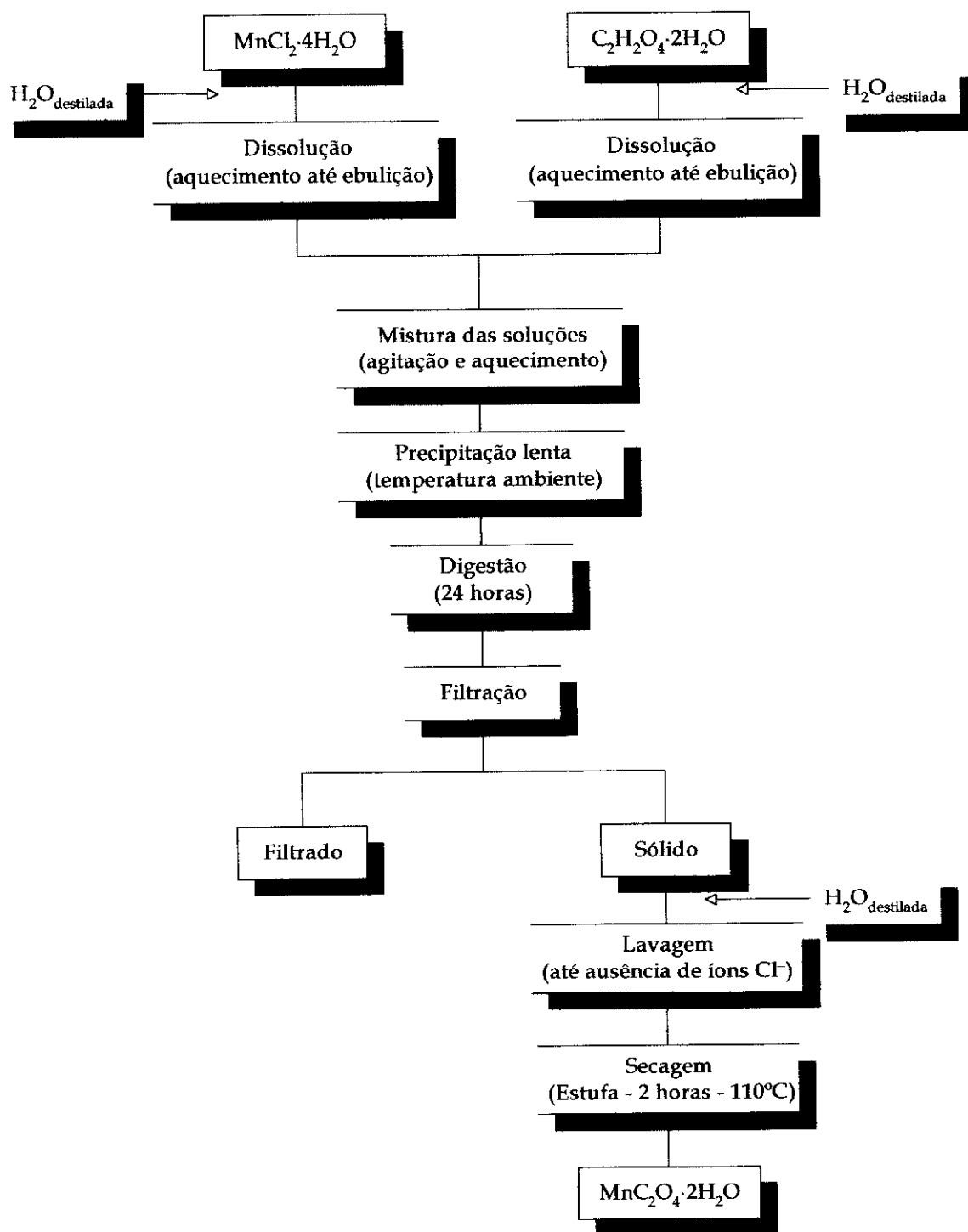


Figura 3.1 – Fluxograma da rota de síntese do precursor oxalato de manganês(II)

3.1.2 Síntese dos Trocadores Iônicos Inorgânicos

Os trocadores iônicos inorgânicos foram preparados (FIG. 3.2) através da mistura manual dos oxalatos de manganês(II), sintetizado em 3.1.1, e de potássio num almofariz de ágata até homogeneização dos sais.

O teor de oxalato de potássio na mistura variou de 2 a 60% em massa (TAB. 3.1).

Tabela 3.1 - Composição da mistura para síntese dos trocadores

Amostra	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (% em massa)	$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (% em massa)
TII02%	2	98
TII04%	4	96
TII06%	6	94
TII08%	8	92
TII10%	10	90
TII20%	20	80
TII30%	30	70
TII40%	40	60
TII50%	50	50
TII60%	60	40

*TII = Trocador Iônico Inorgânico

As misturas foram colocadas em cápsulas de porcelanas e calcinadas a 530°C durante oito horas em forno de calcinação.

Os trocadores obtidos foram lavados com solução de ácido nítrico 1 mol L⁻¹ para remoção de carbonato, seguindo-se a lavagem com água destilada até pH 7, secos em estufa a 80°C até peso constante (aproximadamente 12 horas) e armazenados em dessecador.

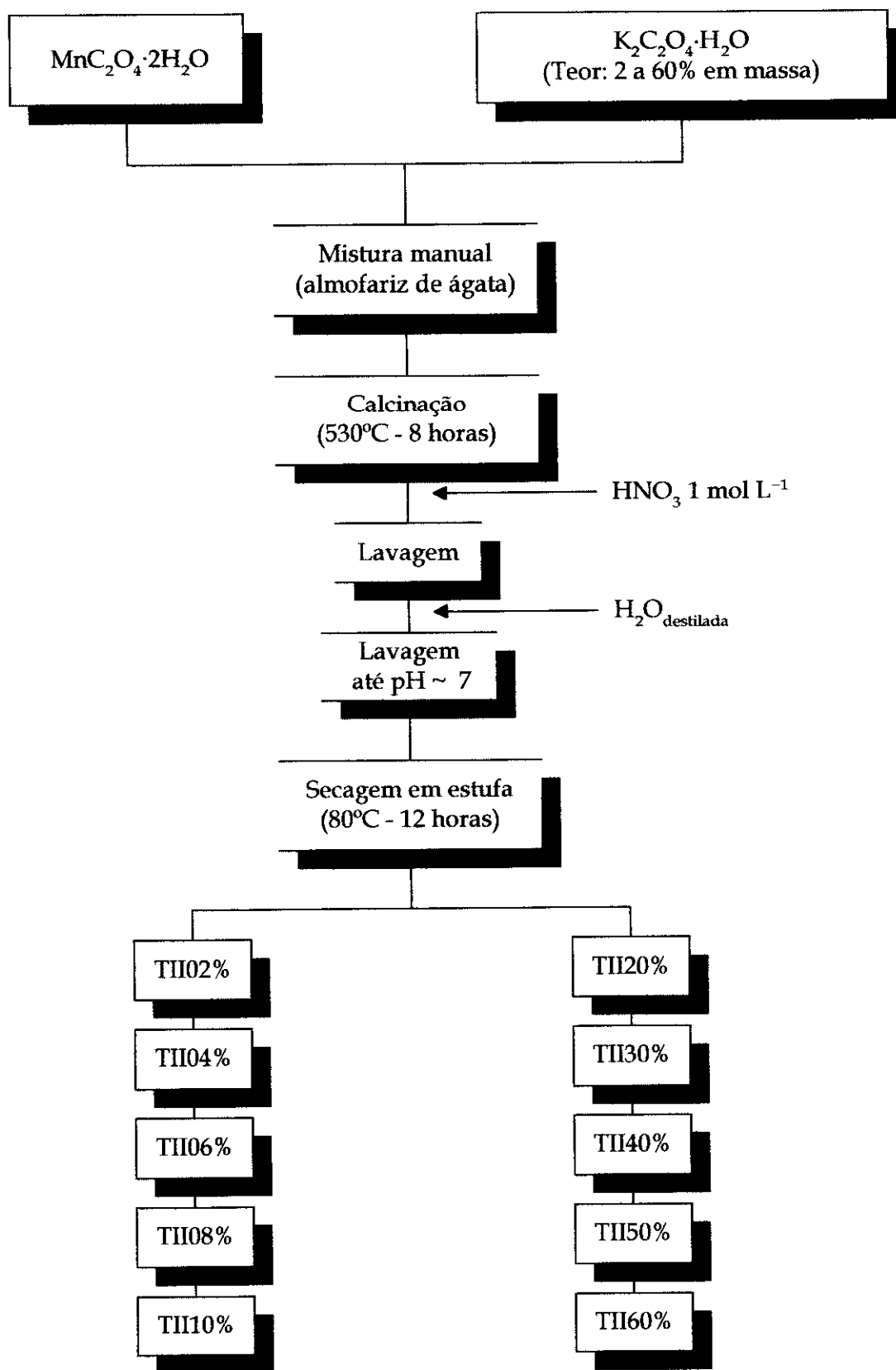


Figura 3.2 – Fluxograma da rota de preparação e síntese dos trocadores iônicos inorgânicos

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização do precursor oxalato de manganês(II) utilizaram-se as seguintes técnicas:

- análise elementar de carbono e hidrogênio;
- análise térmica;
- análise de distribuição granulométrica;
- difração de raios-X (método do pó);
- espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.

Para a caracterização da mistura dos precursores oxalatos de manganês(II) e potássio empregou-se a análise térmica para avaliar a estabilidade e decomposição térmica das amostras definindo-se assim qual a temperatura ideal para a calcinação das mesmas.

Para a caracterização dos trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio utilizaram-se as seguintes técnicas:

- análise térmica;
- análise de distribuição granulométrica;
- difração de raios-X (método do pó);
- espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho;
- microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1 Análise Elementar de Carbono e Hidrogênio

A determinação quantitativa de carbono e hidrogênio foi realizada no microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer, no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

3.2.2 Análise Térmica

As análises efetuadas na termobalança foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolitto (LATIG) do IQ-USP.

Utilizaram-se as termobalanças TGA-50 e TGA-51H da SHIMADZU onde foram registradas as curvas TG/DTG (termogravimétrica/termogravimétrica derivada) dos oxalatos de manganês(II) e potássio e da mistura dos precursores para obtenção dos óxidos. As curvas TG/DTG foram obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), na faixa de temperatura entre 25 e 1000°C , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra entre 4 e 11 mg em cadinho de platina.

As curvas DSC (calorimétrica exploratória diferencial) foram registradas no calorímetro diferencial DSC-50 da SHIMADZU para os oxalatos de manganês(II) e potássio e para a mistura dos precursores. Utilizou-se massa de amostra entre 1,7 e 2 mg em cápsula de alumínio fechada, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}).

3.2.3 Análise de Distribuição Granulométrica

As análises granulométricas foram feitas no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

Utilizou-se o analisador de partículas Cilas 1064 e como agente dispersante uma solução de pirofosfato de sódio 0,05% (m/v).

3.2.4 Difração de Raios-X (método do pó)

Os difratogramas dos oxalatos de manganês(II) di-hidratado e de potássio mono-hidratado e dos trocadores iônicos inorgânicos foram obtidos no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo utilizando-se um difratômetro de raios-X com monocromador e filtro de Ni da marca Philips PW-1710 empregando-se radiação CuK_α de $\lambda = 1,5425\text{\AA}$, intervalo de $2,5 < 2\theta < 80^\circ$, passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de 1 segundo por passo angular.

As amostras na forma de pó foram fixadas em um porta-amostra de metal. Este possui uma cavidade rasa na superfície, na qual a amostra foi prensada.

3.2.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos no Laboratório da Central Analítica do IQ-USP utilizando-se o espectrofotômetro da marca Perkin Elmer FTIR-1750 na faixa de 4000–400 cm^{-1} . As amostras foram obtidas na forma de pastilhas onde uma pequena quantidade da amostra é diluída em KBr e prensada num molde metálico a vácuo.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV) do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental do Instituto de Geociências da USP utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO440i com emissão de elétrons secundários para analisar a morfologia das amostras.

As amostras foram pulverizadas sobre um suporte metálico contendo uma fita adesiva de carbono dupla face e recobertas com um filme de ouro. As regiões das amostras foram fotografadas utilizando-se aumentos de 500 a 15.000 vezes.

3.3 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO DO Cd^{2+} NOS TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS

Nesta segunda etapa do trabalho avaliou-se o desempenho dos trocadores iônicos inorgânicos tendo-se como variáveis os seguintes fatores:

- a influência do pH na adsorção do Cd^{2+} junto aos trocadores;
- a influência do tempo de contato do Cd^{2+} nos trocadores;
- a influência da concentração do Cd^{2+} nos estudos de adsorção;
- a influência do Ni^{2+} , como íon interferente, na adsorção do Cd^{2+} ;
- o estudo de dessorção do Cd^{2+} nos trocadores.

Todos os experimentos foram efetuados pelo sistema em “batch”. O sistema em “batch” é muito adequado em experimentos laboratoriais devido a sua simplicidade de aparelhagem. Ele consiste em colocar uma quantidade conhecida do trocador iônico em contato com um volume pré-determinado da espécie de interesse de concentração conhecida. O trocador iônico fica em equilíbrio com a solução por um tempo pré-determinado a uma temperatura constante. Após o equilíbrio, a fase sólida é separada da fase aquosa e a concentração da espécie de interesse é determinada na fase aquosa e na fase sólida.

Todos os experimentos foram efetuados em temperatura ambiente e foram utilizados uma massa de aproximadamente 0,05 g [60] dos trocadores iônicos e um volume de fase aquosa de 1,5 mL. As amostras foram colocadas em contato durante tempo pré-determinado em agitador elétrico (1200 rpm) e centrifugadas (4000 rpm) durante 15 minutos para a separação das fases.

3.3.1 Influência do pH na Adsorção do Cd²⁺

A influência do pH na adsorção do Cd²⁺ foi estudada contactando-se soluções de Cd²⁺ de concentração igual a $8,90 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com uma massa dos trocadores iônicos durante 15 minutos [60]. A faixa de pH estudada variou de 1 a 10. O pH foi ajustado com soluções de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, tampão ácido acético/acetato de sódio e hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹.

3.3.2 Influência do Tempo de Contato do Cd²⁺ nos Trocadores

A influência da variação do tempo de contato do Cd²⁺ nos trocadores iônicos foi estudada contactando-se soluções de Cd²⁺ de concentrações iguais a $8,90 \times 10^{-5}$, $4,45 \times 10^{-4}$ e $8,90 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ no pH ótimo de adsorção com uma massa dos trocadores iônicos variando-se o tempo de contato de 1 a 35 minutos.

3.3.3 Influência da Concentração do Cd²⁺

A influência da concentração do Cd²⁺ foi estudada contactando-se soluções de Cd²⁺ de concentrações iguais a $8,90 \times 10^{-5}$, $4,45 \times 10^{-4}$ e $8,90 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ no pH ótimo de adsorção com uma massa dos trocadores iônicos variando-se o tempo de contato de 1 a 35 minutos.

3.3.4 Influência do Ni²⁺, como Íon Interferente, na Adsorção do Cd²⁺

A influência do Ni²⁺, como íon interferente, na adsorção do Cd²⁺ foi estudada contactando-se uma solução contendo íons Cd²⁺ e Ni²⁺ nas concentrações iguais a $8,90 \times 10^{-5}$ e $1,70 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, respectivamente, com uma massa dos trocadores iônicos durante 15 minutos.

3.3.5 Estudo de Dessorção do Cd²⁺

O estudo de dessorção do Cd²⁺ foi efetuado com os trocadores iônicos tendo o Cd²⁺ pré-adsorvido e colocou-se em contato essa fase trocadora com solução de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹. Os experimentos foram efetuados apenas com um contato.

3.3.6 Determinação Espectrofotométrica do Cádmi

O método de determinação do cádmio escolhido foi baseado no trabalho de MARCZENKO [61], com ditizona como agente colorimétrico para o cádmio.

3.3.6.1 Método analítico

O método consiste na extração do cádmio da fase aquosa, meio fortemente alcalino, para a fase orgânica com formação do complexo pela agitação

com solução de ditizona em clorofórmio. O procedimento analítico consiste das seguintes etapas:

3.3.6.1.1 Pipetou-se um volume pré-determinado ($\sim 0,4$ mL para $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\sim 0,2$ mL para $C_{Cd^{2+}} = 4,45 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\sim 0,1$ mL para $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) da amostra em um frasco de 15 mL;

3.3.6.1.2 Adicionou-se aproximadamente 0,4 mL de solução de tartarato de sódio e potássio a 20%, para evitar a precipitação do metal na forma de hidróxido, e homogeneizou-se a mistura;

3.3.6.1.3 Adicionou-se solução de hidróxido de sódio a 20% até se obter uma solução alcalina de concentração final a 5% e homogeneizou-se;

3.3.6.1.4 Extraíu-se o cádmio da fase aquosa com porções de 2 mL de ditizona em clorofórmio a 0,0025% agitando-se as fases durante 5 minutos.

3.3.6.1.5 Lavaram-se os extratos orgânicos com uma porção de 2 mL de hidróxido de sódio a 0,5% para eliminar o excesso de ditizona;

3.3.6.1.6 Transferiu-se o extrato para um balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com clorofórmio;

3.3.6.1.7 A absorbância foi medida contra prova em branco, em comprimento de onda de 517 nm, utilizando-se cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm.

Na determinação do Cd^{2+} tendo como interferente o Ni^{2+} o método analítico [61] foi adaptado para evitar a interferência do Ni^{2+} na determinação do Cd^{2+} . O procedimento consiste das seguintes etapas:

- Após a etapa descrita em 3.3.6.1.2 adicionou-se 1 mL da solução de dimetilglioxima a 1% para complexação do Ni^{2+} e hidróxido de amônio diluído até pH 9 - 10;
- Agitou-se a solução por aproximadamente um minuto com porções de clorofórmio e extraiu-se o complexo de níquel(II) da fase aquosa. A fase orgânica contendo o complexo solúvel foi descartada;
- Na fase aquosa resultante procedeu-se a partir da etapa 3.3.6.1.3 para determinação do Cd^{2+} .

3.3.6.2 Curva de calibração do Cd^{2+}

A curva de calibração foi obtida retirando-se alíquotas de 0,1 a 1,5 mL da solução padrão de Cd^{2+} de concentração igual a $8,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com pipetas volumétricas e analisando-se a concentração do metal de acordo com o método descrito em 3.3.6.1.

3.3.6.3 Caracterização do complexo ditizonato de cádmio

O complexo ditizonato de cádmio foi primeiramente caracterizado por meio de seu espectro de absorção molecular. Utilizou-se uma solução de Cd^{2+} de concentração igual a $8,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e fez-se uma varredura do comprimento de onda na faixa de 400 a 650 nm.

Estudou-se a estabilidade do complexo formado em relação à variação da absorbância com o tempo.

3.3.7 Soluções

3.3.7.1 Solução padrão estoque de Cd²⁺

A solução padrão estoque de Cd²⁺ $8,90 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ foi preparada dissolvendo-se 1,14238 g do óxido de cádmio em ácido nítrico 6 mol L⁻¹. Essa solução foi levada a aquecimento adicionando-se água destilada várias vezes para ajustar o pH em aproximadamente 3. Após atingir temperatura ambiente a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e completou-se o seu volume para 1 L. As soluções de trabalho nas concentrações e pH desejados foram obtidas pela diluição da solução padrão estoque acertando-se o pH com ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, tampão ácido acético/acetato de sódio e hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. A concentração dessas soluções foi determinada espectrofotometricamente pelo método descrito em 3.3.6.1.

3.3.7.2 Solução de tartarato de sódio e potássio

A solução de tartarato de sódio e potássio a 20% foi preparada dissolvendo-se 10 g do sal em 50 g de água destilada.

3.3.7.3 Solução de hidróxido de sódio

A solução de hidróxido de sódio a 20% foi preparada dissolvendo-se 20 g de hidróxido de sódio em 100 g de água destilada. A solução de lavagem a 0,5% obteve-se por diluição da solução a 20%.

3.3.7.4 Solução padrão estoque de ditizona

A solução padrão estoque de ditizona a 0,01% foi preparada dissolvendo 0,05 g da ditizona em clorofórmio e completou-se o seu volume para 0,5 L com o solvente. As soluções de trabalho na concentração de 0,0025% foram obtidas retirando 25 mL da solução padrão estoque e diluindo-se para 100 mL com clorofórmio em balão volumétrico.

3.3.7.5 Solução padrão estoque de Ni²⁺

A solução padrão estoque de Ni²⁺ $1,70 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ foi preparada dissolvendo-se 1,01252 g do cloreto de níquel hexa-hidratado em água destilada, e ajustou-se o pH para aproximadamente 3 com ácido nítrico 1 mol L⁻¹ e seu volume completado para 0,25 L. A solução de trabalho na concentração de $1,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em pH 9 foi obtida pela diluição da solução padrão estoque acertando-se o pH com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹.

3.3.7.6 Solução de dimetilglioxima

A solução de dimetilglioxima a 1% foi preparada dissolvendo 1 g do sal em 100 g de etanol.

3.4 OUTROS EQUIPAMENTOS

- Balança analítica digital, modelo BP210D, marca Sartorius AG.
- Agitador elétrico, modelo AD8850, marca Donner.
- Placa de aquecimento, modelo HOTBII, marca Nalgon.
- pHmetro com escala única de 0 a 14, modelo B-371, marca Micronal.
- Espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-Visível, modelo B-380, marca Micronal.
- Estufa, modelo 315 SE, marca Fanem.
- Centrífuga, modelo ciclo CI, marca Revan.
- Forno de calcinação, marca FEL.

3.5 REAGENTES

Os reagentes utilizados nas etapas de desenvolvimento do trabalho foram de várias procedências e encontram-se relacionados na TAB. 3.2.

Tabela 3.2 - Reagentes utilizados nos experimentos

SUBSTÂNCIA	GRAU DE PUREZA	PROCEDÊNCIA
▪ Cloreto de manganês(II) tetra-hidratado (MnCl ₂ ·4H ₂ O)	p.a.	Vetec
▪ Ácido Oxálico di-hidratado (C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O)	p.a.	Merck
▪ Oxalato de potássio mono-hidratado (K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O)	p.a.	Merck
▪ Ácido Nítrico (HNO ₃)	p.a.	Merck
▪ Nitrato de prata (AgNO ₃)	p.a.	Merck
▪ Tartarato de sódio e potássio (COOK(CHOH) ₂ COONa·4H ₂ O)	p.a.	Carlo Erba
▪ Hidróxido de sódio (NaOH)	p.a.	Merck
▪ Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)	p.a.	Merck
▪ Ditizona (C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S)	p.a.	Merck
▪ Clorofórmio (CHCl ₃)	p.a.	Carlo Erba
▪ Dimetilglioxima (CH ₃ ·C(:NOH)·C(:NOH)·CH ₃)	p.a.	Merck
▪ Óxido de cádmio (CdO)	p.a.	Caal
▪ Ácido acético (CH ₃ COOH)	p.a.	Merck
▪ Acetato de Sódio (CH ₃ COONa)	p.a.	Merck
▪ Cloreto de níquel hexa-hidratado (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	p.a.	Merck

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRECURSOR OXALATO DE MANGANÊS(II)

De acordo com dados da literatura [62] o oxalato de manganês forma dois sais hidratados, o $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O sal com duas moléculas de água é obtido em duas fases diferentes, o $\alpha\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que possui estrutura monoclinica, é incolor e precipita em pH 1,5 e o $\gamma\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que possui estrutura ortorrômbica, tem coloração rósea e precipita na faixa de pH entre 3 e 6. Ambas as fases são obtidas a partir de soluções de um sal de Mn^{+2} com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ em temperatura acima de 30°C . O $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precipita em temperatura abaixo de 30°C , na faixa de pH entre 1,5 e 6 e possui estrutura ortorrômbica. Dos sais hidratados, o $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é o menos estável e o $\alpha\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é mais solúvel em água do que o $\gamma\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.1.1 Análise Elementar de C e H

A análise elementar é uma técnica instrumental utilizada na determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio em um material. A técnica consiste em colocar a amostra numa cápsula de estanho que é introduzida num tubo de combustão, na temperatura de 925°C , sob atmosfera de oxigênio [63]. Durante a combustão são formados voláteis constituídos por CO_2 , H_2O e óxidos de nitrogênio (N_2O_x), que são arrastados por uma vazão contínua de gás hélio para um tubo de quartzo preenchido com cobre, cuja função é a redução dos óxidos de

nitrogênio a N_2 . O tubo de combustão contém sais de prata, vanádio e tungstênio, que tem a finalidade de reter outras substâncias formadas durante a decomposição térmica.

Os voláteis passam por uma coluna cromatográfica empacotada com sílica e os constituintes são separados por ordem de polaridade: $N_2 < CO_2 < H_2O$, os quais são detectados por um condutivímetro térmico.

O resultado da análise elementar de CH mostrou que o oxalato de manganês(II) sintetizado apresentou valores experimentais concordantes com os valores teóricos para o sal hidratado com duas moléculas de água (TAB. 4.1).

Tabela 4.1 - Comparação dos valores teóricos de %C e %H com os experimentais do $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

VALORES	% CARBONO	% HIDROGÊNIO
Teórico	13,42	2,25
Experimental	13,37	2,03

4.1.2 Análise Térmica

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância (e/ou seus produtos de reação) é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [64-66].

Essa propriedade física utilizada como parâmetro de medida numa substância pode estar relacionada às variações de massa, de temperatura, de

entalpia, de dimensões e às características mecânicas, acústicas, ópticas, elétricas e magnéticas [64, 65].

Destas técnicas, as mais amplamente difundidas e utilizadas são as técnicas relacionadas às variações de massa em uma substância como a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), às variações de energia (entalpia) como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) [64, 65]. Dentre essas serão definidas somente as técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho: a termogravimetria/termogravimetria derivada e a calorimetria exploratória diferencial.

4.1.2.1 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [66]. Essa técnica permite conhecer, com detalhes, as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias e estabelecer a faixa de temperatura em que essas adquirem composição química definida ou quando começam a se decompor, além de acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação (combustão), decomposição, etc.

A TG pode ser classificada em: isotérmica, quase-isotérmica e dinâmica. Na TG isotérmica a variação de massa da amostra é determinada como uma função do tempo à temperatura constante, na TG quase-isotérmica a amostra é aquecida até variação de massa constante para cada série de aumento de temperatura e, finalmente na TG dinâmica a amostra é aquecida em um meio no

qual a temperatura varia em condições pré-determinadas, de preferência à razão linear [66].

Os experimentos para se avaliarem as variações na massa de um material em função da temperatura são executados em uma termobalança, que é a combinação de uma microbalança eletrônica com um forno, associada a um programador de temperatura, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas obtidas possibilitam obter informações quanto à estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade dos compostos intermediários e produto final.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico são registradas as curvas de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Nessas curvas, os patamares obtidos em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

A termogravimetria derivada (DTG) é uma técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. Os patamares observados na curva TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Através da curva DTG pode-se obter informações com maior reprodutibilidade, esta técnica permite determinar em qual temperatura a variação de massa ocorre mais rapidamente ($T_{\text{máx}}$), obter a variação de massa através da área abaixo da curva, pois essa área é diretamente proporcional a essa variação, permite com base na altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão da variação de massa àquela temperatura [66].

Como qualquer técnica instrumental, existe na termogravimetria um

grande número de fatores que afetam a precisão e exatidão dos resultados experimentais devido à variação de temperatura da amostra. Os fatores que podem influenciar as curvas TG estão classificados em duas categorias: os fatores instrumentais como razão de aquecimento, sensibilidade do mecanismo de registro, natureza do gás que atua sobre a amostra e tipo e composição do cadinho e os fatores relacionados às características da amostra como quantidade de amostra, tamanho das partículas e amostras heterogêneas [66].

4.1.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte em função da temperatura, enquanto a substância e o material-referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [64-66].

Há duas modalidades de DSC: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor. Enquanto no DSC com fluxo de calor o sinal registrado é derivado da diferença de temperatura entre a amostra e o material-referência, no DSC com compensação de potência o sinal é derivado do aquecimento diferencial entre a amostra e o material-referência. A principal diferença de interpretação entre os dois métodos de medida no DSC está na forma de apresentação dos resultados, ou seja, no DSC com compensação de potência foi adotada a convenção termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H > 0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva DSC, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva DSC por um pico descendente [66].

As técnicas de DTA e DSC possuem o mesmo parâmetro de medida

que é a variação de energia na substância. Na prática a distinção está no aparelho: na DTA o registro do sinal é proporcional à diferença de temperatura entre a amostra e o material-referência fornecendo dados qualitativos de variações de entalpia e permite executar trabalhos em faixas de temperatura superiores a 1000°C e no DSC mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material-referência possibilitando obter dados quantitativos quanto às alterações físicas ou químicas da amostra, todavia, a temperatura de operação da célula não excede 725°C.

Como na técnica TG, as curvas DSC também dependem de fatores instrumentais e relacionados com as características da amostra que afetam suas curvas e tendo um efeito mais pronunciado [66].

As curvas TG/DTG (FIG. 4.1 e 4.2) ilustram o processo de termodecomposição dos oxalatos de manganês(II) e de potássio para verificar o comportamento térmico dessas substâncias, que são os precursores dos trocadores iônicos inorgânicos sintetizados.

Resultados da literatura [67, 68] mostram que as rotas de decomposição dos oxalatos são afetadas por fatores relacionados às características da amostra e principalmente pela atmosfera do gás utilizado nos experimentos. Esses resultados mostraram que a decomposição térmica do oxalato de manganês(II) di-hidratado ocorre em duas etapas, em atmosfera oxidante, porém, em atmosfera de N₂, essa decomposição apresenta-se em três etapas. O produto formado em gás inerte seria o MnO enquanto que, em atmosfera de oxigênio poderia ser o MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, dependendo de fatores já citados anteriormente.

As curvas TG/DTG (FIG. 4.1) do MnC₂O₄·2H₂O mostraram que o sal é termoestável até 121°C. No intervalo de 122 a 152°C ocorre a desidratação, em

uma única etapa, com uma perda de massa de 20,2%. A segunda etapa de perda de massa (34,3%) foi atribuída à decomposição do sal anidro, com formação do MnO_x , ocorrendo na faixa de temperatura entre 291 e 334°C. De acordo com cálculos efetuados pelas perdas de massas o produto formado nessa etapa de decomposição possui a estequiometria $MnO_{1,66}$, concordando com dados da literatura [67, 68]. No intervalo de 440 a 522°C ocorreu uma pequena perda de massa (1,3%) que foi atribuída à transformação do $MnO_{1,66}$ a $MnO_{1,5}$ (Mn_2O_3).

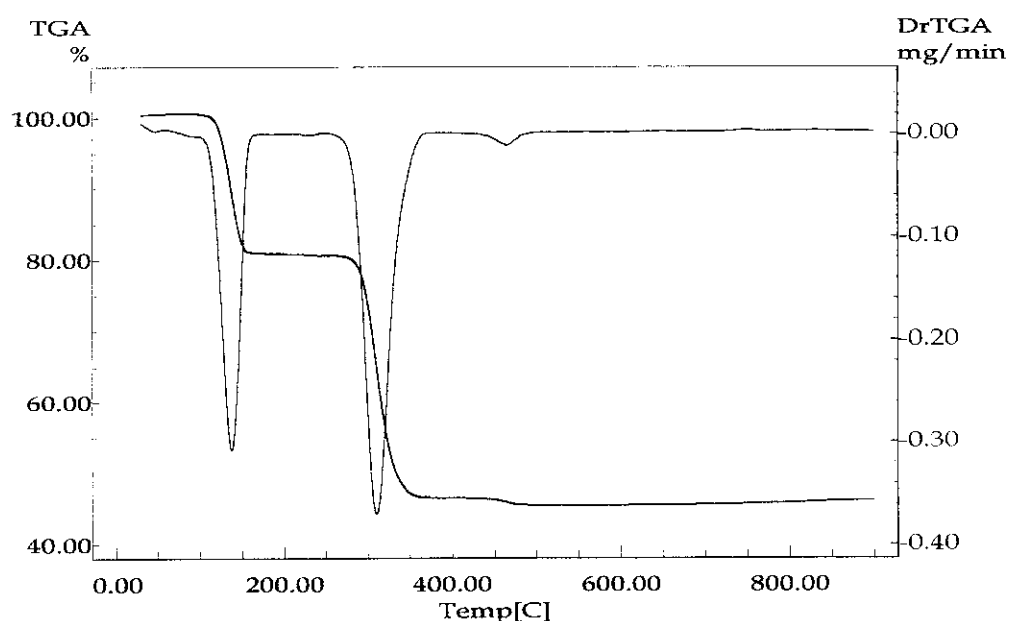


Figura 4.1 - Curvas TG/DTG do $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 4,014 mg.

Para o oxalato de potássio mono-hidratado a literatura [67, 69] mostra que o sal é estável até 50°C quando aquecido à razão de $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$. O sal anidro é obtido entre 50 e 115°C permanecendo estável até 425°C . A formação do carbonato de potássio se completa quando a temperatura atinge 550°C .

As curvas TG/DTG (FIG. 4.2) do $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ mostraram que a decomposição do sal ocorreu em duas etapas consecutivas. A primeira etapa ocorreu entre 93–134°C com uma perda de massa de 10,3% sendo atribuída à desidratação do sal. A segunda etapa de perda de massa foi atribuída à formação do carbonato de potássio ocorrendo na faixa de temperatura entre 571–620°C, sendo essa perda correspondente a 15,0%. Na faixa de temperatura entre 655 e 900°C observou-se um pequeno ganho de massa correspondente a 0,98% que foi atribuído a linha base do aparelho durante a calibração, pois em atmosfera de ar o carbonato de potássio é termoestável desde a sua completa formação (~620°C) até temperatura de 914°C [69].

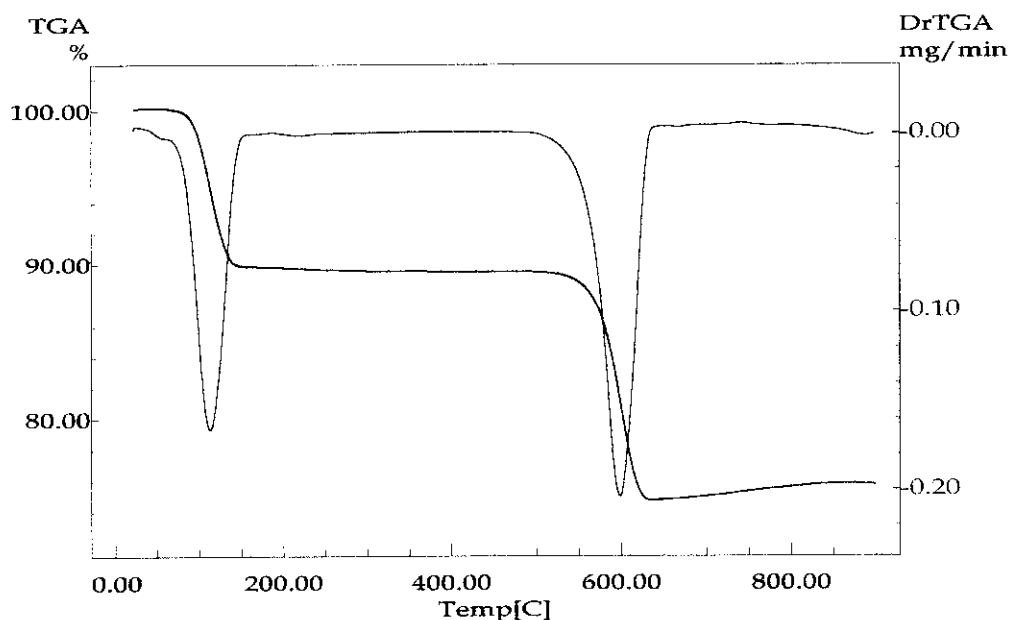


Figura 4.2 - Curvas TG/DTG do $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 6,256 mg.

Na TAB. 4.2 estão relacionados os resultados termogravimétricos dos compostos $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

TAB. 4.2 - Dados termogravimétricos

COMPOSTO	EVENTOS					
	Desidratação		Decomposição			
	1ª etapa		2ª etapa		3ª etapa	
	Teórico	TG	Teórico	TG	Teórico	TG
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,1%	20,2%	31,3%	34,3%	4,38%	1,3%
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,8%	10,3%	15,2%	15,0%	-	-

4.1.3 - Análise de Distribuição Granulométrica

A técnica de distribuição granulométrica por espalhamento laser permite analisar tamanho de partícula entre 0,1 e 500 μm . Uma luz que é emitida de um diodo de baixa energia num comprimento de onda de 830 nm atravessa uma célula contendo a amostra em suspensão num líquido dispersante, o pirofosfato de sódio. Essa solução é colocada em um banho com ultra-som com a finalidade de manter as partículas em suspensão sem a formação de aglomerados. O feixe de luz que atravessa a célula é parcialmente absorvido pelas partículas em suspensão e o restante é difratado. A medida da intensidade e do ângulo difratado é convertido através de algoritmos matemáticos para se obter a distribuição do tamanho de partículas. A distribuição da energia da luz depende do tamanho das partículas; quanto menor a partícula maior o ângulo de difração [70].

A distribuição granulométrica do oxalato manganês(II) di-hidratado é heterogênea com tamanho das partículas variando entre 0,1 e 110 μm . Dados da

literatura [59] mostram que os cristais obtidos pelo método de síntese utilizado neste trabalho para a obtenção do precursor oxalato de manganês(II) di-hidratado possuem tamanho de partículas heterogêneo variando entre 15 e 35 μm . Na FIG. 4.3 evidencia-se que há uma frequência maior para partículas variando entre 10 e 50 μm .

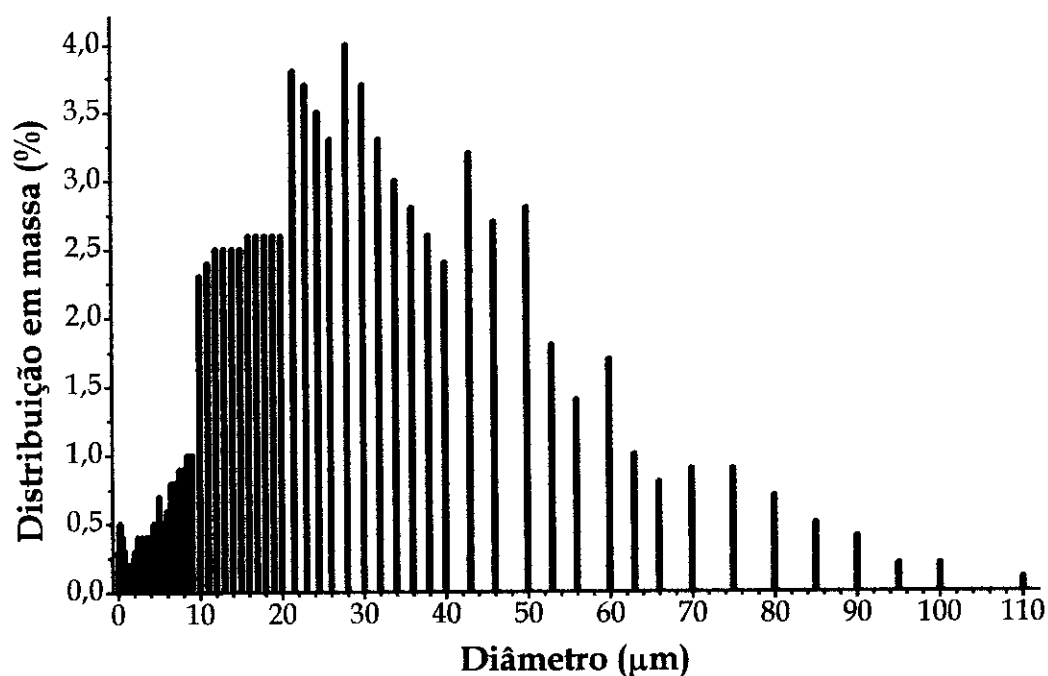


Figura 4.3 - Distribuição granulométrica do $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.1.4 - Difração de Raios-X (Método do Pó)

A difração de raios-X é uma técnica que estuda e identifica a estrutura cristalina dos materiais. Os raios-X, radiação eletromagnética com comprimentos de onda da ordem de 10^{-10} m, são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para

produzir raios-X é fazer com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo) [71, 72].

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado como o espalhamento de raios-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente.

No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia. A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo) [72].

Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo:

$$\lambda = 2d \sin\theta \tag{4.1}$$

onde λ é o comprimento de onda dos elétrons, d a distância entre os planos (hkl) e θ é o ângulo de Bragg. Esta equação é conhecida como lei de Bragg.

Max von Laue [72] sugeriu que os raios-X poderiam ser difratados por um cristal, pois percebeu que os respectivos comprimentos de onda eram comparáveis às separações entre os planos da rede do cristal. Em 1914, ele montou um experimento em que um feixe de raios-X incidia em um cristal e por trás do cristal havia uma chapa fotográfica. Verificando a chapa fotográfica, Laue observou que se formava um padrão de difração. Havendo difração estava provada a natureza ondulatória dos raios-X. A difração tornou-se útil para a

determinação de estruturas cristalinas. A formação de picos de difração se deve justamente à lei de Bragg.

Os métodos de difração de raios-X para estudo de monocristais e policristais diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto à radiação incidente. No método do pó a radiação incidente é monocromática e o ângulo θ variável. No pó da amostra, pelo menos alguns cristais estarão orientados de modo a cumprir a Lei de Bragg para cada conjunto de planos (hkl).

O método do pó é bastante utilizado para identificar substâncias sólidas comparando-se as posições e intensidades das linhas de difração com as de um grande número de dados devidamente registrados. Esses dados são também aproveitados para o levantamento de diagramas de fases, pois fases sólidas diferentes propiciam difratogramas de raios-X diferentes [72].

Os difratogramas de raios-X dos precursores oxalatos de manganês(II) di-hidratado e de potássio mono-hidratado (FIG. 4.4) apresentaram um perfil típico de materiais com estrutura cristalina definida. Os difratogramas de raios-X dos oxalatos de manganês(II) di-hidratado e de potássio mono-hidratado foram confirmados segundo valores do banco de dados do ICDD-PDF (Powder Diffraction File), fichas 32-0647 e 22-1232, respectivamente.

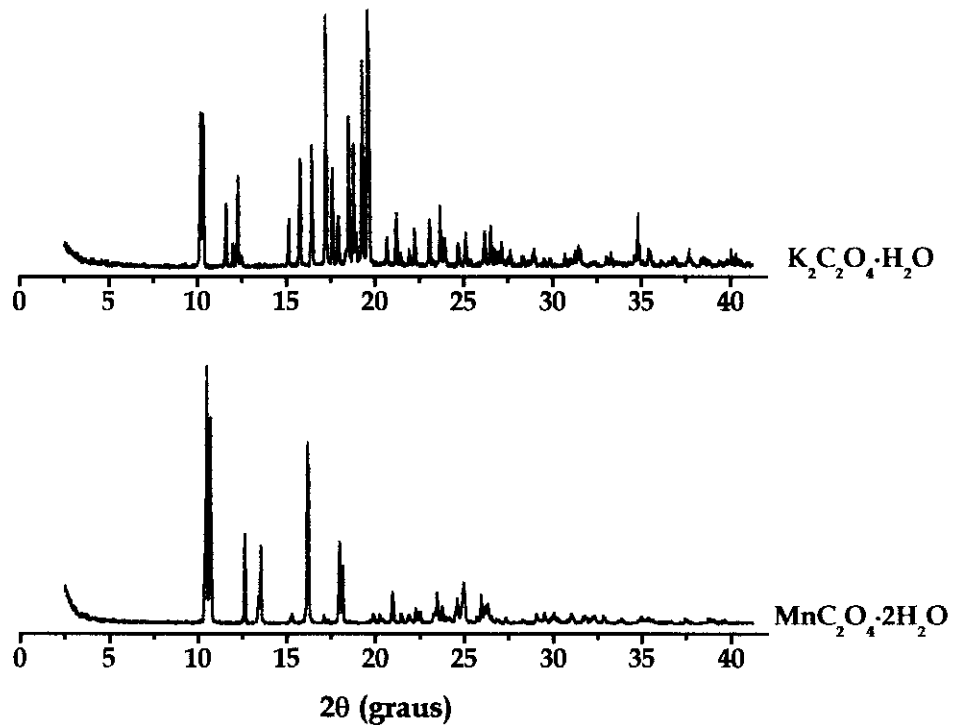


Figura 4.4 - Difratoogramas de raios-X dos precursores
 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ e $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$

4.1.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho é uma técnica instrumental que possibilita a caracterização da identidade de uma determinada substância a partir do espectro de absorção. As bandas do espectro são conseqüências dos diferentes modos normais de vibração de uma molécula, gerados pela incidência de uma onda eletromagnética na região do infravermelho [73].

A região do infravermelho está situada entre as regiões do visível ($0,75 \mu m$ ou 13333 cm^{-1}) e das microondas ($300 \mu m$ ou 33 cm^{-1}). A maioria das

aplicações da espectroscopia na região do infravermelho, compreende a faixa de 2,5 a 50 μm (4000 a 200 cm^{-1}) que é a chamada pseudo região do infravermelho. As regiões de menores e maiores comprimentos de ondas são chamadas respectivamente, regiões do infravermelho próximo e distante. Os dados de absorção na região do infravermelho geralmente são lançados em um gráfico, no qual o eixo da ordenada é representado pelas porcentagens da transmitância e o da abscissa pelos números de onda (cm^{-1}) ou comprimento de onda, λ , (μm). O número de ondas tem a vantagem de ser diretamente proporcional à frequência ou à energia da radiação, e a frequência, pode ser diretamente relacionada às frequências vibracionais [74].

As transições dentro das moléculas são estudadas pela absorção seletiva da radiação que as atravessa. A absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação do momento dipolar da molécula, ou seja, quase todas as moléculas contendo ligações covalentes mostrarão algum grau de absorção seletiva na região do infravermelho, sendo que há exceções, como os elementos diatômicos (H_2 , N_2 , O_2 , etc.) que não possuem nenhum modo de vibração que produza um momento dipolar. O movimento constante dos átomos e das ligações químicas é composto de duas componentes: as vibrações de estiramentos (ν) e as vibrações de deformações (δ) [73, 74].

Os níveis de energias vibracionais de uma molécula são quantizados, por isso somente o feixe de infravermelho com uma frequência correspondente àquela necessária para elevar o nível de energia de uma vibração será absorvida. Por essa razão, quando a frequência do feixe de infravermelho é alterada continuamente e a amostra é irradiada, somente certas regiões que correspondem às energias da radiação consumidas para estirar ou deformar as respectivas ligações serão absorvidas pela molécula. As frequências da radiação não

transmitidas correspondem às frequências de absorção do composto que, naturalmente, estão ausentes. Então um registro da intensidade do feixe transmitido contra o número de ondas ou comprimento de ondas, denominado espectro de absorção na região do infravermelho dará uma curva evidenciando as bandas de absorção [74].

As vibrações da rede cristalina em um composto inorgânico geralmente ocorrem numa frequência entre 400 e 10 cm^{-1} e são características de uma geometria cristalina específica que funcionam como a impressão digital do composto, sendo bastante útil na sua identificação. A maior parte dos compostos inorgânicos absorve somente nessa região do espectro, principalmente haletos de íons metálicos, nitretos, silicetos, teluretos e óxidos de metais pesados.

Compostos com formas cristalinas diferentes também apresentam diferentes vibrações de rede fornecendo espectros diferentes.

O espectro de absorção na região do infravermelho de compostos inorgânicos poliatômicos cristalinos geralmente apresenta mais bandas do que poderia ser atribuída às vibrações fundamentais. Essas bandas resultam da soma ou diferença dos modos de vibração da rede cristalina com as vibrações fundamentais internas do íon poliatômico.

Bandas fortes relacionadas às vibrações de estiramento OH da água e de grupos hidroxilas ocorrem entre 3200 e 3700 cm^{-1} . O grupo hidroxila é caracterizado por uma banda de absorção de intensidade forte na região de 3650 e 3700 cm^{-1} . A água de hidratação geralmente apresenta uma banda de intensidade forte próxima a 3600 cm^{-1} e uma ou mais bandas de intensidade forte próximas a 3400 cm^{-1} . A água de hidratação é facilmente distinguida de grupos hidroxilas pela presença da deformação angular H-O-H que apresenta uma banda de intensidade média na região de 1600-1650 cm^{-1} . A água livre possui uma banda de

absorção larga e de intensidade forte na região entre 3200–3400 cm^{-1} ; a deformação angular H–O–H ocorre próximo a 1650 cm^{-1} [75].

A FIG. 4.5 apresenta o espectro de absorção no infravermelho do oxalato de manganês(II) di-hidratado.

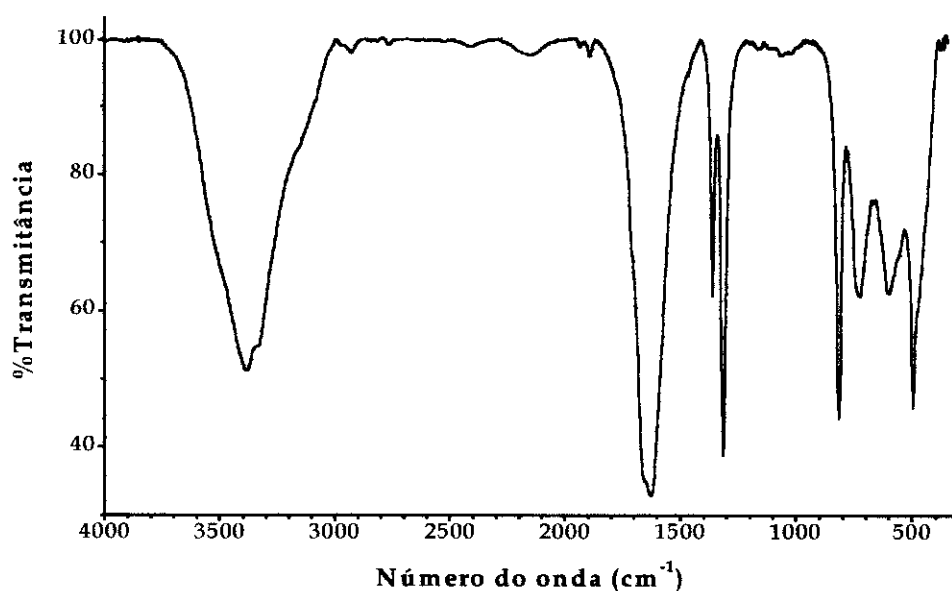


Figura 4.5 – Espectro de absorção no infravermelho do $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O espectro obtido é qualitativamente similar ao espectro apresentado em literatura [75]. O espectro apresentou uma banda intensa no intervalo de 3785–2991 cm^{-1} com picos máximos em 3386 e 3334 cm^{-1} que foram atribuídos às vibrações de estiramento ($\nu_{\text{H-O-H}}$) da água de hidratação. A banda com pico máximo em 1660 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular H–O–H ($\delta_{\text{H-O-H}}$). A banda com pico em 1630 cm^{-1} foi atribuída a vibrações de estiramento C=O ($\nu_{\text{C=O}}$), as bandas em 1362 e 1316 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de estiramento C–O ($\nu_{\text{C-O}}$) [67, 75, 76]. A frequência em 816 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular da estrutura COO^- (δ_{COO^-}) [75] e frequências vibracionais na região de

727–497 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento da ligação Mn–O ($\nu_{\text{Mn-O}}$) (TAB. 4.3).

Tabela 4.3 - Atribuições das principais bandas do espectro de absorção no infravermelho do $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ATRIBUIÇÕES	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (LITERATURA) [67, 75, 76]	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SINTETIZADO)
$\nu_{\text{H-O-H}}$	3491 (s)	3386 (s)
	3399 (s)	3334 (s)
$\delta_{\text{H-O-H}}$	-	1660 (s)
$\nu_{\text{C=O}}$	1631 (s)	1630 (s)
$\nu_{\text{C-O}}$	1363 (m/w)	1362 (m)
	1317 (m)	1316 (s)
δ_{COO^-}	816 (w/m)	816 (m)
	793 (w/m)	
$\nu_{\text{Mn-O}}$	733 (w)	727 (w)
	598 (w)	601 (w)
	497 (w)	497 (m)

S = forte; m = média e w = fraca

4.2 TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS

Foram efetuados estudos termoanalíticos da mistura dos precursores para se avaliar a estabilidade e decomposição térmica das amostras definindo-se assim qual a temperatura ideal de calcinação.

4.2.1 Análise Térmica

As FIG. 4.6 a 4.15, curvas TG/DTG e DSC, ilustram o processo de termodecomposição da mistura dos precursores oxalatos de manganês e de potássio em diferentes proporções.

As curvas TG/DTG mostram que a mistura dos oxalatos é similar com relação à primeira etapa de perda de massa, a desidratação dos sais. Essa similaridade pode ser distinguida em dois grupos. O primeiro grupo corresponde às misturas com até 30% de potássio (FIG. 4.6 a 4.12) sendo que essa primeira perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 107-155°C com uma variação de massa entre 17-19,5%. Já para o segundo grupo, ou seja, os trocadores com teor de potássio acima de 30% (FIG. 4.13 a 4.15) essa perda de massa ocorreu numa faixa de temperatura menor (25-125°C) tendo uma variação de massa entre 8 e 13%. Através da curva DTG observou-se que essa perda de massa ocorreu numa única etapa para os trocadores com até 10% de potássio, todavia, para os trocadores com teor acima de 10% de potássio observou-se que essa perda ocorre em duas etapas distintas. Isso se deve ao fato de que a desidratação dos sais ocorre em temperaturas distintas e também, os graus de hidratação dos sais são diferentes: o oxalato de manganês possui duas moléculas de hidratação e o de potássio apenas uma.

A segunda etapa de perda de massa correspondente à decomposição dos oxalatos anidro, ocorreu numa faixa de temperatura entre 291–345°C com uma variação de massa entre 22,5 e 34,5%, tendo como produto final o K_2CO_3 e o MnO_x . Os produtos formados nesta etapa possuem uma termoestabilidade maior para as misturas com 40 e 50% de potássio (350–700°C) do que para as outras misturas.

A terceira etapa de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 459 e ~900°C tendo uma variação de massa entre 1,3 e 10,5%. Essa variação de massa foi atribuída a perdas sucessivas provavelmente devido à redução do MnO_2 a Mn_2O_3 e/ou Mn_3O_4 e descarbonatação do K_2CO_3 . Na mistura com 40 e 50% de potássio observou-se que essa terceira etapa de perda de massa ocorreu em temperaturas superiores a 700°C, ou seja, a descarbonatação do K_2CO_3 com formação de seu óxido ocorreu com maior nitidez nestas misturas.

A quarta etapa de perda de massa que ocorre em temperaturas acima de 1000°C corresponde à transformação do Mn_3O_4 a MnO sendo observada somente nas misturas com até 10% de potássio.

Já as curvas DSC evidenciam que as reações são endotérmicas e essa primeira perda de massa correspondente à desidratação ocorre em dois eventos distintos, a partir dos trocadores com 6% de potássio. A mistura com 50% de potássio possui uma particularidade onde esse primeiro evento ocorreu em três eventos distintos. Já a segunda etapa de perda de massa possui similaridade em relação aos dois grupos citados anteriormente nas curvas TG/DTG onde esse evento de decomposição dos sais anidro ocorre em uma única etapa para as misturas até 30% de potássio e três etapas para as misturas com teor de potássio acima de 30%.

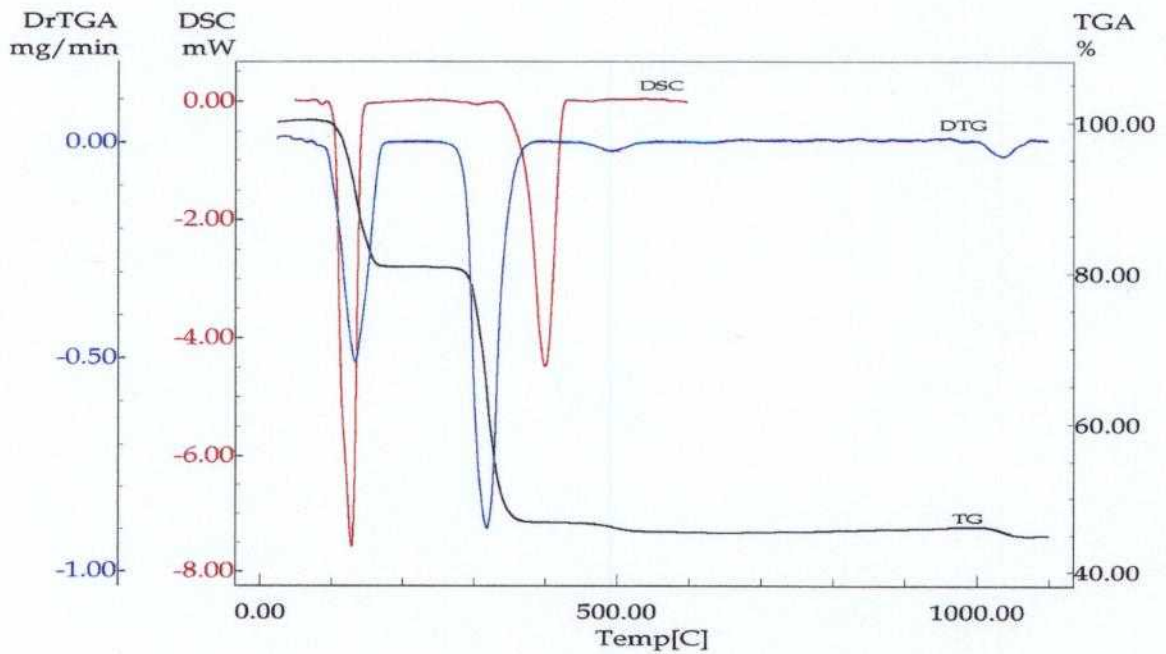


Figura 4.6 - Curvas TG/DTG e DSC do TII02% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de 10,670 mg (TG/DTG) e 1,804 mg (DSC)

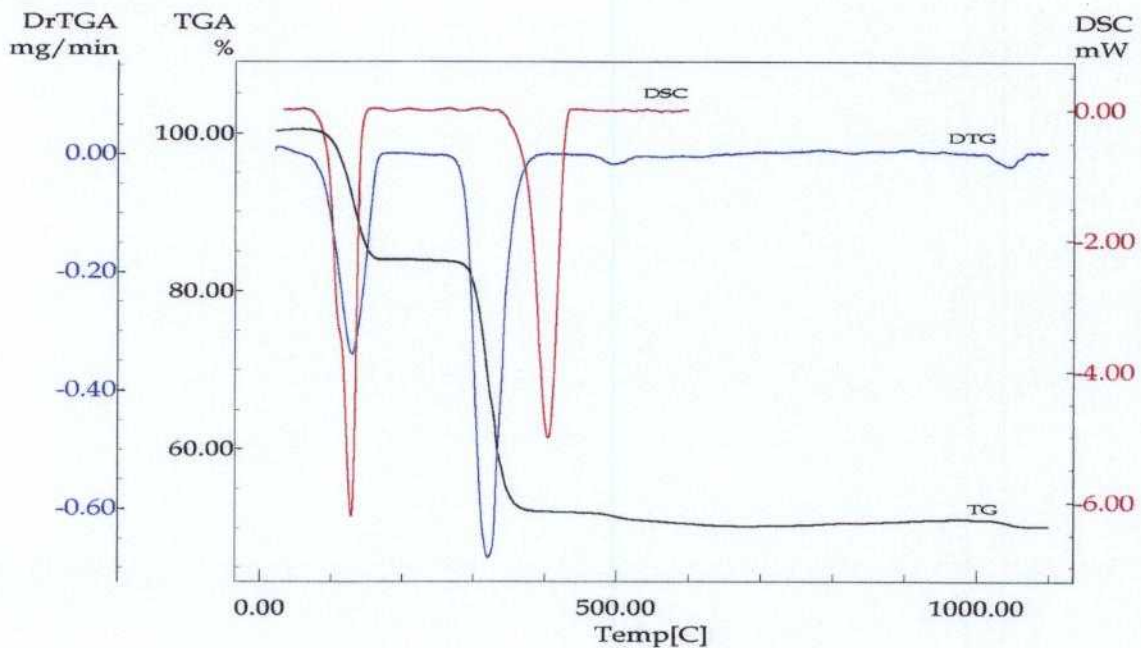


Figura 4.7 - Curvas TG/DTG e DSC do TII04% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de 9,207 mg (TG/DSC) e 1,867 mg (DSC)

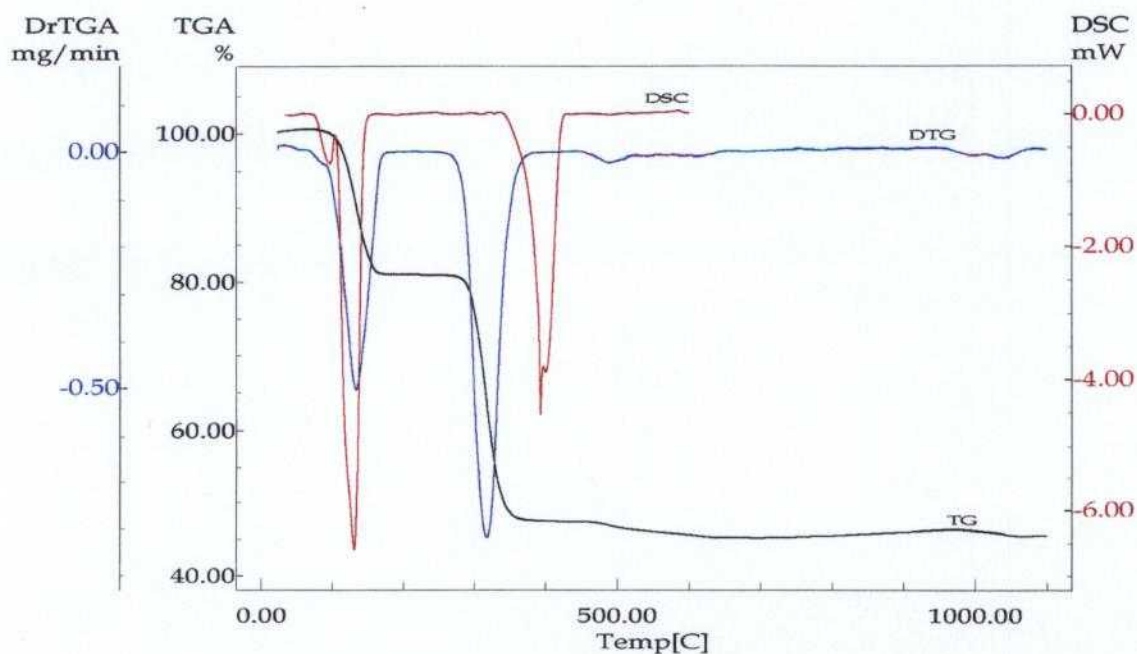


Figura 4.8 - Curvas TG/DTG e DSC do TII06% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de $10,250 \text{ mg}$ (TG/DTG) e $1,780 \text{ mg}$ (DSC)

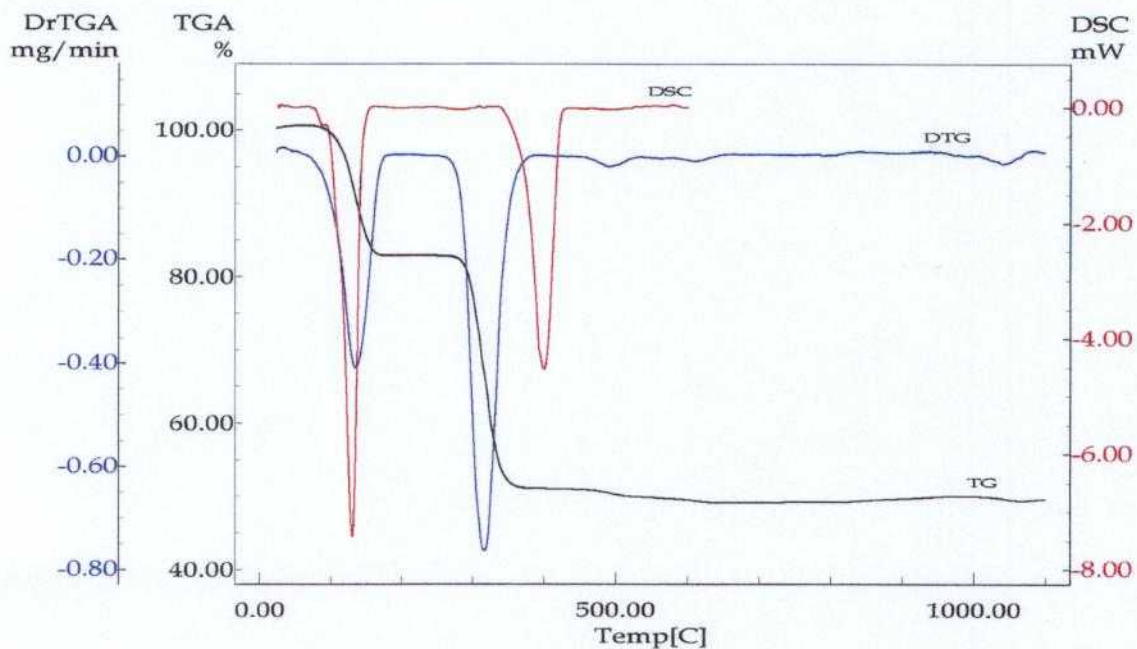


Figura 4.9 - Curvas TG/DTG e DSC do TII08% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de $10,180 \text{ mg}$ (TG/DTG) e $1,799 \text{ mg}$ (DSC)

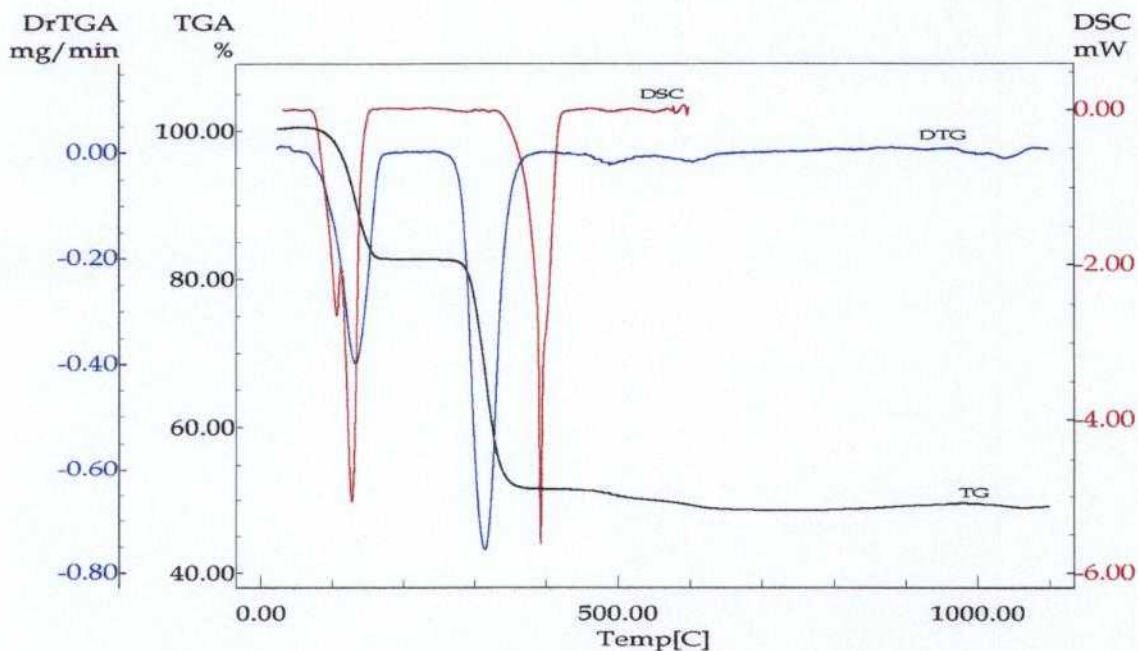


Figura 4.10 - Curvas TG/DTG e DSC do TII10% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de 10,190 mg (TG/DTG) e 1,818 mg (DSC)

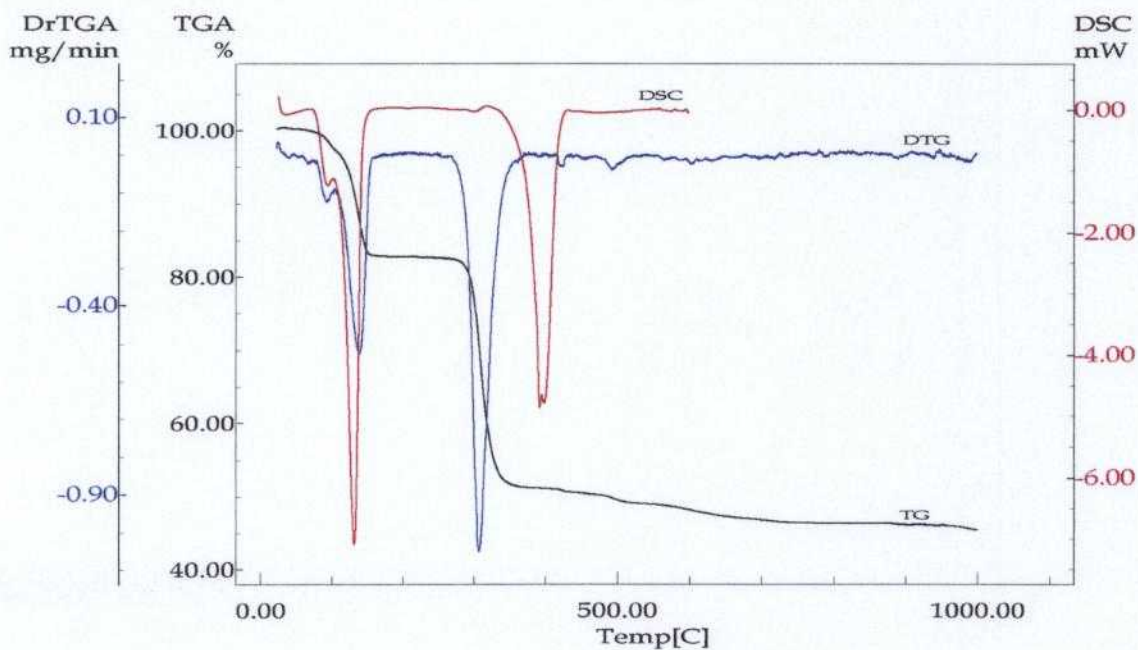


Figura 4.11 - Curvas TG/DTG e DSC do TII20% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de 9,952 mg (TG/DTG) e 1,887 mg (DSC)

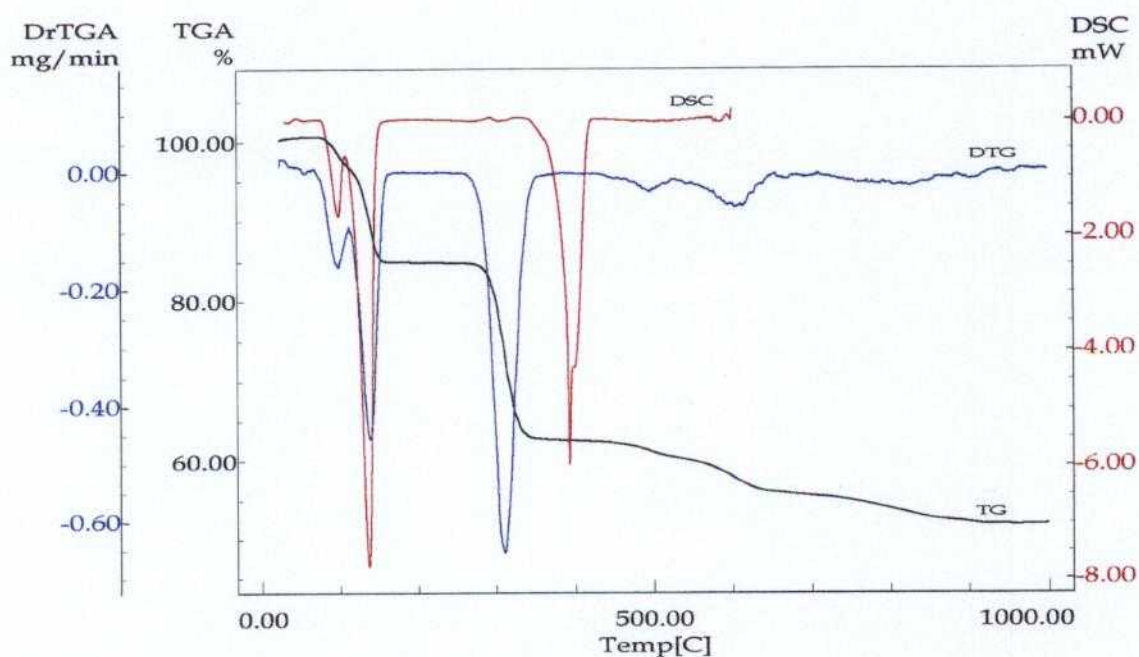


Figura 4.12 - Curvas TG/DTG e DSC do TII30% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de 9,988 mg (TG/DTG) e 1,900 mg (DSC)

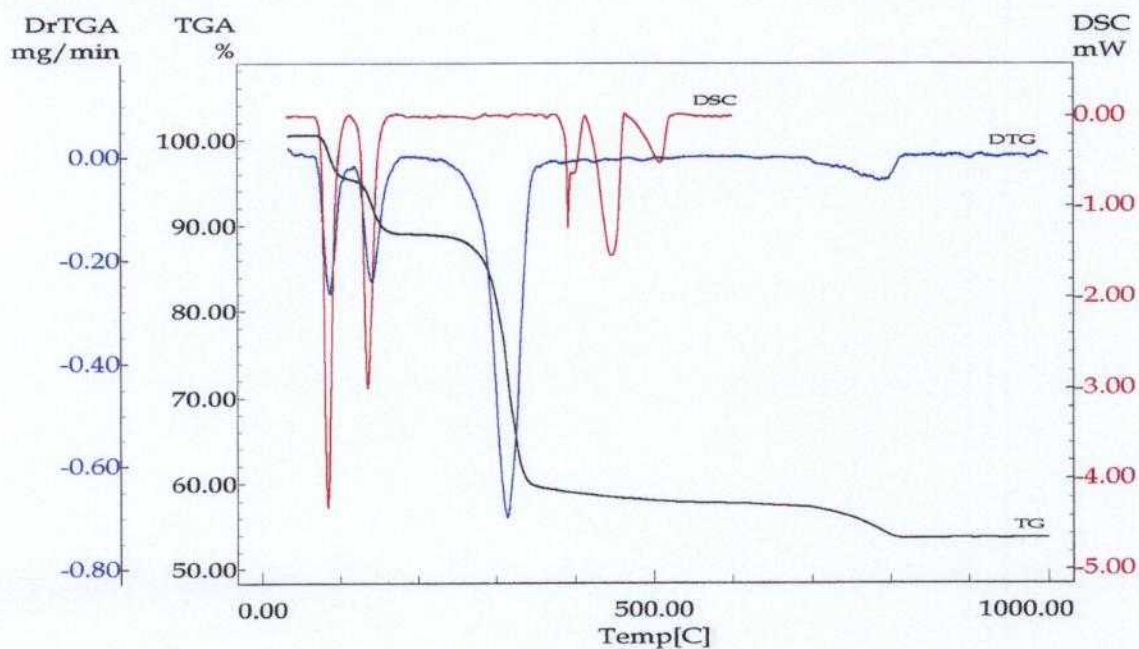


Figura 4.13 - Curvas TG/DTG e DSC do TII40% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de 9,676 mg (TG/DTG) e 1,926 mg (DSC)

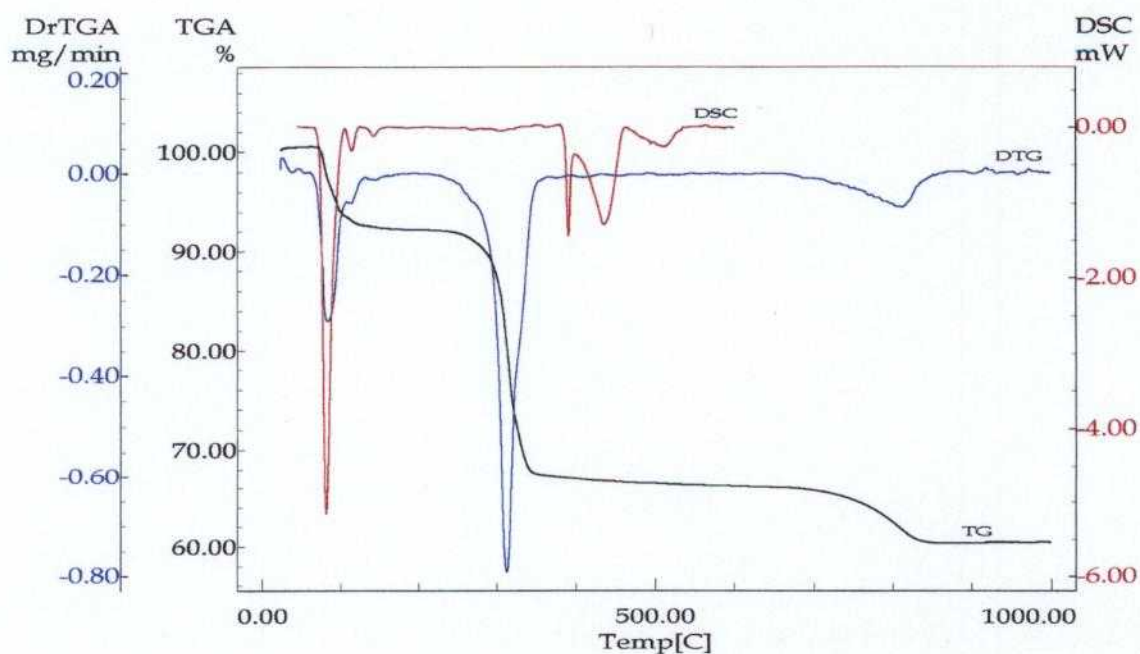


Figura 4.14 - Curvas TG/DTG e DSC do TII50% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de 9,915 mg (TG/DTG) e 1,935 mg (DSC)

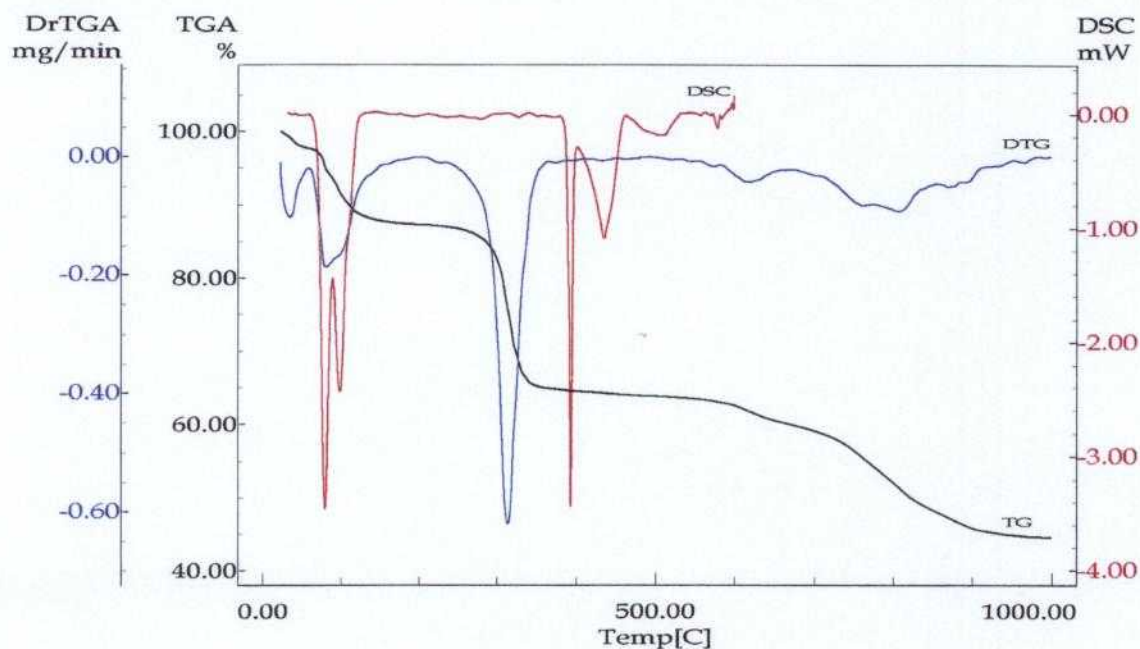


Figura 4.15 - Curvas TG/DTG e DSC do TII60% obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massas de amostras de 9,561 mg (TG/DTG) e 1,908 mg (DSC)

Nas TAB. 4.4 e 4.5 estão os resultados das curvas TG/DTG e DSC, respectivamente, da mistura dos precursores.

Estes resultados mostraram que abaixo de 400°C não ocorre a decomposição completa do oxalato de manganês e acima desta temperatura ocorre a formação de diferentes óxidos de manganês devido principalmente à atmosfera do gás utilizado nos experimentos. Segundo KUDO et alii [77] a estabilidade da criptomelana é influenciada em temperaturas acima de 700°C onde ocorre também a formação de bixbiita (Mn_2O_3), porém, segundo HYPOLITO [6] a criptomelana não sofre alteração mineralógica até 550°C onde a formação de bixbiita ocorreu a partir de 600°C. Outros trabalhos da literatura [67] mostram que a formação de Mn_2O_3 a partir do MnO_2 ocorre na temperatura de 535°C.

Trabalhos publicados [5, 44] com relação à síntese de óxidos de manganês do grupo α - MnO_2 a partir de precursores como carbonato manganês(II) e formiato ou butóxido de potássio na temperatura de 530°C mostram que nessa temperatura de calcinação a formação da criptomelana foi obtida juntamente com a formação de produtos secundários como a bixbiita (Mn_2O_3) e a hausmanita (Mn_3O_4).

De acordo com resultados obtidos nas curvas TG/DTG e DSC e trabalhos citados anteriormente com relação à estabilidade da criptomelana tomou-se como parâmetro para a calcinação das misturas dos oxalatos de manganês e de potássio a temperatura de 530°C.

Tabela 4.4 - Resultados das curvas TG/DTG

COMPOSTO	ETAPAS DE PERDA DE MASSA												Δm_{total}
	1ª ETAPA		2ª ETAPA		3ª ETAPA		4ª ETAPA		3ª ETAPA		4ª ETAPA		
	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	
THI02%	113-153	19,20	303-336	34,23	467-539	1,30	1020-1061	0,44					55,30
THI04%	107-151	16,28	299-345	31,87	469-557	1,79	1059-1060	0,025					49,98
THI06%	115-152	19,32	298-336	33,53	467-562	2,23	1070-1100	0,35					54,80
THI08%	114-155	17,45	291-341	31,81	463-552	1,82	1070-1100	+0,40					50,73
THI10%	108-154	17,66	294-338	31,13	459-581	2,95	1065-1100	+0,53					51,21
THI20%	112-151	17	292-331	31,23	461-585	3,44	754-1000	+0,16					51,55
THI30%	116-150	15,38	294-326	22,47	523-629	6,97	731-905	3,52					48,33
THI40%	77-123	11,55	291-336	31,30	726-805	3,94	-	-					46,79
THI50%	71-107	8,01	296-331	25,72	735-843	6,036	-	-					39,81
THI60%	25-121	12,68	291-335	23,57	573-629	4,78	732-877	14,48					55,56

Tabela 4.5 - Resultados das curvas DSC

COMPOSTOS	T _{máx.} (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	T _{máx.} (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
TH02%	129,55	594,5	401	514,26
TH04%	129,64	556,5	406,25	555,73
TH06%	96,81/130,86	583,89	393,15	434,79
TH08%	87,9/130,32	601,23	400,22	501,61
TH10%	108,25/129,06	503,78	394,39	364,05
TH20%	96,20/132,96	520,25	393,28	471,89
TH30%	98,30/136,29	545,86	392,55	400,78
TH40%	84,35/135,30	296,55	391,18/445,99/508,96	205,51
TH50%	82,83/115,12/142,96	228,90	391,48/435,97/513,24	209,64
TH60%	80,71/99,21	288,20	393,76/435,94/509,09	189,76

4.2.2 Análise de Distribuição Granulométrica

As análises granulométricas dos trocadores iônicos inorgânicos são apresentadas nas FIG. 4.16 a 4.26. Podemos observar através dos histogramas de distribuição granulométrica que os trocadores apresentam dois grupos distintos de tamanho de partículas/aglomerados. O primeiro grupo composto pelos trocadores iônicos com até 30% de potássio compreende a faixa de diâmetro entre 0,1 e 36 μm (FIG. 4.16 a 4.23) e um segundo grupo de trocadores iônicos com teor de potássio acima de 30% (FIG. 4.24 a 4.26) onde a distribuição granulométrica compreende a faixa de diâmetro entre 0,1 e 3,6 μm . Observou-se que à medida que o teor de potássio aumenta nos trocadores iônicos a distribuição granulométrica é mais homogênea e a área superficial total aumenta, ou seja, os trocadores iônicos com teor de potássio até 30% possuem área superficial total menor que 1 m^2 já os trocadores com teor de potássio acima de 30% essa mesma área é maior que 2 m^2 (TAB. 4.6).

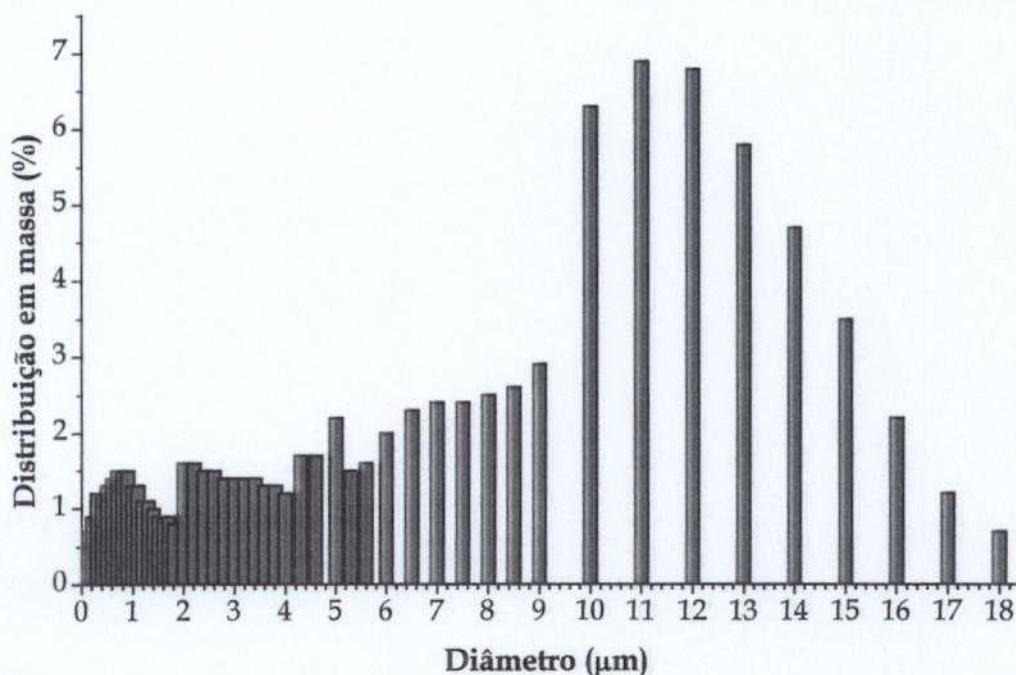


Figura 4.16 - Distribuição granulométrica do TII sem K

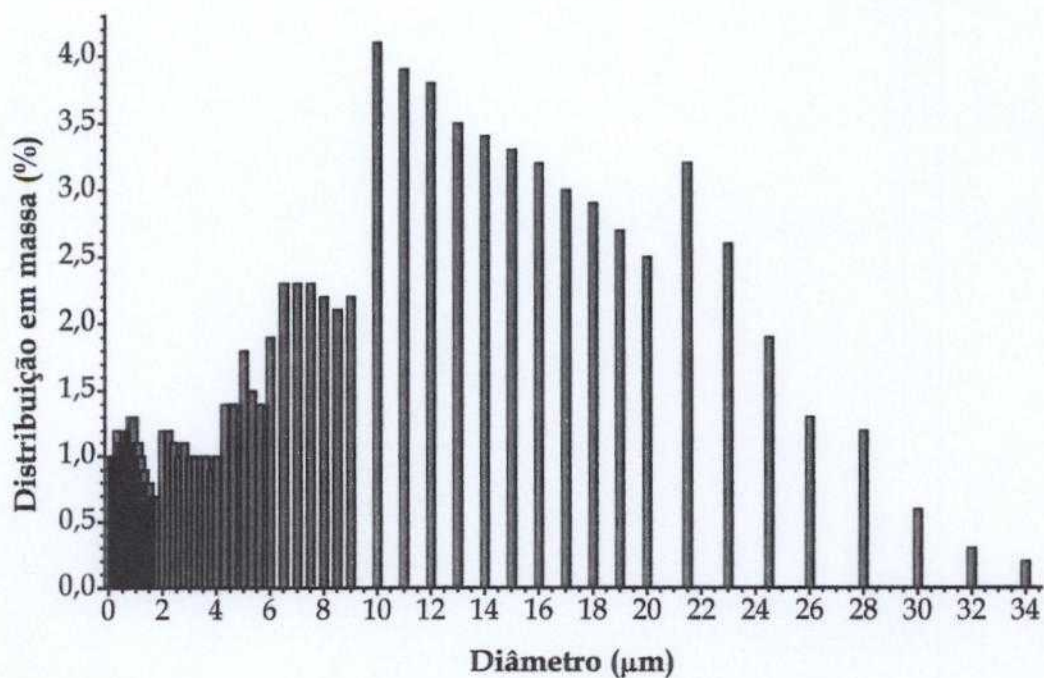


Figura 4.17 - Distribuição granulométrica do TII02%

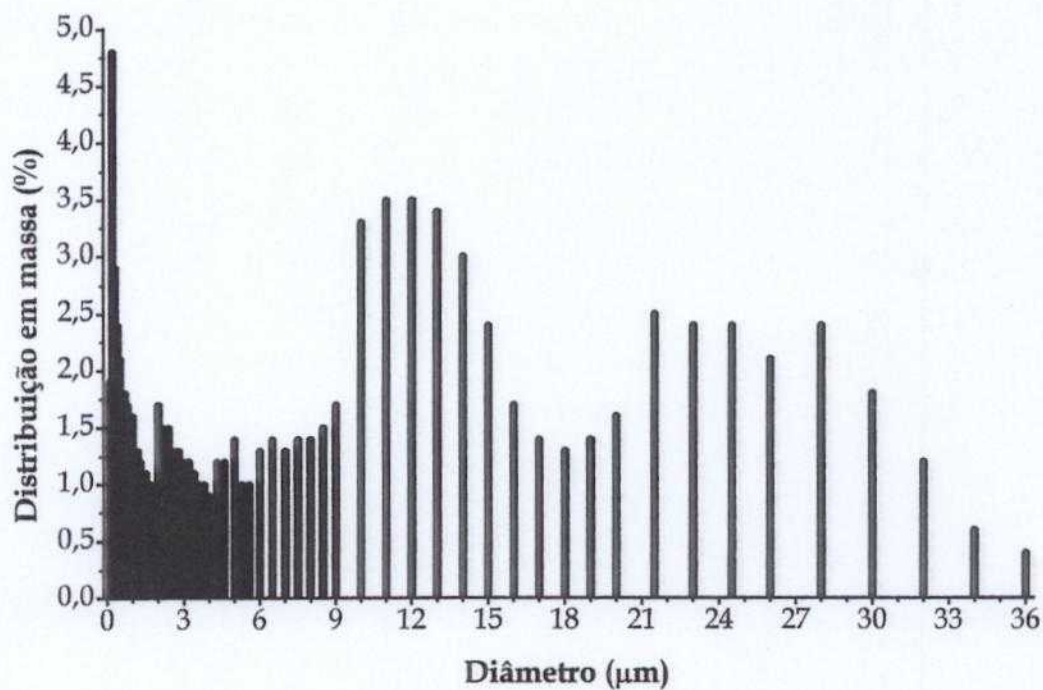


Figura 4.18 - Distribuição granulométrica do TII04%

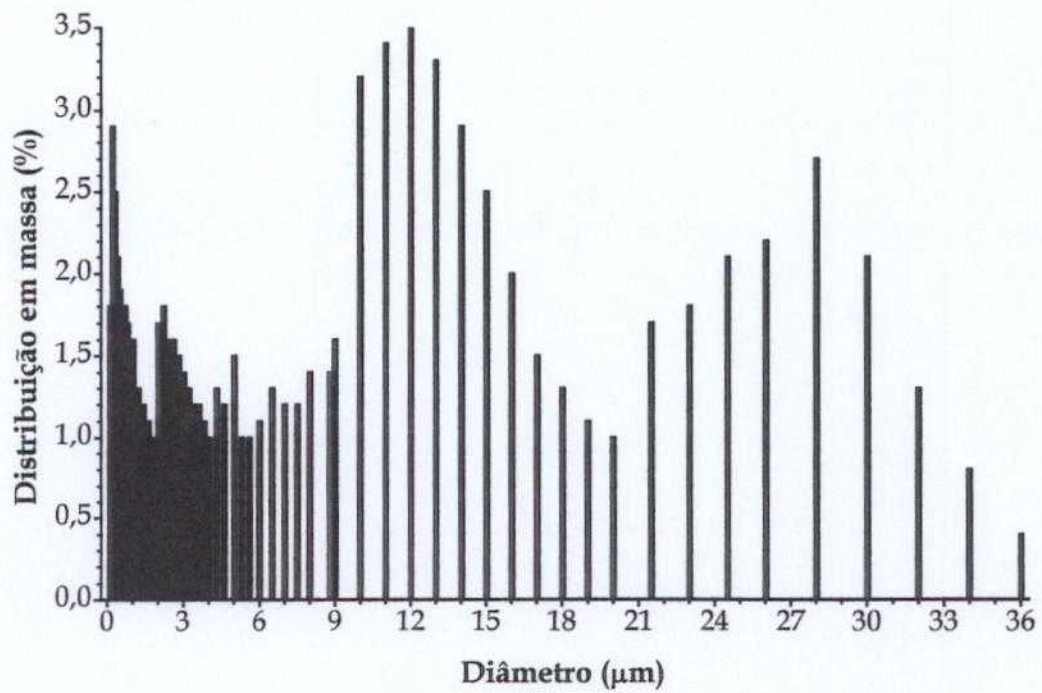


Figura 4.19 - Distribuição granulométrica do TII06%

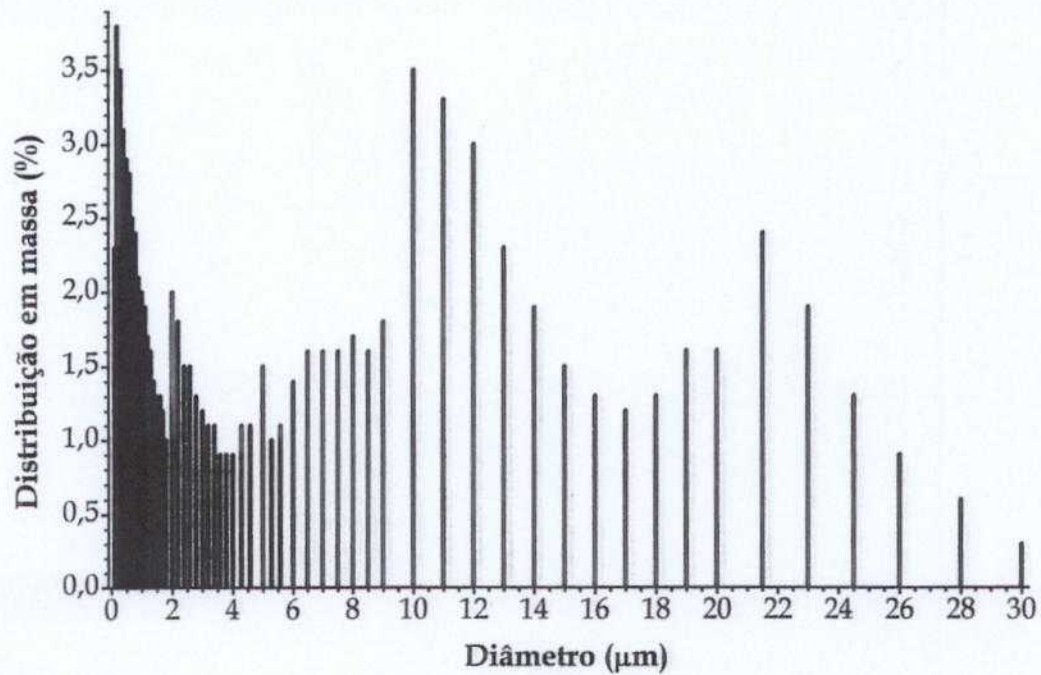


Figura 4.20 - Distribuição granulométrica do TII08%

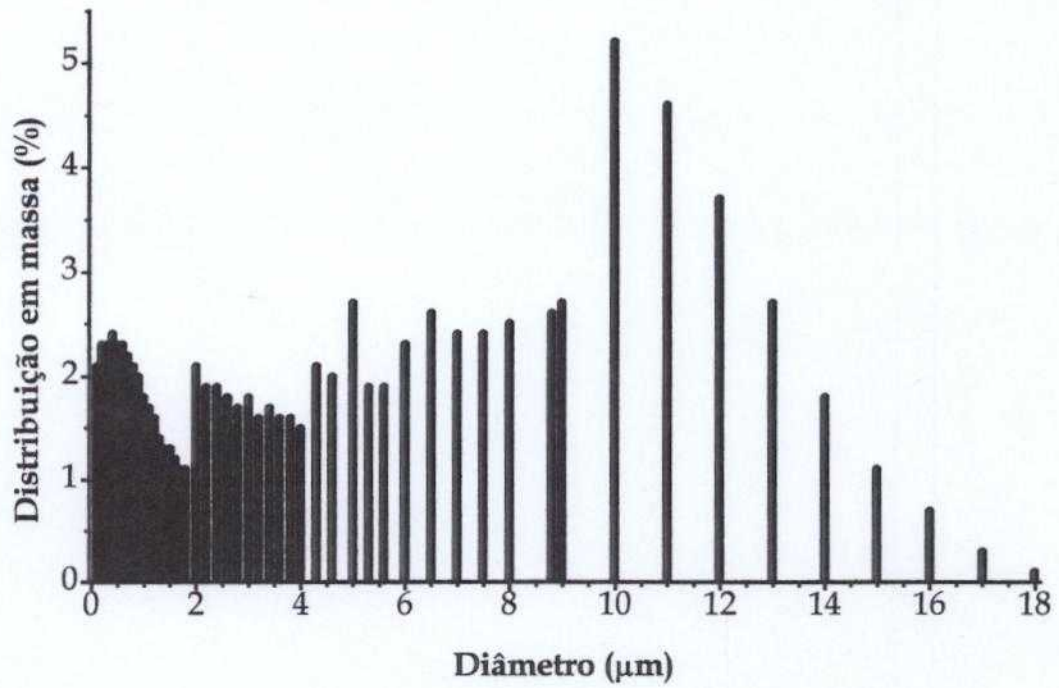


Figura 4.21 - Distribuição granulométrica do TII10%

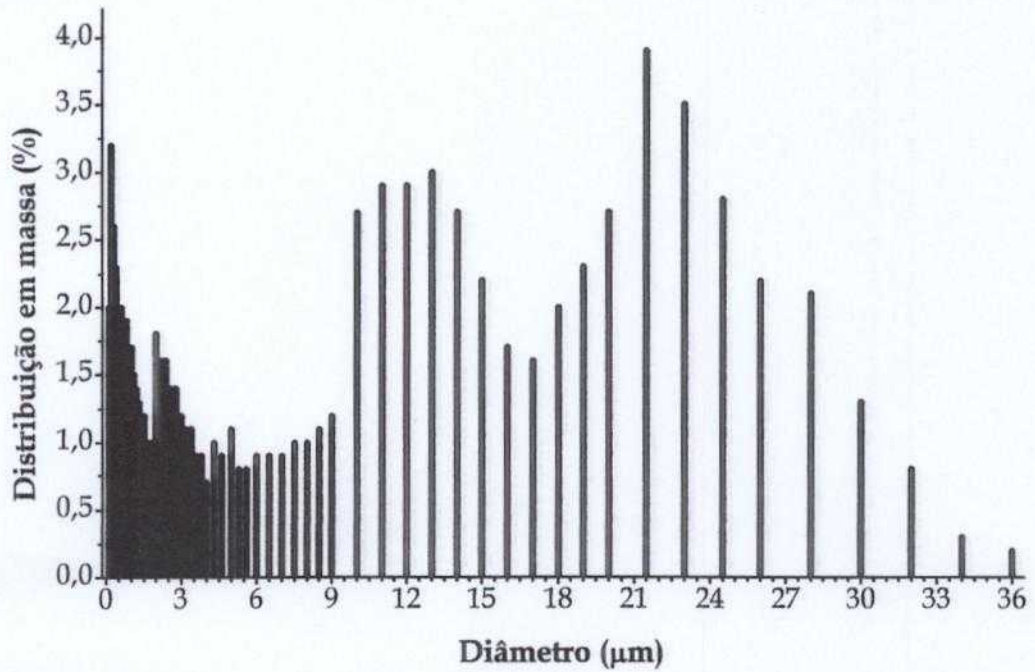


Figura 4.22 - Distribuição granulométrica do TII20%

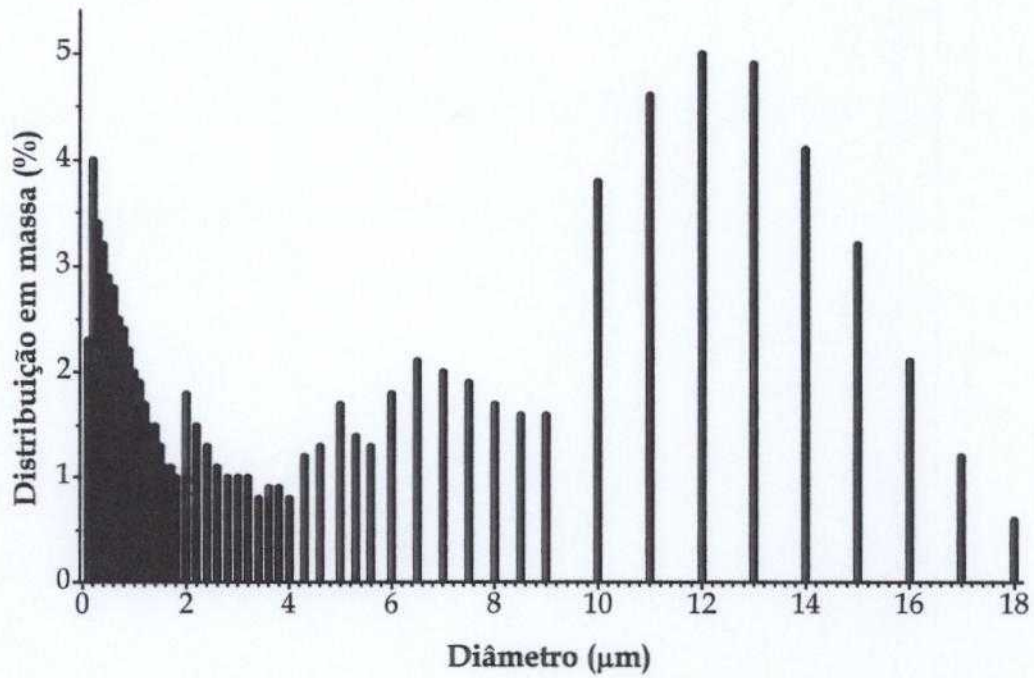


Figura 4.23 - Distribuição granulométrica do TII30%

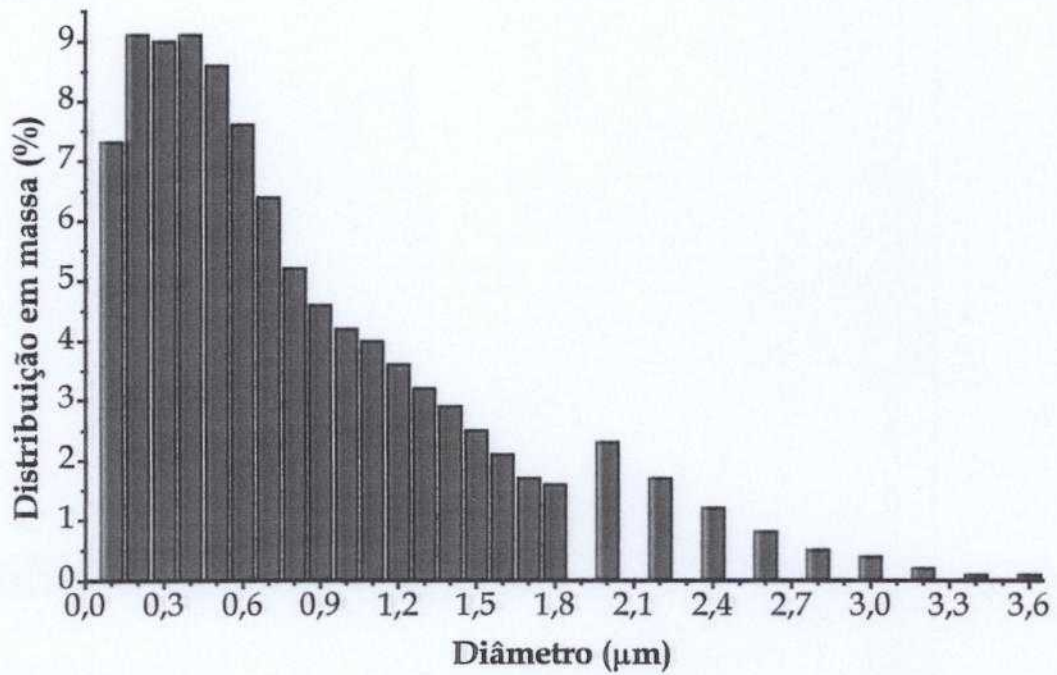


Figura 4.24 - Distribuição granulométrica do TII40%

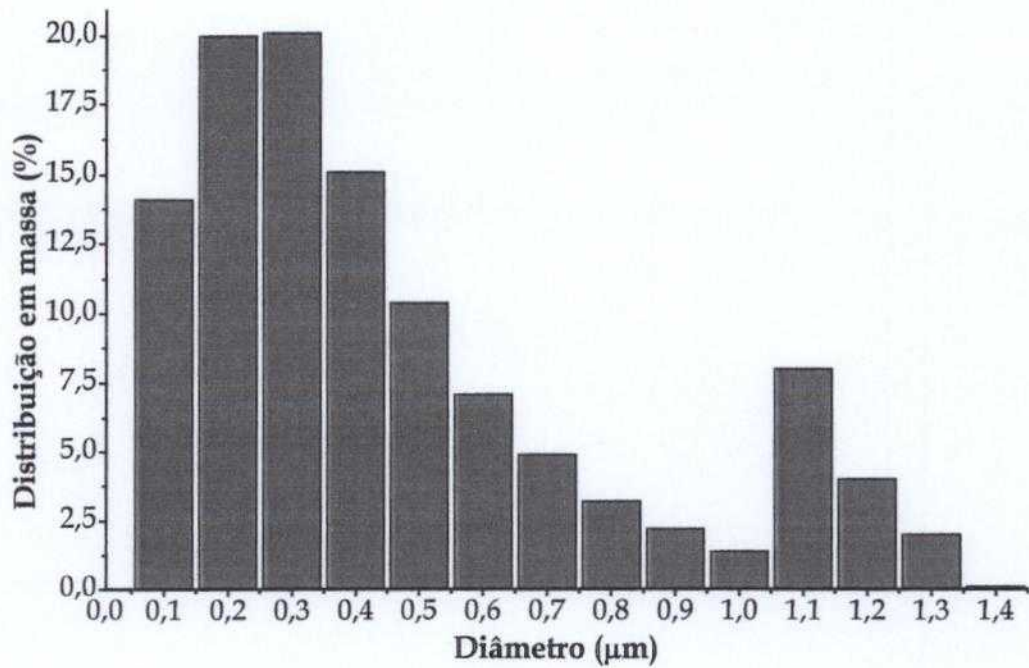


Figura 4.25 - Distribuição granulométrica do TII50%

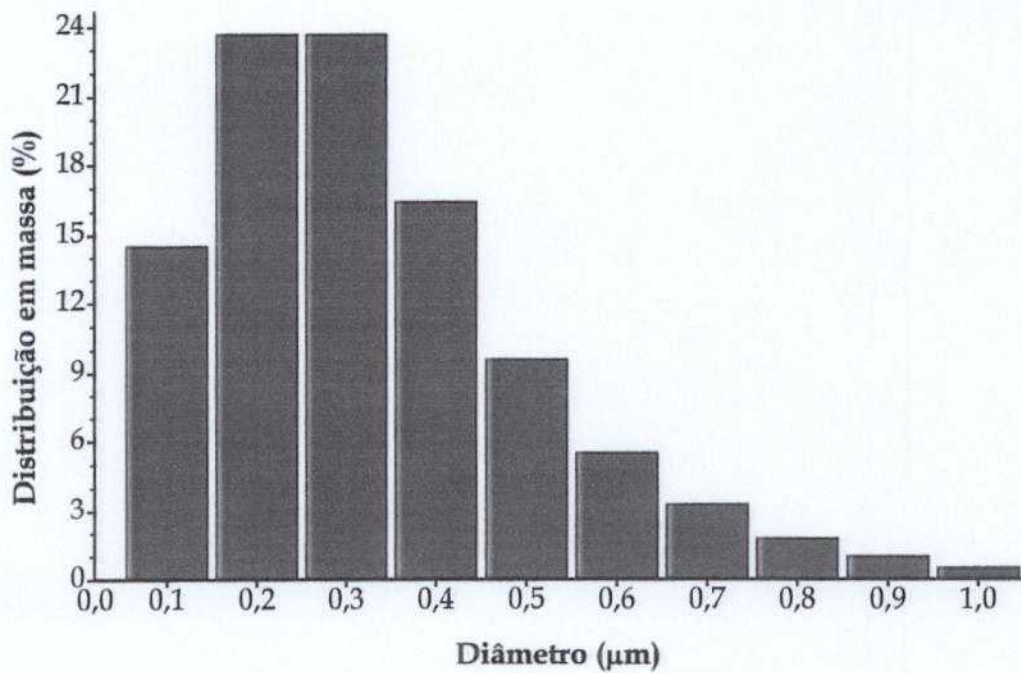


Figura 4.26 - Distribuição granulométrica do TII60%

TAB. 4.6 - Resultados da área superficial total da análise de distribuição granulométrica

TROCADORES	ÁREA SUPERFICIAL TOTAL (m ²)
TII sem K	0,09
TII02%	0,28
TII04%	0,46
TII06%	0,47
TII08%	0,54
TII10%	0,28
TII20%	0,43
TII30%	0,36
TII40%	2,02
TII50%	3,44
TII60%	3,09

4.2.3 Difração de Raios-X (Método do Pó)

Os difratogramas de raios-X dos trocadores iônicos sintetizados (FIG. 4.27) também foram classificados em dois grupos distintos de trocadores. O primeiro grupo corresponde aos trocadores iônicos com teor de potássio até 20% e o segundo grupo composto dos trocadores iônicos com teor de potássio acima de 20%.

O difratograma de raios-X do trocador TII sem K apresentou a formação de três compostos sendo eles a bixbiita (Mn_2O_3), a hausmanita (Mn_3O_4) e a manganita ($MnO(OH)$). A bixbiita apresentou linhas de difração mais intensas ($2\theta = 23,1; 32,9$ e $55,1$) do que a hausmanita ($2\theta = 28,9; 32,3$ e $36,1$) e a manganita

($2\theta = 26,1; 37,2$ e $51,2$). Esses três compostos foram confirmados pelas fichas do banco de dados do ICDD-PDF n^{os} 41-1442, 24-0734 e 41-1379, respectivamente.

Nos trocadores iônicos inorgânicos com teor de potássio até 20% foram encontrados também três compostos diferentes sendo um deles a criptomelana. Os compostos encontrados correspondem a bixbiita (Mn_2O_3), a manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$) e a criptomelana ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$). Nos trocadores de 4% a 10% de potássio a manganita ($2\theta = 26,1; 37,2$ e $51,2$) aparece com linhas de difração mais intensas do que nos trocadores TII02% e TII20%. A bixbiita é confirmada nos trocadores com até 20% de potássio, porém, nos trocadores TII10% e TII20% esse composto aparece em quantidade muito baixa. A criptomelana é confirmada nesses trocadores pelas linhas de difração ocorrendo em $2\theta = 12,7; 18$ e $28,7$, sendo que nos trocadores TII08% e TII10% essas linhas de difração são mais intensas do que nos trocadores TII02%, TII04%, TII06%, TII20% e TII30%. Esses compostos foram confirmados pelas fichas do ICDD-PDF n^{os} 41-1442 (bixbiita), 41-1379 (manganita) e a criptomelana pelas fichas n^{os} 34-0168/29-1020/20-0908/42-1348.

No TII30% foi confirmado somente a presença da criptomelana, porém, o difratograma mostra que há a formação de um ou mais compostos que não foram identificados pelo banco de dados do ICDD-PDF.

Os trocadores com teores de potássio acima de 30%, ou seja, TII40%, TII50% e TII60% apresentaram difratogramas que não foram identificados pelo banco de dados do ICDD-PDF. Nesses trocadores observou-se que a presença da criptomelana não é confirmada pelas linhas de difração características, sendo que há formação de compostos não identificados nesses trocadores.

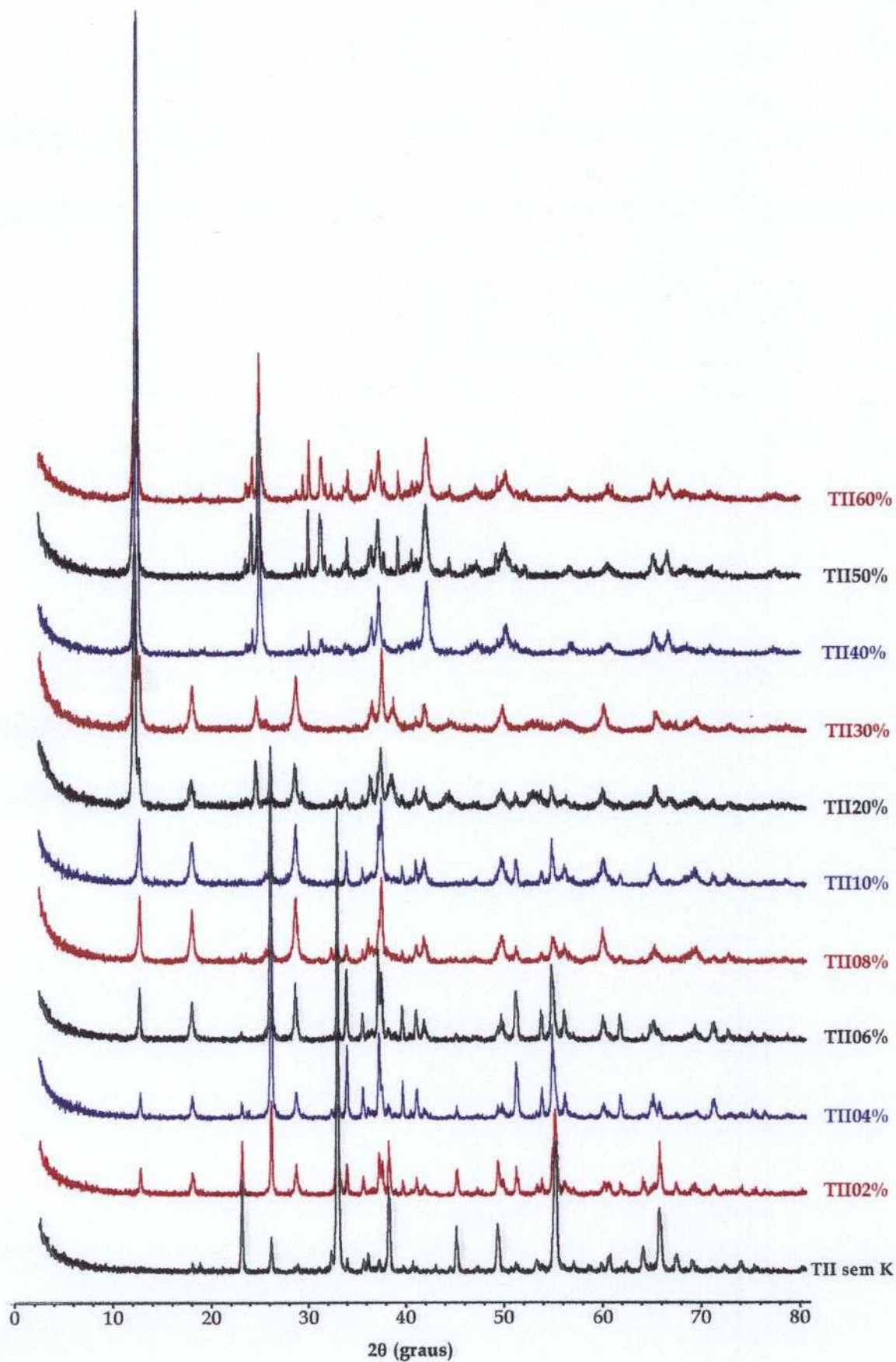


Figura 4.27 - Difratoogramas de raios-X dos trocadores iônicos inorgânicos

4.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos trocadores iônicos são apresentados nas FIG. 4.28 e 4.29. De uma maneira geral notou-se que esses espectros são similares entre si.

Todos os espectros apresentaram banda característica das vibrações de estiramento OH de grupos hidroxilas e/ou moléculas de água (ν_{OH}) na região de 3400 cm^{-1} tendo maior intensidade nos trocadores com teor de potássio acima de 30% e outra banda na região de $1625 - 1634\text{ cm}^{-1}$ característica do modo de deformação angular da água de hidratação (ν_{H-O-H}) [75, 78, 79].

A banda dupla que aparece na região de $2300 - 2400\text{ cm}^{-1}$ nos espectros dos trocadores TII sem K, TII02%, TII06%, TII08%, TII10% e TII20% foram atribuídas ao CO_2 .

As bandas na região de $1350 - 1500\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas a grupos OH ligados diretamente ao manganês ou provavelmente a impureza de carbonato. E as bandas que aparecem na região de $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$ também podem ser atribuídas a grupos OH ligados ao manganês (δ_{Mn-OH}) [78] ou a íons hidrônio [2, 78]. É mais provável que essas bandas sejam características de íons hidrônio já que os trocadores foram lavados com solução ácida para remoção do carbonato formado durante a calcinação dos mesmos.

As bandas na região de $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ que aparecem em todos os trocadores são características da ligação Mn-O (ν_{Mn-O}) [75, 78, 79].

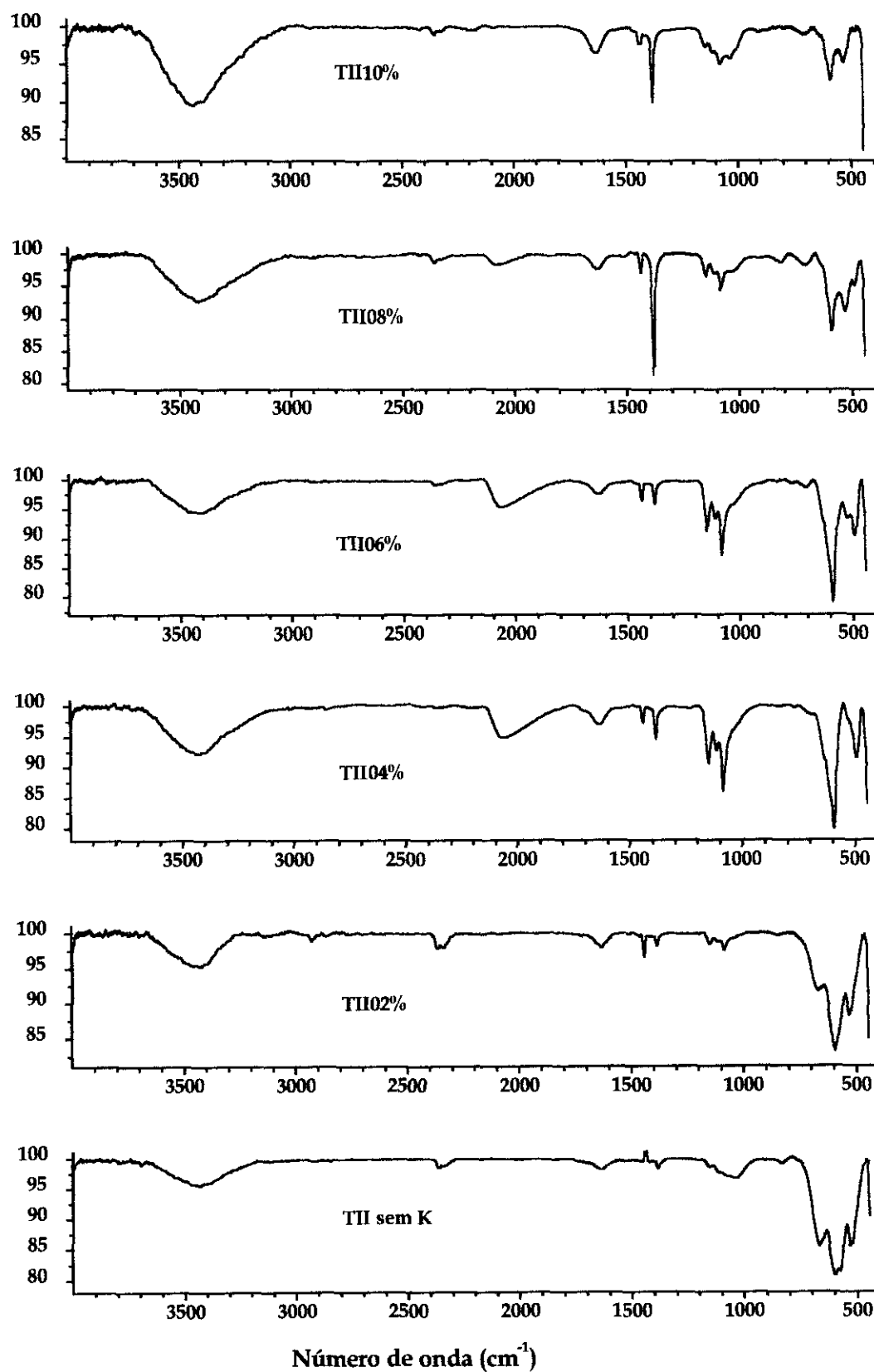


Figura 4.28 - Espectros de absorção no infravermelho dos trocadores TII sem K, TII02%, TII04%, TII06%, TII08% e TII10%

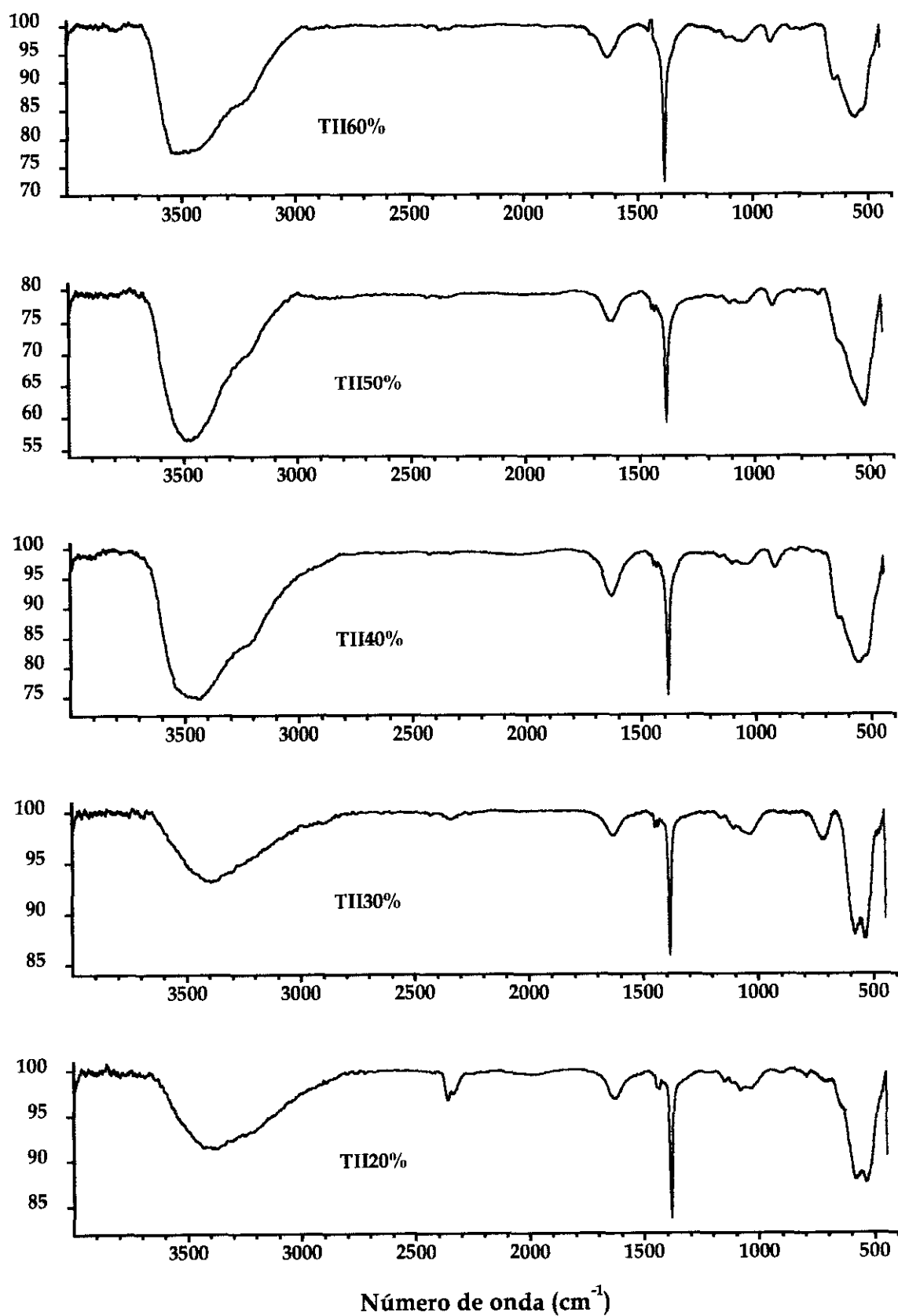


Figura 4.29 - Espectros de absorção no infravermelho dos trocadores TII20%, TII30%, TII40%, TII50% e TII60%

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para observações de superfícies irregulares, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, valores da ordem de 2 a 5 nm (20-50 Å) [80].

Outra importante característica da microscopia eletrônica de varredura é a imagem tridimensional, resultado da grande profundidade de foco, 300 vezes melhor que a do microscópio óptico.

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura se deve à grande variedade de interações que o feixe de elétrons sofre ao atingir a amostra. Essas interações podem nos dar informações da composição, topografia, cristalografia e outras propriedades [80]. Essas interações podem ser originadas de dois tipos de espalhamento: o elástico e o inelástico.

No espalhamento elástico não há alteração na energia cinética quando o feixe de elétrons incide na amostra, alterando apenas a trajetória do feixe. O espalhamento elástico é responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados.

O espalhamento inelástico resulta da transferência de energia do feixe de elétrons para os átomos da amostra levando a gerar os elétrons secundários.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), os sinais de grande interesse são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários por serem de baixa energia (< 50 eV) e conseqüentemente terem um baixo poder de penetração na amostra nos fornecem informações topográficas e morfológicas com uma profundidade de 100 a 200 Å e também apresenta imagem com boa profundidade de foco para aumentos entre 10 e 100.000 vezes. São elétrons formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido à interação com elétrons primários ou elétrons espalhados de qualquer tipo, de alta energia, passando próximo a superfície. Os elétrons secundários são os mais importantes para a formação da imagem no MEV e são utilizados para obtenção de imagens com alta resolução [80].

Os elétrons retroespalhados possuem alta energia emergindo de uma profundidade entre 300 e 400 Å. Sua energia pode ser aproximadamente igual à do feixe incidente sendo indicado para aumentos de até 2.000 vezes. Fornecem informações a respeito da composição (número atômico ou contraste), trajetória topográfica e forma de contraste, cristalografia, contraste magnético [80].

No MEV os elétrons são acelerados na coluna através de lentes eletromagnéticas, que agem como condensadores, por tensões de 1 a 30 kV. Essas lentes fazem com que um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) atinja a superfície da amostra. Bobinas defletoras de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar, porém aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. O tempo associado com a emissão e coleta dos elétrons, comparado com o tempo de varredura é desprezível, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo. No MEV qualquer superfície

que possui condutividade elétrica e é estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Já os materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor.

Nas FIG. 4.30 a 4.38 são apresentadas as micrografias obtidas no MEV por emissão de elétrons secundários.

Os trocadores iônicos sintetizados apresentaram micrografias que, de uma maneira geral, possuem morfologia heterogênea, com formação de aglomerados, como podemos observar nos trocadores TII04% (FIG. 4.30), TII20% (FIG. 4.31) e no TII60% (FIG. 4.32).

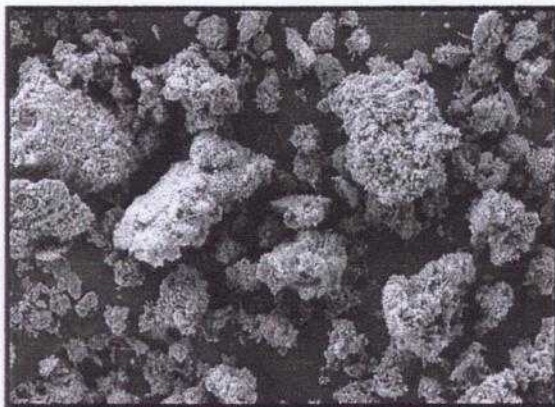


Figura 4.30 - Micrografia do TII04% com aumento de 500x

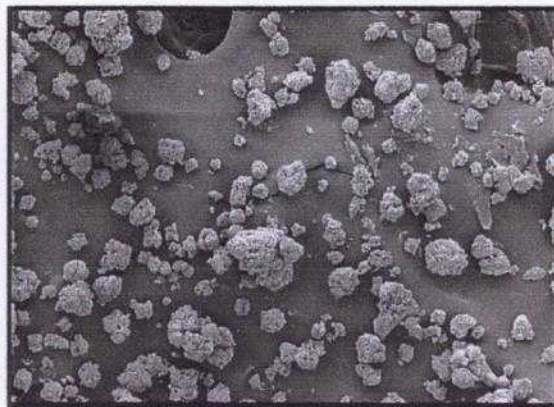


Figura 4.31 - Micrografia do TII20% com aumento de 500x

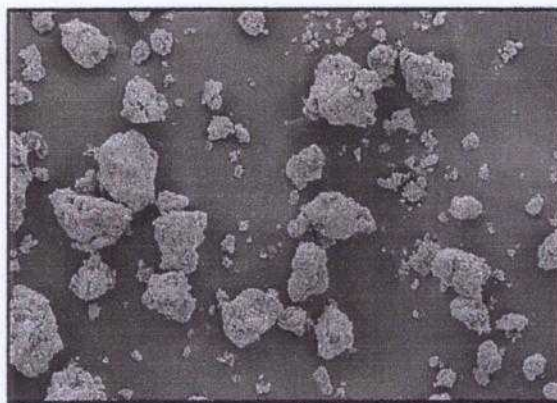


Figura 4.32 - Micrografia do TII60% com aumento de 500x

Nos trocadores com teor de potássio até 30% as micrografias apresentaram aglomerados de tamanhos e formatos diferentes. Os aglomerados possuem formato essencialmente esférico, porém, à medida que o teor de potássio aumenta nesses trocadores observamos uma quantidade maior de partículas aciculares de tamanhos menores que $10\ \mu\text{m}$ nos aglomerados, como podemos observar nos TII02% (FIG. 4.33) e TII20% (FIG. 4.34). Podemos notar também que, as partículas são mais aglomeradas no TII20% do que no TII02%.

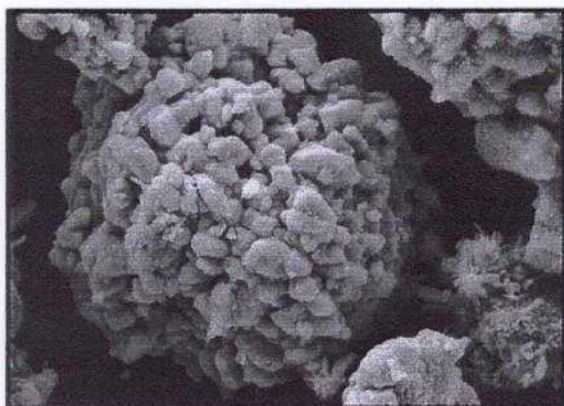


Figura 4.33 - Micrografia do TII02% com aumento de 5000x

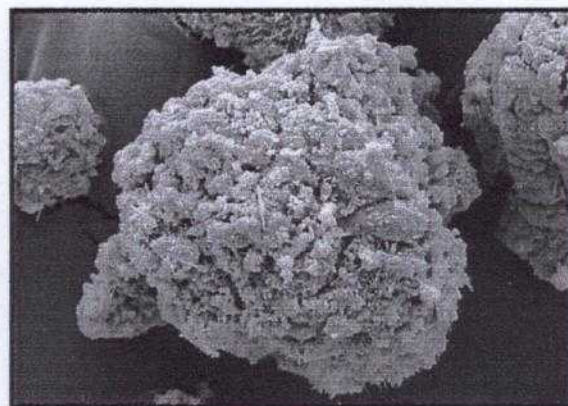


Figura 4.34 - Micrografia do TII20% com aumento de 5000x

Os trocadores com teor de potássio acima de 30% (TII40%, TII50% e TII60%) mostraram que a morfologia difere com relação aos trocadores com menores teores de potássio. Nos trocadores TII40% (FIG. 4.35) e TII50% (FIG. 4.36) observou-se aglomerados mais homogêneos com tamanho das partículas menor que $1\ \mu\text{m}$, ou seja, dez vezes menor que o tamanho das partículas com teores de potássio menores.

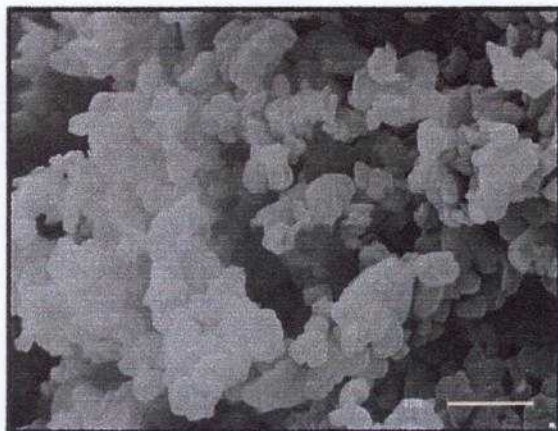


Figura 4.35 - Micrografia do TII40% com aumento de 15000x

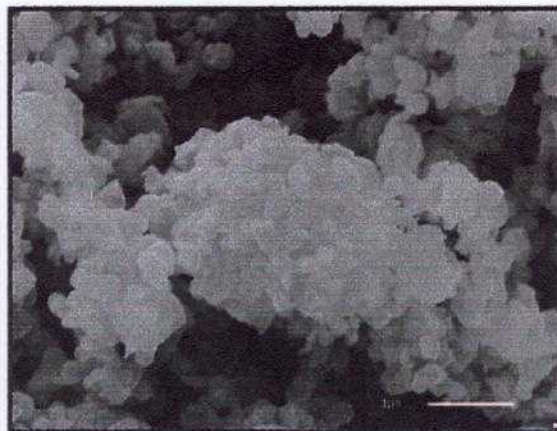


Figura 4.36 - Micrografia do TII50% com aumento de 15000x

No trocador TII60% (FIG. 4.37) observou-se aglomerados de tamanhos e formatos diferentes. Alguns aglomerados possuem formatos irregulares e outros formatos mais definidos apresentando formas angulares.

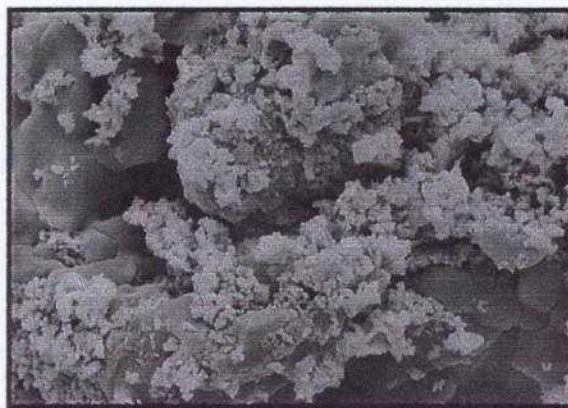


Figura 4.37 - Micrografia do TII60% com aumento de 10000x

O TII sem K (FIG. 4.38) apresentou morfologia diferenciada com relação aos dois grupos de trocadores. Os aglomerados possuem tamanhos mais homogêneos e observou-se que os cristais possuem formato essencialmente cúbico. Os cristais possuem tamanhos menores que 10 μm . Esse trocador é similar, com relação ao tamanho, aos trocadores com teor de potássio menor que 30%.

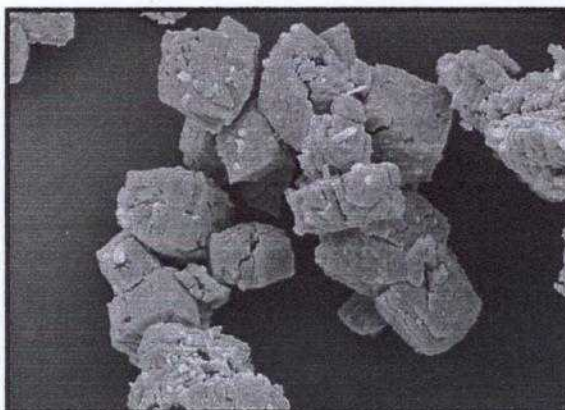


Figura 4.38 - Micrografia do TII sem K com aumento de 5000x

Os resultados obtidos a partir das micrografias concordam com os resultados da análise de distribuição granulométrica dos trocadores quanto ao tamanho das partículas. Os aglomerados possuem tamanhos e formas mais heterogêneos para um grupo de trocadores e mais homogeneidade para outro grupo. Essa particularidade pode ser confirmada pelos resultados da análise de distribuição granulométrica, onde é perceptível nos histogramas (FIG. 4.16 a 4.26) uma faixa de diâmetros que variam de 0,1 a 36 μm para os trocadores com teores de potássio até 30% e de 0,1 a 3,6 μm para os trocadores com teor de potássio acima de 30%. Nas micrografias esse tamanho médio de partículas é menor que 10 μm para os trocadores com teor de potássio até 30% e menor que 1 μm nos trocadores com teor de potássio acima de 30%. O TII sem K foi o trocador obtido com uma homogeneidade maior com relação à forma cúbica de suas partículas.

4.3 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO DE Cd²⁺ NOS TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS

Nesta etapa do trabalho avaliou-se o desempenho dos trocadores iônicos inorgânicos obtidos estudando-se as seguintes variáveis: a influência do pH na adsorção do Cd²⁺; a influência da concentração de Cd²⁺; a influência do tempo de contato do Cd²⁺ nos trocadores e a influência do Ni²⁺, como íon interferente, nos sistemas de adsorção do Cd²⁺.

4.3.1 Método Analítico para Determinação de Cádmi

São numerosos os métodos de determinação de cádmio na literatura, onde podemos destacar os métodos gravimétricos, métodos titrimétricos, métodos polarográficos, análise por ativação de nêutrons e os métodos colorimétricos e espectrofotométricos, com predominância destes últimos [11, 81, 82]. Neste trabalho escolheu-se o método espectrofotométrico pelo método da ditizona para a determinação do cádmio pois o mesmo permite a determinação do metal em quantidade traço e por possuir uma instrumentação de custo relativamente baixo, rapidez, exatidão e precisão satisfatórias.

4.3.1.1 Características gerais da ditizona

A difeniltiocarbazona ou ditizona (FIG. 4.39) é um pó violeta escuro, de caráter levemente ácido, insolúvel em água em pH < 7, solúvel em meio alcalino formando ânions ditizonatos (HDz⁻) de cor laranja e na maioria dos

solventes orgânicos principalmente nos hidrocarbonetos clorados, o tetracloreto de carbono e o clorofórmio [81, 82].

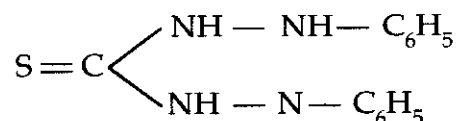


Figura 4.39 - Molécula da ditizona

Soluções diluídas de ditizona em tetracloreto de carbono ou clorofórmio são verdes, porém soluções mais concentradas apresentam dicroísmo, ou seja, propriedade de transmitir duas cores: vermelha na luz transmitida e verde na luz refletida [82].

Quando uma solução de ditizona em um solvente orgânico é agitada com uma solução aquosa de um íon metálico, forma-se um complexo colorido que geralmente é solúvel no solvente orgânico. A cor do complexo formado pode ser violeta, vermelho, laranja ou amarelo dependendo do metal analisado. A ditizona e os ditizonatos são insolúveis em soluções aquosas neutras e ácidas, porém alguns ditizonatos são dissociados quando suas soluções em tetracloreto de carbono ou clorofórmio são agitadas com ácido diluído [81-83].

Quando uma solução de ditizona em um solvente orgânico é agitada com uma solução aquosa alcalina, parte da ditizona é transferida para a fase aquosa formando íons ditizonato [81, 82].

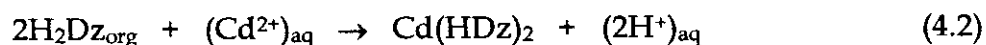
A ditizona forma complexos com uma variedade de metais dependendo do pH e componentes na solução. Em soluções fortemente ácidas são extraídos metais como Pt, Pd, Au, Ag, Hg e Cu. Em meio levemente ácido são

extraídos metais como Bi, In e Zn e em meio neutro ou alcalino são extraídos metais como o Cd, Ni, Pb, Tl e Co [81].

4.3.1.2 Reações da ditizona com o cádmio

A determinação do cádmio pelo método da ditizona é um método altamente seletivo, ainda que a ditizona permita a determinação de vários metais em quantidades traços. Vários métodos têm sido publicados na determinação do cádmio utilizando-se ditizona [83].

O método consiste na extração do cádmio da solução aquosa pela agitação com uma solução de ditizona em clorofórmio ou tetracloreto de carbono. A ditizona livre da fase orgânica reage com o cádmio da fase aquosa em meio alcalino formando o ditizonato de cádmio segundo a equação 4.2. Para evitar a precipitação do cádmio como hidróxido utiliza-se um agente complexante, o tartarato de sódio e potássio [81, 83].



A estabilidade do complexo ditizonato de cádmio em meio fortemente alcalino permite ao cádmio ser extraído de soluções contendo interferentes como Pb, Bi, Sn(II) e Zn cujos ditizonatos não existem nestas condições. Interferentes como o níquel e o cobalto são eliminados utilizando-se a dimetilglioxima como agente complexante e os metais nobres são removidos antes da extração do cádmio, a partir de uma solução ácida e extraíndo-os com porções de ditizona.

4.3.1.3 Espectro de absorção do ditizonato de cádmio

A FIG. 4.40 mostra o espectro de absorção característico do sistema cádmio-ditizona.

Observa-se que o complexo, ditizonato de cádmio, apresenta máximo de absorbância entre 500 e 520 nm tendo sido escolhido o comprimento de onda em 517 nm para as medidas espectrofotométricas.

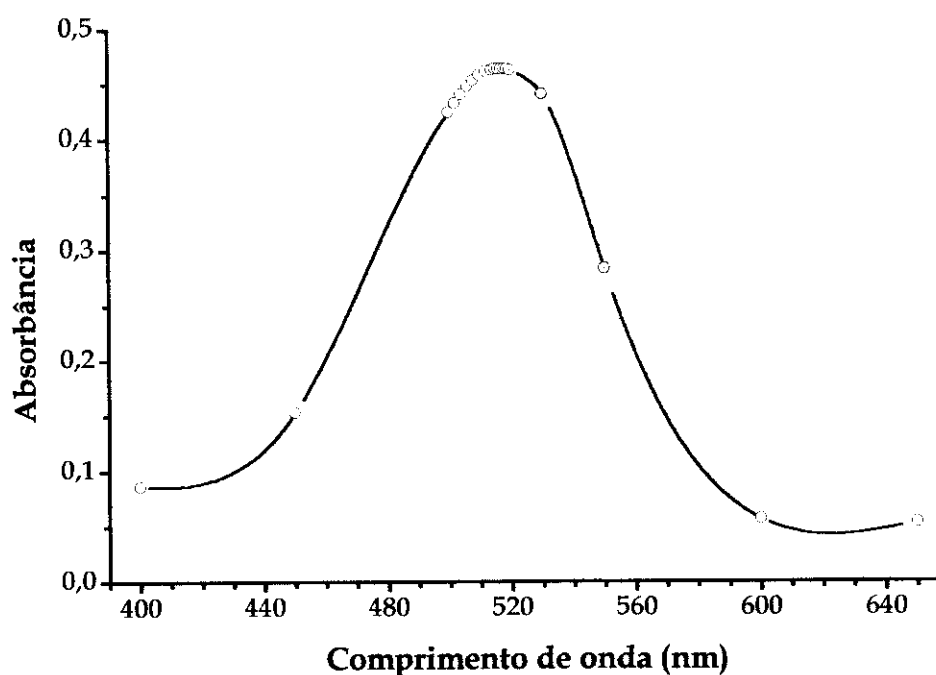


Figura 4.40 - Espectro de absorção do complexo ditizonato de cádmio.
 $C_{\text{Cd}^{2+}} = 8,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; pH ~ 4; temperatura ambiente;
Volume analisado: 0,7 mL

Procurou-se avaliar o grau de estabilidade do complexo em termos de variação de absorbância com o tempo. Esse tempo variou de 1 a 120 minutos e os resultados foram bastante satisfatórios com leituras de absorbância praticamente constantes (TAB. 4.7).

Tabela 4.7 - Estabilidade do complexo ditizonato de cádmio em relação ao tempo de formação do complexo

$C_{Cd^{2+}} = 8,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; pH ~ 4 ; temperatura ambiente; Volume analisado: 0,7 mL

Tempo (min)	Absorbância
5	0,460 \pm 0,001
10	0,460 \pm 0,001
15	0,460 \pm 0,000
20	0,460 \pm 0,001
25	0,460 \pm 0,002
30	0,460 \pm 0,001
40	0,461 \pm 0,001
50	0,461 \pm 0,001
60	0,461 \pm 0,001
70	0,461 \pm 0,001
80	0,461 \pm 0,001
90	0,461 \pm 0,001
100	0,461 \pm 0,001
110	0,462 \pm 0,001
120	0,462 \pm 0,001

4.3.1.4 Curva de calibração

A curva de calibração obtida pelo procedimento descrito em 3.3.5.1 fornece uma boa linearidade na faixa de concentração entre $9,05 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,34 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ como mostra a FIG. 4.41. A equação de regressão linear obtida foi $A = 0,059C - 0,002$ ($C = \text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+}) com coeficiente de correlação de 0,9991 e desvio padrão de 0,014.

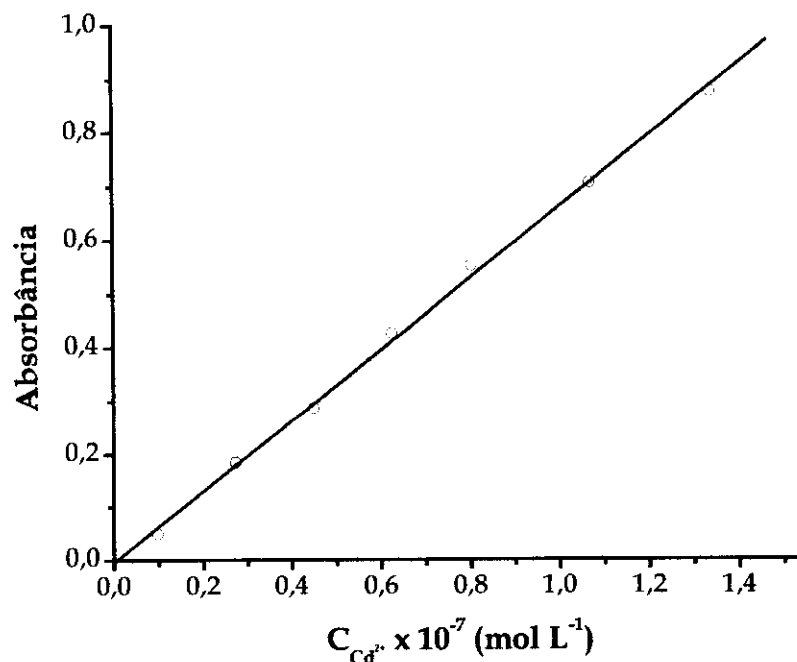


Figura 4.41 - Curva de calibração do Cd²⁺
C_{Cd²⁺} = 8,94 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; pH ~ 4; temperatura ambiente;
Volume analisado: 0,1 a 1,5 mL

4.3.2 Influência do pH na adsorção do Cd²⁺

Os parâmetros de retenção do Cd²⁺ deste trabalho foram expressos em termos de coeficientes de distribuição e eficiência da adsorção.

O coeficiente de distribuição [84] é um parâmetro quantitativo para expressar a distribuição de um íon entre a fase trocadora e a fase líquida. Esse parâmetro mede a eficiência de um trocador iônico e também pode ser chamado de razão de distribuição em peso (D_w), isto é:

$$D_w = \frac{[Cd]_s}{[Cd]_l} \quad (4.3)$$

onde, $[Cd]_s$ e $[Cd]_l$ correspondem às concentrações de íons cádmio nas fases trocadora (sólida) e líquida, respectivamente.

A razão de distribuição em peso pode ser medida pelo sistema de batelada ou experimento em coluna. Sob as mesmas condições de equilíbrio, essas duas medidas são equivalentes. A determinação do D_w pela adição de uma de uma pequena quantidade de um material trocador em um pequeno volume de uma solução é um método extremamente rápido e de baixo custo para se comparar o desempenho de muitos materiais de troca iônica. A comparação dos resultados de D_w requer condições experimentais pré-determinadas, ou seja, essas condições precisam ser idênticas em relação à razão da massa do trocador e volume da solução, temperatura, pré-tratamento do material, etc. pois esses fatores afetam o coeficiente de distribuição.

Neste estudo, as concentrações de íons cádmio na fase trocadora foram determinadas pela diferença da concentração de íons cádmio na solução aquosa antes e após o contato com a fase trocadora. A equação para a determinação do D_w pelo sistema em batelada é expressa pela equação 4.4 [84]:

$$D_w = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{C_f \cdot M} \quad (4.4)$$

onde, C_i e C_f são as concentrações de íons cádmio na solução aquosa (solução de alimentação) antes e após o contato com a fase trocadora, V é o volume da solução aquosa em contato com a fase trocadora e M é a massa do trocador.

A eficiência da adsorção é dada pela equação abaixo:

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{[M^{n+}]_s}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (4.5)$$

onde, $[M^{n+}]_s$ corresponde à massa do metal M^{n+} adsorvido após o que equilíbrio e $[M^{n+}]_{aq}$ corresponde à massa do metal M^{n+} na solução aquosa antes do contato com o trocador.

Para se otimizar as condições físico-químicas na remoção do Cd^{2+} de efluentes aquosos é necessário conhecer a influência do pH visto que, esses efluentes podem estar em condições ácidas ou alcalinas, e conseqüentemente ter grande influência na adsorção de íons cádmio em superfícies sólidas.

Essa influência pode ser explicada com base nas propriedades superficiais do trocador, isto é, na carga superficial que o trocador carrega, e nas espécies formadas em solução, dependendo do pH.

Resultados da literatura [90, 91] mostram que os óxidos de manganês possuem ponto de carga zero (pH_{ZPC}) [92] na faixa de 2 a 4, ou seja, acima deste pH o óxido de manganês está carregado negativamente comportando-se como trocador catiônico. Abaixo deste pH a competição entre o excesso de íons H^+ no meio e as espécies de Cd^{2+} presentes em solução fazem com que a adsorção seja baixa. Para a criptomelana esses valores são reportados em 2 [57] e $4,5 \pm 0,5$ [90].

Íons cádmio existem em solução como espécie Cd^{2+} ou $Cd(OH)^+$ em $pH \leq 6,7$, porém, com o aumento do pH ($\geq 6,8$) predomina a forma $Cd(OH)_2$ que é facilmente adsorvida na superfície de adsorvedores [93].

Vários autores [85-89] têm estudado a adsorção de íons cádmio em óxidos de manganês. Esses estudos mostram que a adsorção do Cd^{2+} é função do pH.

Estudou-se a influência do pH na adsorção do cádmio nos trocadores sintetizados (FIG 4.42 a 4.52). Os resultados mostraram que, de uma maneira geral, a adsorção aumenta à medida que o pH aumenta. Em todos os resultados as eficiências de adsorção concordam com os dados de razão de distribuição em peso, mostrando um perfil de curvas similares. Observa-se também que os trocadores TII sem K, TII02%, TII04%, TII06%, TII08%, TII10%, TII20% e o TII30% adsorvem a espécie $\text{Cd}(\text{OH})_2$ com eficiência enquanto que os trocadores TII40%, TII50% e TII60% apresentam comportamento anfótero, ou seja, em valores de pH baixo (2-5) favorecem a adsorção da espécie $\text{Cd}(\text{OH})^+$ e em valores de pH alto adsorvem com eficiência a espécie $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

O estudo da influência do pH na faixa de 1 a 10 para íons cádmio mostrou claramente que os trocadores TII02%, TII06%, TII40%, TII50% e o TII60% são mais eficientes na adsorção do cádmio, apresentando percentagem de adsorção próximo a cem por cento. Já os trocadores TII sem K, TII04%, TII08%, TII10%, TII20% e TII30% apresentaram percentagem de adsorção entre 50 a 80%.

Dos trocadores com propriedades anfóteras observou-se que o trocador TII40% é o que apresentou melhor resultado de adsorção em meio ácido chegando sua eficiência próximo a cem por cento.

Os resultados obtidos neste trabalho, que obteve valor de pH de adsorção máxima em pH 9 concordam com resultados da literatura [85-89] onde a faixa de pH de adsorção máxima para Cd^{2+} está entre 6 e 11. Shuddodan et alii [85] explicaram que a variação da percentagem de adsorção do Cd^{2+} , no intervalo de pH, está relacionada com as espécies iônicas de Cd^{2+} formadas e adsorvidas pelo trocador. Eles citam que as espécies hidrolizadas do Cd^{2+} aparecem em pH acima de 8,5 e concluem em seu trabalho que o mecanismo de adsorção do Cd^{2+} é hidrolítico a partir deste pH.

De um modo geral observou-se neste trabalho que os trocadores de maior eficiência de adsorção, percentagem de adsorção máxima próxima a cem por cento, são os trocadores com maior área superficial total, concordando com resultados da literatura [89].

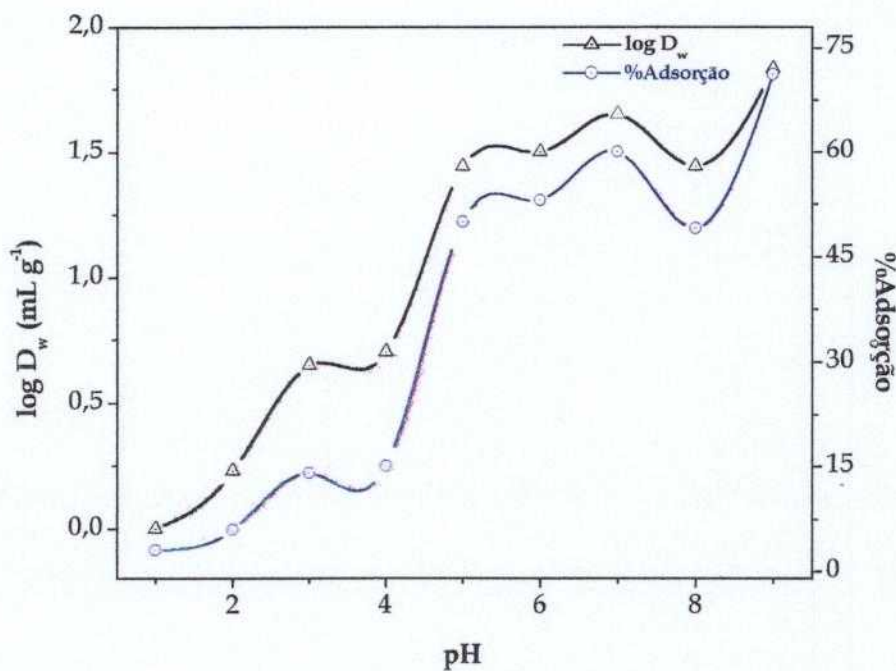


Figura 4.42 - Influência do pH na adsorção do Cd²⁺ no TII sem K
 $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

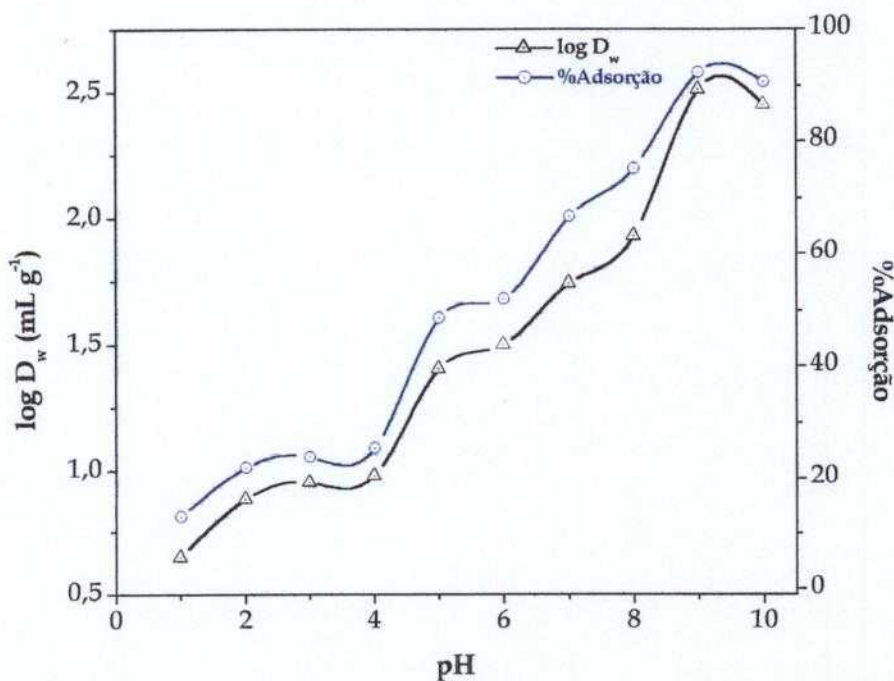


Figura 4.43 - Influência do pH na adsorção do Cd²⁺ no TII02%
 $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

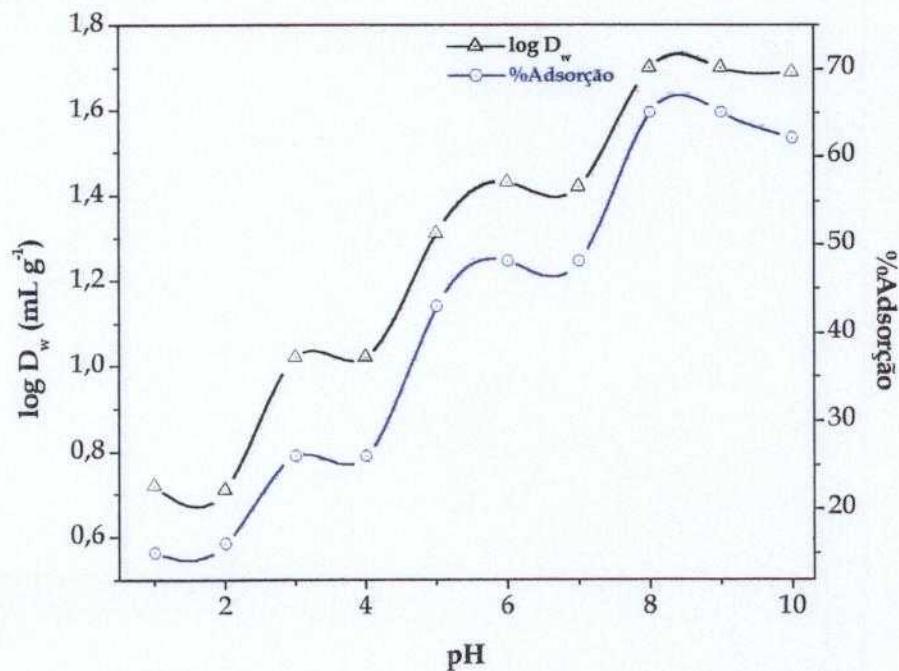


Figura 4.44 - Influência do pH na adsorção do Cd²⁺ no TII04%
 $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

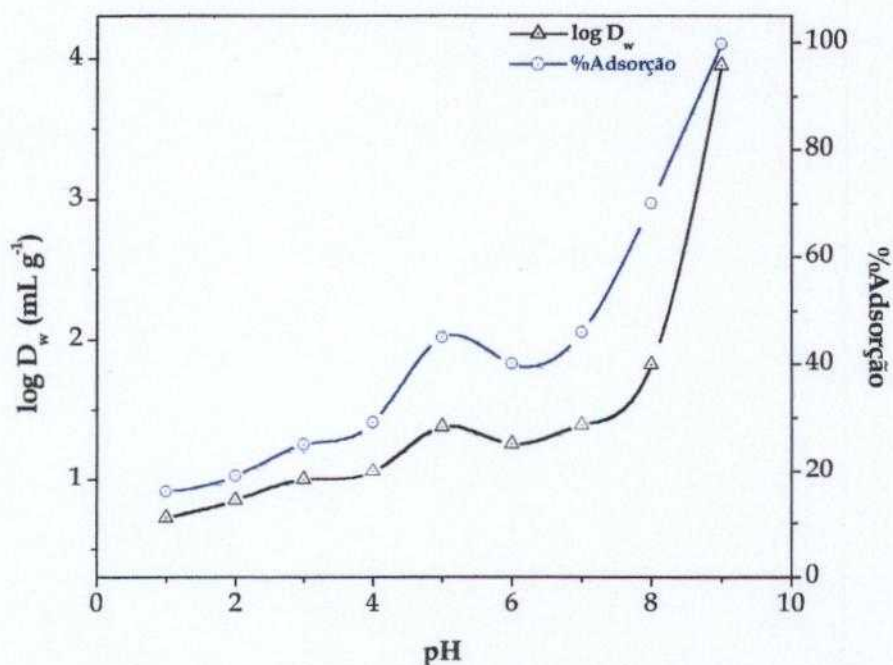


Figura 4.45 - Influência do pH na adsorção do Cd^{2+} no TII06%
 $C_{\text{Cd}^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: $\sim 0,05 \text{ g}$; volume analisado: 0,4 mL

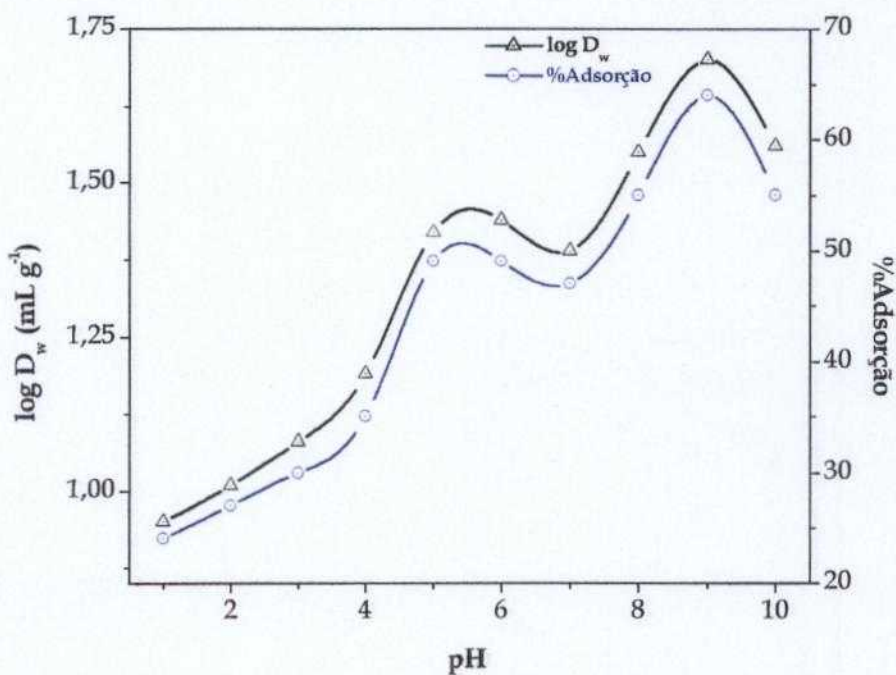


Figura 4.46 - Influência do pH na adsorção do Cd^{2+} no TII08%
 $C_{\text{Cd}^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: $\sim 0,05 \text{ g}$; volume analisado: 0,4 mL

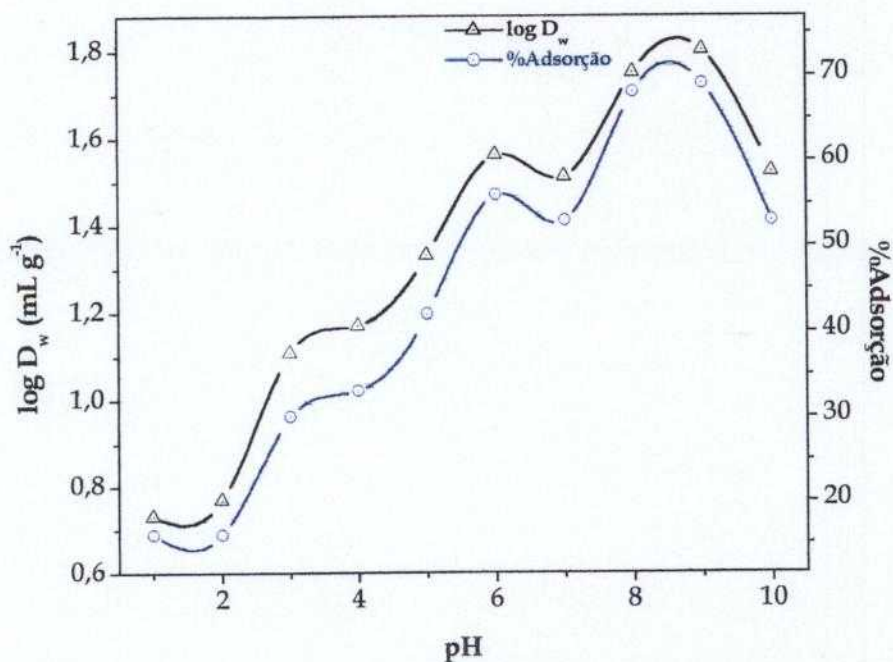


Figura 4.47 - Influência do pH na adsorção do Cd²⁺ no TII10%
 $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

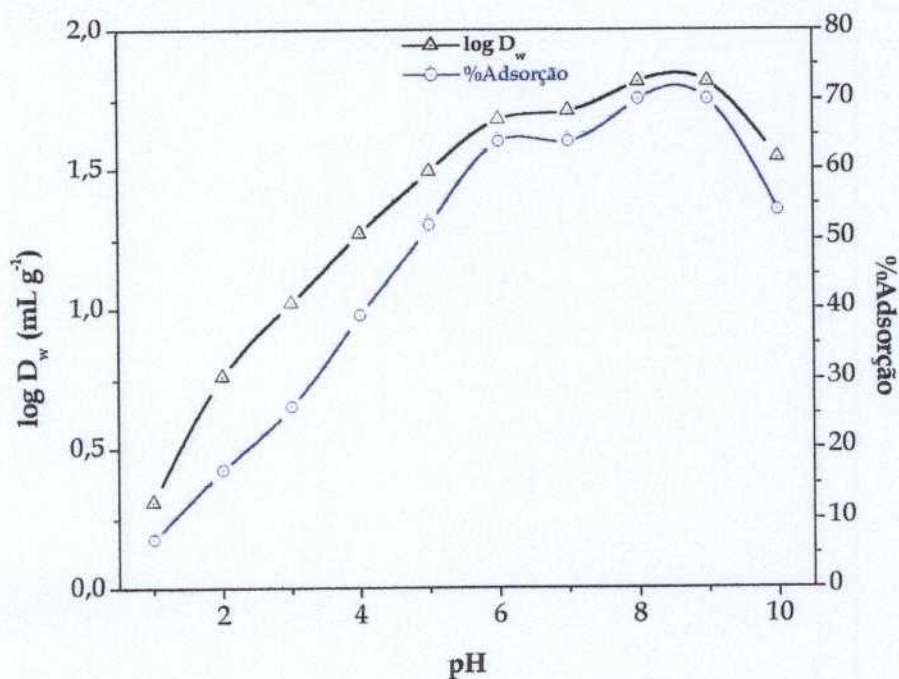


Figura 4.48 - Influência do pH na adsorção do Cd²⁺ no TII20%
 $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

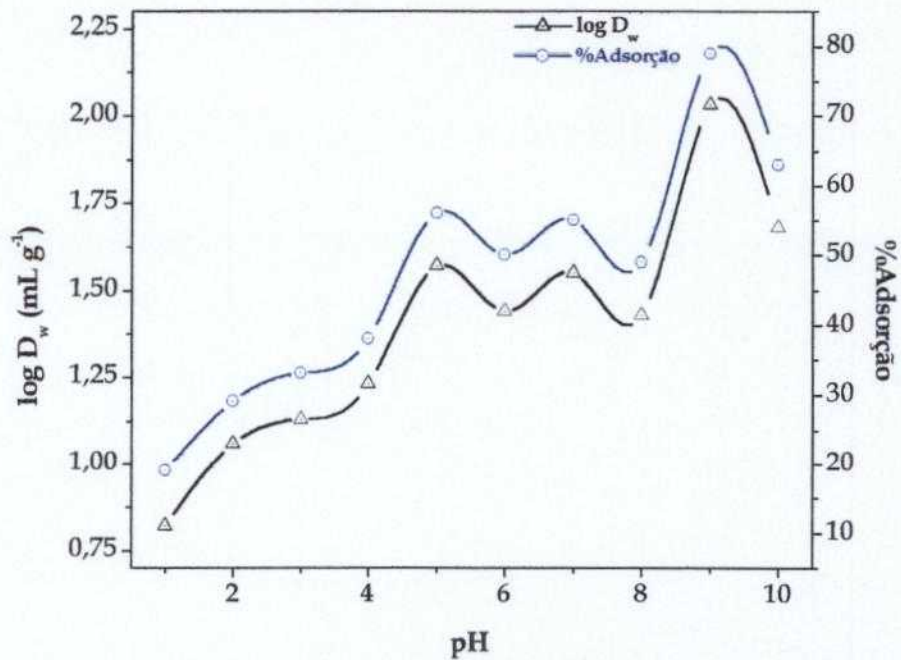


Figura 4.49 - Influência do pH na adsorção do Cd^{2+} no TII30%
 $C_{\text{Cd}^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: $\sim 0,05 \text{ g}$; volume analisado: $0,4 \text{ mL}$

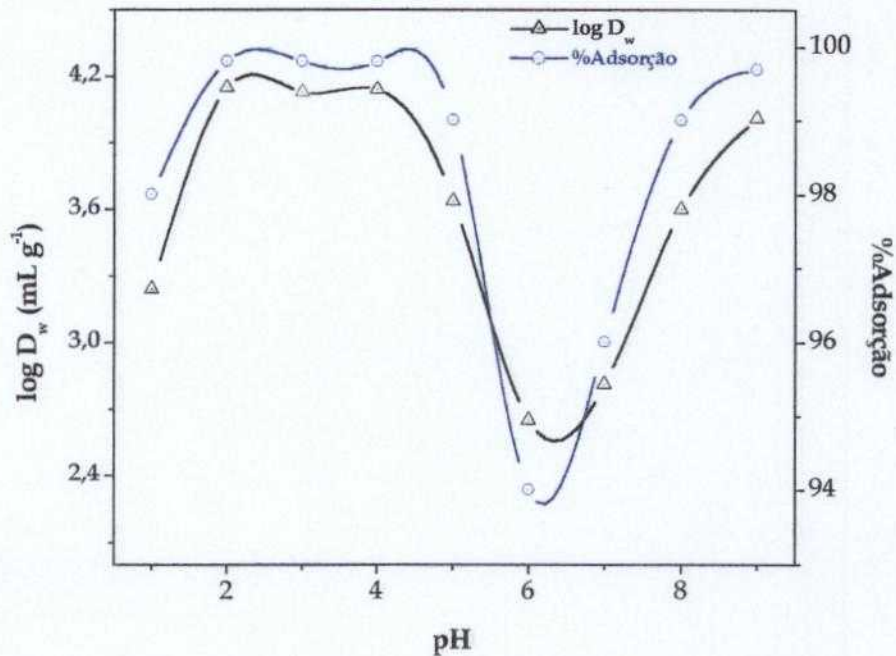


Figura 4.50 - Influência do pH na adsorção do Cd^{2+} no TII40%
 $C_{\text{Cd}^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: $\sim 0,05 \text{ g}$; volume analisado: $0,4 \text{ mL}$

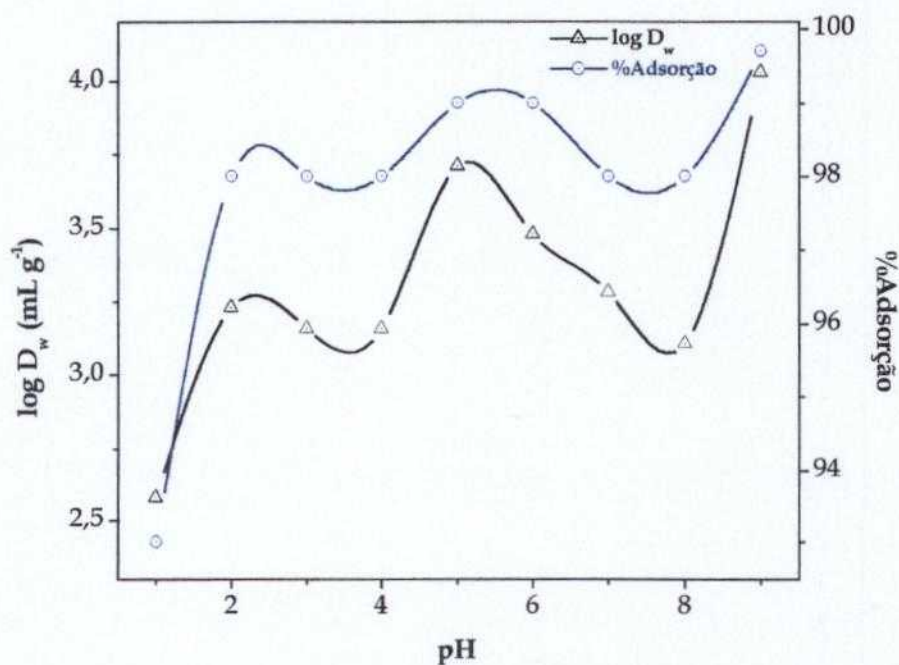


Figura 4.51 - Influência do pH na adsorção do Cd²⁺ no TII50%
 $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

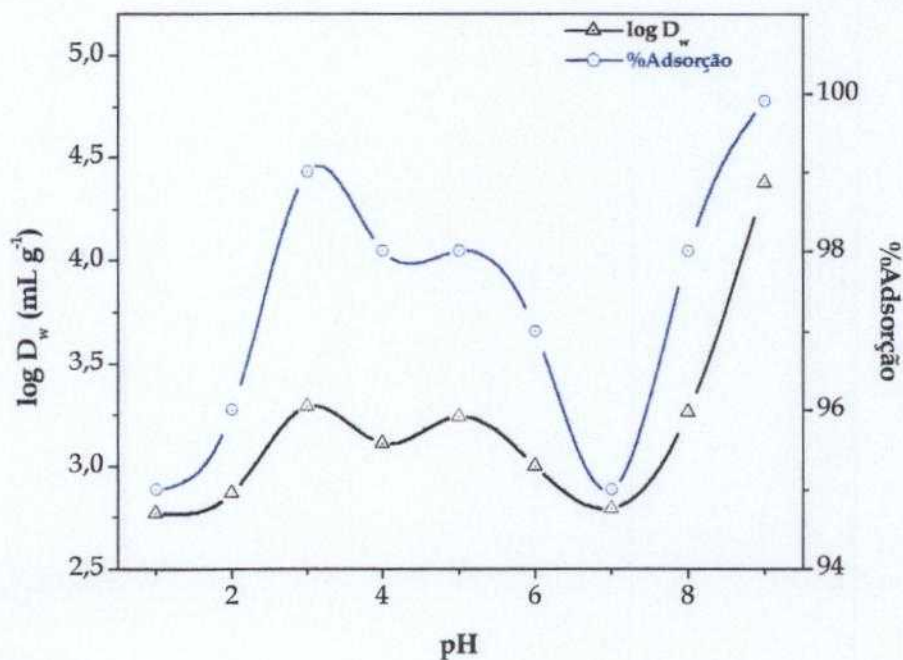


Figura 4.52 - Influência do pH na adsorção do Cd²⁺ no TII60%
 $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura ambiente; tempo de contato: 15 minutos
 massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

Na TAB. 4.8 estão relacionadas as capacidades de troca dos trocadores sintetizados, comparando-as com resultados da literatura [85, 86]. Essas capacidades foram determinadas para um único estágio de equilíbrio, pelo sistema de batelada.

A capacidade de um trocador, de modo geral, é uma medida da quantidade de troca de íons que pode ocorrer entre o trocador e os íons presentes em solução. Essa capacidade é expressa em número de miliequivalentes de íon trocado por grama de trocador seco (meq g^{-1}).

Alguns trabalhos da literatura [85, 86] mostram a capacidade de troca de Cd^{2+} em óxidos de manganês. De acordo com FU et alii [86] o óxido de manganês, sintetizado por eles, apresentou uma capacidade total de troca para Cd^{2+} relativamente alta em diferentes valores de pH: pH 5,5 = 24,4 meq g^{-1} , pH 7 = 60,7 meq g^{-1} e pH 8 = 107,9 meq g^{-1} . Essa capacidade, que é relativamente alta, está relacionada com a área superficial do material obtido (296 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). O trabalho de SHUDDHODAN et alii [85] apresentou resultados relativos à capacidade de troca do Cd^{2+} , no óxido de manganês, de 0,03 meq g^{-1} em pH 7,2, para um único estágio.

Os resultados obtidos neste trabalho com relação à capacidade de troca do Cd^{2+} nos trocadores, para um único estágio, mostraram que os materiais sintetizados são bons adsorvedores de Cd^{2+} , se comparados com resultados obtidos de SHUDDHODAN et alii [85], mesmo em relação aos trocadores com baixo teor de potássio (TAB. 4.8).

Para os trocadores TII40%, TII50% e TII60% que adsorveram com eficiência em pH baixo (2-5) essas capacidades de troca variaram entre 0,15 e 0,18 meq g^{-1} .

Tabela 4.8 - Capacidade dos trocadores iônicos em meq/g de trocador seco
 $C_{Cd^{2+}} = 8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; tempo de contato: 15 minutos;
 massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

TROCADORES	meq g ⁻¹ de trocador seco			
	pH			
	6	7	8	9
TII sem K	0,09	0,12	0,07	0,10
TII02%	0,09	0,13	0,11	0,13
TII04%	0,08	0,09	0,09	0,07
TII06%	0,06	0,06	0,10	0,12
TII08%	0,08	0,07	0,08	0,08
TII10%	0,09	0,08	0,08	0,10
TII20%	0,10	0,12	0,10	0,10
TII30%	0,08	0,07	0,07	0,11
TII40%	0,15	0,20	0,14	0,14
TII50%	0,16	0,13	0,14	0,14
TII60%	0,15	0,13	0,15	0,14

4.3.3 Influência do Tempo de Contato do Cd²⁺ nos Trocadores

A influência do tempo de contato do Cd²⁺ nos trocadores em várias concentrações foi estudada utilizando-se os trocadores que apresentaram melhor eficiência de adsorção, ou seja, o TII40%, TII50% e o TII60, um trocador que apresentou baixa eficiência, o TII10% e o TII sem potássio.

Dos resultados obtidos o tempo de 15 minutos foi o melhor tempo para a adsorção do Cd²⁺, na maioria dos trocadores iônicos. A variação do tempo de contato do Cd²⁺ nesses trocadores em diferentes concentrações de Cd²⁺ ($8,90 \times 10^{-5}$, $4,45 \times 10^{-4}$ e $8,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) (FIG. 4.53 a 4.57) apresentou

comportamento diferenciado nos TII sem K e TII10% e similar nos TII 40%, TII50% e TII60%.

No trocador TII sem K (FIG. 4.53) observou-se que para baixas concentrações de Cd^{2+} ($8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a adsorção varia pouco em relação ao tempo de contato, sendo observado um máximo de adsorção no tempo de 35 minutos. Para concentrações maiores de Cd^{2+} ($4,45 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) os valores são diferentes em relação ao tempo de contato, onde o máximo de adsorção ocorre num tempo relativamente curto, 5 minutos. Essa variação na curva, para essa concentração, pode ser devida, provavelmente, a alguma alteração nas condições de trabalho (variação de temperatura, contaminação, etc.), já que para os outros trocadores as curvas possuem um comportamento similar nas três concentrações estudadas. Nas concentrações iguais a $8,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a adsorção diminui, obtendo-se razões de distribuição em peso baixas ($\sim 1,6 \text{ mL g}^{-1}$) nos tempos de contato entre 15 e 25 minutos.

No trocador TII10% (FIG. 4.54) a curva para concentração de Cd^{2+} igual a $8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tem comportamento diferenciado das curvas de concentrações iguais a $4,45 \times 10^{-4}$ e $8,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A adsorção variou muito pouco com o tempo de contato, para a concentração igual a $8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para as concentrações iguais a $4,45 \times 10^{-4}$ e $8,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à medida que o tempo de contato aumenta, entre o trocador e a solução aquosa, observa-se um aumento na adsorção do Cd^{2+} .

Os trocadores TII40%, TII50% e TII60% (FIG. 4.55 a 4.57) mostraram que para as concentrações estudadas o tempo ótimo de contato está entre 5 e 15 minutos para concentração de Cd^{2+} igual a $8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e, 10 e 20 minutos para concentrações iguais a $4,45 \times 10^{-4}$ e $8,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

As razões de distribuição em peso (D_w) são equivalentes para os três trocadores na concentração igual a $8,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($\sim 4,5 \text{ mL g}^{-1}$) no tempo ótimo de contato de aproximadamente 10 minutos e para as concentrações iguais a $4,45 \times 10^{-4}$ e $8,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($\sim 5,1 \text{ mL g}^{-1}$) no tempo ótimo de 15 minutos.

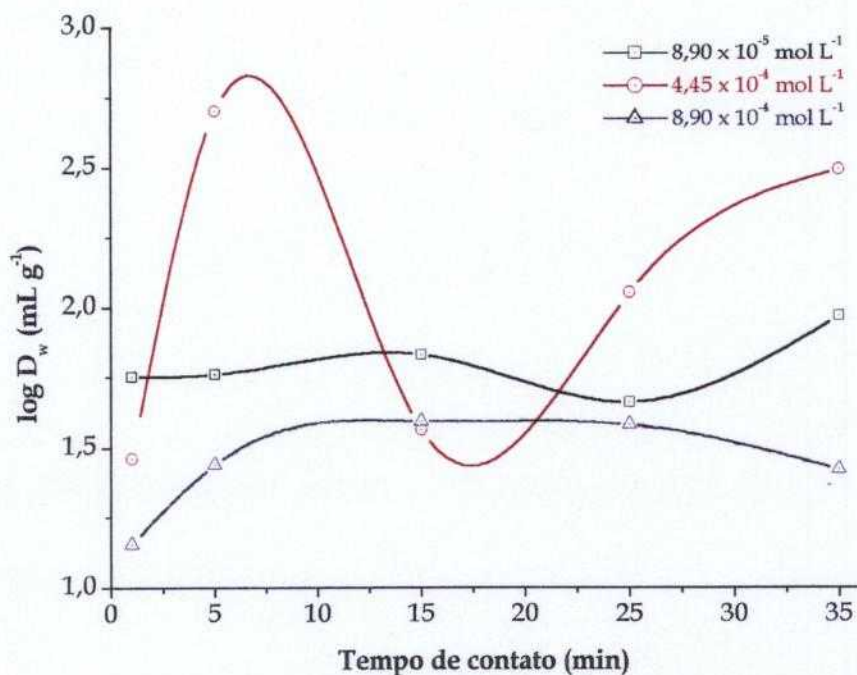


Figura 4.53 - Influência do tempo de contato do Cd^{2+} no TII sem K pH 9; temperatura ambiente; massas das amostras: $\sim 0,05 \text{ g}$; volume analisado $0,4 \text{ mL}$

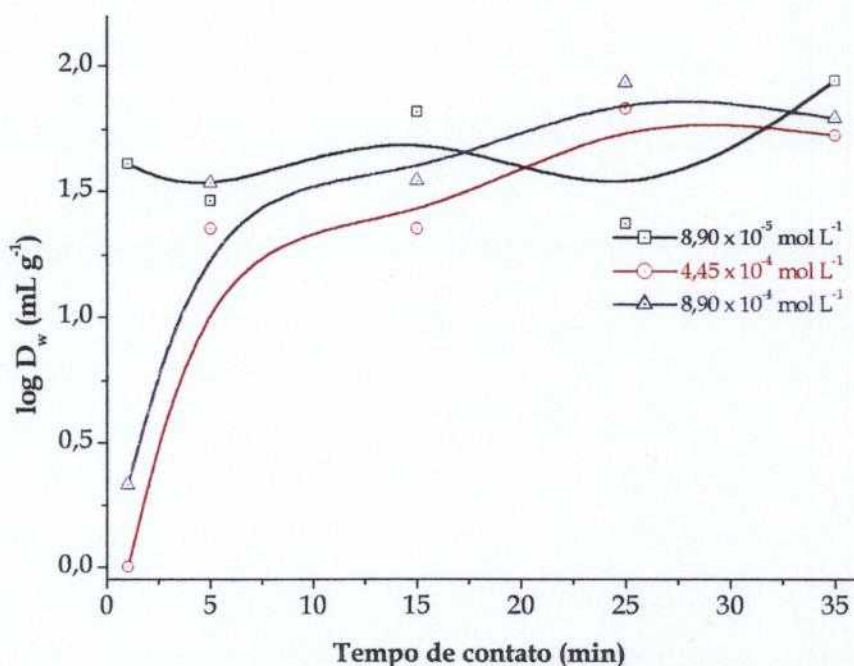


Figura 4.54 - Influência do tempo de contato do Cd^{2+} no TIII10% pH 9; temperatura ambiente; massas das amostras: $\sim 0,05 \text{ g}$; volume analisado 0,4 mL

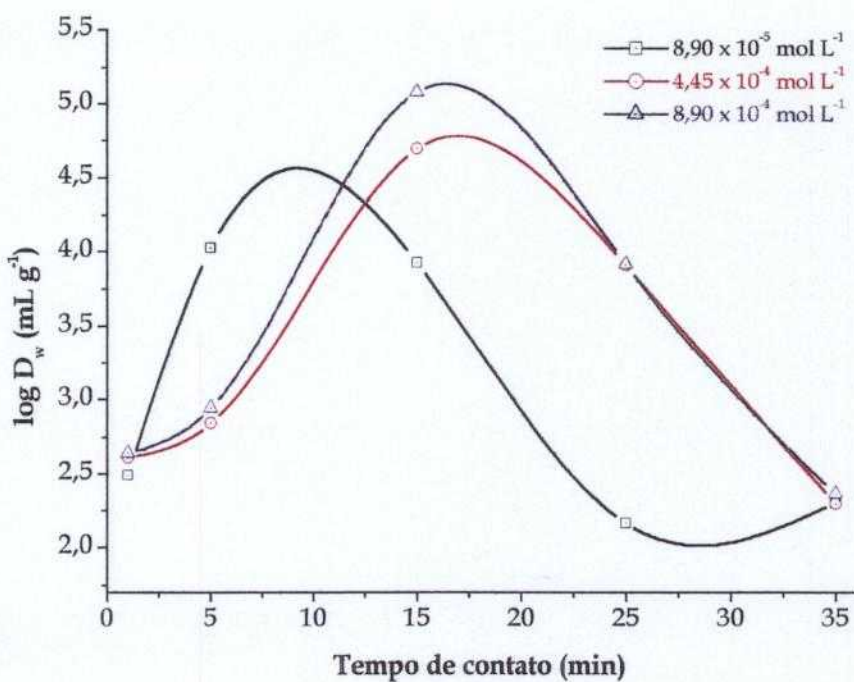


Figura 4.55 - Influência do tempo de contato do Cd^{2+} no TIII40% pH 9; temperatura ambiente; massas das amostras: $\sim 0,05 \text{ g}$; volume analisado 0,4 mL

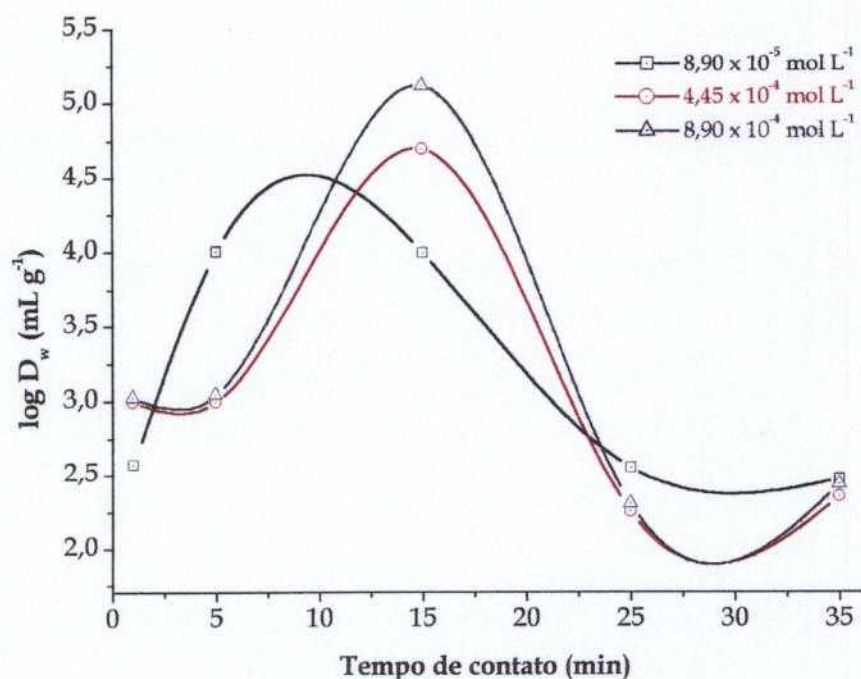


Figura 4.56 - Influência do tempo de contato do Cd²⁺ no TII50% pH 9; temperatura ambiente; massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado 0,4 mL

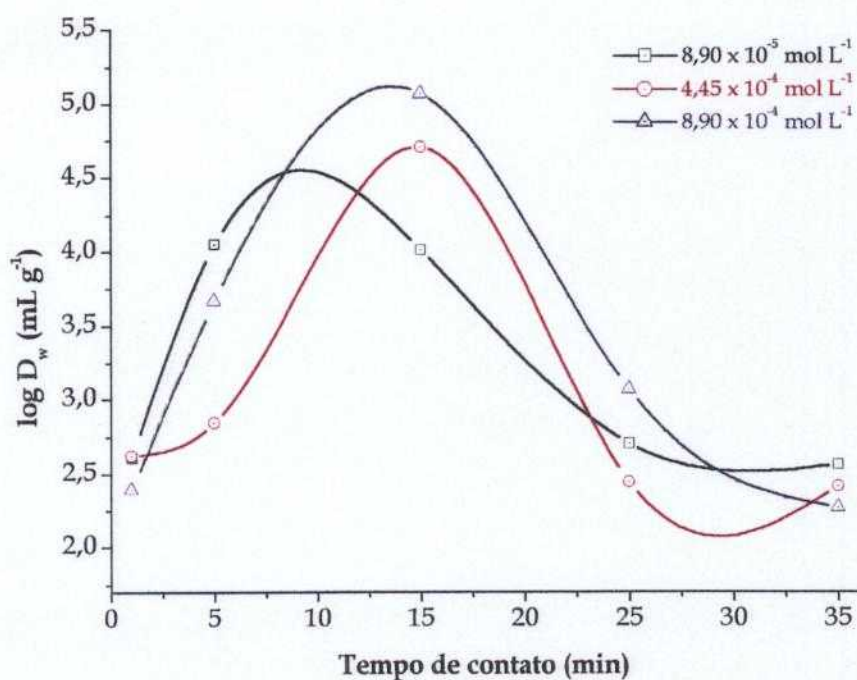


Figura 4.57 - Influência do tempo de contato do Cd²⁺ no TII60% pH 9; temperatura ambiente; massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado 0,4 mL

De uma maneira geral observou-se que para os trocadores TII sem K e TII10% as razões de distribuição em peso (D_w) são baixas devido às áreas superficiais desses materiais serem pequenas. Nos trocadores com alto teor de potássio onde as áreas superficiais são maiores, observou-se que as razões de distribuição em peso são praticamente o dobro em relação aos trocadores TII sem K e TII10%. Fica também evidenciado que a adsorção é favorecida à medida que o tempo de contato aumenta atingindo um máximo e diminuindo com um tempo de contato acima de 25 minutos. Pode-se concluir então que, o processo de adsorção ocorre de maneira rápida nos trocadores, isto é, a cinética é rápida.

4.3.4 Influência da Concentração de Cd^{2+}

A adsorção de Cd^{2+} nos trocadores TII sem K, TII10%, TII40%, TII50% e TII60% foi estudada como função da concentração de Cd^{2+} em soluções de concentrações iguais a $8,79 \times 10^{-5}$, $4,03 \times 10^{-4}$ e $1,05 \times 10^{-3}$. Os resultados experimentais são apresentados graficamente nas FIG. 4.58 a FIG. 4.62.

Para os trocadores TII sem K e TII10% (FIG. 4.58 e 4.59) a adsorção diminui à medida que a concentração de Cd^{2+} aumenta na solução aquosa, e apresentam curvas com perfil de decaimento exponencial de primeira ordem. Os coeficientes de correlação obtidos para as curvas médias são muito baixos (TAB. 4.9).

Já os trocadores TII40%, TII50% e TII60% (FIG. 4.60 a 4.62) apresentaram um comportamento oposto, ou seja, a adsorção é favorecida à medida que a concentração de Cd^{2+} aumenta na solução aquosa. Com base nesses resultados é perceptível que os trocadores com maior teor de potássio possuam maiores quantidades de sítios ativos favorecendo a adsorção do Cd^{2+} em

concentrações mais altas. Esses trocadores são muito similares, como podemos observar em relação às razões de distribuição, que o processo de adsorção em função da concentração de Cd^{2+} obedece à equação da reta cujos coeficientes angulares estão na TAB. 4.9. Para esses trocadores com alto teor de potássio os coeficientes de correlação obtidos são iguais para os três trocadores, devido os valores das razões de distribuição serem muito próximos. Esses coeficientes de correlação são da ordem de 0,99 e os desvios padrão são muito baixos, o que sugere que a adsorção do cádmio obedece a um crescimento exponencial no intervalo de concentração estudado.

Isso é observado também em relação às razões de distribuição em peso (D_w) onde são obtidos valores muito baixos para os trocadores TII sem potássio e TII10% e para os trocadores com maior teor de potássio esses valores são mais elevados.

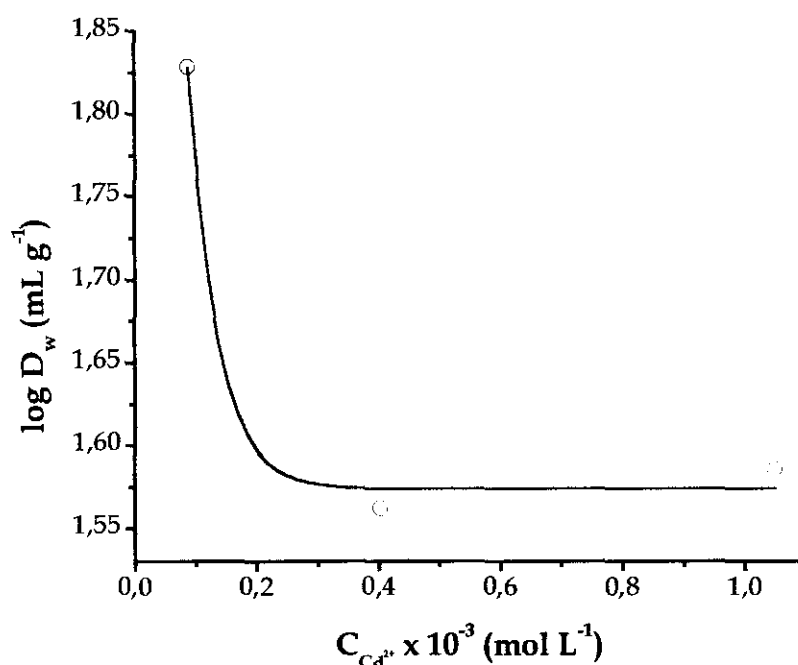


Figura 4.58 - Influência da concentração de Cd^{2+} no TII sem K pH 9; tempo de contato: 15 minutos; temperatura ambiente; massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

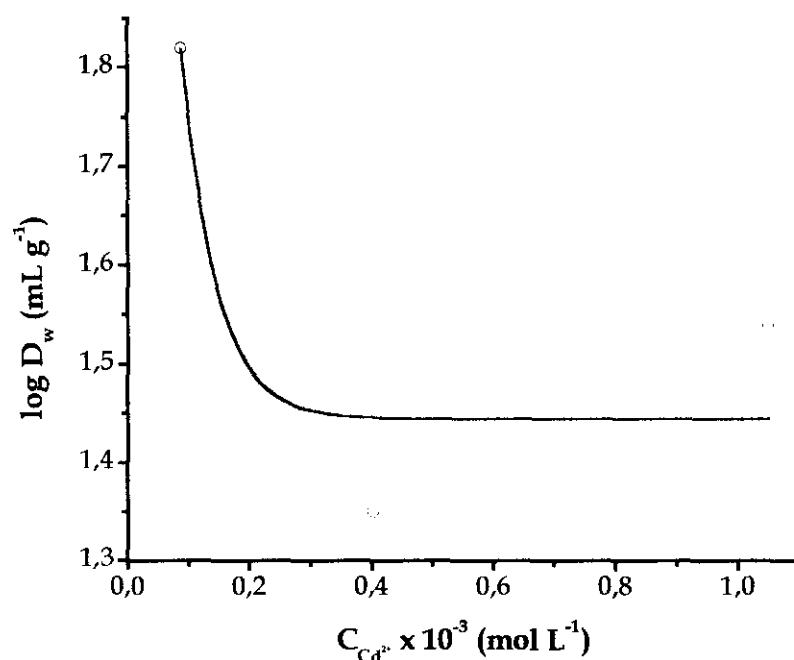


Figura 4.59 - Influência da concentração de Cd^{2+} no TII 10% pH 9; tempo de contato: 15 minutos; temperatura ambiente; massas das amostras: $\sim 0,05$ g; volume analisado: 0,4 mL

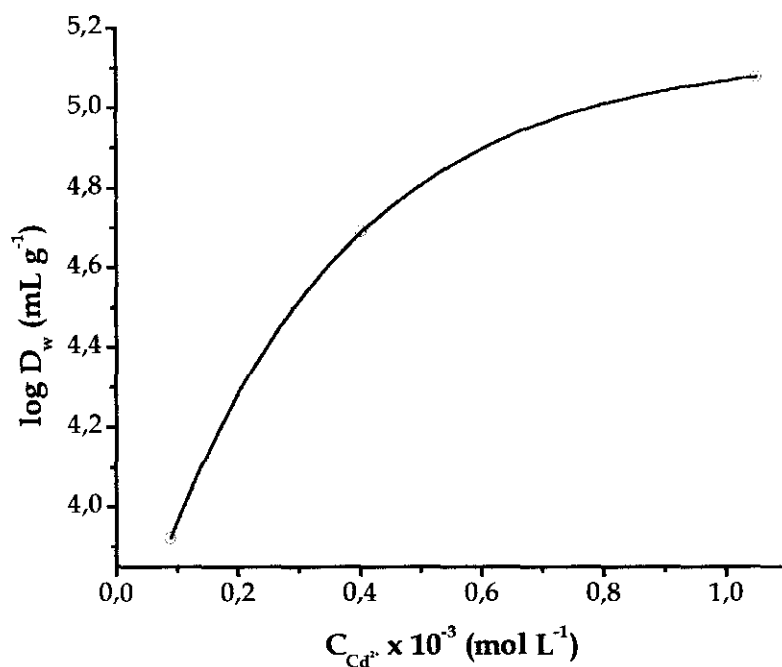


Figura 4.60 - Influência da concentração de Cd^{2+} no TII 40% pH 9; tempo de contato: 15 minutos; temperatura ambiente; massas das amostras: $\sim 0,05$ g; volume analisado: 0,4 mL

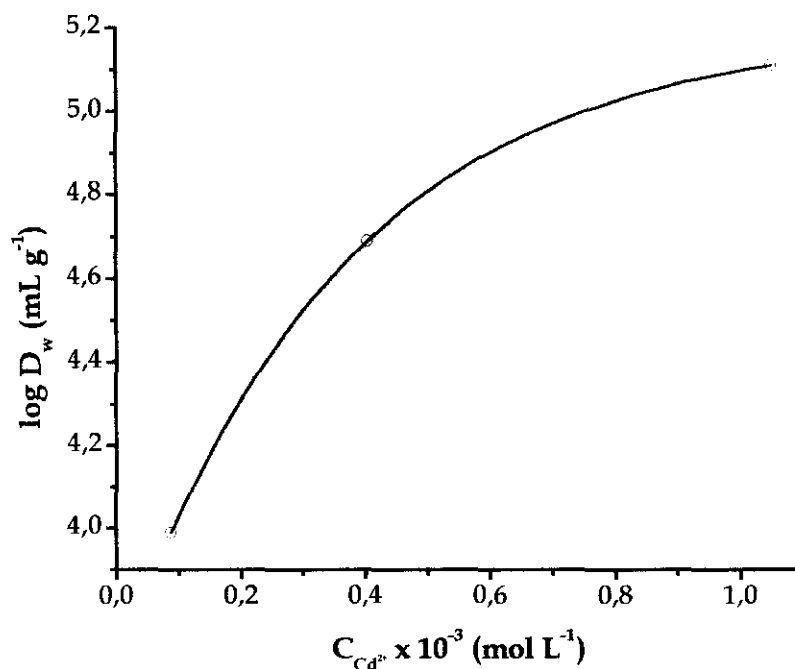


Figura 4.61 - Influência da concentração de Cd^{2+} no TII 50% pH 9; tempo de contato: 15 minutos; temperatura ambiente; massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

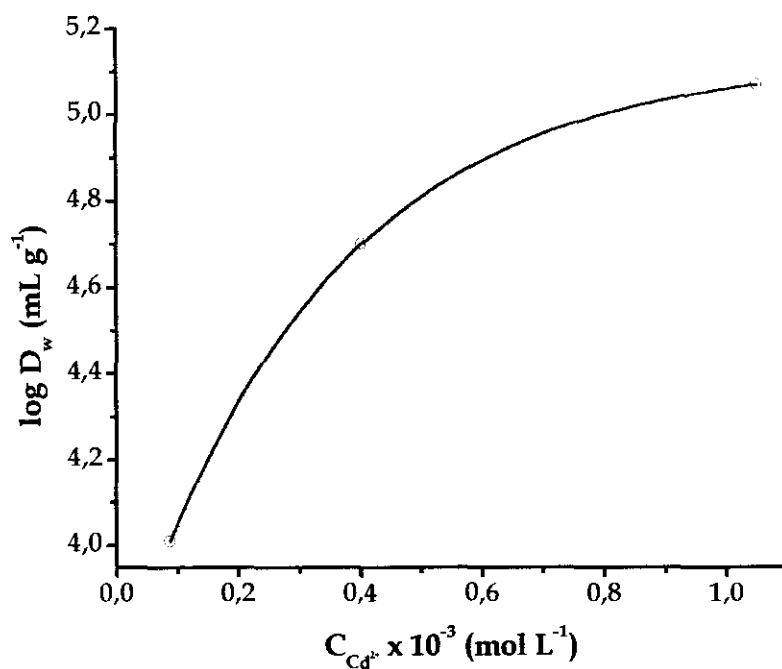


Figura 4.62 - Influência da concentração de Cd^{2+} no TII 60% pH 9; tempo de contato: 15 minutos; temperatura ambiente; massas das amostras: ~ 0,05 g; volume analisado: 0,4 mL

Tabela 4.9 - Coeficientes angulares e de correlação e desvio padrão das retas que descrevem os perfis de adsorção do cádmio nos trocadores relacionados.

TROCADORES	$Y = A + BX$			
	A	B	R	SD
TII sem K	$2,03765 \pm 0,21148$	$-0,23988 \pm 0,1293$	0,88027	0,09930
TII10%	$2,04442 \pm 0,51396$	$-0,30134 \pm 0,31423$	0,69215	0,24133
TII40%	$2,85477 \pm 0,0998$	$1,08524 \pm 0,06101$	0,99842	0,04686
TII50%	$2,85477 \pm 0,0998$	$1,08524 \pm 0,06101$	0,99842	0,04686
TII60%	$2,85477 \pm 0,0998$	$1,08524 \pm 0,06101$	0,99842	0,04686

4.3.5 - Influência do Ni^{2+} , como Interferente, na Adsorção do Cd^{2+}

Os estudos desenvolvidos neste trabalho tinham como objetivo separar o cádmio de efluentes do processamento de baterias "Ni-Cd" (níquel-cádmio). Devido a esse fato estudou-se a interferência do Ni^{2+} na adsorção do Cd^{2+} junto ao TII60%.

Os experimentos efetuados para se comparar a interferência de íons níquel na adsorção do cádmio mostraram que em concentrações relativamente iguais ($\sim 0,01 \text{ g L}^{-1}$), a adsorção do cádmio diminuiu consideravelmente na presença de Ni^{2+} (TAB. 4.10). Essa diminuição na adsorção do Cd^{2+} ocorre devido à competição dos íons pelos sítios de adsorção no trocador. Sem a presença do Ni^{2+} , como interferente, a adsorção foi de 99,7%, já com o interferente essa adsorção diminuiu consideravelmente para 65%.

Tabela 4.10 - Comparação da interferência do Ni^{2+} na adsorção do Cd^{2+}
 pH 9; tempo de contato: 15 minutos; temperatura ambiente;
 massas das amostras: ~ 0,05 g

	RESULTADOS SEM A INTERFERÊNCIA DO Ni^{2+}		RESULTADOS COM A INTERFERÊNCIA DO Ni^{2+}	
	D_w (mL g^{-1})	% Adsorção	D_w (mL g^{-1})	% Adsorção
TII60%	10260	99,7	53	65

4.3.6 - Estudos de Dessorção do Cd^{2+}

Os experimentos foram efetuados em "batch", contactando-se durante 15 minutos uma solução de Cd^{2+} de concentração igual a $8,90 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em pH 9 com uma massa de aproximadamente 0,05 g dos trocadores. Após o contato separou-se as fases e a fase sólida foi colocada em contato durante uma semana com 3 mL de uma solução de ácido nítrico 0,1 mol L^{-1} . Após esse período analisou-se alíquotas da solução para determinar a percentagem de dessorção do Cd^{2+} nos trocadores. Essas percentagens de dessorção estão relacionadas na TAB. 4.11.

Como podemos observar na TAB. 4.11 quantidades apreciáveis de Cd^{2+} foi transferida da fase sólida para a solução aquosa somente nos trocadores com até 30% de potássio e no TII sem K. Já para os trocadores com teor de potássio acima de 30% a dessorção não foi favorecida.

De acordo com SHUDDHODAN et alii [85] o estudo de dessorção do Cd^{2+} no óxido de manganês sintetizado por eles mostrou que após 24 horas de contato nenhuma espécie iônica foi transferida da fase sólida para a solução e

independe da temperatura indicando que a irreversibilidade do processo pode ser devido à formação de uma ligação química mais forte entre o Cd^{2+} e o trocador.

Nos trocadores com até 30% de potássio e no TII sem K essa interação química provavelmente é mais fraca já que a dessorção foi favorecida e nos trocadores com teor de potássio acima de 30% ocorre uma interação química mais forte com os trocadores tornando assim o processo irreversível nessas condições experimentais.

Tabela 4.11 - Resultados da dessorção do Cd^{2+}

TROCADOR	%DESSORÇÃO
TII sem K	97
TII02%	87
TII04%	85
TII06%	84
TII08%	76
TII10%	84
TII20%	93
TII30%	81
TII40%	2
TII50%	7
TII60%	4,6

5. *CONCLUSÕES*

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados onze trocadores inorgânicos à base de manganês e potássio com o intuito de se obter materiais de baixo custo para adsorver metais pesados, neste caso específico o cádmio, que são de interesse para o programa de reciclagem de baterias Ni-Cd. A análise dos resultados obtidos pela utilização de varias técnicas permitiu as seguintes conclusões:

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Os óxidos mistos de manganês e potássio foram obtidos via decomposição térmica da mistura dos oxalatos de manganês e de potássio, por isso, estudou-se a decomposição térmica das misturas previamente, e pode-se avaliar que:

Pelas curvas DSC há evidências de dois grupos diferentes de trocadores; um que vai de 2 a 30% de potássio onde se observa na segunda etapa de perda de massa um único pico de temperatura máxima e um segundo grupo que vai de 40 até 60% de potássio, que nesta região apresenta três picos de temperaturas máximas.

Pelas curvas TG/DTG observa-se duas classes de trocadores quanto à perda das moléculas de H₂O. Uma que vai de 2% até 30% e outra que abrange os demais trocadores (40% a 60% de potássio).

Da análise granulométrica observou-se a formação de duas classes de trocadores, aqueles com área superficial maior do que 1 m², ou seja, aqueles com maior concentração de potássio, e aqueles com área superficial menor do que 1 m² (2% a 30% de potássio). Observou-se que os trocadores com teor de potássio entre 2 e 30% apresentou distribuição granulométrica similar ao oxalato de manganês(II), que possui maior frequência de partículas entre 10 e 50 μm e para os trocadores com teor de potássio acima de 30% essa distribuição diminui para valores abaixo de 3,6 μm possuindo portanto, uma área superficial maior.

Os difratogramas de raios-X mostraram também dois grupos de trocadores: os trocadores com teores de potássio até 30% onde observou-se a formação da criptomelana pelas linhas de difração em $2\theta = 12,7; 18$ e $28,7$. Essas linhas mostraram-se crescentes até concentração de 30% de potássio. Para os trocadores com mais de 30% de potássio, não foi possível identificar os compostos formados, apenas sendo nítido que não há a formação da criptomelana nesses materiais pela ausência das linhas de difração acima citadas.

O resultados dos espectros no infravermelho desses trocadores iônicos apresentaram perfis homogêneos ocorrendo apenas uma variação proveniente do aparecimento de uma banda que não foi atribuída na região de 920 cm⁻¹ para os trocadores com teor de potássio acima de 30%.

Na microscopia eletrônica de varredura observou-se que, de maneira geral, os trocadores iônicos possuem morfologia diferenciada com formação de dois grupos distintos: um em que há a formação de aglomerados com formas e tamanhos diferentes nos trocadores com até 30% de potássio e outro grupo em que

predomina a formação de aglomerados mais homogêneos: formatos mais definidos, ou seja, angulares (TII40% a TII60%). Estes dados também concordam com os resultados de análise granulométrica.

5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CÁDMIO

Os estudos de adsorção do Cd^{2+} nos trocadores iônicos com relação à influência do pH, ao tempo de contato, à concentração, a influência do Ni^{2+} , como íon interferente e o estudo de dessorção nos trocadores apresentaram resultados que se mostraram adequados para a retenção de metais pesados, mais especificamente o cádmio.

A adsorção de íons cádmio nos trocadores à base de manganês e potássio é favorecida para valores de pH altos, porém, os trocadores com alto teor de potássio (TII40% a TII60%) comportam-se como trocadores anfóteros possuindo boa adsorção também em pH baixo (2-5).

O tempo de contato ótimo entre a solução de Cd^{2+} e os trocadores foi relativamente pequeno (15 minutos) mostrando que os trocadores possuem uma cinética rápida de troca.

A concentração de Cd^{2+} influencia na adsorção junto aos trocadores mostrando que, para alguns trocadores (TII sem K e TII10%) à medida que aumenta a concentração de Cd^{2+} em solução ocorre uma diminuição na adsorção desse metal e para outro grupo (TII40% a TII50%) ocorre o inverso, ou seja, à medida que aumenta a concentração de Cd^{2+} em solução ocorre um aumento na adsorção devido à disponibilidade maior de sítios ativos nesses trocadores.

A presença de Ni^{2+} em solução suprime consideravelmente a adsorção de Cd^{2+} no TII60%, de 99,7% para 65%. Isso é devido à competição dos íons pelos sítios de adsorção do trocador.

Assim, a síntese desses trocadores iônicos mostra que o processo é um método alternativo de baixo custo para a recuperação do cádmio de baterias secundárias de Ni-Cd e também, podendo ser estudadas para outros efluentes aquosos contendo metais pesados.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria 36: padrões de potabilidade, 1990.
- [2] CLEARFIELD, A. *Inorganic ion exchange materials*. Boca Raton, FL.: CRC Press, 1982.
- [3] AMPHLETT, C. B. *Inorganic ion exchangers*. New York, N. Y.: Elsevier, 1964.
- [4] CLEARFIELD, A. Inorganic ion exchangers: a technology ripe for development. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 2865-2872, 1995.
- [5] TANAKA, Y. Ion exchanger properties for Na⁺ and K⁺ on a series of α -MnO₂ ion exchangers. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 14, n. 2, p. 323-340, 1996.
- [6] HYPOLITO, R. *Criptomelana - síntese e estabilidade*. 1980. Tese (Livre Docência) - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [7] GIOVANOLI, R.; BALMER, B. A new synthesis of hollandite. A possibility for immobilization of nuclear waste. *Chimia*, v. 35, n. 2, p. 53-55, 1981.

- [8] Baird, C. *Environmental Chemistry*. New York, N.Y.: W. H. Freeman and Company, 1995. cap. 9, heavy metals and the chemistry of soils. p. 347-394.
- [9] SCHULTE-SCHREPPING, K. H.; PISCATOR, M. Cadmium and cadmium compounds. In: ULLMANN, F. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5. rev. ed. Deerfield Beach, Fl.: VCH, 1985. v. A4, p. 499-514.
- [10] KIRK, R.; OTHMER, D. *Encyclopedia of chemical technology*. New York: N.Y.: John Wiley, 1964. v. 3, cadmium and cadmium alloys, p. 884-911.
- [11] FERNANDO, Q.; FREISER, H. Cadmium. In: KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J. (Ed.). *Treatise on analytical chemistry*. New York, N.Y.: Interscience, 1961. v. 3. p. 173-229.
- [12] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. Great Britain: Pergamon Press, 1984. cap. 29, zinc, cadmium and mercury, p. 1395-1422.
- [13] Holmes, G.; Singh, B. R.; Theodore, L. *Handbook of environmental management and technology*. New York, N.Y.: John Wiley, 1993. cap 23, metals, p. 405-409.
- [14] XIONG, X. Y.; POORTEN, H. VANDER; CRAPPE, M. Impedance parameters of Ni/Cd batteries individual electrode characteristics. Application to modeling and state of charge determinations. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 7/8, p. 1267-1275, 1996.

- [15] NAIDU, R.; KOOKANA, R. S.; SUMNER, M. E.; HATER, R. D.; TILLER, K.G. Cadmium sorption and transport in variable charge soils. *Journal of Environmental Quality*, v. 26, p. 602-617, 1997.
- [16] WAALKES, M. P. Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 79, p. 241-244, 2000.
- [17] CLEARFIELD, A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, v. 88, p. 125-148, 1988.
- [18] HARLAND, C. E. *Ion Exchange: theory and practice*. Great Britain: The Royal Society of Chemistry, 1994. cap. 1, discovery and structure of solid inorganic ion exchange materials, p. 1-20.
- [19] SHARYGIN, L. M.; MUROMSKII, A. Y. New inorganic sorbent for ion-selective purification of liquid radioactive wastes. *Atomic Energy*, v. 89, n. 2, p. 658-662, 2000.
- [20] VAARAMAA, K.; LEHTO, J.; JAAKKOLA, T. Removal of U-234, U-238, Ra-226, Po-210 and Pb-210 from drinking water by ion exchange. *Radiochimica Acta*, v. 88, n. 6, p. 361-367, 2000.
- [21] LEHTO, J.; HARJULA, R. Selective separation of radionuclides from nuclear waste solutions with inorganic ion exchangers. *Radiochimica Acta*, v. 86, n. 1/2, p. 65-70, 1999.

- [22] CLEARFIELD, A. Inorganic-ion exchangers with layered structures. *Annual Review of Materials Science.*, v. 14, p. 205-229, 1984.
- [23] CLEARFIELD, A.; THAKUR, D. S. Zirconium and titanium phosphates as catalysts - a review. *Applied Catalysis*, v. 26, n. 1-2, p. 1-26, 1986.
- [24] ALBERTI, G. Syntheses, crystalline-structure, and ion-exchange properties of insoluble acid salts of tetravalent metals and their salt forms. *Accounts of Chemical Research.*v. 11, n. 4, p. 163-170, 1978.
- [25] ALBERTI, G.; CASCIOLA, M.; COSTANTINO, U. Inorganic ion exchange membranes made of acids salts of tetravalent metals - a short review. *Journal of Membrane Science*, v. 16, p. 137-149, 1983.
- [26] VESELÝ, V.; PEKÁREK, V. Synthetic inorganic ion-exchangers-I: hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals. *Talanta*, v. 19, n. 3, p. 219-262, 1972.
- [27] VESELÝ, V.; PEKÁREK, V. Synthetic inorganic ion-exchangers-II: salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers. *Talanta*, v. 19, n. 11, p. 1245-1283, 1972.
- [28] GAUR, S. Determination of Cs-137 in environmental water by ion-exchange chromatography. *Journal of chromatography A*, v. 733, n. 1/2, p. 57-71, 1996.

- [29] YAMAURA, M. *Partição de actinídeos e de produtos de fissão de rejeitos líquido de alta atividade*. 1999. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [30] MARAGEH, M. G.; WAQIF-HUSAIN, S.; KHANCHI, A. R.; Sorption of radionuclides on cerium(IV) molybdophosphate ion exchanger. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 241, n. 1, p. 139-143, 1999.
- [31] MIMURA, H.; LETHO, J.; HARJULA, R. Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 34, n. 6, p. 607-609, 1997.
- [32] HAAS, P. A. A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions. *Separation Science and Technology*, v. 28, n. 17/18, p. 2479-2506, 1993.
- [33] ABE, M. Ion exchange selectivities of inorganic ion exchangers. In: DYER, A.; HUDSON, M. J.; WILLIAMS, P. A. (Ed.). *Ion exchange processes: advances and applications*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1993. part 5. p. 199-213.
- [34] LEE, D. H.; MOON, H. Adsorption equilibrium of heavy metals on natural zeólitas. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n. 2, p. 247-256, 2001.
- [35] NARBUTT, J.; BILEWICZ, A.; BARTOS, B. Composite ion exchangers: prospective nuclear applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v. 183, n. 1, p. 27-32, 1994.

- [36] RAWAT, J. P.; SINGH, D. K. Synthesis, ion-exchange properties and analytical applications of iron(III) antimonato. *Analytica Chimica Acta*, v. 87, p. 157-162, 1976.
- [37] QURESHI, M.; KUMAR, R.; SHARMA, V. Synthesis of reproducible tin(IV) based ion exchangers - separation of lanthanum(III) from yttrium(III), europium(III), and lutetium(III). *Analytical Chemistry*, v. 46, n. 12, p. 1855-1858, 1974.
- [38] TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; BAKER, R. T. K.; HORSLEY, J. A. Strong-interactions in supported-metal catalysts. *Science*, v. 211, n. 4487, p. 1221-1125, 1981.
- [39] ROSSOUW, M. H.; LILES, D. C.; THACKERAY M. M.; DAVID, W. I. F.; HULL, S.; Alpha manganese-dioxide for lithium batteries - a structural and electrochemical study. *Materials Research Bulletin*, v. 27, n. 2, p. 221-230, 1992.
- [40] KAO, W. H.; WEIBEL, V. J.; ROOT, M. J. The influence of potassium-ion on the electrodeposition and electrochemistry of electrolytic manganese-dioxide. *Journal of the electrochemical society*, v. 139, n. 5, p. 1223-1226, 1992.
- [41] DEGUZMAN, R. N.; SHEN, Y. F.; NETH, E. J.; SUIB, S. L.; OYOUNG, C. L.; LEVINE, S.; NEWSAM, J. M. Synthesis and characterization of octahedral molecular-sieves (OMS-2) having the hollandite structure. *Chemistry of Materials*, v. 6, n. 6, p. 815-821, 1994.

- [42] OHZUKU, T.; KITAGAWA, M.; SAWAI, K.; HIRAI, T. Topotactic reduction of alpha-manganese (dio)oxide in nonaqueous lithium cells. *Journal of the electrochemical society*, v. 138, n. 2, p. 360-365, 1991.
- [43] TSUJI, M.; KOMARNENI, S. Powder X-ray-diffraction study of a cryptomelane-type manganic acid and its alkali cation-exchanged forms. *Journal Materials Research*, v. 8, p. 3145-3150, 1993.
- [44] TANAKA, Y.; TSUJI, M. New synthetic method of producing α -manganese oxide for potassium selective adsorbent. *Materials Research Bulletin*, v. 29, n. 11, p. 1183-1191, 1994.
- [45] FENG, Q.; KANO, H.; MIYAI, Y.; OOI, K. Alkali-metal ions insertion/extraction reactions with hollandite-type manganese oxide in the aqueous-phase. *Chemistry of Materials*, v. 7, n. 1, p. 148-153, 1995.
- [46] TSUJI, M.; KOMARNENI, S. Selective exchange of divalent transition metal ions in cryptomelane-type manganic acid with tunnel structure. *Journal Materials Research*, v. 8, p. 611-616, 1993.
- [47] RANDALL, S. R.; SHERMAN, D. M.; RAGNARSDOTTIR, K. V. An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$). *Chemical Geology*, v. 151, p. 95-106, 1998.

- [48] POST, J. E.; VON DREELE R. B.; BUSECK, P. R. Symmetry and cation displacements in hollandites - structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallographica*, v. B-38, p. 1056-1065, 1982.
- [49] BYSTROM, A.; BYSTROM, A. M. The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α -MnO₂. *Acta Crystallographica*, v. 3, n. 2, p. 146-154, 1950.
- [50] BYSTROM, A.; BYSTROM, A. M. The positions of the barium atoms in hollandite. *Acta Crystallographica*, v. 4, n. 5, p. 469-469, 1951.
- [51] GRUNER, J. W. The chemical relationship of cryptomelane (psilomelane), hollandite, and coronadite. *Am. Mineral.*, v. 28, p. 497, 1943.
- [52] MCKENZIE, R. M.; The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogy Magazine*, v. 38, p. 493-502, 1971.
- [53] OOI, K.; MIYAI, Y.; KATOH, S. Ion-exchange properties of ion-sieve-type manganese oxides prepared by using different kinds of introducing ions. *Separation Science and Technology*, v. 22, n. 7, p. 1779-1789, 1987.
- [54] TSUJI, M.; ABE, M. Synthetic inorganic ion-exchange materials. Part XXXVI: Synthesis of cryptomelane-type hydrous manganese dioxide as an ion-exchange material and their ion-exchange selectivities towards alkali and alkaline earth metal ions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 2, n. 2, p. 253-274, 1984.

- [55] TSUJI, M.; ABE, M. Synthetic inorganic ion-exchange materials: XXXVIII. Acid-base properties of a cryptomelane-type hydrous manganese(IV) oxide and some chromatographic applications. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 58, n. 4, p. 1109-1114, 1985.
- [56] TSUJI, M.; KOMARNENI, S. Selective exchange of divalent transition metals ions in cryptomelane-type manganic acid with tunnel structure. *Journal Materials Research*, v. 8, p. 611-616, 1993.
- [57] RANDALL, S. R.; SHERMAN, D. M.; RAGNARSDOTTIR, K. V. An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$). *Chemical Geology*, v. 151, p. 95-106, 1998.
- [58] MCKENZIE, R. M.; Adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, v. 18, n. 1, p. 61-73, 1980.
- [59] YANKWICH, P. E.; ZAVITSANOS, P. D. Carbon isotope effects in the pyrolytic decomposition of manganous oxalate. *Pure and Applied Chemistry*, v. 8, p. 287-304, 1964.
- [60] HASANY, S. M.; CHAUDHARY, M. H. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on manganese dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v. 89, n. 2, p. 353-363, 1985.

- [61] MARCZENKO, Z. *Separation and spectrophotometric determination of elements*. New York, N. Y.: Ellis Horwood, 1986. cap. 12, cadmium. p. 194-202 e cap. 33, nickel. p. 392-401.
- [62] DEMMER, H.; HINZ, I.; KELLER-RUDEK, H.; KOEBER, K.; KÖTTELWESCH, H.; SCHNEIDER, D. *Gmelin Handbuch der anorganischen chemie*. 8 ed. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1980. Koordinationsverbindungen 2. p. 85-103.
- [63] PERKIN ELMER CORPORATION. *Elemental analyser CHN 2400*, Norwalk, 1988.
- [64] GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica. *Cerâmica*, v. 34, p. 163-164, 1988.
- [65] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.
- [66] WENDLANDT, W. W. *Thermal analysis*. 3. ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1986.
- [67] DOLLIMORE, D. The thermal decomposition of oxalates. A review. *Thermochimica Acta*, v. 117, p. 331-363, 1987.
- [68] GAO, X.; DOLLIMORE, D. The decomposition of oxalates. Part 26. A kinetic study of the thermal decomposition of manganese(II) oxalate dihydrate. *Thermochimica Acta*, v. 215, p. 47-63, 1993.

- [69] DUVAL, C. *Inorganic thermogravimetric analysis*. New York, N. Y.: Elsevier, 1963. cap. 19, potassium. p. 255-269.
- [70] PLANTZ, P. E. *Modern methods of particle size analysis*. New York, N. Y.: John Wiley, 1994.
- [71] GOMES, C. B. *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo: Edgard Blucher, 1984.
- [72] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. London: Addison-Wesley, 1967.
- [73] NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. 5. ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1997.
- [74] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to spectroscopy*. 2. ed. Orlando: Saunders, 1996.
- [75] NYQUIST, R. *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts*. San Diego: Academic Press, 1997.
- [76] BELLAMY, L. J. *The infra-red spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall, 1975.

- [77] KUDO, H.; MIURA, H.; HARIYA, Y. Tetragonal-monoclinic transformation of cryptomelane at high temperature. *Mineralogical Journal*, v. 15, n. 2, p. 50-63, 1990.
- [78] MISAK, N. Z.; MIKHAIL, E. M. Ion exchange characteristics of a new manganese oxide: structural features and alkali cation exchange. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 5, n. 5, p. 939-962, 1987.
- [79] SHUDDHODAN P. M.; TIWARY, D. Ion exchangers in radioactive waste management. Part VIII: radiotracer studies on adsorption of strontium ions on hydrous manganese oxide. *Radiochimica Acta*, v. 69, p. 121-126, 1995.
- [80] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR.; A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. 2 ed. New York, N. Y.: Plenum Press, 1992.
- [81] MARCZENKO, Z. *Separation and spectrophotometric determination of elements*. New York, N. Y.: Ellis Horwood, 1986. cap. 3, spectrophotometric reagents. p. 88-93.
- [82] SANDELL, E. B. Organic reagents: dithizone. In: SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3 ed. New York, N. Y.: Interscience Publishers, 1959. p. 139-174.
- [83] REYNOLDS, R. J. Dithizone. In: JOHNSON, W. C. (Ed.). *Organic Reagents for metals*. England: Hopkin & Williams, 1957, n. 32, p. 1-17.

- [84] LEHTO, J.; HARJULA, R. Experimentation in ion exchange studies – the problem of getting reliable and comparable results. *Reactive & Functional Polymers*, v. 27, p. 121-146, 1995.
- [85] SHUDDHODAN, P. M.; TIWARY, D. Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions: efficient removal of cadmium ions from aqueous solutions by hydrous manganese oxide. *Radiochimica Acta*, v. 80, p. 213-217, 1998.
- [86] FU, G.; ALLEN, H. E.; COWAN, C. E. Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. *Soil Science*, v. 152, n. 2, 1991.
- [87] ZASOSKI, R. J.; BURAU, R. G. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Science*, v. 52, p. 81-87, 1988.
- [88] HASANY, S. M.; CHAUDHARY, M. H. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on manganese dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v. 89, n. 2, p. 353-363, 1985.
- [89] GADDE, R. R.; LAITINEN, H. A. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry*, v. 46, n. 13, p. 2022-2026, 1974.
- [90] HEALEY, T. W.; HERRING, A.P.; FUERSTENAU, D. W. The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides. *Journal Colloid Interface Science*, v. 21, p. 435-444, 1966.

- [91] MCKENZIE, R. M. The surface charge of manganese dioxides. *Aust. J. Soil. Res.*, v. 19, p. 41-50, 1981.
- [92] LAMAS, M. C.; SÁNCHEZ, R. M. T. Isoelectric point of soils determined by the diffusion potential method. *Geoderma*, v. 85, p. 371-380, 1998.
- [93] DEAN, J. G.; BOSQUI, F. L.; LANOUILLE, K. H. Removal of heavy metals from waste water. *Environ. Sci. Technol.*, v. 6, p. 518, 1972.



M22297



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000
Fone (0XX11) 3816-9000 - Fax (0XX11) 3812-3546
SÃO PAULO - São Paulo
[Http://www.ipen.br](http://www.ipen.br)

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.