

IMOBILIZAÇÃO DE As(III) EM COMPÓSITO MAGNÉTICO DE MnO₂

F. S. Almeida^(1,3), G. C. Silva^(2,3), V. S.T. Ciminelli^(2,3), A. M. F. Guimarães^(1,3)

⁽¹⁾ Departamento de Química - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, Av. Amazonas, 5253, Nova Suíça, Belo Horizonte/MG - CEP 30 480 000 - Email: angelamello@des.cefetmg.br

⁽²⁾ Departamento de Engenharia Metalúrgica, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁽³⁾ Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Acqua

RESUMO

A demanda crescente por água de qualidade, seja para consumo humano ou para sustentar o crescimento industrial, aliada às leis ambientais cada vez mais rigorosas tem estimulado o desenvolvimento de novos materiais e métodos para o tratamento de águas contaminadas. Neste trabalho um compósito magnético é desenvolvido através da precipitação de MnO₂ na presença de magnetita, utilizando-se KMnO₄ como agente oxidante. O compósito magnético foi utilizado para remover As de soluções aquosas. O compósito obtido apresentou área superficial de 60 m²/g. As isotermas de sorção revelaram carregamentos máximos de 50 mg_{As}/g_{sólido} para As(III) e 15 mg_{As}/g_{sólido} para As(V). A propriedade magnética da magnetita permitiu a fácil separação do compósito do meio líquido através da aplicação de campo magnético, substituindo a etapa de filtração, que é um processo muito complicado em se tratando de grandes volumes para a indústria.

Palavras-chave: adsorvente magnético, arsênio, efluente, dióxido de manganês.

INTRODUÇÃO

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, têm estimulado pesquisas visando à obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e efluentes.

A geração de materiais compósitos com um componente magnético e um componente ativo, que adsorva contaminantes, pode ser vista como um grande atrativo na área ambiental. Isso porque as técnicas convencionais para tratamento de águas e de efluentes geralmente enfrentam dificuldades na separação dos materiais sorventes das soluções clarificadas ou de polpas. Nesse sentido, os sorventes magnéticos por serem facilmente separados do meio aguoso pela ação de

campo magnético, se tornaram atrativos no tratamento de grandes volumes de soluções aquosas ⁽¹⁾.

Diversos trabalhos têm aplicado óxidos metálicos para remover contaminantes de soluções aquosas. O óxido de manganês se destaca por suas propriedades como oxidante, catalisador e adsorvente em diversas reações ⁽⁷⁾. Na remoção de arsênio de água para consumo humano, por exemplo, o dióxido de manganês é utilizado na etapa de oxidação de As(III) a As(V) ^(2, 4, 5, 6).

Dessa forma, este trabalho pretende aliar as propriedades magnéticas do óxido de ferro às propriedades sortivas e oxidantes do dióxido de manganês, a fim de criar um adsorvente magnético para remoção de metais pesados de corpos d'água e efluentes industriais. A importância deste projeto pode ser respaldada na preservação ambiental visando uma solução alternativa para a descontaminação dos efluentes industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do Adsorvente

Em um béquer de um litro foi adicionado 1 g de magnetita comercial ($< 5\mu\text{m}$ 98% Sigma-Aldrich) e 500 mL de água. Foram acrescentados 14 mL de hidróxido de potássio 1 M (Fluka) e 23 mL de KMnO_4 (99% P.A. Vetec) 0,2 M observando a partir daí um pH em torno de 11,5. Em seguida foram adicionados 14 mL de uma solução 1 M de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98% PA Sigma-Aldrich). A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos com rotação de 300 rpm.

Caracterização do Sólido

A caracterização do sólido produzido foi realizada por meio de espectroscopia Raman com um equipamento Horiba Jobin Yvon (LABRAM-HR 800), equipado com laser He-Ne (20 mW de potência), e acoplado a microscópio Olympus (BX41), com objetiva de 100x, e difração de raios-X (DRX) com um difratômetro de raios-X Philips-PANalytical PW 1710, equipado com câmara de textura. Medidas de área superficial específica foram realizadas através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) usando o Quantachrome Autosorb-1.

Teste de Adsorção de Arsênio

Frascos de 250 mL contendo 100 mL de solução de As (III) ou As (V) em concentrações de 0 a 250 mg/L e 0.3 g do sólido magnético produzido foram colocados sob agitação a 300 rpm, à temperatura de (25 ± 1) °C por um período de 24 horas. O ensaio foi realizado em duplicata para cada concentração de arsênio. O teste com As(III) foi realizado em pH 7 e com As(V) em pH 5. As soluções iniciais de As(III) foram preparadas através da dissolução do sal AsNaO_2 (Fluka 98%) em água deionizada e as soluções de As(V) foram preparadas através da dissolução de $\text{AsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fluka 98%) em água deionizada. Ao final do processo de sorção os sólidos foram separados do meio líquido com um ímã, posteriormente lavados com água deionizada por três vezes e deixados para secar em um dessecador. O sobrenadante foi analisado por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) para quantificação do Fe, Mn e As, com o objetivo de verificar a estabilidade do sólido, bem como sua capacidade adsortiva.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do sólido

O valor obtido para a área superficial específica do sólido foi de $59 \text{ m}^2/\text{g}$, que é bastante razoável para nosso objetivo de adsorção.

Na Fig. 1 é possível observar espectros Raman de magnetita comercial e de dois pontos distintos do sólido sintetizado: um ponto com espectro muito parecido ao da magnetita comercial e outro ponto com espectro que guarda bastante semelhança ao espectro da birnessita, um tipo estrutural de dióxido de manganês⁽³⁾.

A Fig. 2 mostra o difratograma de raios-X do sólido sintetizado. Nele é possível observar de forma mais pronunciada os picos finos e alongados característicos da magnetita, que é um sólido cristalino. Pode-se também observar outros picos que sugerem a presença da birnessita, mas devido a sua baixa cristalinidade os picos são muito pouco pronunciados⁽³⁾.

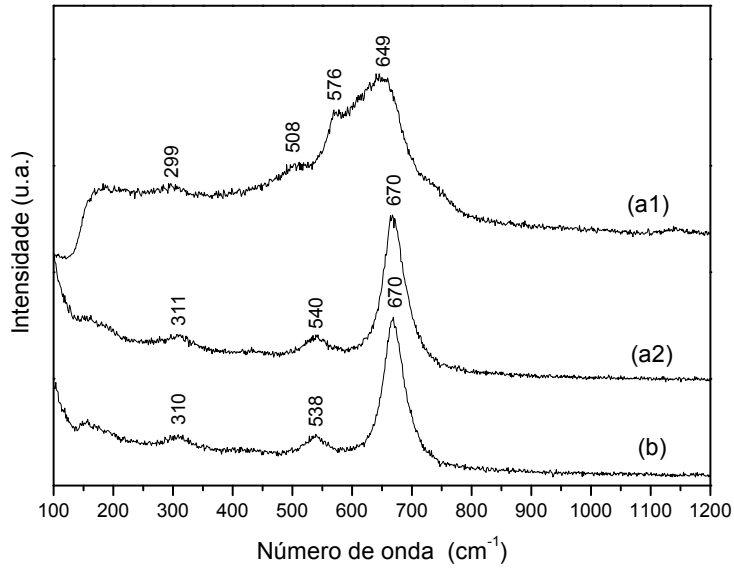


Fig. 1: Espectros Raman do (a) sólido sintetizado (duas regiões diferentes) e da (b) magnetita comercial.

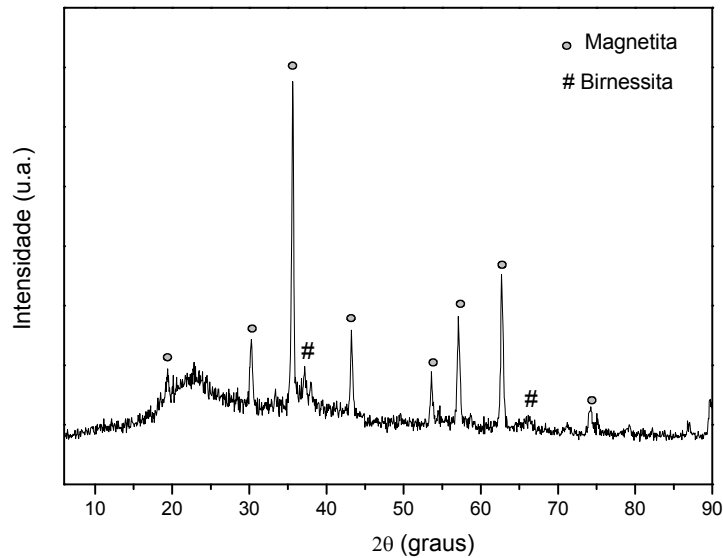


Fig. 2: Difratograma do sólido sintetizado.

Sorção de Arsênio

Ao final do processo de adsorção do As(III) foi construída uma isoterma que é mostrada na Fig. 3. Nesse caso, não se observou patamar típico da adsorção em monocamada, o que nos sugere a ocorrência de precipitação além da adsorção de As(III) ⁽³⁾.

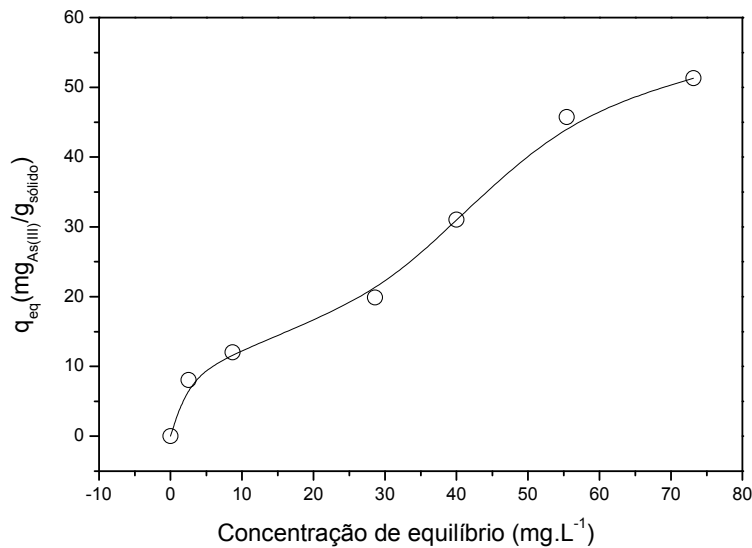
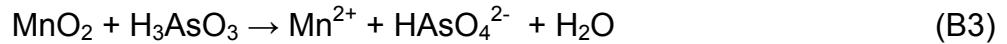


Fig.3: Isoterma de adsorção de As(III).

O carregamento máximo obtido para o sólido foi de aproximadamente 50 mg_{As}/g sólido, valor bastante animador quando comparado com aqueles descritos na literatura ⁽³⁾.

Na análise dos sobrenadantes oriundos dos ensaios de sorção de As(III), foi possível notar que a concentração de Mn(II) em solução aumentou gradativamente até a concentração inicial de As(III) de 150 mg/L, devido a degradação parcial do compósito, tornando-se constante para concentrações iniciais de As(III) mais elevadas. Observou-se que a degradação do compósito foi menor que 5% do manganês precipitado. Vale ressaltar que não se observou degradação das partículas de magnetita devido à ausência de ferro na solução. Dias e colaboradores ⁽³⁾ em estudo semelhante observaram também essa ocorrência. Segundo esses autores, uma possível explicação para a liberação de Mn(II) para solução durante os ensaios de adsorção, seria o fato do As(III) ser oxidado a As(V) provocando a redução e solubilização do manganês na forma de Mn(II). Além disso, esses autores relatam uma possível reação entre o As(V) e Mn(II) dissolvido resultando na precipitação do arsenato de manganês, conforme reações mostradas abaixo. Com base nessas informações da literatura e nos resultados obtidos, pode-se concluir que a imobilização da espécie As(III) em birnessita, parece ocorrer tanto por adsorção quanto por precipitação, como mostra a isoterma da Fig 3.



Contudo o mecanismo de imobilização da espécie As(III) na estrutura da birnessita necessita ainda de estudos complementares.

A Fig. 4 ilustra o espectro Raman do sólido após o ensaio de sorção de As(III) na concentração inicial de 250 mg/L. Observa-se a presença do pico característico⁽³⁾ do arsenato, mais uma evidência da ocorrência de precipitação e/ou oxidação do As(III).

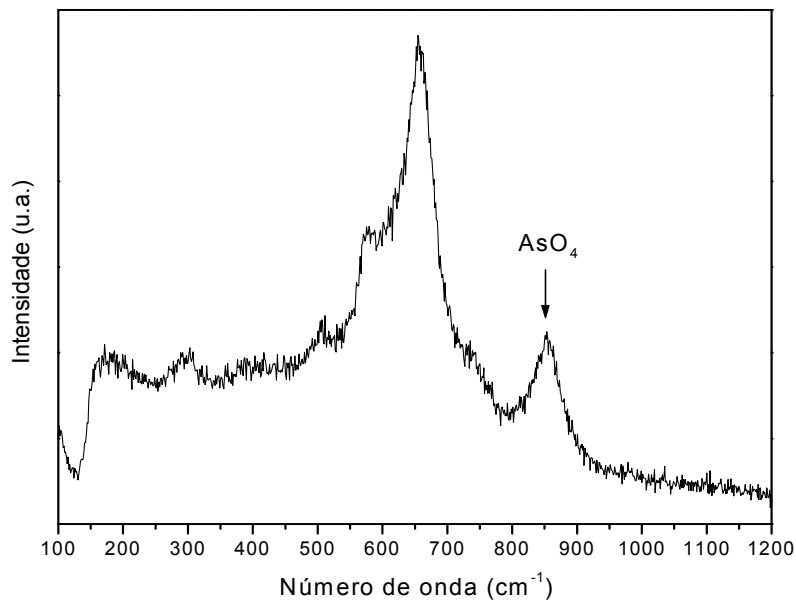


Fig. 4: Espectro Raman do sólido após ensaio de sorção de As (III).

Para o ensaio de adsorção de As(V), também foi construída uma isoterma, ilustrada na Fig. 5. Nela é possível ver que a adsorção é o mecanismo predominante. A capacidade sortiva do sólido para As(V) foi de aproximadamente $15\text{mg}_{\text{As(V)}}/\text{g}_{\text{sólido}}$, muito menor que o valor encontrado para a adsorção do As(III). Após o ensaio de adsorção de As(V), observou-se que para as concentrações acima de 100mg/L de arsênio, a integridade do sólido foi afetada, uma vez que as soluções ficaram amareladas, indicando instabilidade do dióxido de manganês.

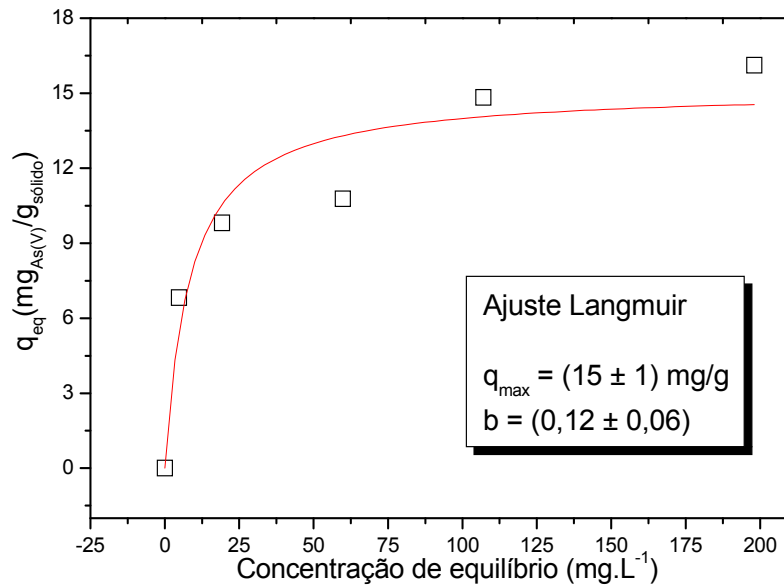


Fig. 5: Isoterma de adsorção de As(V).

CONCLUSÕES

Um sólido magnético foi produzido através da precipitação de dióxido de manganês na presença de magnetita. Os resultados de caracterização indicaram que o dióxido de manganês formado é a birnessita e a síntese se mostrou bastante promissora visto que ocorreu a remoção de 100% do manganês em solução.

O presente sólido foi utilizado em testes de adsorção de arsênio e os resultados demonstraram uma capacidade de imobilização de 50 mg/g para As(III), valor situado entre os mais altos encontrados na literatura para remoção de As(III), e de 15 mg/g para o As(V). Estudos adicionais ainda precisam ser feitos para melhorar a estabilidade do compósito no tratamento de soluções mais concentradas em As(V). A propriedade magnética da magnetita agregada ao dióxido de manganês permitiu a fácil remoção das partículas do adsorvente da solução, dessa forma obteve-se um produto com bom potencial para aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

1. CONCEIÇÃO, A.; SIBELE, B.C.P.; MORO, C.C; OLIVEIRA, L.C.A.. (2007). Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes em água. *Revista Química Nova*, Vol. 30, No. 5, p. 1077-1081.
2. CHAUDHURY, G.R., CHATTOPADAHYAY, P., DAS, R.P., MUIR, D.M., SINGH, P. Sorption of Arsenate from Aqueous Solution with Manganic Ferric Oxyhydroxide. In.: *Hydrometallurgy 2*. Young, C.A., et al. (Eds.), TMS, Warrendale, PA., p. 1913–1922, 2003.
3. DIAS, A.; AS, R. G.; SPITALE, M. C.; ATHAYDE, M.; CIMINELLI, V. S. T. (2008). Microwave-hydrothermal synthesis of nanostructured Na-birnessites and phase transgormation by arsenic (III) oxidation. *Materials Research Bulletin* ,vol. 43 p. 1528–1538.
4. DESCHAMPS, E.; CIMINELLI, V. S. T.; WEIDLER, P. G. and RAMOS, A Y. (2003). Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals*, vol. 51, p. 197-204.
5. LADEIRA, A. C. Q. and CIMINELLI, V. S. T. (2004). Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, vol. 38, p. 2087 – 2094.
6. OLIVEIRA, A. F.; LADEIRA, A. C. Q.; CIMINELLI, V. S. T.; HEINE, T. and DUARTE, H. A. (2006). Structural model of arsenic(III) adsorbed on gibbsite based on DFT calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol.762, p. 17–23.
7. TRIPATHY, S.S., BERSILLON, J.L. & GOPAL, K. Adsorption of Cd²⁺ on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions. *Desalination*, 194, p. 11-21, 2006.

IMMOBILIZATION OF As (III) ONTO MnO₂ MAGNETIC COMPOSITE

ABSTRACT

The increasing demand for quality of water, either for human needs or for sustaining industrial growth, combined with environmental laws that are each time harder, has stimulated the development of new materials and methods for treating contaminated water. This work deals with the development of a magnetic composite through the precipitation of MnO₂ in presence of magnetite, using KMnO₄ as oxidizing agent. We obtained a Fe₃O₄/MnO₂ composite that was used to remove As from aqueous solutions. The synthesized composite presented specific surface area of 60 m²/g. The sorption isotherms showed maximum loadings of 50 mg/g for As(III) and 15 mg/g for As(V). The magnetic property of the obtained composite allows its easy separation from the liquid by applying magnetic field, eliminating the filtration step, a very complicated process for the industry.

Key-words: magnetic adsorbent, arsenic, effluent, manganese dioxide.