



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

**IMOBILIZAÇÃO DE As (III) EM COMPÓSITO
MAGNÉTICO DE MANGANÊS**

Fabiana Soares de Almeida

**Belo Horizonte - MG
2011**



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

**IMOBILIZAÇÃO DE As (III) EM COMPÓSITO
MAGNÉTICO DE MANGANÊS**

Fabiana Soares de Almeida

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

Orientador: Prof. Dra. Ângela de Mello Ferreira

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Ângela de M. Ferreira (orientadora)

Prof. Ma. Janice Cardoso Pereira

Prof. Dr. Patterson Patrício Souza

**Belo Horizonte - MG
2011**

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho pude contar com a ajuda e apoio de diversas pessoas as quais gostaria de agradecer.

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades que surgiram em meu caminho.

À professora Ângela, por ter aceitado me orientar, pelas sugestões e críticas, pelas oportunidades que me proporcionou, pela avaliação do meu trabalho e pelos recursos e infraestrutura disponibilizados.

À Gabriela pela prazerosa convivência, por ter compartilhado seus conhecimentos comigo e por sempre estar disposta a ajudar.

Ao grupo de pesquisa do laboratório de Hidrometalurgia da UFMG, por terem me acolhido.

Agradeço também aos meus professores Janice e Patterson que além de terem contribuído imensamente em minha formação, aceitaram gentilmente compor minha banca de avaliação.

A minha família, que sempre esteve ao meu lado me apoiando e dando força, em especial aos meus pais, minha irmã e o Cris.

LISTA DE ABREVIATURAS

BET – Branauer Emmett Teller

BSE – Elétrons Retro-espalhados

DRX – Difração de Raios X

EAA – Espectroscopia de Absorção Atômica

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SE - Elétrons Secundários

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 - Espectros Raman da magnetita comercial	13
Figura 2 - Espectros Raman de três regiões da magnetita reduzida no moinho de bolas	13
Figura 3 - Espectros Raman de Várias regiões do composto de óxido de manganês contendo magnetita reduzida no moinho de bolas	15
Figura 4 - Padrões de difração raios-X de (a) magnetita comercial, (b) composto magnético (c), as principais linhas de difração da hausmanita (Mn ₃ O ₄ - ICDD 80-0382)	15
Figura 5 - Imagem de MEV da magnetita comercial (A) e da magnetita comercial após tratamento (B)	16
Figura 6 - Imagem de MEV do composto magnético	17
Figura 7 - Isoterma de sorção de arsênio (III) em composto magnético de manganês. Condições experimentais: pH 7, 300 rpm, 24 h, (25±0.5) °C .	19
Figura 8 - Espectro Raman do composto magnético após experimento de imobilização As (III)	19

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1-Área superficial dos materiais determinados por análise de BET .12

RESUMO

IMOBILIZAÇÃO DE As (III) EM COMPÓSITO MAGNÉTICO DE MANGANÊS

ALEMIDA F. S; FERREIRA, A.M.

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. Este trabalho trata do desenvolvimento de um compósito magnético através da precipitação de manganês na presença de magnetita, utilizando-se o oxigênio atmosférico como agente oxidante. Obteve-se um agregado magnetita/hausmanita que foi utilizado para remover As (III) de soluções aquosas. Os resultados obtidos na preparação do compósito magnético mostraram que ele é quimicamente estável e sua caracterização revelou uma área superficial de $41\text{m}^2\text{ g}^{-1}$. A isoterma de sorção revelou carregamento máximo de $50\text{ mg}_{\text{As (III)}}\text{ g}^{-1}_{\text{sólido}}$ em pH 7. A propriedade magnética do compósito obtido permitiu sua fácil separação do meio líquido através da aplicação de campo magnético, substituindo a etapa de filtração, que é um processo muito caro e dispendioso em se tratando de grandes volumes para a indústria.

Palavras-chave: adsorvente, adsorvente magnético, arsênio, manganês

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Adsorção	3
2.2 Adsorventes	3
2.2.1 Óxidos de Manganês	3
2.2.2 Compósitos Magnéticos	5
2.3 Arsênio	6
2.4 Técnicas de Caracterização	6
2.4.1 Difração de Raios X	6
2.4.2 Espectroscopia Raman	7
2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	8
2.4.4 Adsorção Gasosa – BET	9
3. MATERIAIS	10
4. MÉTODOS	10
4.1 Preparação da Magnetita	10
4.2 Precipitação do Manganês	10
4.3 Caracterização do Material	11
4.4 Sorção do Arsênio	11
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
5.1. Caracterização do Material	11
5.2 Sorção do Arsênio	17
6. CONCLUSÃO	20
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	20
8. ANEXOS	24
ANEXO 1 – ARTIGO APRESENTADO EM CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DE MATEIRAIS – CBCIMAT / 2010	25
ANEXO 2 - BANNER APRESENTADO EM CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DE MATEIRAIS – CBCIMAT	35

1. INTRODUÇÃO

O grande desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas, no Brasil e no mundo, tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente, seja pela negligência no tratamento e na disposição dos resíduos ou por acidentes cada vez mais freqüentes. Entre os principais poluentes estão os metais pesados, que representam um grave problema para a saúde humana e para o ecossistema. Os despejos de resíduos industriais e de atividades de mineração são as principais fontes de contaminação das águas com metais pesados. Indústrias de tintas, de cloro e de plástico PVC (vinil), defensivos agrícolas e setores industriais associados à mineração e metalurgia para a produção de metais, tais como o chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni), ouro (Au) e cobre (Cu) impuseram severas agressões ao meio ambiente.

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos solos e corpos d'água, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, tem gerado grande interesse da comunidade científica no desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis que viabilize a recuperação das áreas contaminadas. Os métodos de descontaminação conhecidos e empregados atualmente podem ser reunidos em dois grupos: Os métodos biológicos, onde são empregadas plantas e microorganismos que têm a capacidade de absorver e concentrar determinados tipos de metais dissolvidos em água; Métodos físico-químicos que consistem na precipitação e adsorção empregando-se adsorventes seletivos.

Diferentes materiais adsorventes têm sido estudados por apresentar capacidade de capturar íons metálicos a partir de soluções aquosas, dentre eles podemos citar o carvão ativado, materiais cerâmicos e materiais poliméricos. As resinas de troca iônica e o carvão ativado são muito utilizados nas indústrias para remoção de determinados íons da água e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desses materiais para tratamento de efluentes nem sempre é economicamente viável. Os métodos de precipitação comumente utilizados pelas indústrias não são sempre eficientes na remoção de íons metálicos presentes em baixa concentração. Desse modo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com

o objetivo de se testar, aprimorar e desenvolver novos materiais que possam atuar como adsorventes.

A geração de materiais com um componente magnético e um componente ativo que adsorva contaminantes pode ser vista como um grande atrativo para a 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. Como consequência da facilidade em se aplicar separações magnéticas em grande escala, sorventes magnéticos podem ser utilizados em processos ambientais de remediação e no tratamento de grandes volumes de soluções aquosas.

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para sintetizar sorventes magnéticos, entretanto os que utilizam coprecipitação são os mais promissores. Na síntese de sorventes magnéticos, partículas magnéticas podem ser combinadas tanto com grupos funcionais quanto com componentes inorgânicos. As partículas magnéticas mais utilizadas são os óxidos de ferro, principalmente magnetita.

Diversos trabalhos têm aplicado óxidos metálicos para remover arsênio de soluções aquosas. Óxidos de ferro, alumínio e manganês são os mais estudados. O óxido de manganês se destaca por suas propriedades como oxidante, catalisador e adsorvente em diversas reações.

Considerando o contexto acima mencionado, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar, a um baixo custo, um adsorvente que alie as propriedades magnéticas do óxido de ferro às propriedades adsorvente e oxidante do óxido de manganês. E utilizá-lo para remover arsênio 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, pois as indústrias, frente as leis ambientais mais rigorosas, buscam métodos mais eficientes e de baixo custo para tratar seus efluentes.

É bom salientar que separações magnéticas são rápidas, fáceis de serem aplicadas em grande escala, facilmente automatizadas e, portanto, com grande potencial para uma gama extensa de utilização como tratamento de água e efluentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície que envolve um adsorvente (fase sólida) e um solvente (fase líquida ou gasosa) contendo o sorvato (íons metálicos) a ser adsorvido. As espécies que compõe o sorvato são atraídas para a superfície sólida e ali ocorrem interações que podem ser físicas ou químicas. O processo é contínuo até que se estabeleça o equilíbrio entre a quantidade de espécies do sorvato ligadas a fase sólida e a quantidade que permanece na solução (SILVA, G. C., 2008).

A capacidade sortiva, q – quantidade de sorvato por unidade de massa de fase sólida – é calculada através de balanço de massa. Supondo que todo o sorvato que não está em solução está sorvido, a quantidade pode ser calculada pela equação (1):

$$q = \frac{V (C_i - C_f)}{S} \quad (1)$$

Onde V é o volume da solução em contato com sorvente, C_i e C_f são as concentrações inicial e final do metal em solução, e S a quantidade de sorvente adicionada.

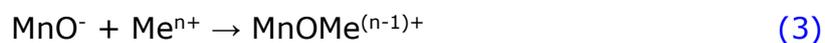
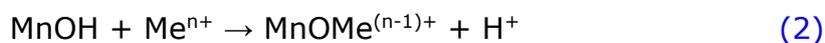
2.2. Adsorventes

2.2.1. Óxidos de Manganês

Ao longo das últimas décadas, a adsorção ganhou importância como uma promissora técnica para o tratamento de águas residuais, utilizada na separação e remoção de metais pesados e outros contaminantes (HAN R. *et al.*, 2006; TRIPATHY S. S. *et al.*, 2006).

Os óxidos de manganês têm sido descrito como um bom adsorvente para metais pesados como o Cd^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} de soluções aquosas ou águas residuais, devido a sua área superficial relativamente alto, estrutura micro porosa e grupos OH^- funcionais capazes de reagir com metais, fosfato e outros íons de forma específica, além disso, apresentam baixo custo e da alta disponíveis no ambiente (HAN R. *et al.*, 2006; TRIPATHY S. S. *et al.*, 2006).

A superfície é em grande parte desprotonada em pH maior que 2,1, seu ponto isoelétrico. Assim, as reações de superfície possíveis que poderiam explicar a adsorção específica de metais pesados são os seguintes (HAN R. *et al.*, 2006; TRIPATHY S. S. *et al.*, 2006).



Alguns pesquisadores investigaram a adsorção de As (V) e As (III) por compostos de óxido de manganês e descobriram que os adsorventes são mais eficazes para a remoção de As (III) do que para As (V). Eles atribuíram isso a capacidade oxidativa dos óxidos de manganês (OSCARSON D. W. *et al.*, 1983; BAJPAI S. *et al.*, 1999; CHAKRAVARTY S. *et al.*, 2002; LENOBLE V. *et al.*, 2004; DESCHAMPS E. *et al.*, 2005; ZHANG G. S. *et al.*, 2007a). Para interpretar o resultado de maior remoção arsenito (arsênio III), Zhang G. S. *et al.* (2007b) descreveu o mecanismo de remoção As (III) por um óxido binário Fe-Mn da seguinte forma: As (III) é primeiramente transportado para a interface água-sólido por convecção ou difusão. Em seguida, As (III) é adsorvido sobre a superfície pela formação de complexos de superfície. O As (III) adsorvido junto aos átomos de Mn é oxidado a As (V) pelo MnO₂, este é liberado na solução e durante processo são formados sítios ativos de adsorção na superfície sólida. O As (V) é, então, transportado para a interface sólido-água e adsorvido na superfície do adsorvente Fe-Mn, ocupando lugares vazios de adsorção. Este processo continua até que o As (III) ou o MnO₂ disponível tenham se esgotado.

Muitos pesquisadores aplicam óxidos de manganês para o tratamento de metais pesados e matéria orgânica em solução aquosa através de processos de adsorção e catálise, no entanto, quando na forma de pó fino, esses óxidos apesar de manterem sua atividade catalítica atraente e alta capacidade de adsorção, levam a um dispendioso processo de separação sólido / líquido e recuperação do adsorvente nem sempre alcançável (WU R. C. *et al.*, 2005).

A separação magnética é considerada como uma técnica rápida e eficaz para a separação de partículas magnéticas (VAN V. A. F. M. *et al.*, 1991; EBNER A. D. *et al.*, 1999). Assim, se o pó adsorvente ou catalisador é magnético, ele pode ser facilmente recuperado através da tecnologia de separação magnética.

2.2.2. Compósitos Magnéticos

A tecnologia das partículas magnéticas tem um alto potencial para ser aplicada em sistemas de sorção, quando em conjunto com a utilização de processo de separação magnética. As partículas magnéticas consistem principalmente em magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (HÖLL W. H. *et al.*, 2000). Elas podem ser combinadas com grupos funcionais ou compostos inorgânicos produzindo adsorventes magnéticos (VAN V. A. F. M. *et al.*, 1991; EBNER A. D. *et al.*, 1999). Dessa maneira, compósitos magnéticos, que contenham óxido de manganês, podem ser vistos como adsorventes em potencial, portanto, o desenvolvimento de um método inovador e menos dispendioso para sintetizar compósitos magnético de óxido de manganês, mantendo sua capacidade de adsorção é um assunto de grande relevância. É de nosso conhecimento que somente dois trabalhos desenvolveram compósitos magnéticos de óxido de manganês para remover contaminantes de soluções aquosas (DLUGOSCH T. M., 2001; CALDERON C. *et al.*, 2008).

Esses compósitos consistem de partículas de dióxido de manganês heterogeneamente ligado a partículas de magnetita. São formados aglomerados que dependem da carga superficial dos dois sólidos, que por sua vez irá depender do pH da solução. Assim, a integridade física do composto é comprometida em valores de pH acima de 6,5 (ponto isoelétrico da magnetita) e abaixo de 2,1 (ponto isoelétrico de dióxido de manganês), onde as cargas de superfície dos sólidos têm o mesmo (DLUGOSCH T. M., 2001; CALDERON C. *et al.*, 2008). Esses compósitos magnéticos têm moderada áreas de superfície específica ($92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e têm demonstrado baixa capacidade de sorção de Cd^{2+} (35 mg g^{-1}) e arsênio ($0,68 \text{ mg g}^{-1}$) quando em comparação com outros adsorventes encontrados na literatura (DENIZLI A. *et al.*, 1998; OLIVEIRA L. C. A. *et al.*, 2003; LENOBLE V. *et al.*, 2004; DESCHAMPS E. *et al.*, 2005; LIM S. F. *et al.*, 2007; ZHANG G. S. *et al.*, 2007a; PARSONS J. G. *et al.*, 2009). Além disso, a síntese desses materiais é baseada na oxidação de Mn (II) por reagentes relativamente caros (KMnO_4 e H_2O_2).

2.3. Arsênio

O arsênio é um semimetal muito tóxico, cuja intoxicação crônica tem como sintomas precoces à formação de feridas na pele que não cicatrizam, nos

estágios mais avançados a doença, pode causar gangrena, câncer de pele e danos a órgãos vitais (MACÊDO J. A. B., 2006).

Em geral o arsênio é encontrado na natureza na forma de sulfuretos, arsenietos, arsenitos e raramente em sua forma livre. Quando isso ocorre, ele é encontrado em duas formas cristalinas distintas, conhecidas como arsênio amarelo e metálico. A forma amarela é macia e possui uma densidade baixa, é extremamente volátil e sublima com aquecimento brando. Muito pouco estável, ela passa rapidamente para a forma metálica. O arsênio forma com o oxigênio o trióxido de arsênio (As_2O_3) que apresenta características ácidas, dissolve-se facilmente em soluções alcalinas formando o íon ortoarsenito (AsO_3^{3-}). Em ambientes aquosos, o ele pode ser encontrado em suas formas trivalentes (As (III)) e pentavalente (As (V)). Em condições anaeróbias ou redutoras, predominam as espécies de As (III) (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-}) enquanto as espécies de As (V) (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) prevalecem em condições anaeróbias ou oxidantes (SILVA, G. C., 2008; MACÊDO J. A. B., 2006).

Devido às suas propriedades semimetálicas, o arsênio é utilizado normalmente como aditivo na metalurgia, na produção de ligas especiais e na indústria de semicondutores. Vale ressaltar que a mineração do ouro de minérios sulfetados, como a arsenopirita é uma das principais fontes de contaminação de arsênio no meio ambiente. Daí os efluentes destas indústrias são as principais fontes de contaminação ambiental por este elemento (SILVA, G. C., 2008; MACÊDO J. A. B., 2006).

2.4. Técnicas de Caracterização

2.4.1. Difração de Raios X

Difração de raios X é uma técnica frequentemente utilizada para identificar amostras naturais de minerais e rochas e também para identificar fases sólidas desenvolvidos no laboratório. O método consiste em interagir radiação eletromagnética com os átomos de uma amostra. Quando o feixe de raios X atinge a amostra, o raio difratado espalha os planos da estrutura cristalina, que interage de forma construtiva. Esta interferência só ocorre quando a diferença na trajetória é um inteiro n do comprimento de onda, λ . Os raios

difratados formam um ângulo θ com o raio incidente que deve satisfazer a equação de Bragg:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (4)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo do raio incidente com os planos de cristal e d corresponde ao espaçamento entre os planos do cristal.

O difratograma apresenta a intensidade dos feixes de difração observado como uma função do ângulo de incidência. Este difratograma é característica da amostra e a identificação das fases da mesma é feita através da comparação de dados de difração contra um banco de dados mantido pelo Centro Internacional de Dados de Difração (WOOLFSON, 1997).

2.4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que não requer nenhuma preparação da amostra. Com esta técnica, moléculas diatômicas, soluções aquosas e misturas heterogêneas complexas podem ser analisadas. Neste último caso, o espectrômetro tem um microscópio que é usado para selecionar a área a ser analisada (FERRARO J.R. *et al.*, 2003).

A espectroscopia Raman tem sido utilizada na identificação de fases e compostos contidos em rochas, minerais, produtos de corrosão, rejeitos e resíduos industriais. Na área ambiental ainda é uma técnica pouco utilizada. Por outro lado, parece ser promissor, pois permite microanálise, contribuindo para definir a especiação do elemento químico e identificação de moléculas (tipos de ligações envolvidas). Identificação é possível mesmo quando os constituintes de interesse estão presentes em quantidades que não poderia ser determinada por outras técnicas como difração de raios X. Análise de espectroscopia Raman apresenta também os benefícios da análise em regiões selecionadas das amostras (mesmo partículas individuais), a identificação das fases menos cristalinas e amorfas, e pequenas quantidades de material (FERRARO J.R. *et al.*, 2003).

A maioria dos minerais ou compostos têm um espectro Raman único, composto por bandas bem definida associadas a vibrações local ou de rede. A técnica também permite a identificação de oxiânions (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3+} e outros), uma vez que estes são bons em dispersar a luz, e podem

estar presentes na forma de compostos adsorvidos em uma matriz (FERRARO J.R. *et al.*, 2003).

2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o material a ser analisado é irradiado com um fino feixe de elétrons de alta energia. A interação entre esses elétrons primários e a amostra gera radiações como elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), raios-X e fótons. Essas radiações, quando captadas, fornecem informações sobre a topografia da superfície, a composição da amostra, potencial eletrostático e campo magnético local (SANTOS J. A. F. , 2011).

Elétrons secundários são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos do material. As imagens geradas pelos elétrons secundários têm aparência tridimensional e são as que possuem maior resolução e facilidade de interpretação, dando informações da topografia da superfície da amostra (SANTOS J. A. F. , 2011).

Já os elétrons retroespalhados provem de interações elásticas que ocorrem principalmente entre os elétrons primários e o núcleo atômico. As imagens formadas por esse tipo de elétrons são características da variação de composição da amostra, pois o coeficiente de emissão η dos elétrons retroespalhados está diretamente relacionado com o número atômico (SANTOS J. A. F. , 2011).

Os raios-X característicos, por sua vez, são liberados como consequência da captura de um elétron de uma camada de maior energia para suprir a vacância de uma camada. Eles podem ser utilizados para a análise qualitativa e quantitativa da composição da amostra. Essa técnica é conhecida como EDS ou EDX (*Energy Dispersive x-ray Spectrometry*) (SANTOS J. A. F. , 2011).

2.4.4. Adsorção Gasosa – BET

Se um sólido em um recipiente fechado é exposto a um gás de pressão definida, o mesmo passa a absorver esse gás (geralmente o N₂) ocorrendo então queda de pressão e aumento da massa do sólido. Depois de certo tempo, a massa e a pressão se tornam constantes. A área ocupada pelo

número de moléculas ou átomos do gás necessários para formar uma monocamada sobre a superfície do material corresponde à área total do mesmo; a qual, dividida pela massa do material, fornece a área superficial específica (S). O material sólido é denominado adsorvente enquanto o gás é chamado de adsorbato (GREGG J. S. *et al.*, 1982).

A quantidade de gás adsorvido depende da massa da amostra, da temperatura, da pressão de vapor e da natureza tanto do gás como do sólido. Sendo a temperatura, o sólido e o gás previamente determinados, a relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão fornece as chamadas isotermas de adsorção. Através dessas isotermas, podem-se obter informações sobre a área superficial do sólido em estudo, o volume dos poros e a distribuição dos tamanhos de poro.

A área superficial total de materiais sólidos pode ser obtida a partir da equação BET (TEIXEIRA V. J., 2001):

$$\frac{1}{m \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{m_m C} + \frac{C-1}{m_m C} \times \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5)$$

onde p/p_0 é a pressão relativa do sistema, m e m_m são respectivamente a massa adsorvida e a massa necessária para completar a monocamada e C é a constante BET, a qual está relacionada à energia de adsorção da primeira camada.

O gráfico da equação abaixo produz uma linha reta no intervalo $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$.

$$\frac{1}{m \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} \times \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (6)$$

A área superficial total pode ser expressa como:

$$St = m_m N A_{CS} / MM \quad (7)$$

Onde A_{CS} é a área da seção transversal da molécula do adsorbato, N é o número de Avogrado e MM é a massa molar do adsorbato.

3. MATERIAIS

Na síntese do compósito Magnético, utilizou-se uma magnetita ($<5\mu\text{m}$ 98% Sigma-Aldrich), solução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98% P.A. Sigma-Aldrich) 1 mol

L⁻¹ e solução de KOH 1 mol L⁻¹ (Fluka). As soluções para teste de sorção foram preparadas com AsNaO₂ (≥ 99% P.A. Fluka).

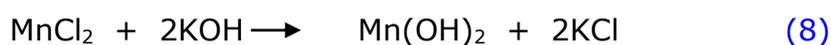
4. MÉTODOS

4.1. Preparação da magnetita

A magnetita utilizada na síntese do material passou por processo de redução de tamanho em um moinho de bolas por um período de 4 horas, a fim de se obter um material de maior área superficial.

4.2. Precipitação do Manganês

O compósito magnético foi preparado pela precipitação do manganês na superfície da magnetita, já tratada, utilizando-se o oxigênio atmosférico como agente oxidante. Segundo as reações (7) e (8):



Inicialmente a água deionizada foi aerada usando-se uma bombinha de aquário por cerca de 24 horas. Então em um béquer com capacidade para dois litros foi colocado 1L da água deionizada previamente aerada como descrito acima. Juntou-se um grama da magnetita (que passou pela redução em moinho de bolas), 45mL de solução de MnCl₂ 1 mol L⁻¹ e adicionou-se solução de KOH 1 mol L⁻¹ até pH em torno de 11,5. Manteve-se o sistema sob agitação a 300 RPM e com aeração continua por 60 minutos.

A precipitação do manganês também foi realizada na ausência da magnetita, porém seguindo-se os mesmos parâmetros, para que pudessem ser realizados testes de comparação entre os dois materiais obtidos.

4.3. Caracterização do material

A caracterização dos sólidos produzidos 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; microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microscópio JEOL (JSM 6360LV); difração de raios-X (DRX) com um difratômetro de raiosX 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.

4.4. Sorção de arsênio

Em erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de solução aquosa de As (III) em concentrações de 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 mg L⁻¹, foram colocados porções de 0.2 g do sólido e o pH ajustado para em torno de 7. O ensaio foi realizado em duplicata para cada concentração de arsênio e colocado sob agitação a 300 RPM, à uma temperatura de 25° C ± 0.5° C por um período de 24 horas. Ao final do processo de sorção os sólidos foram separados do meio líquido com ímã, no caso do sólido magnético, e filtrado, quando se tratava do sólido contendo apenas o manganês. O material foi lavado com água deionizada por 3 vezes e deixado para secar em um dessecador. O sobrenadante foi analisado por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) Perkin-Elmer Analyst A300, para se verificar a presença de Fe, Mn e As, a fim de verificar a estabilidade do sólido bem como sua capacidade adsortiva.

As soluções iniciais de As (III) foram preparadas através da dissolução de AsNaO₂ em água deionizada e o pH foi ajustado para 7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do material

A área superficial específica de cada um dos sólidos foi medida Através do método BET. Os valores da superfície específica para a magnetita comercial, antes e após o tratamento, e para os compósitos de óxidos de manganês são apresentados na **Tabela 1**. Os resultados mostraram que a magnetita após passar pelo processo de redução em moinho de bolas teve sua área aumentada em torno de seis vezes, o que foi bastante satisfatório, já que o objetivo é aumentar a área para assim aumentar a eficiência na adsorção. Na mesma tabela observa-se também que o compósito produzido na ausência de magnetita possuía área maior que aquele produzido na presença da magnetita, o que é bastante razoável, já que o material produzido recebeu partículas de menor área superficial.

Tabela 1: Área superficial dos materiais determinados por análise de BET

Material	Área Superficial (m² g⁻¹)
Magnetita Comercial	6
Magnetita Comercial Tratada	37
Compósito sem Magnetita	54
Compósito com Magnetita	41

A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar se houve alguma mudança na estrutura da magnetita após sua redução em moinho de bolas. A [figura 1](#) mostra o espectro Raman da magnetita comercial utilizada, e nela é possível verificar os picos característicos da magnetita como descritos por Jubb A. M. (2010). Sendo um pico mais pronunciado próximo a 670 cm⁻¹, e outros dois menos pronunciados próximos a 550 cm⁻¹ e 300 cm⁻¹. Após o tratamento a amostra de magnetita foi novamente analisada e o espectro Raman obtido encontra-se na [figura 2](#). Nela é possível ver os picos característicos da hematita (JUBB A. M., 2010), com dois picos bastante pronunciados em aproximadamente 229 cm⁻¹ e 295 cm⁻¹, e ainda outros três picos aproximadamente em 414 cm⁻¹, 500 cm⁻¹ e 615 cm⁻¹, outros picos característicos localizados em 249 cm⁻¹ e 302 cm⁻¹ não foram observados. O pico observado em aproximadamente 660 cm⁻¹ é amplamente observado em espectros Raman de hematita e é geralmente atribuído à presença de magnetita (JUBB A. M., 2010). O que demonstra a ocorrência de uma transformação parcial da magnetita em hematita.

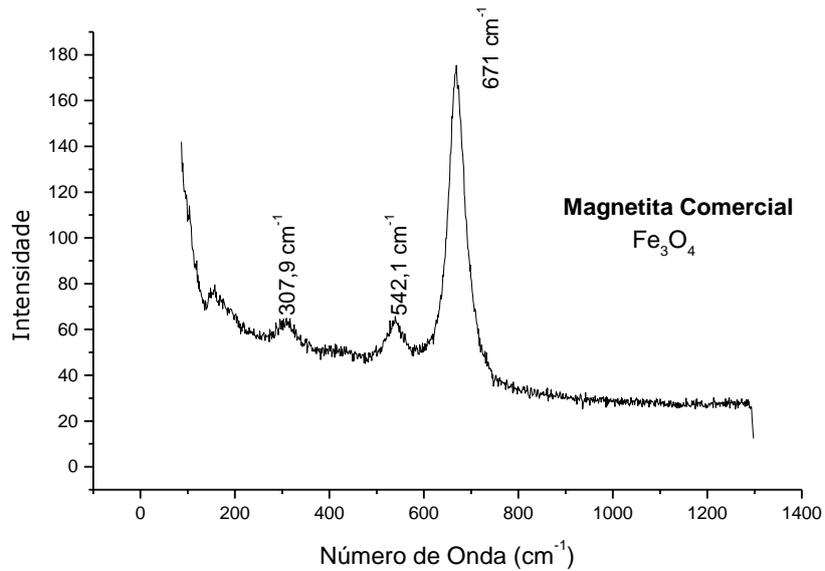


Figura 1: Espectros Raman da magnetita comercial

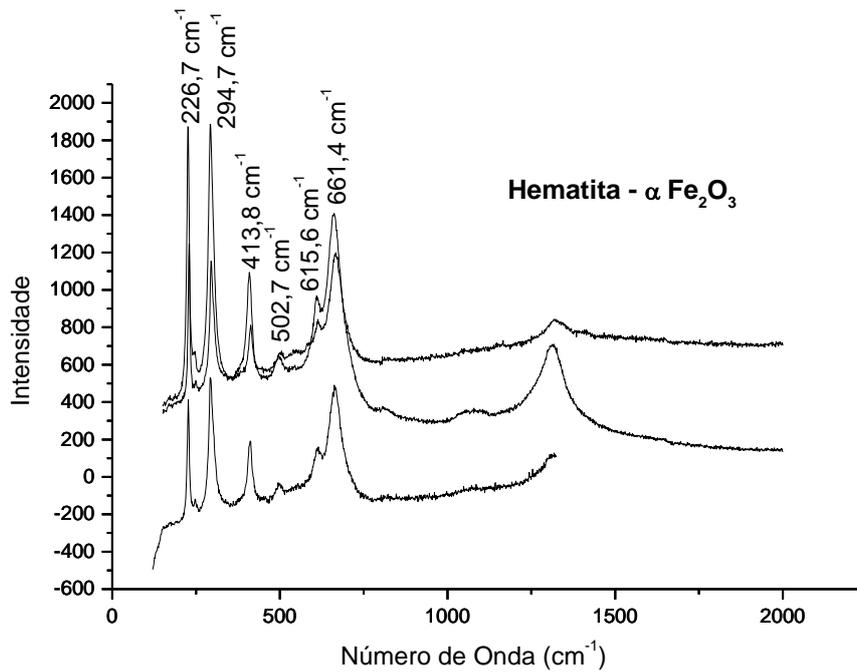


Figura 2: Espectros Raman de três regiões distintas de uma mesma amostra da magnetita reduzida no moinho de bolas.

O Raman, que é uma excelente técnica de análise estrutural de compostos de características predominantemente amorfas, como é o caso dos óxidos de manganês, também utilizado para avaliar a estrutura dos compósitos

produzidos. O espectro na **figura 3** mostra picos característicos da hausmanita, nele não são observados picos da hematita ou ainda picos da magnetita, demonstrando que elas foram quase que completamente encobertas pela hausmanita. Isso provavelmente porque elas são partículas muito pequenas, da ordem de nanômetros, devido ao processo de redução em moinho de bolas ao qual foram submetidas. A **figura 4** mostra os diagramas de DRX do compósito magnético. O padrão de difração da amostra apresentou linhas correspondentes ao padrão de difração da magnetita comercial e linhas que poderiam corresponder ao padrão de difração de hausmannite (Mn_3O_4 - ICDD 80-0382). Desta forma os dois resultados se corroboram, levando a crer que o óxido de manganês precipitado durante a síntese é hausmanita, além de confirmar o fato de que a magnetita não foi completamente transformada em hematita.

A hausmanita (Mn_3O_4) é um composto altamente estável sob o feixe de laser. O espectro Raman de Mn_3O_4 é caracterizado por um pico muito forte em 654 cm^{-1} , que foi encontrado no hausmannite mineral, bem como em qualquer amostra quimicamente preparada ou em pós comerciais (JULIEN C. M. *et al.*, 2004). Este pico corresponde à vibração de ligação Mn-O de íons bivalentes de manganês em coordenação tetraédrica (JULIEN C. M. *et al.*, 2004). Dois picos menores estão localizados em $300\text{-}310\text{ cm}^{-1}$ e $350\text{-}360\text{ cm}^{-1}$. Também tem um sinal fraco em 485 cm^{-1} (JULIEN C. M. *et al.*, 2004).

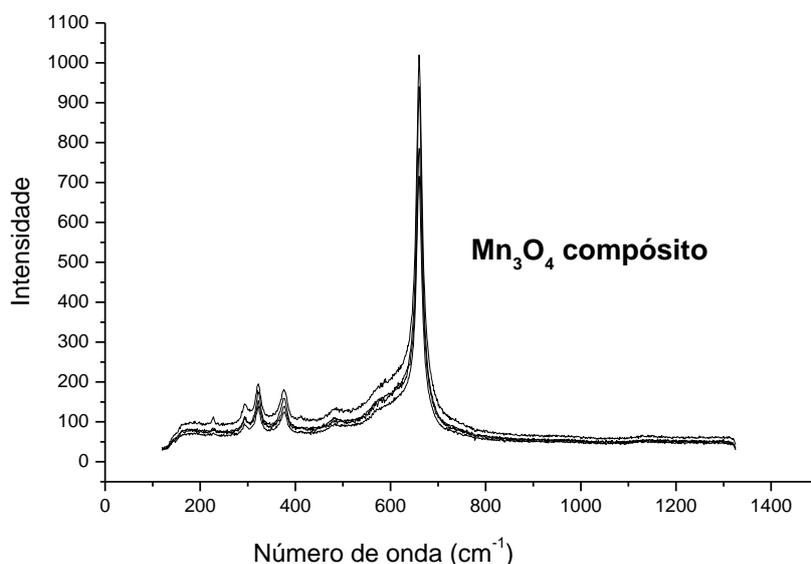


Figura 3: Espectros Raman de Várias regiões do composto de óxido de manganês contendo magnetita reduzida no moinho de bolas.

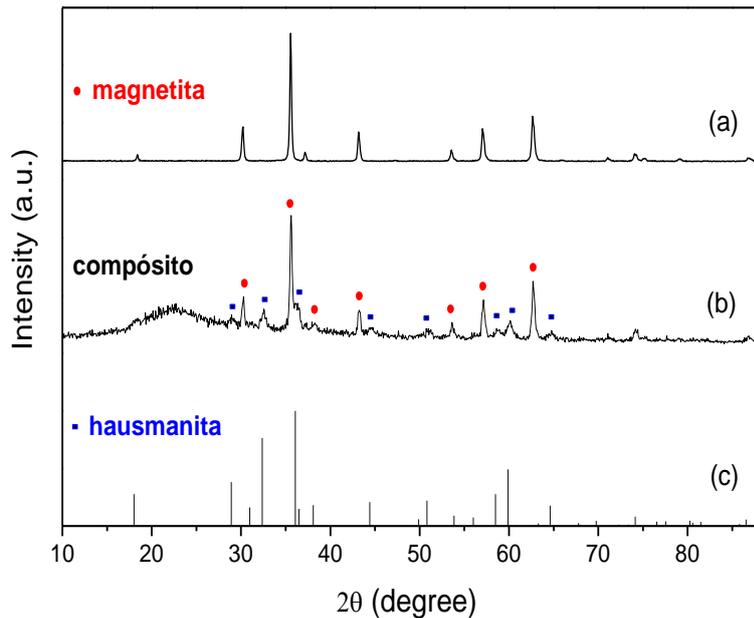


Figura 4: Padrões de difração raio-X de (a) magnetita comercial, (b) compósito magnético (c), as principais linhas de difração da hausmanita (Mn_3O_4 – ICDD 80-0382).

A **figura 5** mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura da magnetita comercial (A) e da magnetita comercial após tratamento (B), em ambas as imagens observa-se a presença de aglomerados, o que dificulta a análise do tamanho das partículas. Com tudo, nos certificamos de que apenas a superfície da magnetita tratada transformou-se em hematita, uma vez que as partículas permanecem magnéticas, característica apresentada pela magnetita, mas não pela hematita.

Já a **figura 6** é imagem microscopia eletrônica de varredura obtida do compósito magnético. Nela observa-se um aglomerado composto por partículas bem menores que $1 \mu m$, o que é compatível com sua maior área, em relação a magnetita.

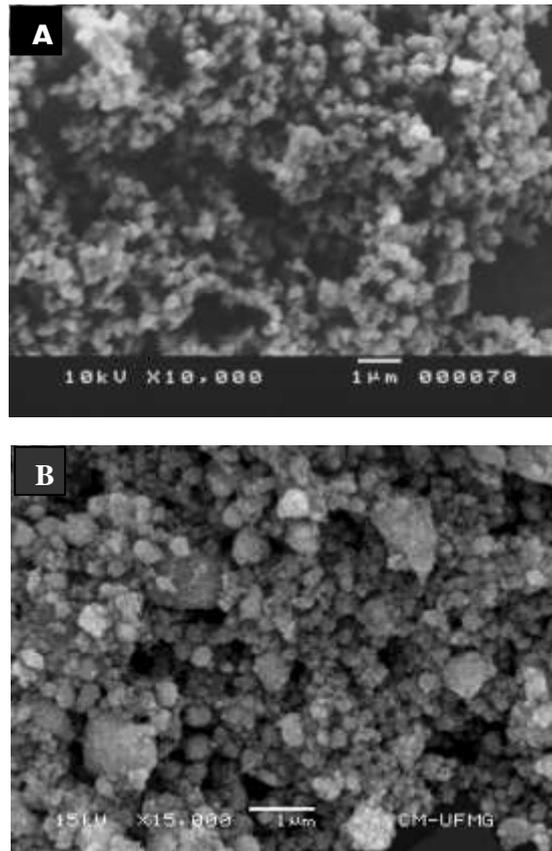


Figura 5: Imagem de MEV da magnetita comercial (A) e da magnetita comercial após tratamento (B).

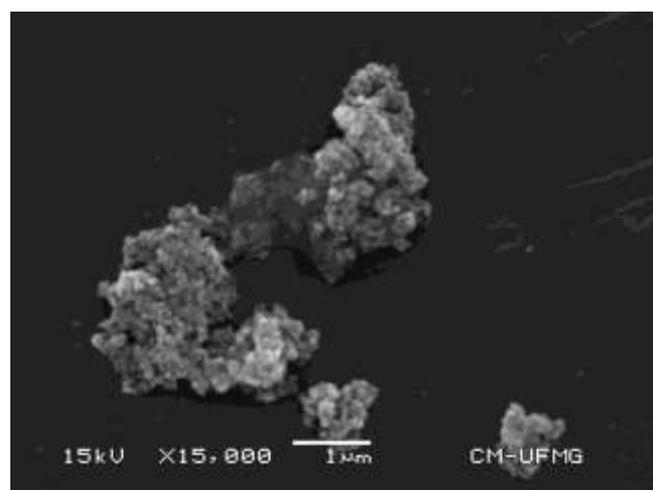


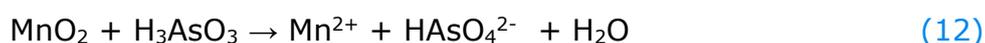
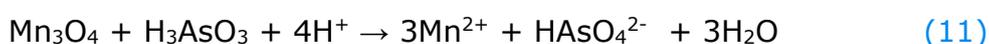
Figura 6: Imagem de MEV do composto magnético (haumanita + magnetita).

5.2. Sorção do Arsênio

Após os testes de sorção de As (III), os sobrenadantes permaneceram límpidos e os sorventes puderam ser totalmente separados por um ímã. Os valores de pH das soluções subiram para próximo de 8 durante o teste. Através da análise de espectroscopia de absorção atômica observou-se que a liberação de Mn (II) pelo sólido aumentou com o aumento das concentrações iniciais de arsênio, atingindo uma liberação máxima correspondente a 1% do manganês do sólido. O sólido em contato apenas com uma solução aquosa de pH 7 liberou cerca de 0,1% do manganês. Dessa forma conclui-se que a presença de As (III) aumenta o desprendimento de Mn, no entanto, este desprendimento não é significativo.

A **figura 7** apresenta as isotermas de sorção de As (III) para o sólido magnético e o sólido produzido na ausência de magnetita. Nelas não se observou o patamar típico da adsorção em monocamada, o que nos sugere a ocorrência de precipitação além da adsorção de As(III).

Em estudo semelhante no qual a birnessita, uma outra fase do manganês, foi obtida Dias *et al.* (2008) também observou a ocorrência do desprendimento de manganês e obteve isotermas semelhantes a do presente estudo. Segundo ele, uma possível explicação para a liberação de Mn(II) para solução durante os ensaios de adsorção, seria o fato de que o As(III) é oxidado a As(V) provocando a redução e solubilização do manganês na forma de Mn(II). Além disso, esse autor relata uma possível reação entre o As(V) e Mn(II) dissolvido resultando na precipitação do arsenato de manganês, conforme reações mostradas abaixo.



Dessa forma, com base nas informações da literatura e nos resultados obtidos, pode-se concluir que a imobilização da espécie As(III) no compósito de hausmanita, parece ocorrer tanto por adsorção quanto por precipitação, como demonstra a isoterma da **Figura 7**.

A análise da inclinação inicial das duas isotermas mostra que a inserção da magnetita no componente adsorvente não diminuiu a capacidade de adsorção do material, sendo que a capacidade máxima de adsorção dos dois sólidos ficou em torno de $0,30 \text{ mg}_{\text{As(III)}} \text{ m}^2_{\text{sólido}}$. Este valor é comparável ao valor de $0,36 \text{ mg}_{\text{As(III)}} \text{ m}^2_{\text{sólido}}$ de uma matriz natural rica em Fe_2O_3 e MnO_2 e de área superficial específica de $40,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ encontrado em trabalho de Deschamps *et al.* (2005), e bastante superior se comparado a outros valores para compostos sintéticos de óxido de manganês encontrados na literatura (CHAKRAVARTY S. *et al.*, 2002; LENOBLE V. *et al.*, 2004).

A figura 8 representa o espectro Raman dos sólidos remanescentes dos ensaios com maior concentração inicial de arsênio. Nele é possível observar que uma banda relacionada com o AsO_4 apareceu no espectro, juntamente com os picos referente a hausmanita.

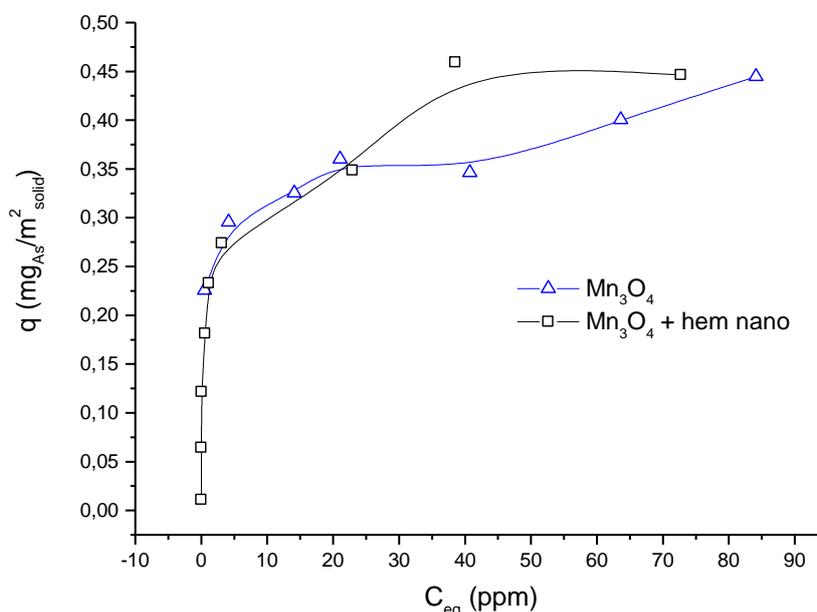


Figura 7: Isoterma de sorção de arsênio (III) em composto magnético de manganês. Condições experimentais: pH 7, 300 rpm, 24 h, $(25 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$.

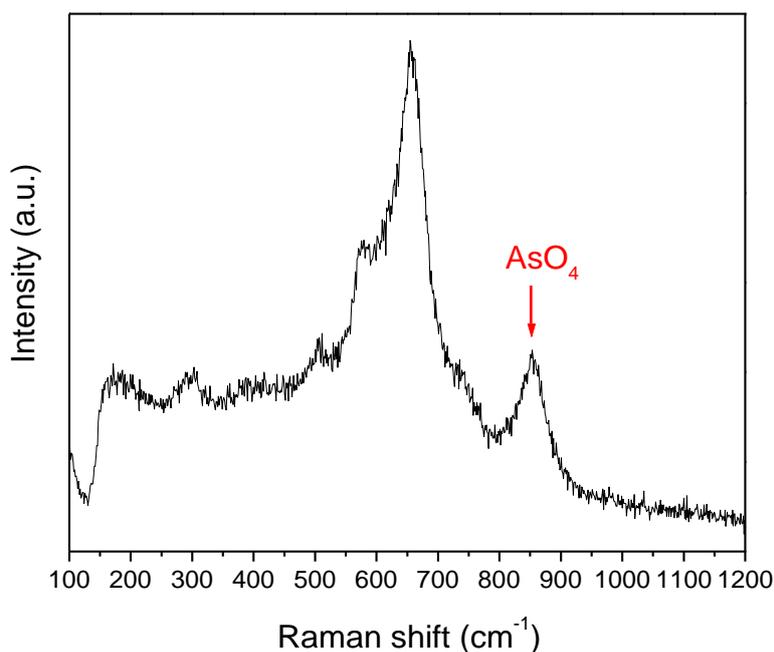


Figura 8: Espectro Raman do composto magnético após experimento de imobilização As (III).

6. CONCLUSÃO

Um composto magnético foi produzido através da precipitação de manganês na presença de magnetita utilizando-se como agente oxidante o oxigênio atmosférico. Os resultados de caracterização indicaram que o sólido obtido é bastante estável e a fase precipitada foi a hausmanita. Sua área superficial, obtida por análise de BET, é de $41\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, o que é bastante satisfatório comparada com de materiais similares presentes na literatura.

O composto foi utilizado em testes de adsorção de arsênio (III) e os resultados foram bastante promissores, demonstrando uma capacidade de imobilização de $0,30\text{ mg}_{\text{As(III)}}\text{ m}^2_{\text{sólido}}$, valor situado entre os mais altos encontrados na literatura para remoção de As(III).

A propriedade magnética da magnetita agregada ao dióxido de manganês permitiu a fácil remoção das partículas do adsorvente da solução, gerando-se dessa forma, um produto com bom potencial para aplicação industrial.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BAJPAI S.; CHAUDHURI M. Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand. **Journal of Environmental Engineering**. v. 12, n. 8, p. 782-784, 1999.

CALDERON C.; HÖLL W. H. Synthesis and application of manganese dioxide coated magnetite for selective removal of trace contaminants from water. **Proceedings IEX2008, Society of Chemical Industr. Cambridge, Englan**, 2008.

CHAKRAVARTY S.; DUREJA V.; BHATTACHARYYA G.; MAITY S.; BHATTACHARJEE S. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore. **Water Research**. v. 36 p. 25-32, 2002.

DENIZLI A.; TANYOLAC D.; SALIHA B.; ÖZDURAL A. Cibacron Blue F3GA-attached polyvinylbutyral microbeads as novel magnetic sorbents for removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions. **Journal of Chromatography**. v. 793, p. 47-56, 1998.

DESCHAMPS E.; CIMINELLI V. S. T.; HÖLL W. H. Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. **Water Research**. v.39, n.20, p.5212-5220, 2005.

DIAS, A.; AS, R. G.; SPITALE, M. C.; ATHAYDE, M.; CIMINELLI, V. S. T. Microwave-hydrothermal synthesis of nanostructured Na-birnessites and phase transgormation by arsenic (III) oxidation. **Materials Research Bulletin**. v. 43, p. 1528–1538, 2008.

DLUGOSCH T. M. Development, testing and characterization of manganese coated magnetic sorbents for the elimination of arsenic species from water. **M. Sc Thesis, International Institute for Infrastructural Hydraulic and Environmental Engineering**, 2001.

EBNER A. D.; RITTER J. A.; HARRY J. P.;. New magnetic field-enhanced

process for the treatment of aqueous wastes. **Separation Science and Technology**. v. 34, p. 1277-1300, 1999.

FERRARO J. R.; NAKAMOTO K.; BROWN C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**, 2^o ed. Academic Press, Chapter 1, 2003.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2^o ed. New York: Academic Press, 1982.

HAN R.; ZOU W.; ZHANG Z.; SHI J.; YANG J. Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, 137B, p. 384-395, 2006.

HÖLL W. H.; FRANZREB M. Development of the application of magnetic microsorbents for the elimination of hazardous inorganic contaminants from natural waters. **Forschungsvorhaben nach AZK. ITC-WGT, Karlsruhe**, 2000.

JULIEN C. M.; MASSOT M.; POINSIGNON C. Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures. **Spectrochimica Acta Part A**, 60(3):689-700, 2004.

JUBB A. M.; ALLEN H. C. VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF HEMATITE, MAGHEMITE, AND MAGNETITE THIN FILMS PRODUCED BY VAPOR DEPOSITION. **APPLIED MATERIALS E INTERFACER**. V. 2, N. 10, P. 2804-2812, 2010.

LENOBLE V.; LACLAUTRE C.; SERPAUD B.; DELUCHAT V.; BOLLINGER J. C. As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO₂-loaded polystyrene resin. **Science of the Total Environment**. v. 132, n. 6, p. 197-207, 2004.

LIM S. F.; CHEN J. P. Synthesis of an innovative calcium-alginate magnetic sorbent for removal of multiple contaminants. **Applied Surface Science**. 253:5772-5775, 2007.

MACÊDO j. A. B. **Introdução à química Ambiental – Química e Meio Ambiente e Sociedade**. 2º Ed. Minas Gerais: CRQ-MG, 2006.

OLIVEIRA L. C. A.; RIOS R. V. R. A.; FABRIS J. D.; SAPAG .; GARG V. K.; LAGO R. M. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Applied Clay Scienc.**, 22:169-17, 2003.

OSCARSON D. W.; HUANG P. M.; HAMMER U. T. Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminum oxides and calcium carbonate. **Water, Air, and Soil Pollution**. v. 20, p. 233-244, 1983.

PARSONS J. G.; LOPEZ M. L.; PERALTA-VIDEA J. R.; GARDEA-TORRESDEY J. L. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , and $MnFe_2O_4$ nanoadsorbents. **The Microchemical Journal**. V: 91, p. 100-106, 2009.

SANTOS J. A. F. **Elaboração e Caracterização de La₁-XSrXCoYFe₁-YO₃-d para Catodo de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido**. 125p. Dissertação (Mestrado em Físico Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, B.H, 2011.

SILVA G. C. **Investigação do Mecanismo de Acumulação de Ferro e Arsênio em Biomassa Vegetal Fibrosa**. 2008. 86p. Dissertação (mestrado em engenharia metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais, B.H.

TEIXEIRA, V.G. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. v. 24, n. 6, p.808-818, 2001.

TRIPATHY S. S.; BERSILLON J. L.; GOPAL K. Adsorption of Cd^{2+} on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions. **Desalination**. n. 194, p. 11-21, 2006.

VAN V. A. F. M.; VOS V. D. G. High gradient magnetic separation technique

for wastewater treatment. **Water Science and Technology**. V. 24, n. 10, p. 195-203, 1991.

ZHANG G. S.; QU J. H.; LIU H. J.; COOPER A. T.; WU R. C. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. **Chemosphere**. v. 68, p. 1058-1066, 2007a

ZHANG G. S.; QU J. H.; LIU H. J.; LIU R. P.; WU R. C. Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. **Water Research**. v. 41, p. 1921-1928, 2007b.

WU R. C.; QU J. H.; CHEN Y. S. Magnetic powder MnOFe₂O₃ - A novel material for the removal of azo-dye from water. **Water Research**. v. 39, p. 630-638, 2005.

WOOLFSON M. M. **An introduction to X-ray crystallography**. 2^o ed. Cambridge: University Press, 1997.

ANEXOS

ANEXO 1 – ARTIGO APRESENTADO EM CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DE MATEIRAIS – CBCIMAT / 2010

IMOBILIZAÇÃO DE AS(III) EM COMPÓSITO MAGNÉTICO DE MnO_2

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

*19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat,
21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil*

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 MnO_2 na presença de magnetita, utilizando-se $KMnO_4$ como agente oxidante. O compósito magnético foi utilizado para remover As de soluções aquosas. O compósito obtido apresentou área superficial de $60 \text{ m}^2/\text{g}$. As isotermas de sorção revelaram carregamentos máximos de $50 \text{ mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{sólido}}$ para As(III) e $15 \text{ mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{sólido}}$ 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 (< 5µm 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 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 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⁾.

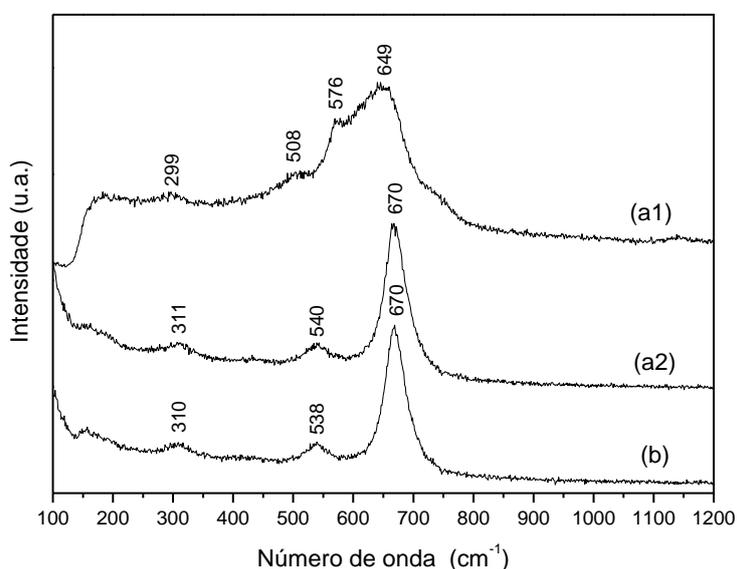


Fig. 1: Espectros Raman do (a) sólido sintetizado (duas regiões diferentes) e da (b) magnetita comercial.

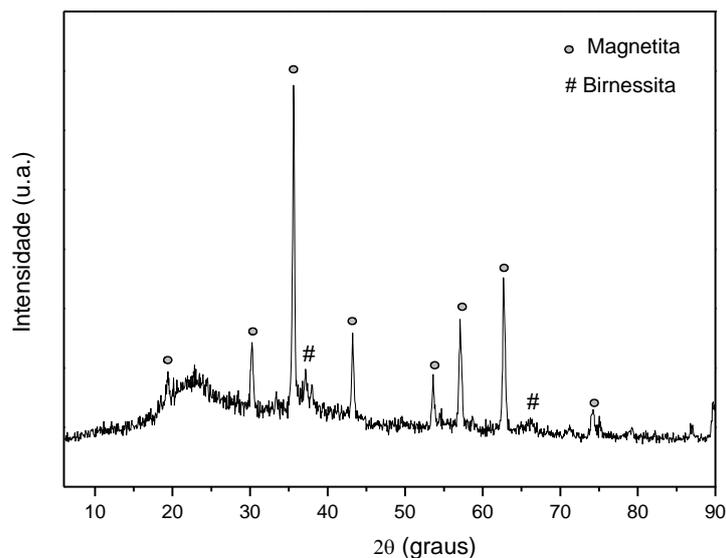


Fig. 2: Difratoograma do sólido sintetizado.

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⁾.

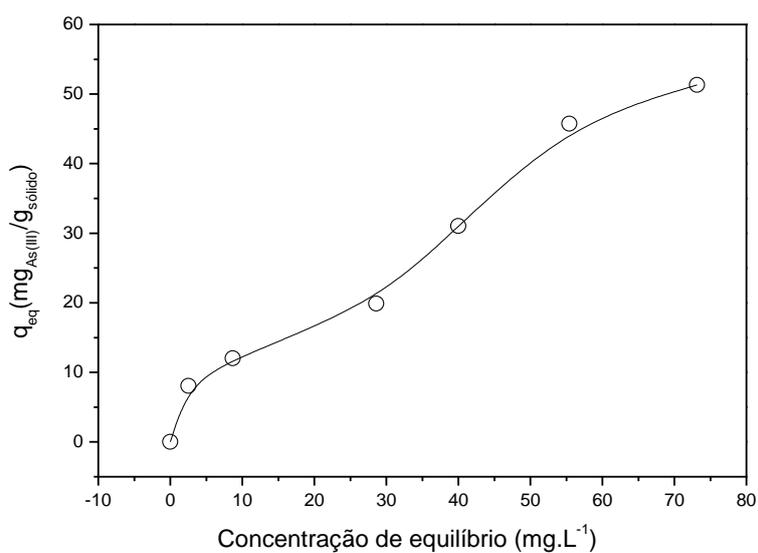
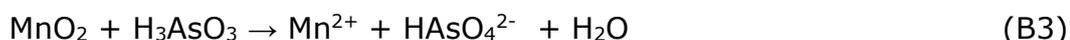


Fig.3: Isotherma de adsorção de As(III).

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).

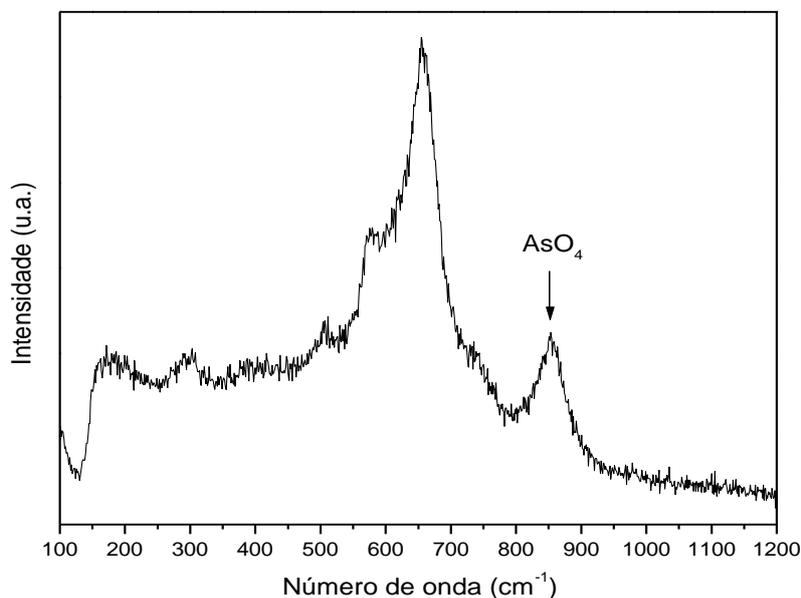


Fig. 4: Espectro Raman do sólido após ensaio de sorção de As (III).

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 sorbitiva 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.

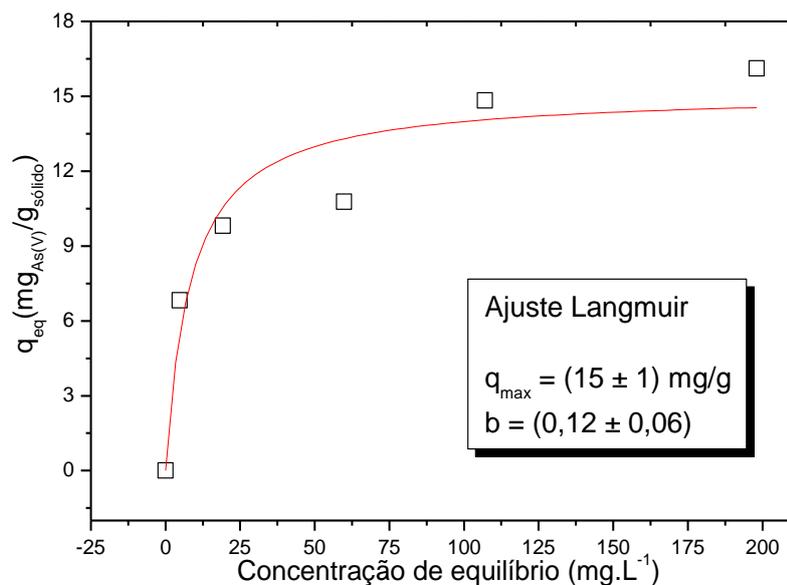


Fig. 5: Isotherma de adsorção de As(V).

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.

**ANEXO 2- BANNER APRESENTADO EM CONGRESSO LEIRO DE
CIÊNCIAS DE MATEIRAS – CBCIMAT / 2010**