

REMOÇÃO DE As (III) POR UM COMPÓSITO MAGNÉTICO DE Mn_3O_4

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

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270-901. email: ciminelli@demet.ufmg.br

²Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
Av. Amazonas, 5253, Nova Suíça, Belo Horizonte, MG, 30480-000. email:
angelamello@des.cefetmg.br

³Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Acqua

RESUMO

A demanda crescente por água de qualidade, seja para consumo humano seja 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. Nesse trabalho um compósito magnético é desenvolvido e sua capacidade para remover As(III) de soluções aquosas testada. O compósito magnético foi sintetizado através da precipitação de Mn_3O_4 , utilizando-se O_2 como agente oxidante, na presença de nanopartículas magnéticas. Os resultados obtidos mostraram que o compósito é eficiente para remover As(III) sendo capaz de reduzir as concentrações de 1 a 5 mg/L para abaixo do nível permitido pela Organização Mundial de Saúde, OMS, em água para consumo humano (10 μ g/L). A propriedade magnética do compósito permitiu sua fácil separação do meio líquido através da aplicação de campo magnético, substituindo a etapa de filtração, que é um processo oneroso em se tratando de grandes volumes para a indústria.

PALAVRAS-CHAVE: adsorvente magnético; arsênio; óxido de manganês.

1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um dos elementos mais tóxicos presentes no meio ambiente e apresenta uma ameaça à saúde humana. A Organização Mundial de Saúde estabeleceu que a concentração de arsênio em água potável não deve ultrapassar o limite de 10 µg/L (World Health Organization, 2008).

A adsorção é um dos métodos mais eficientes na remoção de arsênio em concentrações mais baixas. Normalmente, a capacidade sortiva de um material está relacionada com sua área superficial específica e carga de superfície e, por isso, materiais amorfos e nanoestruturados são melhores adsorventes.

Nanopartículas magnéticas, homogeneamente dispersas em água, oferecem a possibilidade de serem separadas magneticamente, introduzindo a possibilidade de menor consumo energético que o típico processo de filtração (Yavuz et al., 2006; Tuutijarvi et al., 2009). Adsorventes magnéticos usam nanopartículas magnéticas como substrato, combinando a oportunidade da separação magnética com o aumento da capacidade sortiva pela incorporação de estruturas ou materiais mais ativos (Qu, 2008). Os óxidos de manganês destacam-se como materiais ativos por sua elevada área superficial, elevada carga superficial e capacidade de oxidar o As(III) a As(V).

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar adsorventes magnéticos de óxido de manganês de baixo custo para serem usados na remoção de As(III) de águas contaminadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese do compósito magnético

Em um béquer de 2000 mL foram adicionados 1,0 g de magnetita comercial ($< 5\mu\text{m}$ 98% Sigma-Aldrich), reduzida em moinho de bolas por 4h, e 1000 mL de água deionizada. O pH foi ajustado para 12 com uma solução 1 M de KOH (Fluka). Em seguida foram adicionados 45 mL de uma solução 1 M de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98% PA Sigma-Aldrich) de forma estagiada (9 mL a cada 5 min). Durante os 30 min de reação, a mistura foi mantida sob agitação com rotação de 750 rpm e aeração constantes.

2.2. Caracterização

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.

2.3. Teste de sorção

Frascos de 250 mL contendo 100 mL de solução de As (III) em concentrações de 1 a 25 mg/L e 0.2 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 e em pH 5. As soluções iniciais foram preparadas através da dissolução do sal AsNaO_2 (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 Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES, para quantificação do Fe, Mn e As, com o objetivo de verificar a estabilidade do sólido, bem como sua capacidade sortiva.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do sólido

As partículas de magnetita comercial reduzidas em um moinho de bolas por quatro horas apresentaram uma área superficial específica de $37 \text{ m}^2/\text{g}$, seis vezes maior que a da magnetita comercial. O diâmetro médio das partículas pode ser estimado assumindo-se uma simetria esférica de acordo com a seguinte equação:

$$d_{BET} = (6 \times 10^3) / \rho S \quad (1)$$

onde d_{BET} é o diâmetro da partícula em nanômetros; ρ é a densidade do sólido em g/cm^3 ($5,20 \text{ g}/\text{cm}^3$ para a magnetita) e S representa a área superficial específica em m^2/g (Alcalá et al., 2004). As partículas reduzidas apresentam, portanto, um diâmetro de 30 nm aproximadamente. Dessa forma, após a redução, as partículas vão da escala micro para a escala nano. A área superficial específica do compósito é de $41 \text{ m}^2/\text{g}$, valor próximo do valor encontrado para as partículas magnéticas.

A Fig. 1 mostra os espectros Raman das partículas de magnetita (Fe_3O_4) antes (a) e após (b) a redução. Pode-se observar que o espectro da magnetita após a redução apresenta os picos característicos da hematita (Fe_2O_3), indicando uma transformação de fase (Müller et al., 2010). Entretanto, essa transformação de fase é superficial, já que as partículas continuam magnéticas.

O espectro Raman (a) e o difratograma (b) do compósito magnético sintetizado são mostrados na Fig. 2. Tanto o espectro Raman quanto o difratograma apresentam os picos característicos da hausmanita (Mn_3O_4) (Julien et al., 2004). O fato de não podermos detectar a presença de hematita no compósito indica que as partículas de Mn_3O_4 cobriram completamente as nanopartículas magnéticas.

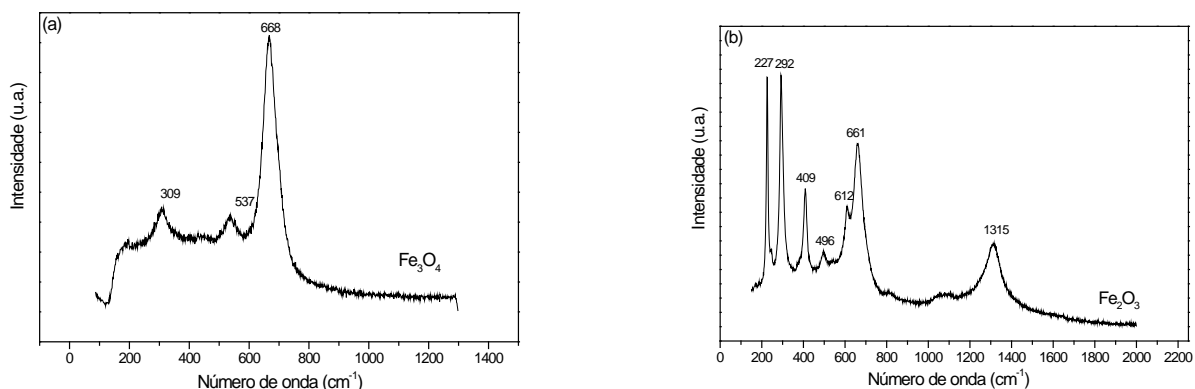


Fig. 1: Espectros Raman das partículas de magnetita (Fe_3O_4) antes (a) e após (b) o processo de redução com moinho de bolas.

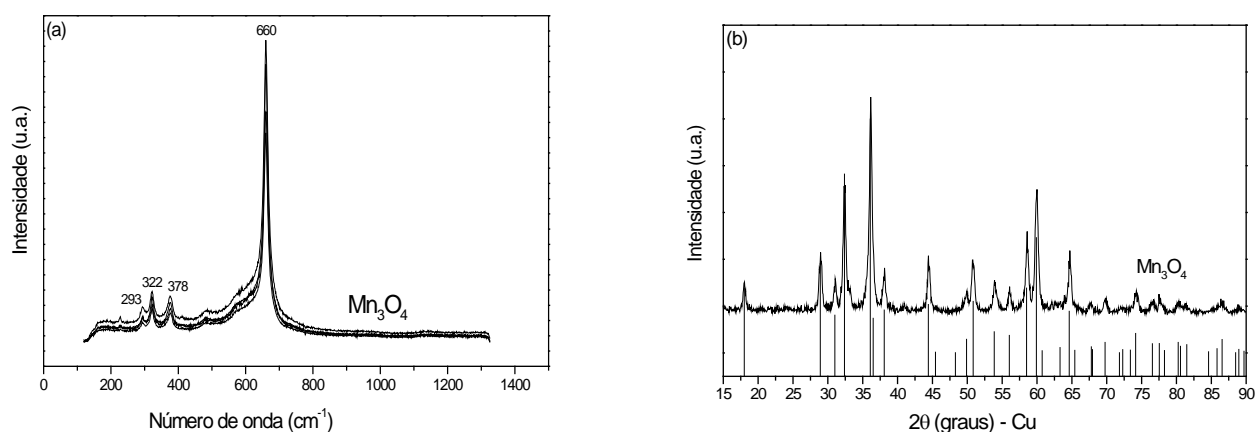


Fig. 2: Espectro Raman (a) e difratograma (b) do composto magnético sintetizado.

3.2. Sorção de Arsênio

A quantidade de As que um adsorvente pode adsorver a baixas concentrações de equilíbrio tem mais significado prático que sua capacidade sortiva máxima. Ao final do processo de adsorção do As(III) foi construída uma isoterma que é mostrada na Fig. 3. Os resultados mostram que o sólido apresenta uma alta afinidade pelo arsênio e é capaz de reduzir as concentrações de 1 a 5 mg/L para abaixo do nível permitido pela OMS de 10 $\mu\text{g/L}$. Os valores são comparáveis aos valores encontrados na literatura para óxidos de Mn sintetizados (Dias et al., 2008; Mohan e Pittman, 2007; Parsons et al., 2009).

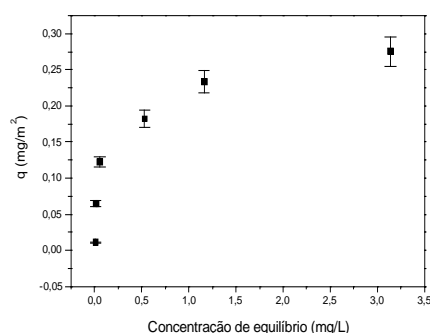


Fig.3: Isoterma de adsorção de As(III).

Através da análise dos sobrenadantes oriundos dos ensaios de sorção de As(III), foi possível observar que a concentração de Mn(II) em solução mantém-se em torno de 3 mg/L, que corresponde a aproximadamente 0,2% da quantidade de Mn presente no sólido. Esse valor está bem acima do nível permitido de 0,4 mg/L para Mn em água potável (World Health Organization, 2008). Entretanto, o Mn dissolvido pode ser reprecipitado.

Não foi encontrado ferro nas soluções (concentração <0,01 mg/L, de acordo com o limite de detecção do ICP-OES), o que demonstra que as partículas magnéticas não são dissolvidas durante os ensaios.

4. CONCLUSÕES

Um compósito magnético foi produzido através da precipitação de óxido de manganês na presença de nanopartículas de magnetita cobertas por hematita. Os resultados de caracterização indicaram que o óxido de manganês formado é a hausmanita (Mn_3O_4). O presente sólido foi utilizado em testes de adsorção de arsênio e os resultados demonstraram que o compósito é eficiente para remover As(III) em baixas concentrações. A propriedade magnética da magnetita, agregada ao óxido de manganês, permite uma fácil remoção das partículas sorventes da solução.

5. AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer aos órgãos financiadores, CNPq, CAPES, Fapemig e INCT-Acqua, e à funcionária Andréia Bicalho do Laboratório de DRX do DEMIN-UFMG pelos difratogramas obtidos.

6. REFERÊNCIAS

Alcalá, M.D., Criado, J.M., Real, C. Synthesis of nanocrystalline magnetite by mechanical alloying of iron and hematite. *Journal of Materials Science*, 39, p.2365-2370, 2004.

Dias, A., As, R.G., Spitale, M.C., Athayde, M., Ciminelli, V.S.T. Microwave-hydrothermal synthesis of nanostructured Na-birnessites and phase transformation by arsenic (III) oxidation. *Materials Research Bulletin*, 43, p.1528–1538, 2008.

Julien, C.M., Massot, M., Poinsignon, C. Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A*, 60:3, p.689-700, 2004.

Mohan, D. & Pittman Jr, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, p.1-53, 2007.

Müller, K., Ciminelli, V.S.T., Dantas, M.S.S., Willscher, S. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Research*, 44, p.5660-5672, 2010.

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*, 91, p.100-106, 2009.

Qu, J. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20, p.1-13, 2008.

Tuutijarvi, T., Lub, J., Sillanpas, M., Chen, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166, p.1415-1420, 2009.

World Health Organization, *Guidelines for Drinking Water Quality, Volume 1 - Recommendations*, 3rd edition, Geneva, 2008.

Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Prakash, A., Falkner, J.C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H.J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., Colvin, V.L. Low-Field magnetic separation of monodisperse Fe_3O_4 nanocrystals. *Science*, 314, p.964-967, 2006.