

SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS NA ÁGUA

Bianca Faceto⁽¹⁾

Bacharel em Ciência e Tecnologia (2016), em Química (2020) e Mestranda em Biotecnologia pela Universidade Federal do ABC. Atua desde 2016 como Técnica em Sistemas de Saneamento na ETA Guaraú pela SABESP.

Erika Gislene Padilha da Silva⁽²⁾

Bacharel e Licenciada em Química (2005) e Mestranda em Saneamento pela Faculdade de Engenharia Civil-FEC/UNICAMP. Atua desde 2002 como Técnica em Sistemas de Saneamento na ETA Guaraú pela SABESP.

Jean Jacques Bonvent⁽³⁾

Bacharel em Físico-Química pela Université Bordeaux (1989) e Doutor em Físico-Química pelo Centre de Recherche Paul Pascal CNRS (1992). Atualmente, é pesquisador e professor associado da Universidade Federal do ABC.

Endereço⁽¹⁾: Estrada Santa Inês, s/n – Jardim Pedra Branca – São Paulo – São Paulo – CEP: 02639-000 - Brasil - Tel: +55 (11) 2233-9422 - e-mail: bfdias@sabesp.com.br.

RESUMO

As águas de abastecimento podem ter diferentes substâncias presentes na sua composição, como por exemplo, o íon metálico Manganês (Mn), que pode alterar suas propriedades estéticas e organolépticas. Este elemento, quando em elevadas concentrações, aumenta o nível de turbidez da água além de causar problemas nos sistemas de distribuição da mesma. A remoção de metais pesados de efluentes é usualmente feita através de precipitação dos metais na forma de hidróxidos, seguida por filtração e descarte do precipitado. No entanto, essa técnica apresenta algumas desvantagens, como ineficiência do processo caso os metais estejam complexados ou na forma de ânions, limitação da concentração do metal remanescente devido à solubilidade, e quantidade de lodo gerada. Este trabalho propôs a síntese de um adsorvente magnético a partir do carvão ativado comercial para a remoção do manganês. Resultados preliminares mostram que a síntese foi promissora, pois apresentou magnetismo e uma remoção de 89% do manganês, em comparação a 72% do carvão inicial. Assim, além de apresentar maior remoção, ainda poderá ser retirada facilmente por um processo de separação magnética.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado, nanopartícula magnética, manganês.

INTRODUÇÃO

O manganês é um metal que possui ampla aplicação e ocupa papel importante no Brasil, sendo utilizado, principalmente, na indústria do aço. Além disso, é componente essencial na fabricação de ligas de aços especiais. O principal setor consumidor é o siderúrgico, o qual, em nível mundial, representa 85% da demanda por manganês. No entanto, preocupações ambientais podem surgir com as operações de extração e beneficiamento de minérios de manganês. O manganês está presente no solo e em minerais como dióxido mangânico. As formas de carbonatos insolúveis como rodocrosita ($MnCO_3$), também são frequentes. As águas subterrâneas podem apresentar apreciáveis quantidades de dióxido de carbono dissolvido ($30-50 \text{ mg L}^{-1}$) e os carbonatos podem ser dissolvidos para formas solúveis, como o bicarbonato manganoso ou ainda na forma de sulfato.

As tecnologias tradicionais de tratamento de água potável (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) muitas vezes não são eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas. Geralmente os íons metálicos solúveis são removidos da água por precipitação. Porém, a remoção dos metais, na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos ou sulfatos, a qual é obtida através da adição de coagulantes, apresenta algumas desvantagens, entre as quais podemos citar: precipitação ineficiente se os metais estão complexados ou na forma de ânions; a menor concentração do metal alcançada é limitada pelo produto de solubilidade; grande quantidade de lodo é gerada após a decantação; necessidade de uma posterior filtração para remoção dos sólidos suspensos e clarificação da água tratada. A aeração para remoção de manganês é um processo ineficiente e lento em valores de pH em torno do neutro.

Comumente são requeridos oxidantes fortes como o permanganato de potássio (KMnO_4) em valores de pH maiores que 7,5, cloro (Cl_2) em valores de pH maiores que 8,5-9,0 e dióxido de cloro (ClO_2) em valores de pH maiores que 7,0. Além disso, esses agentes oxidantes fortes (KMnO_4 , NaOCl , ClO_2 , O_3) podem formar compostos indesejáveis, como por exemplo, trihalometanos, que são substâncias potencialmente cancerígenas. Ou ainda, gerar resíduos com elevado teor de metais, especialmente o Alumínio, no caso da aplicação de coagulantes como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, que apresenta sérios riscos ambientais, além de estar associado a doenças como anemia microcítica e Mal de Alzheimer.

Segundo Carlson *et al.* (1997) uma variedade de efeitos negativos, incluindo coloração, sabor e problemas em canalizações, podem ser atribuídos a presença de ferro e manganês em sistemas de abastecimento de água. A presença de ferro e manganês apesar de, aparentemente, não causar inconvenientes relacionados a saúde nas concentrações habitualmente encontradas podem comprometer a confiabilidade pública quanto ao sistema de tratamento. Além dos problemas já apresentados, Wong (1984) cita que os metais causam problemas em unidades de abrandamento por se depositarem nas colunas trocadoras.

Vários outros métodos podem ser usados para remoção de metais em solução, dentre esses métodos, destaca-se: adsorção, troca iônica e precipitação. Adsorção é o processo de acumulação de uma substância designada adsorvato na interface de um sólido designado adsorvente. A capacidade de adsorção depende de características do material adsorvente. Um bom adsorvente é aquele que possui grande área superficial, como também uma rede de poros relativamente grande para o transporte do adsorvato para o seu interior. A adsorção com carvão ativado tem sido uma alternativa adotada pelas ETAs para complementar o processo de tratamento das águas, quando há toxinas dissolvidas nas águas e o tratamento convencional mostra-se ineficiente.

O carvão ativado tem sido muito usado, principalmente devido a sua alta área de superfície, o que o torna um adsorvente eficiente. Além disso, o Brasil é um grande produtor desse material. O carvão ativado apresenta uma alta superfície interna e apresenta uma grande variedade de grupos funcionais em sua superfície, os que o tornam ideal para adsorção. Um entrave no uso do adsorvente sólido é sua remoção do meio após o tratamento, muito dos materiais usados são particulados muito finos, o que torna difícil sua remoção do meio por filtração ou centrifugação.

Nesse contexto os materiais magnéticos surgem como interessante alternativa para separação do adsorvente com uso de um campo magnético e seu reuso novamente no sistema de tratamento. A aplicação de compósitos magnéticos para resolver problemas ambientais tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Compósitos magnéticos podem ser usados para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após a adsorção, podem ser separados por um simples processo magnético. Alguns exemplos desta tecnologia são a utilização de partículas magnéticas para acelerar a coagulação em esgoto, magnetita recoberta com polímeros para remoção de radionuclídeos do leite e poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno) para a remoção de corantes orgânicos. A utilização dos óxidos de ferro, principalmente, apresenta vantagens em relação à outros óxidos, por facilidade de síntese, magnetismo, baixa toxicidade, biocompatibilidade, alta capacidade de adsorção e baixo custo.

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo utilizar o carvão ativado já comprado pelas Estações de Tratamento, magnetizá-lo com a adição de nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas previamente e avaliar sua eficiência para a remoção de manganês no meio aquoso.

METODOLOGIA UTILIZADA

Os reagentes empregados foram usados sem purificação prévia e são listados a seguir: Cloreto férrico hexa-hidratado (Dinâmica Quim. Cont. Ltda.); Hidróxido de sódio 5% (Sabesp TOQ); Sulfato ferroso P.A. reagente ACS $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich); e o Carvão Ativado Pulverizado CarboActiv K (Brascarbo Agroindustrial Ltda), que será denominado aqui como CA. As nanopartículas de magnetita foram preparadas usando-se o método da precipitação simultânea de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Soluções contendo $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de sal ferroso e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de sal férrico foram preparadas e misturadas. Uma solução de NaOH 5% foi adicionada lentamente à solução de ferro, sob agitação, até atingir o pH 11 para obter as nanopartículas de magnetita. O preto obtido apresentou magnetismo e foi denominado MG. Para a preparação do adsorvente, adicionou-se lentamente 20g de carvão ativado sob agitação. Foi levado ao banho ultrassom por 1h e depois ficou em repouso por 24h. O precipitado foi lavado com água destilada, filtrado e seco a 60°C e foi denominado CM. A análise da eficiência na remoção do manganês foi realizada pelo método PAN

Hach 1849, em um Espectrofotômetro Modelo DR3900. O meio para a análises foi uma solução padrão de manganês 0,2 ppm, durante 24h.

Na Figura 1 está apresentado o esquema simplificado da síntese.

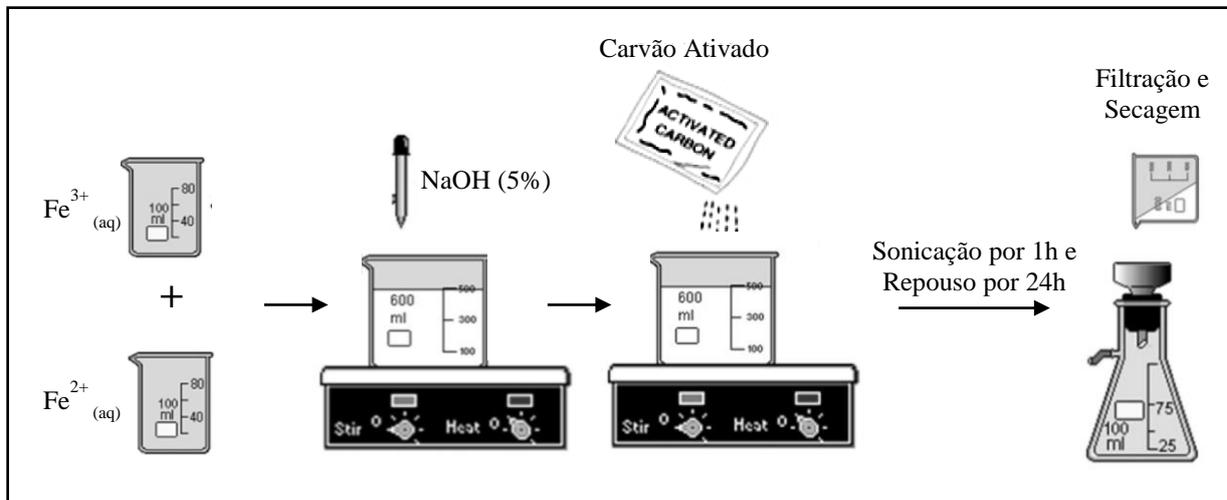


Figura 1: Esquema da síntese do carvão ativado magnético.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O carvão ativado utilizado foi comprado e aprovado em todos os testes realizados pela Sabesp (Companhia de Saneamento Básico do Estado de Saneamento) e apresentou número de iodo >800 min em todas as análises. Este número está relacionado com a adsorção de moléculas de pequeno peso molecular e é usado como um índice representativo da quantidade de microporos presente na amostra de carvão. Na figura 2 estão apresentados materiais depois das sínteses. Na figura 2(b) observa-se a alta magnetização das nanopartículas após a coprecipitação, um processo simples, que não precisou de aquecimento ou demais agentes redutores. Na figura 2(d) observa-se o CM em solução aquosa e sua magnetização residual, também indicando facilidade na sua separação após a aplicação.

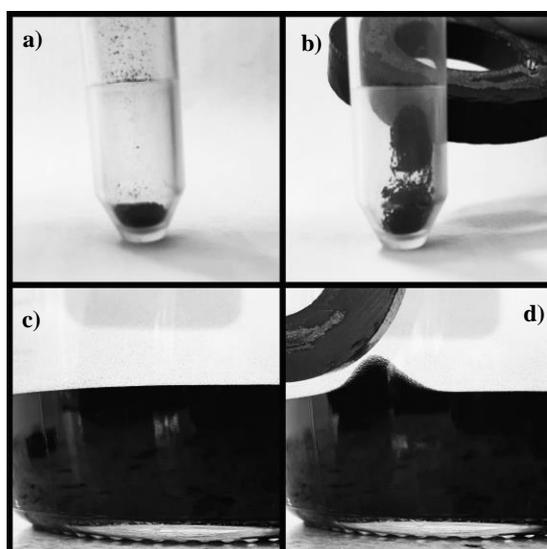


Figura 2: Materiais sintetizados sem e com a presença de ímã. Em (a) e (b) as nanopartículas MG, e em (c) e (d) o carvão CM em solução aquosa.

Na figura 3 está apresentado um comportamento usual da “nuvem” de metais que ocorre quando há inversão térmica por chuvas ou mudanças bruscas na temperatura dos mananciais. Logo, mesmo um manancial que normalmente não apresente concentrações mais altas de manganês pode apresentar por um período específico de dias e é interessante que tenha opções para quando o tratamento convencional não se mostrar adequado.

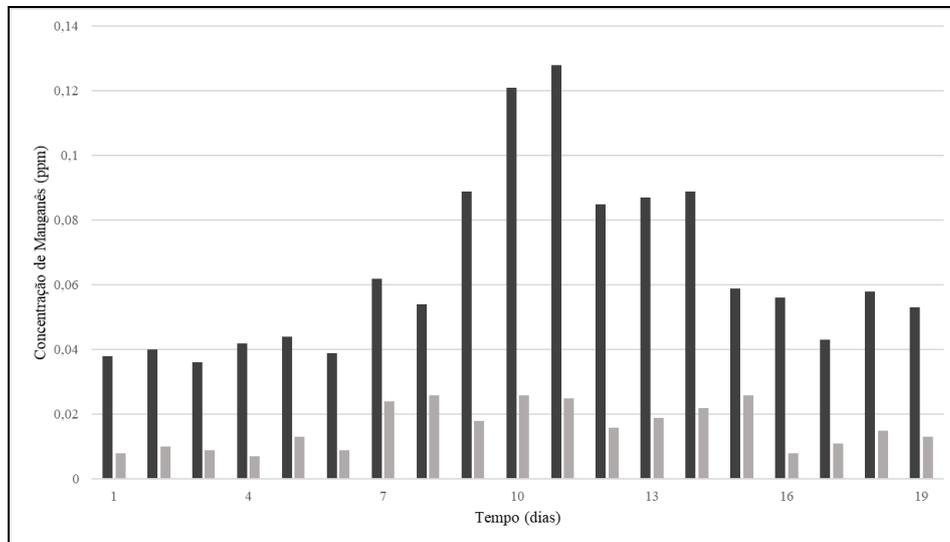


Figura 3: Concentração de manganês em águas afluentes e efluentes de uma ETA.

Na figura estão apresentados os resultados de remoção tanto para o carvão comercial sem preparo prévio (à esquerda) e para o magnetizado (à direita). O material com as nanopartículas magnéticas apresentou não só a vantagem de poder ser separado do meio como também apresentou remoção de 89% de manganês em relação à solução inicial.

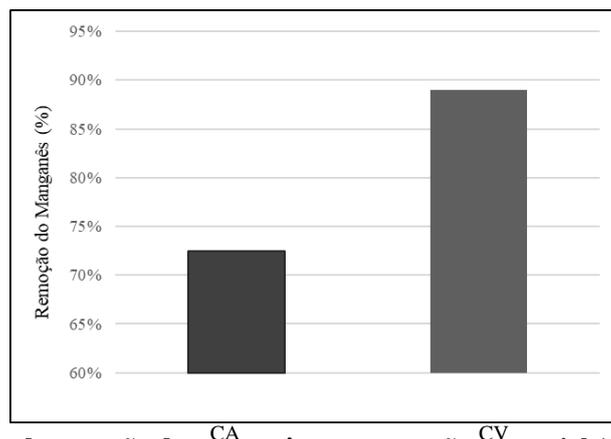


Figura 4: Resultados de remoção do manganês para o carvão comercial (CA) e o magnético (CV).

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi sintetizado um adsorvente magnético a partir de carvão ativado comercial e nanopartículas de óxido de ferro. A síntese se mostrou de fácil preparação e resultados satisfatórios. A análise da eficiência da remoção do manganês na água também se mostrou satisfatória e com resultados promissores para pesquisas futuras. Devido à pandemia do vírus COVID-19 não foi possível realizar as caracterizações morfológicas do material, logo, os próximos passos serão essas caracterizações e estudos cinéticos tanto da remoção do manganês quanto de outros contaminantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FIGUEIREDO, J.L., PEREIRA, M.F.R., FREITAS, M.M.A., ÓRFÃO, J.J. *Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon*, v.37, p. 1379-1389, 1999.
2. MADEIRA, V.S., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.F.P.M. *Utilização de carvão adsorvente para a remoção de íons ferro em águas naturais*. <http://www.enq.ufsc.br>, 2008.
3. SICUPIRA, D.C. *Remoção de manganês de drenagem ácida de mina utilizando carvão de osso*. Belo Horizonte, 2012. Dissertação de Mestrado-PPGEM-UFMG, p.76, 2012.
4. JIANG, W. et al. *Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. Chem. Eng. J.* v.222, p. 527–533, 2013.
5. OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V. R. A.; FABRIS, J.D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R.M. *Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon* v. 40, p. 2177 –2183, 2015.
6. PANG, Y.; ZENG, G.; TANG, Y. *Preparação e aplicação de maior estabilidade nanopartículas magnéticas para remoção rápida de Cr (VI). J Chem Eng.* v.175, p. 222-227, 2011.
7. PARK, H.; KODURU, J. R.; CHOO, K.; LEE, B.. *Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. Journal of Hazardous Materials* v. 286, p. 315–324, 2015.
8. Di Bernardo L, Dantas AD. *Métodos e técnicas de tratamento de água*, 2015.
9. Di Bernardo, L. and Dantas, Â.D.B., *Metodos e tecnicas de tratamento de água. Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 11(2), pp.107-107, 2006.
10. De Julio M, Neves EF, Trofino JC, Di Bernardo L. *Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. Engenharia Sanitária e Ambiental.* v. 11(3), p. 260-268, 2006.