



APLICAÇÃO DO NANOADSORVENTE SINTÉTICO Mn_3O_4/Fe_3O_4 PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS $Cd(II)$

SOUZA, D.O.¹, TEIXEIRA, L.S.¹, FERREIRA, A.M.¹

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Química.
e-mail: debora.o.souza@live.com

RESUMO

Nesse trabalho realizou-se a síntese, caracterização e aplicação de nanoadsorvente magnético à base de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) aglomeradas com hausmanita (Mn_3O_4) para pré-concentração dos íons cádmio (Cd^{2+}) em meios aquosos, aplicando a técnica de absorção atômica em chama (EAAC) para determinar concentrações da ordem de grandeza $\mu g L^{-1}$. O nanoadsorvente foi sintetizado pelo método de co-precipitação em meio alcalino, resultando em nanopartículas de Mn_3O_4/Fe_3O_4 de 8 a 20 nm de diâmetro e $38,19 m^2 g^{-1}$ de área superficial específica medidos pelo método BET. Após o processo de adsorção, o nanoadsorvente carregado com os íons Cd^{2+} foi separado com ímã e submetido à dessorção usando $HCl 0,10 mol L^{-1}$. Determinou-se a concentração na solução dessorvida por EAAC. Os efeitos principais das variáveis e os efeitos de suas interações sobre o fator de pré-concentração (FPC) foram investigados usando planejamento fatorial 2^4 . O procedimento de preparo da amostra desenvolvido neste trabalho apresentou FPC de 17 vezes, considerando os limites máximos permitidos pela legislação e o LQ da técnica de determinação, a pré-concentração empregando o nanoadsorvente e posterior determinação por EAAC é uma excelente alternativa para análise de águas, garantindo economia, menor impacto ambiental e veracidade dos resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Pré-Concentração, Nanoadsorvente magnético, Cádmio.

ABSTRACT

In this work the synthesis, characterization and application of magnetic nanoadsorbents based on nanoparticles of magnetite (Fe_3O_4) agglomerated with hausmanite (Mn_3O_4) for preconcentration of the ions cadmium (Cd^{2+}) in aqueous media were applied, applying the atomic absorption technique (FAAS) to determine concentrations of the order of magnitude $\mu g L^{-1}$. The nanoadsorbent was synthesized by the co-precipitation method in alkaline medium, resulting in Mn_3O_4/Fe_3O_4 nanoparticles of 8 to 20 nm in diameter and $38,19 m^2 g^{-1}$ of specific surface area measured by the BET method. After the adsorption process, the nanosorbent loaded with the Cd^{2+} ions was stripped with magnet and desorbed using $0,10 mol L^{-1} HCl$. The concentration in the solution desorbed was determined by FAAS. The main effects of the variables and the effects of their interactions on the preconcentration factor (FPC) were investigated using factorial planning 2^4 . The sample preparation procedure developed in this study presented FPC of 17 times, considering the maximum limits allowed by the legislation and the LQ of the determination technique, the preconcentration using nanoadsorbent and subsequent determination by FAAS is an excellent alternative for water analysis, guaranteeing economy, lower environmental impact and veracity of the results.

KEYWORDS: Adsorption, Pre-Concentration, Magnetic Nanoadsorbent, Cadmium.

1. INTRODUÇÃO

O atendimento da demanda crescente de água com qualidade para o consumo humano e à atividade industrial representa um dos grandes desafios da atualidade. Esse desafio é ampliado ao se considerar a necessidade de se quantificar de forma segura, rápida e econômica compostos contaminantes em concentrações na faixa de traços. Neste contexto, é que se insere o uso de materiais funcionais para imobilização e pré-concentração de espécies contaminantes dos efluentes industriais e água de abastecimento visando sua quantificação por técnicas analíticas menos sofisticadas.

O nosso grupo de pesquisa tem trabalhado, com êxito, na síntese de materiais adsorventes de alto desempenho, baseado em compósitos magnéticos, de forma a associar propriedades físico-químicas específicas (seletividade) e elevada área superficial (reatividade) (Cunha *et al.* 2019; Heitmann, 2014; Silva, 2012, 2014). Dentre os materiais desenvolvidos, o compósito magnético composto de nanopartículas de magnetita e hausmanita apresentou bom desempenho para adsorção de íons Cd^{2+} possibilitando sua posterior dessorção (Heitmann, 2016).

O cádmio (Cd) é classificado como um dos mais perigosos contaminantes pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA devido à sua ampla emissão e alta toxicidade para animais e humanos, mesmo em baixas concentrações. Visando proteger a exposição humana a este contaminante a legislação brasileira preconiza por meio da Portaria nº 2914, de dezembro de 2011, que dispõe sobre a água para o consumo humano e seus padrões de potabilidade, o valor máximo permitido de cádmio em água potável ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$), e por meio da Resolução - RDC nº 430, de 13 de maio de 2011, o valor máximo permitido para concentração de cádmio em águas disponibilizadas para o consumo humano de classe 1 ($0,001 \text{ mg L}^{-1}$) e classe 3 ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$), regulamentado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) (HEITMANN *et al.*, 2014; BRASIL, 2011)

A determinação precisa de traços de cádmio em amostras de água é particularmente importante do ponto de vista toxicológico e ambiental e pode ser realizada empregando um grande conjunto de técnicas e procedimentos analíticos onde podemos destacar, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica em chama que, devido a seu baixo custo, simplicidade, boa seletividade e alta frequência analítica, é o principal instrumento para a determinação de metais pesados em muitos laboratórios (WANG *et al.*, 2014). Entretanto, essa técnica não apresenta sensibilidade adequada para quantificação de espécies analíticas em concentrações da ordem de grandeza $\mu\text{g L}^{-1}$, já que reporta resultados na faixa de mg L^{-1} , sendo necessário uma etapa de pré-concentração para contornar essa limitação.

Vários métodos de pré-concentração têm sido propostos como precipitação, extração em fase sólida, extração líquido-líquido, extração em ponto de nuvem, filtração por membrana e eletroanalítica, e são escolhidos de acordo com a natureza da amostra, a concentração do analito e a técnica empregada para a quantificação.

Dentre os vários procedimentos de pré-concentração citados, a extração em fase sólida (SPE), baseada na adsorção e dessorção do analito de interesse, é um dos métodos de pré-concentração mais efetivos por causa da sua simplicidade, rapidez de processamento da amostra, eficiência de separação do analito, possibilidade de se obter altos fatores de pré-concentração além de não empregar reagentes tóxicos/inflamáveis. Este método de

pré-concentração pode ser realizado de forma dispersiva (DSPE), ou seja, sem formação de coluna ou condicionamento do adsorvente o que pode tornar esse procedimento ainda mais eficiente de acordo com o material adsorvente a ser aplicado (LEITE, 2018).

Nanoadsorventes magnéticos, compostos que combinam as características adsorventes com propriedades magnéticas, se tornam mais atrativos que os adsorventes convencionais para este tipo de procedimento, uma vez que suas propriedades magnéticas simplificam os processos de separação, suspendendo a necessidade de processos de filtração ou centrifugação, etapas adicionais que demandariam maior custo e tempo de análise, além de aumentar a probabilidade de contaminação.

Neste trabalho, foi desenvolvido um método analítico para determinação do íon Cd(II) em amostras de água, após pré-concentração aplicando o nanoadsorvente magnético Mn_3O_4/Fe_3O_4 , e empregando a espectrometria de absorção atômica em chama como técnica de determinação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A primeira etapa consistiu da síntese do nanoadsorvente magnético Mn_3O_4/Fe_3O_4 que foi baseada na metodologia desenvolvida por Silva e colaboradores (2012). O nanoadsorvente em questão foi obtido pela co-precipitação de uma mistura de sais de íons bivalentes (Mn^{2+}) na presença de magnetita em meio alcalino. Assim, 1000,0 mL de água purificada foram aeradas com o auxílio de um compressor por 1 h e colocada em contato com 45,0 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ juntamente com 1,0 g de magnetita (Fe_3O_4) previamente sintetizada. O pH da solução foi ajustado para 12 utilizando solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em um béquer de 2000 mL, sob agitação mecânica e aeração constantes por 30 min. Após a reação, a solução foi deixada em repouso por 10 min sobre uma placa imantada para garantir a total precipitação do nanoadsorvente. O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta Pasteur e o nanoadsorvente com propriedades magnéticas (Fig. 1) lavado com água purificada, seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h e macerado utilizando gral e pistilo.

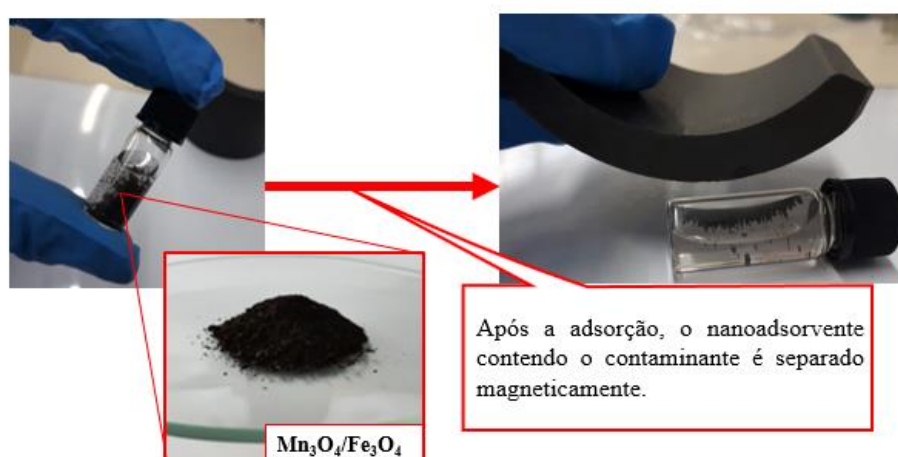


Figura 1. Nanoadsorvente magnético Mn_3O_4/Fe_3O_4 .

Na segunda etapa realizou-se à caracterização do material sintetizado. As técnicas de caracterização utilizadas foram difração de raios X (DRX), a fim de determinar se as fases de interesse estão presentes no material; e sorção de nitrogênio para determinação da área

superficial pelo método BET. O ensaio de DRX foi conduzido empregando o equipamento Shimadzu modelo 7000 utilizando as seguintes configurações: tubo de cobre (radiação Cu K α 1), monocromador de cristal de grafite, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura na faixa de ângulo 2 θ de 4° a 90°, tamanho do passo 0,02 2 θ e tempo de exposição por passo de 0,6 s. A medida da área superficial específica do nanoadsorvente magnético foi realizada utilizando o equipamento NOVA 1000 da Quantachrome. As amostras foram maceradas e desgaseificadas, colocadas em um tubo de vidro sob vácuo durante 16 horas a 200 °C. Após o resfriamento, o tubo foi imerso em nitrogênio líquido, e a amostra foi evacuada novamente e submetida a valores crescentes de pressão de nitrogênio e, em cada etapa, foram registrados os valores de pressões iniciais, de equilíbrio e a temperatura.

Na terceira etapa foi avaliada a aplicação do material sintetizado no procedimento de pré-concentração de Cd(II) em solução aquosa. Nesta etapa foi estudado o efeito das variações, concentração inicial de Cd(II), massa de adsorvente, tempo de adsorção e tempo de dessorção sobre o FPC. No caso, um planejamento fatorial completo 2⁴ com repetição no ponto central (n=5) foi empregado na avaliação com a finalidade de identificar quais condições proporcionam os maiores valores de FPC.

O procedimento geral de pré-concentração em batelada consistiu em utilizar 120,00 mL de uma solução de Cd(II) com diferentes concentrações, que foram expostos a diferentes massas de material adsorvente sob uma agitação de 300 rpm por tempos variados. O adsorvente foi separado da fase líquida após o tempo de exposição por um imã de alta capacidade. O procedimento de dessorção do Cd(II) do nanoadsorvente foi realizada utilizando 5,00 mL de uma solução de HCl de 0,10 mol L⁻¹ sob uma agitação de 300 rpm por diversos tempos. Novamente o composto adsorvente foi separado da solução por um imã de alta capacidade e a concentração na solução dessorvida foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama (Fig. 2).

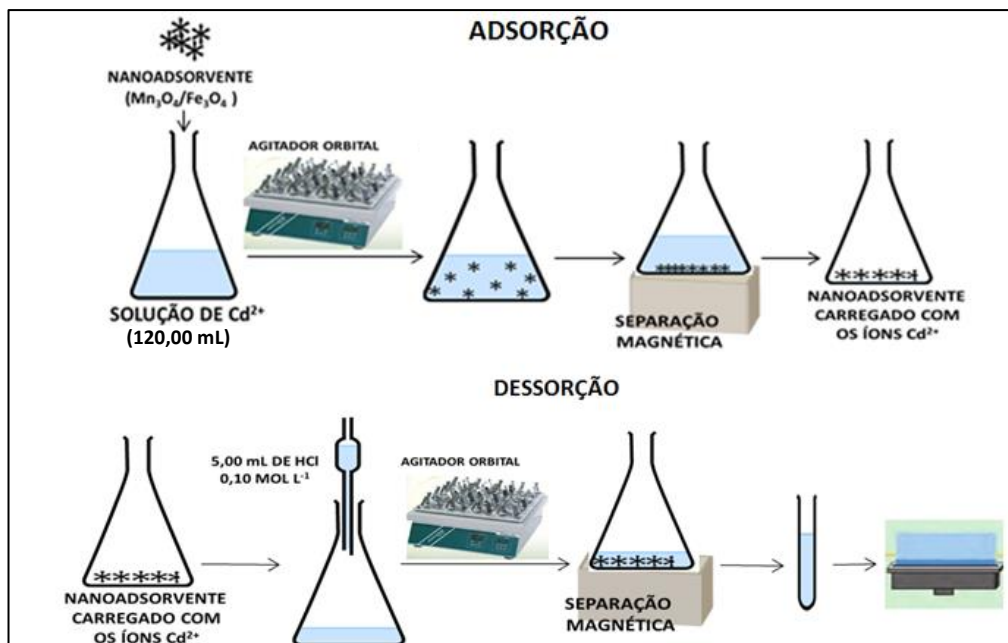


Figura 2. Procedimento geral do procedimento de pré-concentração.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do nanoadsorvente

A difração de raio X foi aplicada na caracterização do nanoadsorvente magnético, indicando que o material sintetizado tem como principal fase mineral hausmanita (Mn_3O_4), podendo ser confirmada pela presença em maior quantidade dos picos no difratograma (Fig. 3) que correspondem à estrutura tetragonal de Mn_3O_4 . Foi possível identificar também a presença da fase cristalina magnetita devido aos picos de difração referentes à estrutura cúbica do Fe_3O_4 . Segundo Silva (2012), o resultado indica que a síntese realizada favorece a formação do material Mn_3O_4 ordenado com uma única fase de óxido de manganês o que favorece a capacidade adsorptiva do material, enquanto que a presença de magnetita garante as propriedades magnéticas do composto.

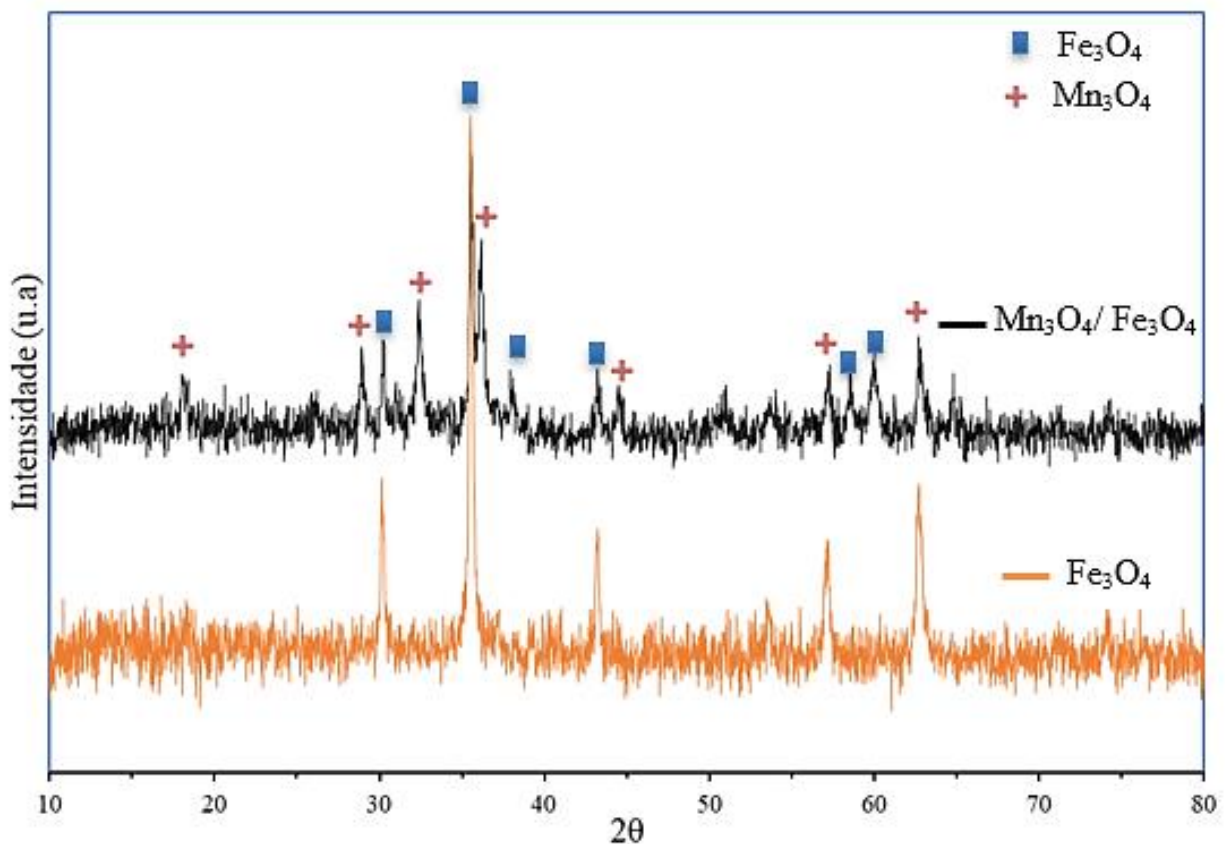


Figura 3. Difratograma de raios X do nanoadsorvente magnético (Mn_3O_4/Fe_3O_4), e magnetita (Fe_3O_4)

Foram utilizados os dados cristalográficos de Mn_3O_4 (ICDD 1601540.101) e de Fe_3O_4 (ICDD 8803150.112) por meio do software XPowder visando facilitar a identificação das fases presentes no material sintetizado e estimar o diâmetro do cristal do nanoadsorvente. Foi obtido um diâmetro de 8 nm para a hausmanita e 20 nm para a magnetita. A proporção em peso correspondente a cada fase estimada pelo software foi de hausmanita (73,7 %) e magnetita (26,3 %).

A área superficial específica do nanoadsorvente magnético Mn_3O_4/Fe_3O_4 foi determinada pelo método BET através da sorção do nitrogênio, e o valor encontrado foi $38,19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor está coerente com o valor ($39 \pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) encontrado na literatura através da mesma rota de síntese utilizada.

3.2 Estudo das variáveis do sistema de pré-concentração

O estudo do efeito das variáveis sobre a resposta de interesse (FPC) foi efetuado de forma multivariada de modo a obter maiores informações realizando menor número de experimentos. As variáveis: concentração inicial de cádmio ($0,05 - 0,25 \text{ mg L}^{-1}$), massa de adsorvente (60 – 100 mg), tempo de adsorção (30 – 90 min) e tempo de dessorção (20 - 60 min) foram avaliadas neste trabalho por meio de um planejamento fatorial completo 2^4 com repetição no ponto central (n=5).

A seleção das variáveis alvo do estudo levou em consideração que a cinética de adsorção varia em função da concentração inicial do adsorvivo em solução, que a massa de adsorvente afeta diretamente a quantidade de espécies químicas retiradas da solução e que os equilíbrios de adsorção e dessorção exigem um tempo mínimo para serem estabelecidos. As faixas de níveis investigadas para cada variável foram baseadas em testes preliminares, estudos encontrados na literatura e nos valores máximos para as concentrações de cádmio em águas potáveis estabelecidos pelo CONAMA.

A significância dos efeitos principais e dos efeitos de interação foi avaliada pela análise de variância (ANOVA) ao nível de confiança de 95 % e os resultados foram organizados em um gráfico de Pareto (Fig. 4), onde foi possível observar: (1) que o fator concentração inicial de cádmio, apresentou efeito principal significativo negativo, indicando que para menores concentrações iniciais de cádmio obtêm-se maiores valores de FPC, (2) que o fator tempo de adsorção apresentou efeito principal significativo positivo, apontando que 30 min não são suficientes para a máxima adsorção, refletindo em menor FPC. (3) que os demais fatores não apresentaram efeito principal significativo, indicando que, a princípio, utilizar o nível alto ou o nível baixo não proporciona valores de FPC com diferenças significativas e (4) que o efeito de interação entre concentração inicial de cádmio e a massa de adsorvente (A*B) foi significativo e positivo.

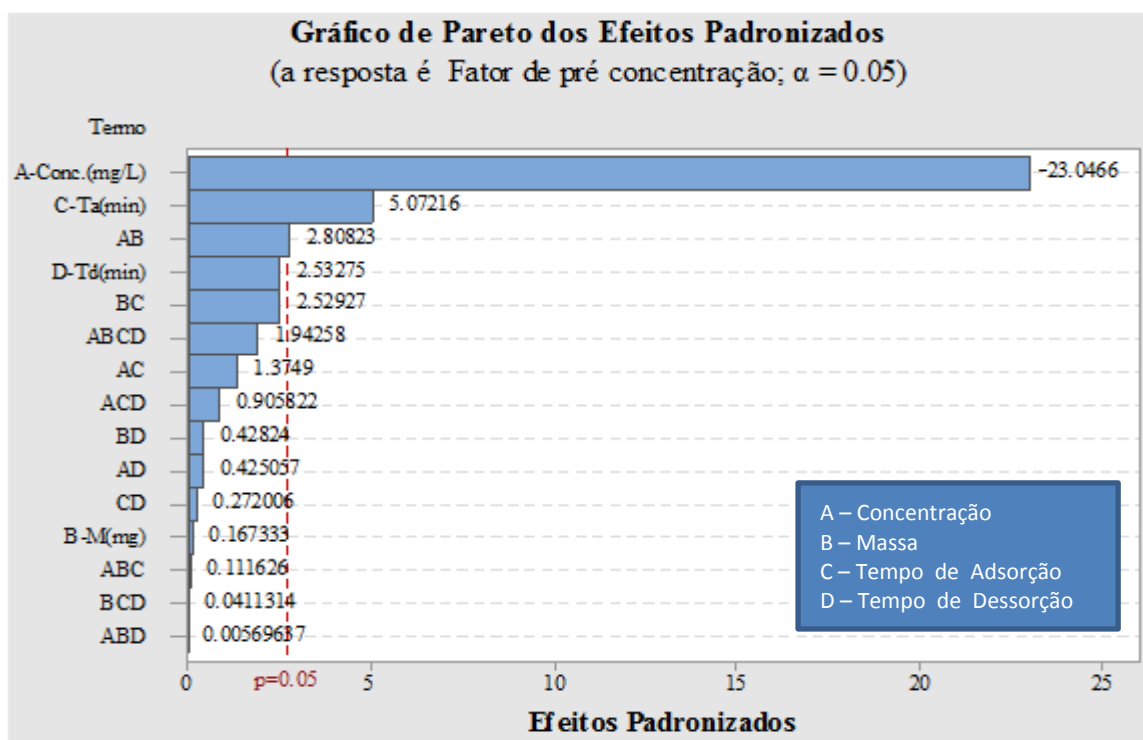


Figura 4. Gráfico de Pareto

Com a análise dos resultados foi possível estabelecer as melhores condições para obter maiores valores de FPC dentro das faixas de nível avaliadas. As condições ótimas de análise estão dispostas na Tab. 1 abaixo:

Tabela 1. Condições otimizadas para o sistema de pré-concentração

Concentração inicial (mg L⁻¹)	0,05
Tempo de adsorção (min)	60
Tempo de dessorção (min)	20
Massa do adsorvente (mg)	60

Após a determinação das condições ótimas realizou-se um ensaio para determinar o FPC gerado pela metodologia em estudo, onde se obteve um FPC de 17 vezes, mostrando que o procedimento é viável para o enriquecimento dos íons cádmio, uma que vez que atende a legislação vigente.

4. CONCLUSÕES

O método de pré-concentração por extração em fase sólida dispersiva aplicando o nanoadsorvente magnético Mn₃O₄/Fe₃O₄ apresentou um FPC satisfatório (17 vezes) no que se refere ao objetivo de atender a legislação vigente. Isso pode ser atribuído às características do nanoadsorvente escolhido, como alta capacidade adsorptiva e também à possibilidade de 100 % de dessorção posterior dos íons Cd(II) imobilizados. A propriedade magnética do nanoadsorvente possibilitou a simplificação da etapa de separação da fase sólido-líquido durante o processo de pré-concentração garantindo menores perdas, maior rapidez e eficiência ao longo do processo. Ensaio posteriores serão realizados visando avaliar a integridade do material para sua reutilização em novos ciclos de pré-concentração.

6. REFERÊNCIAS

BRASIL, Resolução CONAMA n°430, de 11 de maio de 2011. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.

Cunha, R. *et al.* Magnetic Composite Containing Akaganeite: Synthesis, Characterization and Study of Arsenic Adsorption. In: 5th international Congress on Water Management in Mining, 2016, Santiago. Waterinmining 2016. Santiago, 2016. p. 1-10.

Cunha, R., Silva, G., Ferreira, A. Functional Nanostructured Material for Wastewater Decontamination. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 19, 4338–4343, 2019

Heitmann, A. P. *et al.* Synthesis and characterization of a magnetic nanostructured composite containing manganese oxide for removal of Cd (II) from aqueous medium. Cerâmica. São Paulo, p. 429-435. set. 2014.

Heitmann, A. Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando compósito magnético Mn₃O₄/Fe₃O₄. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, CEFET MG, Belo Horizonte, 2014.

Leite, V. Extração em fase sólida dispersiva para a determinação de cromo (VI) em água utilizando hidróxidos duplos lamelares intercalados com aminoácidos como adsorventes. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Viçosa, Rio Paranaíba, 2018.

Silva, G. Development of nano-sized Mn₃O₄ magnetic composites: application in wastewater treatment. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SOUZA, D.O.; TEIXEIRA, L.S.; FERREIRA, A.M.

Wang, Z., Wang, H., Zhang, Z., Yang, X., Liu, G. Sensitive electrochemical determination of trace cadmium on a stannum film/poly(p-aminobenzene sulfonic acid)/electrochemically reduced graphene composite modified electrode. *Electrochimica Acta*. p. 140-146. 20 fev. 2014.