



## DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO FILTRANTE, PARA A REMOÇÃO DE MANGANÊS EM ÁGUAS DE CONSUMO HUMANO

A.E. Moura<sup>1</sup>, P. S. Novais<sup>2</sup>, R. B. Hernandez<sup>3</sup>.

1-Aluna de Iniciação Científica. Laboratório de Bioinorgânica e Toxicologia Ambiental. Universidade Federal de São Paulo (LABITA-Unifesp). Rua Prof. Artur Riedel, 275 - Cep 09972-270 - Diadema - SP – Brasil. Telefone: (5511) 3319-3522, Fax: (5511) 4043-6428

2-Aluna de Mestrado. LABITA-Unifesp. palomasilvanovais@hotmail.com

3- Prof. Dr. LABITA-Unifesp. rbhernandez@unifesp.br

**RESUMO:** O presente projeto vem demonstrar o uso da fibra de coco como um potencial dispositivo filtrante para remoção de manganês. Após processo de caracterização detectamos características como grande porosidade, disponibilidade de hidroxilas que irão interagir com as espécies de manganês e disposição de sítios ativos, que vem a demonstrar a eficiência para sorção de manganês, como também após testes preliminares foi possível remover mais de 65 de manganês.

**PALAVRAS CHAVES:** sorção, manganês, água

**ABSTRACT:** This project demonstrates the use of coconut fiber as a potential filter device for removing manganese. After the characterization process detected features like high porosity, availability of hydroxyls that will interact with the manganese species and arrangement of active sites, which is to demonstrate the efficiency of sorption to manganese, but also after preliminary tests it was possible to remove more than 65% manganese.

**KEY WORDS:** sorption, manganese, water

### 1. INTRODUÇÃO

A partir da segunda metade do século XX, tem sido verificado um intenso desenvolvimento agrícola e industrial, com uma conseqüente contaminação de vários corpos de água decorrente da deposição de resíduos. Por exemplo, a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI – 6, Alto Tietê) apresenta índices significativos de deterioração ambiental, com aflorações de cianobactérias (35%, consideradas potencialmente tóxicas) (Sant'Anna et al., 2007; CETESB, 2009) e elevação dos níveis de Mn, acima do permitido

pela legislação ambiental brasileira (Mn = 0,1 mg/L) (CETESB, 2009), o que, dependendo da biodisponibilidade, pode acarretar em riscos ecotoxicológicos (Hernandez et al., 2009).

A contaminação dos corpos hídricos e o comprometimento do abastecimento público com esse recurso tem exigido a procura pelo aprimoramento e diversificação dos sistemas de tratamento de águas. Nesse sentido a sorção vem se apresentando como uma excelente alternativa aos processos de tratamento de água devido à larga disponibilidade de minerais naturais tais como as zeólitas e biomassas naturais ou residuais tais como fibras



(coco, banana e cana), quitina, etc. Todos esses materiais são providos de grupos funcionais tais como álcool, carboxila, acetamida, amina, sulfidril e outros com afinidade para diferentes poluentes, o qual consequentemente tem gerado excelentes relações custo-benefício (Sud et al., 2008), que quando aplicados em esquemas de nanofiltração, microfiltração e ultrafiltração têm-se mostrado eficazes na remoção de disruptores endócrinos (Bila e Dezotti, 2007), metais (Sud et al., 2008).

## 2. OBJETIVOS GERAL

Esse projeto tem como objetivo principal o desenvolvimento de uma estratégia eficiente, de baixa complexidade e baixo custo para compor um sistema de purificação de águas de consumo humano.

### 2.1 Objetivos Específicos

Caracterizar o adsorvente/absorvente por meio de análises de impurezas após ensaios de lixiviação e análises de parâmetros físico-químicos (pH, condutividade, tamanho dos grãos e a distribuição de tamanhos, porosidade e análises morfológica e elementar através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Determinar a sorção do metal manganês pelo meio filtrante em estudo.

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Reagentes

Cloreto de Mn tetrahidratado (Mn.Cl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich, Brasil).

Permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, Brasil).

#### 3.1.1 Preparação do efluente sintético:

Foram preparadas amostras de efluentes sintéticos com espécies de manganês. Uma solução estoque de cloreto de manganês foi preparada através da dissolução do sal em água deionizada até atingir a concentração de 1ppm. A solução de permanganato de potássio foi obtida pela dissolução do KMnO<sub>4</sub> em água deionizada, até atingir a concentração de 1ppm.

Os sais para o preparo da solução foram pesados em balança analítica e dissolvidos em água deionizada: cloreto de manganês e perman-

ganato de potássio. Essas soluções foram submetidas a esquemas de filtração e análise.

### 3.2 Preparação do Meio Filtrante

3.2.1 Lavagem e secagem: A fibra de coco foi comprada da Terra Brasil Indústria e Comércio de Coco Ltda., empresa localizada no Ceará, passou pelo processo de lavagem ou lixiviação com água deionizada como recomendado pelo fornecedor. Após isto, fibra de coco foi submetida à secagem por aquecimento em estufa (60 °C) durante 24 horas, obteve-se amostras com menos de 10% de umidade.

3.2.2 Moagem, peneiramento, pesagem e empacotamento das fibras: A fibra de coco foi passada por uma malha em diferentes granulometrias, obtendo material com granulometria de 63<250µm o que garante uma melhor remoção de espécies químicas. Para tal foi realizado uma moagem manual com almofariz e pistilo, seguido do uso de jogo de peneiras para análise granulométrica. O empacotamento do material foi realizado em cartuchos de extração em fase sólida (SPE, sigla do inglês) de polipropileno, provido de Frit (membrana de fibra de vidro de 20 µm).

#### 3.2.3 Caracterização do material:

Sabendo da importância da granulometria foram analisadas o tamanho dos grãos e sua distribuição granulométrica, para isso foi utilizado peneiras padronizadas com abertura conhecida das malhas (Zanotto, D. L.; Bellaver, C., 1996) e a porosidade que foi determinada através do porisímetro (Quantachrome Instruments Poremaster 33) (Bernardo, L. et al., 2003).

Para compreender a composição da fibra de coco, foi realizada análises mediante espectroscopia por infravermelho, técnica que se baseia na energia absorvida nas transições vibracionais moleculares, em consequência da variação eletrônica ao redor das ligações. As análises foram feitas na central analítica do Instituto de Química da USP (IQ) em um espectrômetro de infravermelho, FTIR Frontier da PerkinElmer.

Com intuito de ter uma visualização da morfologia do material sorvente, foi feita a análise pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), capaz de produzir imagens até 300000x, técnica que se baseia transdecodificação da energia emitida pelos elétrons. As análises foram feitas na

central analítica do Instituto de Química da USP (IQ) em um microscópio Field Emission Gun

Scanning Eletron Microscope (FEG-SEM) JEOL model JSM-7401F, Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo - Marca JEOL, modelo JSM-7401F, detector de elétrons secundários, Working Distance WD (distância de trabalho) = 8,0 mm e corrente de emissão = 10 uA.

### 3.3 Construção de um sistema de Filtração Descendente

Os experimentos tiveram o objetivo verificar a vazão ideal de trabalho e a granulometria passível de trabalho para melhorar a adsorção dos materiais. O sistema de filtração será composto por uma bomba de vácuo e um sistema manifold. O esquema pode ser visto pela imagem a baixo (figura1).

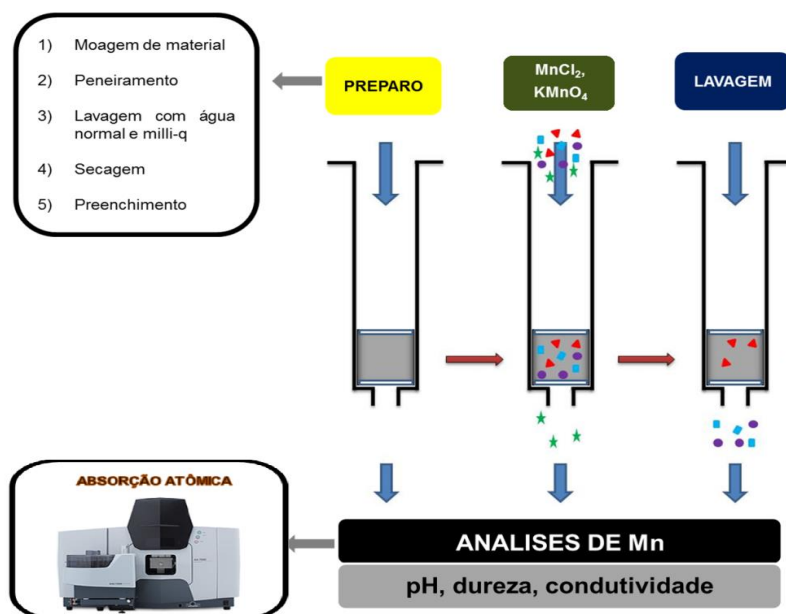


Figura 1: esquemas de montagem da coluna e filtração, análises de manganês e alguns parâmetros avaliados.

### 3.4 Água Tratada

As águas tratadas foram submetidas às seguintes análises: pH e condutividade elétrica (mediante pH metro e condutivímetro de bancada) nitrito-nitrato dureza total e amônia total, sendo estes realizados por um teste para aquário de água doce (Labcon Test).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

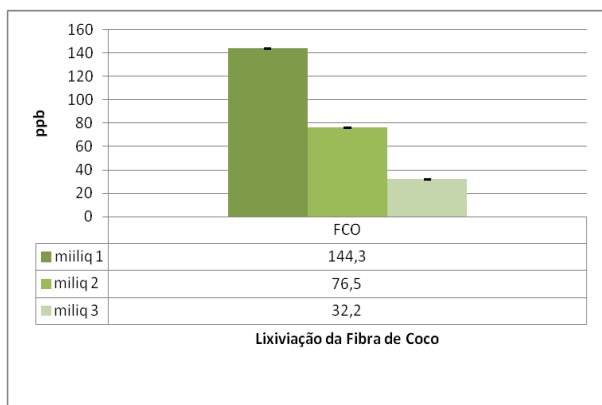
### 4.1. Granulometria

Antes do processo de caracterização da fibra de coco (FCO), alguns procedimentos foram executados, entre eles tem-se a granulometria. Isto irá influenciar no processo de sorção uma vez que quanto menor o tamanho da partícula maior a área

de contato. Para a escolha da melhor tamanho de partícula foi utilizado um jogo de peneiras de 2mm a 63µm. A granulometria utilizada no presente projeto é a de 63 < 250µm.

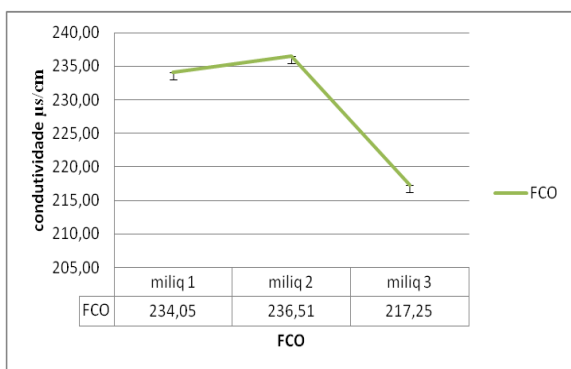
### 4.2 Lixiviação e Condutividade

Um outro procedimento também realizado antes da caracterização é a lixiviação. Para ter uma melhor limpeza do material e para verificar o potencial da fibra de coco. Após ser feita a lavagem do material em uma peneira de 40µm, foi recolhido as três ultimas lavagens o que proporcionou o resultado mostrado na figura 2, onde pode ser observado que os teores de Mn estão bem abaixo da faixa da concentra de partida (100ppb).



**Figura 2:** gráfico de lixiviação da fibra de coco.

Após a lixiviação foi analisado a condutividade elétrica. Ela representa a capacidade de conduzir a eletricidade, ocasionado por íons presentes em soluções na água (Barle e Villas, 2013). Como é possível observar no gráfico (figura 3) há uma queda da condutividade, isso indica que o produto após o processo de lixiviação a fibra de coco tende a liberar menos íons deixando mais sítios ativos levando a uma maior eficiência ao processo de sorção.



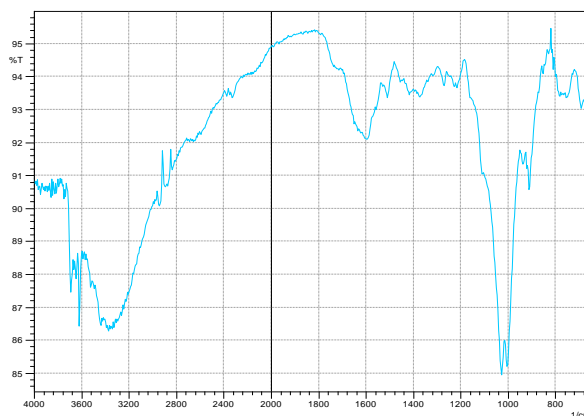
**Figura 3:** gráfico de condutividade ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) da fibra de coco.

## 4.3 Caracterização do Material

Depois de feito os procedimentos de limpeza e condicionamento do material foram analisados alguns parâmetros referentes a sua composição e estrutura, mediante espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

**4.3.1 Espectroscopia de infravermelho:** A figura 4 mostra o espectro de infravermelho da fibra de coco. A região de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  apresenta picos médios e agudos com

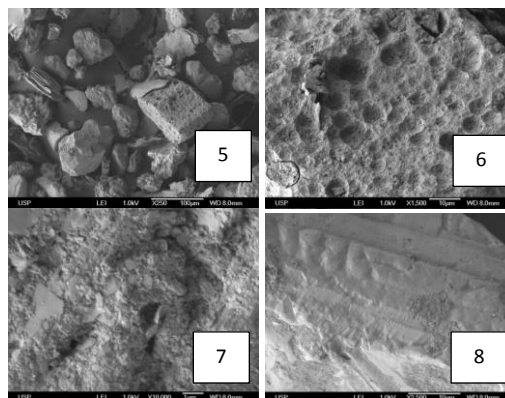
banda larga e forte, isso é característico de ligações O-H, de álcool (Ferreira,2010). A região de 1260-1000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às ligações C-O (Ferreira, 2010). A região de 1518-1609 $\text{cm}^{-1}$  corresponde às ligações C-C (Pino, 2005). Os agrupamentos identificados podem ser potenciais sítios de interação com os analíticos testados.



**Figura 4:** espectroscopia de absorção no infravermelho, medido por transmitância (%) (eixo y) por número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (eixo x).

### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de

**Varredura:** Mediante microscopia eletrônica de varredura foi comprovado que a fibra de coco é um material heterogêneo, que apresenta diversas morfologias (imagem 5), porosas (imagem 6), lisas (imagem 7) e misto de lisas com granulares (imagem 8).



Figuras 5-8: Imagem 5, tirada em uma lente de 250X, escala 100 $\mu\text{m}$ , a imagem 6 foi tirada em uma lente 1500X, escala 10 $\mu\text{m}$ , imagem 7 foi tirada em uma lente de 2500X, escala 10 $\mu\text{m}$  e a imagem 8 foi tirada em uma lente de 10000X, escala 1 $\mu\text{m}$ .



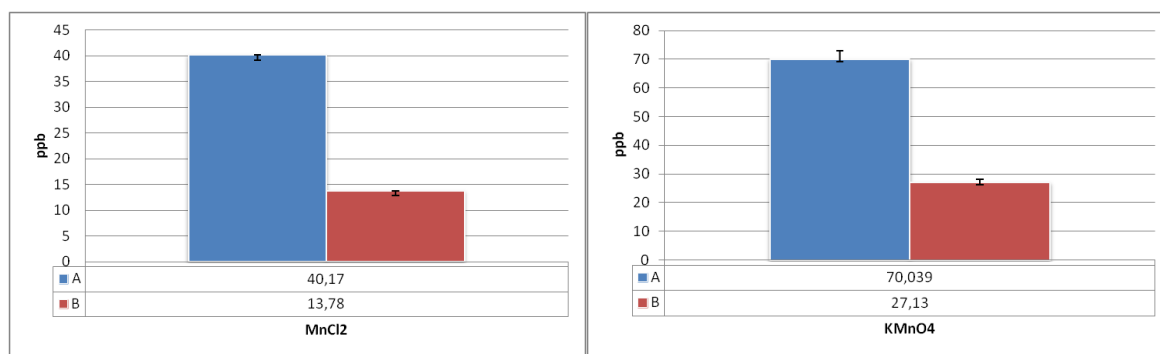
Isto pode ser estar dado ao fato de que todas as partes do coco (epicarpo, endocarpo e mesocarpo) são trituradas juntas sem haver uma separação prévia. As análises também revela a alta porosidade do material, o que potencializa a capacidade sorsiva do mesmo.

## 4.4 Sorção de Manganês

**4.4.1 Fator pH:** Antes de ser feito testes de sorção é importante saber o pH da solução. Dependendo do pH o material pode apresentar uma maior eficiência no processo de sorção foi o pH. Dados da literatura mostram a importância do pH no processo de adsorção. A adsorção de

manganês pelos grupos hidroxila e carbonila é maior em meios neutros a básicos de 6-9 (Pino, 2005), em meios ácidos os íons  $H^+$  estão em solução, eles acabam competindo com os íons de manganês para serem adsorvidos, tornando a adsorção menor. Em pH mais altos tem-se menos íons  $H^+$  em solução, tornando a competição menor, aumentando a adsorção (Boniole, 2008).

**4.4.2 Absorção de Manganês:** Para os ensaios de absorção foram utilizadas duas formas de manganês, o Mn (II) e o Mn (VII), seguido de análises por absorção atômica por forno de grafite, para verificar a eficiência do processo em termos de quantidade total de metal absorvido (figura 9).



**Figura 9:** gráfico de absorção de manganês pela fibra de coco.

Podemos notar no gráfico acima (figura 9), que existe uma maior seletividade da fibra pela espécie de Mn (II) que pela espécie de Mn (VII), entretanto para ambas espécies químicas os resultados foram satisfatórios. Essa diferença pode ser parcialmente justificada devido à especificação química, pois a eficiência da absorção segue a ordem Mn (II) < Mn (VII).

A importância da caracterização da fibra de coco está em explicar a redução do teor de manganês, pois foi constatado através da condutividade que a lixiviação tende a deixar mais sítios ativos, que recebem o manganês. Além da microscopia da fibra de coco, mostrar uma estrutura de grande porosidade, o que aumenta a eficiência da sorção de manganês, a espectroscopia mostrou o grupo funcional hidroxila que é receptora de cátions, o que favorece a remoção das espécies de manganês no processo sorsivo.

Foram feitos experimentos para saber se a água após a remoção do metal está aprovada para o consumo. Para isso esta água foi submetida a análises de nitrito-nitrato, dureza e amônia. Foi

obtido 0 ppm para nitrito-nitrito, águas brandas e muito brandas e a amônia está entre 0,001 -0,01 ppm.

Por apresentarem resultados baixos para nitrito e nitrato, concentrações baixas de amônia e ter sua dureza em geral muito branda, embora necessite de mais ensaios, a água apresenta grande potencial para consumo.

## 5. CONCLUSÃO

Para ter uma otimização no processo, a lixiviação foi essencial. Removeu íons deixando sítios ativos.

Embora os resultados fossem bons para as duas espécies, a absorção foi maior para a espécie de Mn (II), quando comparada com a espécie Mn (VII). Esses resultados corroboram a hipóteses de que a especificação química é determinante no processo de sorção de metais; assim como mostram o grande potencial e provável eficiência da fibra de coco no tratamento de efluentes contendo manganês. Para tanto, outros estudos



estão em curso, considerando outras espécies de Mn, cálculos de isotermas de adsorção e a realização de ensaios toxicológicos.

## 6. REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Águas, Panorama Nacional-Abastecimento Urbano de Água, v. 2, pg. 15, 2009.

ATKINS, P. Físico-Química, Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1999.

BONIOLO, M. R.; Biossorção de Urânio Nas Cascas de Banana, Dissertação de Mestrado, IPEN, 2008.

FERREIRA, G. A Espectroscopia de Infravermelho na Identificação de Grupos Funcionais, trabalho de química farmacêutica, Universidade Presidente Antonio Carlos – Unipac- Ipatinga, 2010

HERNÁNDEZ R.B. MANGANÊS: O papel do fracionamento químico e da especiação como determinantes de seu comportamento geoquímico e neurotóxico nos organismos em desenvolvimento. 2009. 140p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-27042010-085048/en.php>

HERNANDEZ R.B., FRANCO, A.P., YOLA, O.R., DELGADO, A.L., RECIO, A.L., FELCMAN, J., MERCÊ, A. L. R., 2008. Journal of Molecular Structure, 877: 89-99.

HERNANDEZ, R.B., FARINA, M., ESPÓSITO, B. P., SOUZA-PINTO, N. C., BARBOSA, F., SUÑOL, C., 2011. Toxicological Sciences, 124: 414-423.

PINO, G. A. H.; Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera) Dissertação de Mestrado PUC-RJ, março, 2005

SUD, D., MAHAJAN, G., KAUR, M.P., 2008. Bioresource Technology 99: 6017-6027