

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO UTILIZANDO REDE METALORGÂNICA À BASE DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO

Larissa F. M. A. Vieira (PG)^{1*}, Raquel V. Mambrini (PQ)¹

¹ CEFET-MG, PPGTPP- Programa de pós-graduação de tecnologia de produtos e processos, lari.menezesav@gmail.com.

RESUMO

RESUMO – Atividades mineradoras, fenômenos naturais e rompimentos de barragens, como os de Mariana e Brumadinho (MG), são fontes de liberação de arsênio (As) em corpos hídricos. Por sua alta toxicidade e potencial carcinogênico, a contaminação por As é considerada uma prioridade pela Organização Mundial da Saúde. Métodos convencionais de tratamento não o removem eficientemente, demandando alternativas mais eficazes. Neste contexto, redes metalorgânicas (do inglês: Metal-Organic Frameworks – MOFs), especialmente as formadas por ferro e ácido tereftálico, têm se destacado pela robustez e estabilidade. Este trabalho propôs a síntese e caracterização de uma MOF à base de ferro e tereftalato, bem como a avaliação de sua capacidade adsorativa para As(III). A MOF foi obtida por síntese solvotermal e caracterizada por FTIR, DRX, MEV, BET e potencial Zeta. Estudos de adsorção indicaram maior remoção nos primeiros 60 minutos, com 60 mg de MOF, em meio neutro a alcalino, com remoção de 58% de arsênio.

Palavras-chave: Arsênio, adsorção, ferro, ácido tereftálico, rede metalorgânica.

Introdução

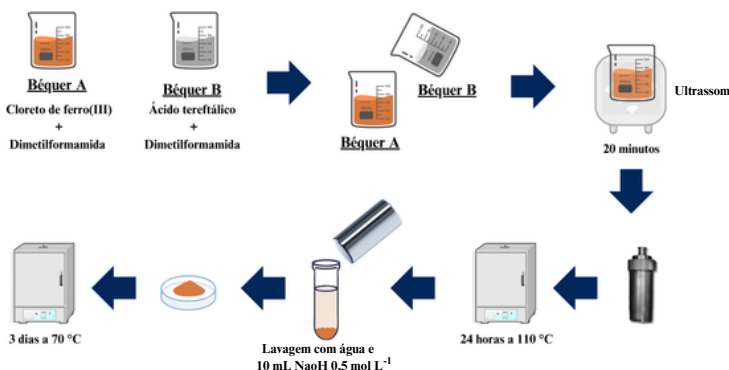
O arsênio é um metaloide, considerado um poluente de relevância global devido à sua toxicidade, mobilidade e persistência no ambiente. Sua presença em recursos hídricos pode decorrer de fontes naturais ou de atividades antrópicas (1). A OMS e o CONAMA estabelecem o limite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas de classe III (Resolução nº 357/2005) (2). O Brasil enfrenta contaminação por arsênio, sobretudo em Minas Gerais, onde a mineração e o desastre de Mariana elevaram os níveis no Rio Doce a $911 \mu\text{g L}^{-1}$ (3). Métodos convencionais de remoção, como coagulação e troca iônica, apresentam limitações operacionais e econômicas (4). A adsorção surge como alternativa promissora. As MOFs, sólidos cristalinos porosos formados pela coordenação entre íons metálicos e ligantes orgânicos, destacam-se por sua alta porosidade e potencial na remoção de arsênio.

Experimental

Síntese da rede metalorgânica

A MOF/FeBDC foi sintetizada pelo método solvotermal, adaptando a metodologia de Edebali (2023), conforme representado na Fig. 1.

Figura 1. Esquema de síntese da MOF/FeBDC.



Ao final desse período, o material produzido foi triturado e pesado. Em seguida, foi realizado o processo de ativação com metanol e diclorometano, por fim, o material obtido foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas.

Caracterização da rede metalorgânica

A MOF/FeBDC obtida foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial (método BET) e potencial Zeta.

Teste de adsorção de compostos de arsênio e a MOF

A adsorção de arsênio utilizando a MOF/FeBDC foi avaliada pelo método do azul de molibdênio, com detecção por espectrofotometria UV-Vis a 840 nm. A adsorção ocorreu a 30 °C, pH 6,7, por 1 hora, seguida de centrifugação e reação do sobrenadante com molibdato de amônio e hidrazina. Foi construída uma curva de calibração com concentrações de 10 a 100 mg L⁻¹ de As(III). Foram realizados estudos do efeito da massa do adsorvente, do pH, além de testes de cinética e isoterma de adsorção.

Resultados e Discussão

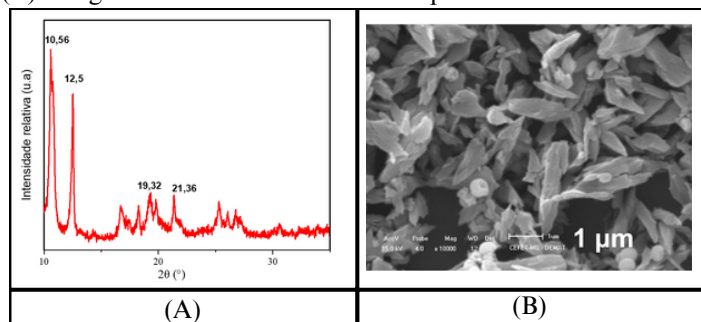
Caracterização da MOF/FeBDC

A caracterização da MOF/FeBDC confirmou sua síntese e forneceu informações estruturais relevantes. A espectroscopia no infravermelho (FTIR) evidenciou a formação de novas ligações químicas, com destaque para a banda em 540 cm^{-1} , atribuída à ligação Fe–O, e a ausência da banda Fe–Cl, característica do precursor, no espectro da MOF/FeBDC, indicando a coordenação entre o ferro e o ácido tereftálico. O deslocamento das bandas das carbonilas do ligante BDC e a ausência das bandas em 1275 e 1422 cm^{-1} , associadas aos grupos –OH, sugerem a desprotonação e complexação do ligante.



A difração de raios X (DRX) revelou picos em $10,56^\circ$, $12,5^\circ$, $19,32^\circ$ e $21,36^\circ$, compatíveis com os valores reportados para a MIL-101(Fe) por Edebali (2023), que observou picos em $9,6^\circ$, $12,5^\circ$, $16,3^\circ$, $19,1^\circ$ e 21° , confirmando a formação da estrutura cristalina desejada. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciaram partículas com morfologias variadas, predominando formas de bastão e cristais menores circulares. As Fig. 2(A) e 2(B) apresentam, respectivamente, o padrão de DRX e a imagem obtida através do MEV para MOF/FeBDC.

Figura 2. (A) Padrão de difração de raios X para MOF/FeBDC; (B) Imagens obtidas através do MEV para MOF/FeBDC.

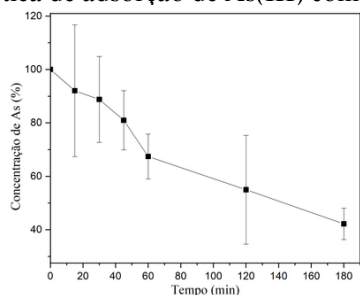


A análise de área superficial pelo método BET indicou uma isoterma do tipo III e uma área específica de $18,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor inferior ao reportado na literatura. Por fim, a medição do potencial Zeta mostrou que o ponto de carga zero (PCZ) da MOF ocorre em pH 2,5, sendo este valor próximo ao reportado por outros estudos, confirmando a eficácia da síntese e a influência do pH na carga superficial da rede, o que é essencial para aplicações em adsorção.

Estudo da interação da MOF com o arsênio

A Fig. 3 apresenta a cinética de adsorção de arsênio (50 mg L^{-1}) na presença da MOF/FeBDC (60 mg).

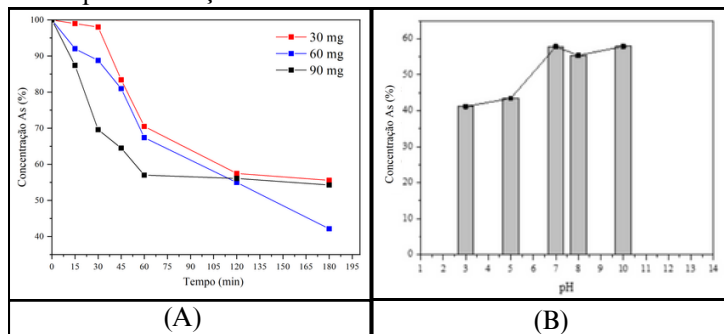
Figura 3. Cinética de adsorção de As(III) com MOF/FeBDC.



O gráfico apresenta a remoção de As(III) pela MOF ao longo do tempo. Inicialmente, toda a concentração estava em solução (100%), sem adsorção. Nos primeiros 60 minutos, $32,6\%$ do As foi removido rapidamente devido à abundância de sítios ativos da MOF. Depois, a taxa de remoção diminuiu, alcançando $57,8\%$ em 180 min. Nessa condição, $21,9 \text{ mg L}^{-1}$ de As(III) foram adsorvidos, restando $16,12 \text{ mg L}^{-1}$ na solução.

As Fig. 4(A) e 4(B) mostram a cinética de adsorção de arsênio (50 mg L^{-1}) com variação da massa de MOF/FeBDC ao longo do tempo e o estudo do pH ótimo para a adsorção.

Figura 4. (A) Cinética de adsorção de arsênio com variação de massa MOF/FeBDC (30, 60 e 90 mg); (B) Determinação do pH ótimo para adsorção.



O teste mostrou que a massa de 60 mg de MOF/FeBDC foi a mais eficiente, atingindo $57,8\%$ de adsorção de As(III), superando as massas de 30 mg e 90 mg. A remoção de arsênio variou entre $41,2\%$ e $57,8\%$ nos pH 3 a 10, com os melhores resultados entre pH 7 e 10. O íon arsenito (AsO_3^{3-}) deriva do ácido arsenioso (H_3AsO_3), com $\text{pK}_{\text{a}1}$ de 9,29; abaixo desse pH, predomina a forma neutra (H_3AsO_3). Embora a MOF revele carga negativa entre pH 7 e 10, a maior adsorção ocorreu nessa faixa, sugerindo que interações específicas, além das eletrostáticas, estão favorecendo a adsorção do arsênio.

Conclusões

Este trabalho avaliou a viabilidade da MOF/FeBDC na adsorção de arsênio, confirmando sua síntese por FTIR, DRX e MEV. Apesar da baixa área superficial, a MOF apresentou adsorção significativa ($\sim 60\%$), com melhor desempenho utilizando 60 mg do material. A adsorção foi favorecida em pH entre 7 e 10, e a superfície tornou-se negativa acima do pHPCZ. No entanto, a concentração final de arsênio ($21,9 \text{ mg L}^{-1}$) permaneceu acima do limite seguro da OMS, indicando a necessidade de otimizações adicionais para melhorar a eficiência do processo.

Agradecimentos

CEFET-MG, FAPEMIG, CNPq.

Referências

- (1) C. N. S. Rener; J. Faé; I. F. Ferraz; R. C. de Oliveira Junior; S. A. C. de Santa'anna; P. R. B. de Miranda; J. M. S. J. Pavão, *Diversitas Journal* 2022, 7, 652–667.
- (2) Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, Resolução 357, de 17 de março de 2005, Diário Oficial da União, 053, 18/03/2005.
- (3) M. S. D. Carvalho; M. D. Almeida; J. A. Vieira; M. S. Oliveira, *Acta Brasiliensis* 2017, 1, 37–41.
- (4) T. S. Sakthivel, et al. in *Metal, Metal-Oxides and Metal-Organic Frameworks for Environmental Remediation*, S. Rajendran, et al., Eds.; Springer: Environmental Chemistry for a Sustainable World, 2021; Vol. 64, Chapter 6, pp. 147–175.