

Estudo da Estabilidade Química da Magnetita Utilizada como Adsorvedor em Processos de Remoção de Composto Tóxico de Soluções.

Catherine Susca, Kátia Machado Rodrigues de Oliveira e Nilce Ortiz

Resumo — A magnetita foi utilizada como adsorvedor em sistemas de remoção de compostos tóxicos principalmente devido a sua facilidade de remoção do meio, embora tenha apresentado alguma solubilização em suspensões ácidas ($\text{pH} < 3$), em sistemas aquecidos, ou ainda em sistemas submetidos a tempo de agitação superior às 6h. A aspersão de soluções de sais de ferro e de silicato de sódio sobre as frações granulométricas da magnetita resultou em aumento da estabilidade química e pequena perda da capacidade adsorptiva. Este efeito indesejável foi considerado aceitável em comparação com o aumento de estabilidade química e maior concordância com o modelo de Freundlich.

Palavras-chave — Magnetita, resíduo, tratamento, efluentes, adsorção.

I. INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos siderúrgicos abundantes e de baixo custo, constituído principalmente por magnetita (Fe_3O_4), como adsorvedor não convencional em processos de remoção de metais pesados, representa uma alternativa, de baixo custo, para o tratamento e adequação do efluente aos padrões de descarte exigidos pela legislação. Neste trabalho estudou-se a utilização de resíduo siderúrgico composto principalmente por magnetita finamente dividida e estabilizada como material adsorvedor para remoção de composto orgânico tóxico em solução.

Trabalhos publicados anteriormente conformam a possibilidade do uso de magnetita empregada como material adsorvedor de íons metálicos em soluções. As melhores condições de adsorção foram obtidas em sistemas com agitação mecânica contínua por 6h, 30°C e $\text{pH} 6$, sendo removidos 82,39% dos íons de cobre, 92,98% dos íons de chumbo, 61,08% dos íons de níquel e 78,88% dos íons de cádmio presentes em solução [1].

O emprego da magnetita em processos de adsorção apresenta ainda a grande vantagem de remoção de compostos tóxicos de efluentes com a utilização das propriedades

C. Susca, catherinesusca@yahoo.com.br, K.M.R. Oliveira, katioliveira@ig.com.br, N. Ortiz, nortiz@net.ipen.br, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – IPEN, Av. Prof. Lineu Pretes, 2242 Cidade Universitária – USP São Paulo, Tel. + 55-11-3816.9333, Fax +55-11-3816.9325.

Trabalho recebido em 30 de março de 2003. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento CNPq – bolsa PIBIC e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP.

magnéticas do adsorvedor. A magnetita pode ser empregada na confecção de colunas de adsorção de altura variável, em leitos de adsorção móveis e após a saturação, com a aplicação de campo magnético o adsorvedor saturado pode ser facilmente separado do meio de adsorção [2]-[3]-[4].

A magnetita apresenta propriedades favoráveis a sua utilização como adsorvedor em processos de remoção de compostos tóxicos de soluções, apesar de ter sido observada pequena solubilização em meios de adsorção mais agressivos, como em $\text{pH} < 3$, sistemas aquecidos ($T > 30^\circ\text{C}$) ou ainda em sistemas com agitação contínua por mais de 6h. O processo de dissolução do adsorvedor interfere diretamente no processo de adsorção, diminuindo a porcentagem de remoção dos íons metálicos e aumentando a concentração dos íons de ferro em suspensão [5].

A aspersão de soluções de sais de ferro e de silicato de sódio sobre as frações granulométricas da magnetita permite a obtenção de uma camada superficial que apresenta estrutura estável após queima a 300°C . Estes compostos foram escolhidos porque ao secarem dão origem a compostos que apresentam propriedades adsorptivas e algumas formações cristalinas após aquecimento [6]-[7]-[8].

As frações granulométricas tratadas foram submetidas aos testes de estabilidade do material adsorvedor e em seguida aos processos de adsorção. Os resultados dos estudos de adsorção das frações tratadas permitiram o cálculo da perda de massa, da porcentagem de remoção de composto orgânico e o estudo da concordância com os modelos teóricos de Freundlich e de Langmuir [9]-[10].

Os materiais adsorvedores podem ser estudados considerando alguns modelos de adsorção consagrados, como os modelos de Langmuir e Freundlich. A partir destes modelos são construídas as curvas isotérmicas utilizando-se as concentrações do do composto orgânico tóxico na condição de equilíbrio (C_e) e as quantidades removidas por massa de adsorvedor (q_e). As equações de reta que melhor representam os dados experimentais são utilizadas no cálculo das constantes de Langmuir (Q_0 e b), de Freundlich (K_f e n), refira-se a (1), [11].

$$C_e/q_e = 1/Q_0 b + C_e/Q_0 \quad (1)$$

$$y = A + Bx$$

$$A = 1/Q_0 b \quad B = 1/Q_0$$

As curvas isotermas do modelo de Langmuir obtidas ((C_e/q_e) x C_e) apresentam para muitos casos uma equação de reta, que será utilizada nos cálculos para a obtenção das constantes de adsorção. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e o valor obtido para o coeficiente linear será correspondente a $1/Q_0 b$.

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo de características empíricas. Este modelo propõe que o processo de adsorção apresente uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida, Equação 2.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

$$y = A + Bx$$

$$A = \log K_f \quad B = 1/n$$

A isoterma de Freundlich é obtida com a construção da figura 1 (q_e x C_e). O logaritmo pode ser utilizado como artifício de linearização ($\log q_e$ x $\log C_e$), onde o coeficiente angular da equação da reta obtida corresponderá a $1/n$ e o coeficiente linear corresponderá a $\log K_f$. O valor de K_f assim obtido é uma indicação da capacidade do material adsorvedor em estudo, o valor de n deve ser sempre >1 e quando se encontra entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável.

A isoterma de Langmuir prevê a independência do calor de adsorção em relação à superfície recoberta na condição de equilíbrio. No entanto, observa-se em muitos sistemas que o calor de adsorção decresce com o aumento da área coberta. Se o calor de adsorção depender desta área, devemos usar uma isoterma que considere sistemas mais complexos, como o modelo de Frumkin, de Temkin e de Nikitas. No entanto, estes modelos são aplicáveis a sistemas que envolvem espécies ultrapuras, o que está além do escopo do presente trabalho, processo de adsorção em sistemas com magnetita originada como resíduo siderúrgico e íons metálicos em solução.

O objetivo deste trabalho é o estudo da aplicação de tratamentos químicos superficiais em quatro frações granulométricas da magnetita, que passarão a apresentar menor grau de solubilização, sem comprometimento das propriedades adsorptivas. As frações granulométricas poderão ser empregadas em processos de remoção de compostos

tóxicos de efluentes ácidos e em processos de recuperação e reciclo das frações adsorvedoras saturadas.

Onde:

- b- Constante de Langmuir - Indica a energia de adsorção.
- Q_0 - Constante de Langmuir - Indica a capacidade de adsorção do material.
- C_e - Concentração do composto corante tóxico na condição de equilíbrio (mg.L^{-1}).
- C_0 -Concentração inicial do composto corante tóxico (mg.L^{-1}).
- K_f - Constante de Freundlich - Indica a capacidade de adsorção do material.
- n - Constante de Freundlich - Indica a eficiência do processo de adsorção.
- q_e - Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvedor (mg.g^{-1}).
- t - tempo de agitação (min) e t_e - tempo de agitação na condição de equilíbrio.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL OU METODOLOGIA

A. A Magnetita

O resíduo siderúrgico foi coletado na etapa de purificação do ferro gusa para a obtenção do aço. Esta reação de purificação é exotérmica e gera uma névoa metálica densa que é coletada em filtros manga. Estes filtros são periodicamente lavados e a lama resultante desta lavagem é filtrada em um sistema de filtros prensa. A torta resultante do processo de filtro prensagem (17 ton/dia) é constituída principalmente por magnetita (Fe_3O_4), o principal objeto deste estudo

As amostras de resíduo siderúrgico coletado apresentam 26% de umidade e foram caracterizadas utilizando as técnicas analíticas difratometria de raios X, fluorescência de raios X, BET (medidas de área específica e volume de poros), análise granulométrica por sistema de peneiras, e a fração de menor diâmetro ($< \#400$ ASTM) foi analisada por sedimentação, utilizando-se o aparelho Cilás. Os resultados podem ser observados na Tabela II.

B. O tratamento para estabilização

As amostras de resíduos siderúrgicos foram secas ao ar, desagregadas e separadas em frações granulométricas nas peneiras ABNT #12, #16, #20 e #30 com diâmetro respectivo de 1,7 mm, 1,18 mm, 0,85 mm e 0,60 mm.

- Fração #12 = diâmetro $> 1,7$ mm,
- Fração #16 = $1,7$ mm $>$ diâmetro $> 1,18$ mm,
- Fração #20 = $1,18$ mm $>$ diâmetro $> 0,85$ mm e
- Fração # 30 = $0,85$ mm $>$ diâmetro $> 0,60$ mm.

As frações granulométricas foram aspergidas com soluções de hidróxido de sódio, sulfato de ferro e metassilicato de sódio. O material assim tratado foi seco em estufa a 70°C e

calcinado a 300°C por 1h, sendo em seguida, submetido ao ensaio de estabilidade química.

C. Os testes de estabilidade química

A estabilidade química das amostras de magnetita tratadas foram avaliadas empregando-se agitação mecânica contínua (50 rpm) de suspensão aquosa com a adição de ácido nítrico concentrado (pH 3) e temperatura de 30°C durante 5h. Em seguida, a magnetita restante em suspensão foi separada empregando-se a peneira ABNT # 100 (abertura de 0,15mm) e a massa retida foi seca e pesada. Os valores obtidos e as medidas de concentração de ferro na fase líquida forneceram informações quanto à solubilização e a estabilização das frações tratadas.

D. O processo de adsorção

As frações granulométricas de magnetita e de magnetita estabilizada foram submetidas aos ensaios de adsorção para avaliação da possível alteração da capacidade adsorptiva das frações antes e após tratamento de estabilização.

Os ensaios de adsorção foram realizados empregando-se a mesma aparelhagem utilizada nos testes de estabilidade química. Colocou-se 1 g da fração de magnetita em estudo em um béquer de 600 mL e adicionou-se 500 mL de solução do corante azul brilhante de concentração conhecida e algumas gotas de HNO₃ concentrado ou de solução de NaOH 2 M para ajuste de valor de pH da suspensão em estudo. O sistema foi colocado em um banho-maria e a suspensão resultante (magnetita + solução de corante azul brilhante) foi agitada por agitador mecânico a haste (50 rpm) por 5 h.

Oito alíquotas da suspensão em estudo foram coletadas em diferentes tempos de agitação a 2, 10, 30, 60, 120 e 300 min. Estas alíquotas coletadas foram centrifugadas para a separação da fase líquida da fase sólida e as frações líquidas foram analisadas empregando-se a técnica de espectrofotometria UV-Vis que permitiu a obtenção dos valores de concentração do corante presente em solução nos diferentes intervalos de tempo de agitação.

Os ensaios de adsorção foram realizados empregando-se soluções do corante azul brilhante porque representa a possibilidade de estudo em diferentes valores de pH, inclusive em meio alcalino, onde a maioria dos íons de metais sofre hidrólise e precipita sob a forma de hidróxidos. Este processo favorece a remoção dos íons presentes em suspensão, mas também resulta em interferência nos ensaios de adsorção, objeto do presente estudo. A utilização de solução de corantes permite ainda o emprego de aparelho espectrofotômetro UV Vis para a medida das concentrações durante os diferentes tempos de agitação, facilitando experimentalmente a obtenção dos resultados experimentais.

Os resultados obtidos foram utilizados na confecção das curvas isotermas e na determinação do comportamento nos

sistemas adsorptivos das frações granulométricas de magnetita e de magnetita quimicamente estabilizada.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo siderúrgico coletado é construído predominantemente por magnetita com partículas de tamanho reduzido e as quantidades dos elementos estranhos ao principal constituinte são muito pequenas não interferindo com os valores de concentração do composto corante azul brilhante medidas. Os principais resultados da caracterização do resíduo siderúrgico podem ser observados na Tabela I.

TABELA I
RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SIDERÚRGICO, A MAGNETITA.

| Medidas Efetuadas | Resultados |
|---|---|
| Análise por difratometria de raios X (RINT-2000 RIGAKU) | A amostra é composta predominantemente pelo composto de ferro, magnetita e apresenta uma pequena quantidade de quartzo e carbonato de cálcio. |
| Medidas de área superficial Multi Point BET Adsorption (Quantachrome NOVA 2200) | 55,01 m ² /g |
| Análise granulométrica fração passante ASTM #400, medida em equipamento. | Diâmetro médio 0,74 µm Diâmetro mediano 0,57 µm Diâmetro a 10% 0,12 µm Diâmetro a 90% 1,56 µm |

A magnetita não estabilizada quando sob agitação contínua em meio ácido apresenta desagregação e dissolução. Foi observado que este efeito é reduzido nas frações tratadas, observar as Tabelas II e III. As frações granulométricas que foram submetidas ao tratamento com a solução de metassilicato apresentaram menor perda de massa em sistemas a pH 5 passando de 72% de perda de massa média para as frações sem tratamento para 26% para as frações tratadas com metassilicato.

TABELA II
PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA EM SUSPENSÃO AQUOSA ÁCIDA DAS FRAÇÕES DE MAGNETITA ESTABILIZADA.

| Fração Granulométrica | NaOH (%) | FeSO ₄ (%) | Sem Trat. (%) | Metassilicato de sódio (%) |
|-------------------------|----------|-----------------------|---------------|----------------------------|
| Fração # 12 | 75 | 68 | 82 | 42 |
| Fração # 16 | 62 | 49 | 79 | 26 |
| Fração # 20 | 60 | 51 | 64 | 22 |
| Fração # 30 | 44 | 50 | 61 | 14 |
| Média de perda de massa | 60 | 54 | 72 | 26 |

Os resultados obtidos indicam que quanto maior o diâmetro da fração granulométrica tratada maior a tendência para a desagregação e perda de massa. Este efeito pode ser atribuído as frações granulométricas com diâmetros maiores serem compostas por maior quantidade de agregados, que

apresentam características menos estáveis que as frações granulométricas menores.

As frações granulométricas sem tratamento foram submetidas aos ensaios de adsorção do corante azul brilhante em pH 3 e pH 5. Na Tabela III pode-se observar que os valores de porcentagem de remoção para o sistema a pH 3 são maiores que aqueles obtidos para os sistemas a pH 5. Este efeito evidencia a necessidade de processos de estabilização para serem utilizadas em sistemas adsorptivos ácidos.

Na tabela III pode-se observar a variação dos valores de porcentagem de remoção do corante orgânico obtidos para as frações granulométricas sem tratamento e as frações tratadas com solução de NaOH, solução de FeSO₄ e solução de metassilicato de sódio. Observar que os maiores valores de porcentagem de remoção foram obtidos para os sistemas adsorptivos a pH 3 e para as frações # 30.

TABELA III
PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO COMPOSTO CORANTE TÓXICO.

| Fração da Magnetita | | pH do processo de adsorção | | |
|---------------------|--------------------|----------------------------|----|--------|
| | | 3 | 5 | Médias |
| # 12 | Sem tratamento | 95 | 95 | 95 |
| | Metassilicato | 97 | 90 | 94 |
| | Hidróxido de sódio | 96 | 97 | 97 |
| | Sulfato de ferro | 98 | 95 | 97 |
| # 30 | Sem tratamento | 98 | 91 | 95 |
| | Metassilicato | 97 | 66 | 82 |
| | Hidróxido de sódio | 97 | 97 | 97 |
| | Sulfato de ferro | 96 | 82 | 89 |
| Médias | | 97 | 89 | 93 |

Os valores da média de porcentagem de remoção obtidos para a fração tratada com metassilicato foram de 94 % e de 82 % que podem ser considerados pequenos em comparação com os valores obtidos para as outras frações, principalmente a fração sem tratamento que apresentou média de 95 % e de 95 % (para #12 e #30). Esta redução na porcentagem de remoção pode ser explicada considerando que o tratamento superficial com a aspersão do metassilicato tende a preencher parte dos sítios ativos de adsorção com silicato que após a etapa de queima também resulta em aumento da estabilidade química das frações tratadas.

Observa-se que ha uma redução na capacidade adsorptiva das frações granulométricas tratadas com metassilicato de sódio. Embora este efeito seja indesejável foi considerado aceitável em comparação com o ganho em estabilidade química resultante do tratamento, os valores de perda de massa que foram reduzidos em aproximadamente 50 % passando de 61 % para 26 % após o tratamento, Tabela II.

Os valores obtidos de qe e de Ce para as frações tratadas com metassilicato permitiram a construção das curvas isotermas. Na Figura 1 pode-se observar a curva isoterma de Freundlich e na Figura 2 a curva isoterma com o artifício de

linearização que permitiu o calculo das constantes de Freundlich.

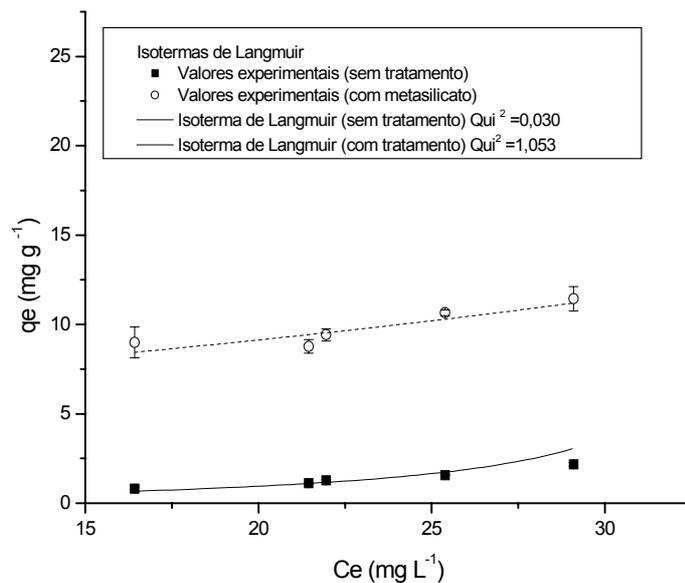


Figura 1: Valores de qe e Ce obtidos experimentalmente e concordância com a curva isoterma de Freundlich.

Os valores obtidos experimentalmente quando utilizados na construção da Figura 1 demonstraram que ocorre pequena concordância com a curva isoterma de Langmuir e grande concordância com a curva isoterma de Freundlich.

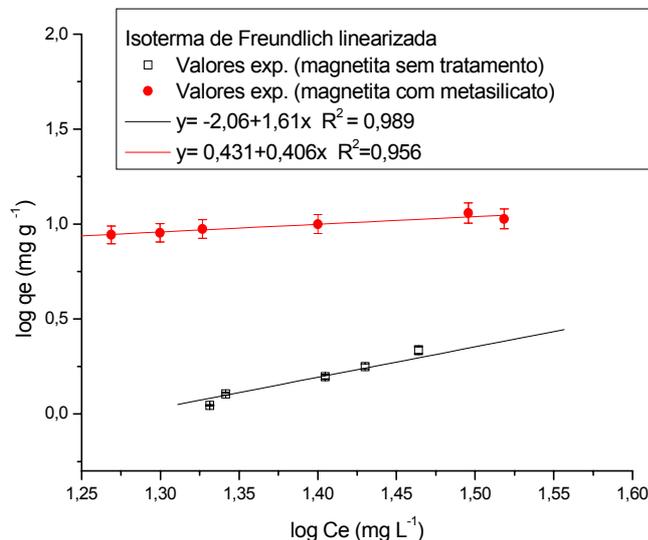


Figura 2: Isotermas de Freundlich linearizadas para Fração #30 sem tratamento e com tratamento com metassilicato.

TABELA IV

CONSTANTES DE FREUNDLICH CALCULADAS A PARTIR DAS FIGURAS 1 E 2.

| Frações #30 | Kf | n |
|-------------------|------|------|
| Sem tratamento | 14,8 | 1,14 |
| Com metassilicato | 21,4 | 0,94 |

Os valores obtidos para a constante de Freundlich (n) próximos a 1 confirmam as condições favoráveis de adsorção, sendo observado que as amostras tratadas com metassilicato apresentaram maior concordância com o modelo. Este efeito pode ser explicado pela maior estabilidade química das amostras com metassilicato e menor interferência do processo de dissolução na remoção do composto corante das soluções estudadas.

IV. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que o tratamento superficial utilizando-se a aspersão de solução de metassilicato de sódio resulta em maior estabilidade das frações granulométricas da magnetita, reduzindo em até 50 % a perda de massa em meio ácido (pH 3). As frações granulométricas sem tratamento e com tratamento com metassilicato de sódio foram empregadas em processos de adsorção de composto orgânico tóxico presentes em suspensão e observou-se que o tratamento com o metassilicato reduziu a capacidade adsorptiva das frações de magnetita, os valores de qe (massa de cádmio adsorvido/massa de adsorvedor). No entanto com o cálculo das constantes de Freundlich, observou-se que apesar da redução na capacidade adsorptiva os sistemas de adsorção com as frações tratadas com metassilicato apresentam condições favoráveis de adsorção.

REFERÊNCIAS

- [1] ORTIZ, N., PIRES M.A.F. and BRESSIANI J.C. Use of converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. *Waste Management Journal* 21:631-635, 2001
- [2] LATOUR, C. Seeding principles of high gradient magnétic separator . *J. Am. Wat. Wks Ass.* 68 :443-446, 1976.
- [3] ORTIZ, N. ; PIRES M.A.F. and BRESSIANI J.C. Adsorption of cadmium and lead on metallurgic solid waste. *Water Research*, Elsevier, 19p (no prelo), 2002.
- [4] ORTIZ, N.; PIRES M.A.F. and BRESSIANI J.C. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor para remoção dos íons Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cu²⁺ de suspensões de argila contaminada. In : 46o Congresso Brasileiro de Cerâmica - São Paulo / SP, Ed em CD, 2002.
- [5] PARKS, G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems *Chem.Rev* 68:177-1988,1965.
- [6] MATIJEVIC, E. SAPRESKO, R.S. AND MELVILLE ,J. B. Ferric hydrous oxide sols. *J. Coll Int. Science* 30:454-560, 1975.
- [7] PIERCE, M. L. AND MOORE, C. B. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxyde from dilute aqueous solution *Env. Scie. Tech.* 14: 214-216, 1980.

- [8] AOKI, T. AND MUNEMORI, M. Recovery of chromium VI from wastewater with iron III hydroxides-Adsorption mechanism of chromium VI on iron III hydroxide. *Wat. Research* 16:793-796, 1982.
- [9] PRAKASH, O., MELROTRA, I. AND KUMAR, P. Removal of cadmium from water by water hyacinth. *J. Environ. Engin.*113 :352-365, 1987.
- [10] MCKAY, G., OTTERBURN, M.S. AND SWEENEY, A.G. The removal of colour from effluent using various adsorbents. IV Silica: Equilibra and column studies. *Wat. Res.* 14 :21-25, 1980.
- [11] NAMASIVAYAM, C. AND RANGANATHAN, K. Removal of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and mixture of metal ions by adsorption onto waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide and fixed bed studies. Received 4 march 1995, accepted 3 april 1995.