

Estudo da Variação dos Valores de pH de Processos de Adsorção Empregando-se a Magnetita na Remoção de Composto Tóxico de Soluções.

Kátia Machado Rodrigues de Oliveira, Catherine Susca, e Nilce Ortiz

Resumo — A magnetita foi utilizada como adsorvedor em sistemas de remoção de composto tóxico corante principalmente devido a sua facilidade de remoção do meio (separação magnética), embora tenha apresentado alguma solubilização em sistema aquosos ácidos (pH < 3). O estudo da influência da variação nos valores de pH dos processos de adsorção permitiu observar que os processos de adsorção com valores de pH menores que 5 apresentam os maiores valores de capacidade adsorptiva embora exibam menor concordância com os modelos de Langmuir e de Freundlich. Este efeito evidencia a possibilidade de adsorção também dos produtos de dissolução da magnetita, em meio ácido, e o estudo da influência dos processos de dissolução no desenvolvimento dos processos adsorptivos.

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

I. INTRODUÇÃO

Muitos compostos de ferro têm sido utilizados como materiais adsorvedores não convencionais para o tratamento e remoção de compostos de elevada toxicidade [1]-[2]. Em literatura, pode-se encontrar alguns estudos sobre a utilização de hidróxido, oxidohidróxido e magnetita como materiais adsorvedores não convencionais para o tratamento e remoção dos íons de chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), níquel (Ni^{2+}) e de cobre (Cu^{2+}) de soluções aquosas e de suspensões de argilas contaminadas [2]-[3]-[4]-[5].

Trabalhos publicados anteriormente confirmam 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 pH6, 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, [4].

A utilização de um resíduo siderúrgico abundante e de baixo custo principalmente constituído por magnetita (Fe_3O_4) como material adsorvedor não convencional em barreiras

K.M.R. Oliveira, katioliveira@ig.com.br, C. Susca, catherinesusca@yahoo.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 maio 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.

geoquímicas tende a reduzir os custos de implantação e manutenção de processos de adsorção/fixação de compostos tóxicos restritos a área contaminada, não permitindo que se tornem fonte de contaminação dos meios hídricos, solos e sedimentos.

O emprego da magnetita em processos de adsorção apresenta ainda a grande vantagem de remoção de íons metálicos de efluentes com a utilização das propriedades 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 [6]-[7].

A magnetita apresenta propriedades favoráveis à sua utilização como adsorvedor em processos de remoção de íons metálicos de soluções, apesar de ter sido observada pequena solubilização em meios de adsorção mais agressivos, como em pH < 3, sistemas aquecidos ($T > 30^\circ C$) ou ainda em sistemas com agitação contínua por mais de 6h.

Os resultados dos estudos de adsorção das frações tratadas permitiram o cálculo da porcentagem de perda de massa da magnetita em meios ácidos, da porcentagem de remoção do composto orgânico corante e o estudo da concordância com os modelos teóricos de Freundlich e de Langmuir [1]-[8]-[9].

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 composto corante tóxico na condição de equilíbrio (C_e) e as quantidades de composto orgânico tóxico adsorvido 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) e de Freundlich (K_f e n), “(1)” [3].

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

$$y = A + Bx$$

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

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 “(2)” [10]-[11]-[12].

$$qe = Kf Ce^{1/n} \quad (2)$$

$$\log qe = \log Kf + 1/n \log Ce$$

$$y = A + B x$$

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

A isoterma de Freundlich é obtida com a construção da figura 2 ($q_e \times C_e$). O logaritmo pode ser utilizado como artifício de linearização ($\log q_e \times \log C_e$), onde o coeficiente angular da equação da reta obtida corresponderá a $1/n$ e o coeficiente linear corresponderá a $\log Kf$. O valor de Kf 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.

O objetivo deste trabalho foi o estudo da utilização da magnetita estabilizada com material adsorvedor na remoção de corante tóxico de soluções em diferentes valores de pH, a variação da capacidade adsorviva e o estudo da concordância com os modelos de Langmuir e de Freundlich apresentaram importantes informações quanto a sua utilização 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.

Qo- Constante de Langmuir - Indica a capacidade de adsorção do material.

Ce- Concentração do composto corante na condição de equilíbrio ($mg L^{-1}$).

Co- Concentração inicial do composto orgânico corante ($mg L^{-1}$).

Kf- Constante de Freundlich - Indica a capacidade de adsorção do material.

n- Constante de Freundlich - Indica a eficiência do processo de adsorção.

qe- Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvedor ($mg g^{-1}$).

t- tempo (min) e te- tempo 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 coletadas 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

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. No presente estudo foram utilizadas as frações # 12 e # 30.

Fração #12 = diâmetro $> 1,7$ mm e

Fração # 30 = 0,85 mm $>$ diâmetro $> 0,60$ mm.

B. O processo de dissolução e de estabilização da magnetita

O processo da dissolução da magnetita foi estudado empregando-se aparelhagem experimental semelhante à utilizada nos ensaios de adsorção em leito móvel. Um bquer com capacidade de 600mL colocou-se 500 mL de solução de ácido nítrico nos diferentes valores de pH e o sistema foi submetido a agitação constante durante 180 minutos. Foram coletadas alíquotas da suspensão formada em diferentes tempos de agitação. As alíquotas coletadas foram centrifugadas e o sobrenadante foi analisado por Espectroscopia de Plasma Induzido – ICP-AES, Tabela I.

As frações granulométricas # 12 e # 30 foram aspergidas com soluções de metasilicato de sódio para aumento da estabilidade química. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a $70^\circ C$ e calcinadas a $300^\circ C$ por 1h. A estabilidade das frações tratadas foi avaliada empregando-se agitação mecânica contínua (50 rpm) de suspensão aquosa ácida, os valores de diferença de massa obtidos e as medidas de concentração de ferro na fase líquida forneceram informações quanto à solubilização e a estabilização das frações com e sem tratamento superficial.

C. 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 adsorviva 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 bquer de 600 mL e adicionou-se 500 mL de solução do corante azul brilhante de concentração conhecida e algumas gotas de HNO_3 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.

Os resultados obtidos foram utilizados na confecção das curvas isotermas e na determinação do comportamento nos sistemas adsorptivos nos diferentes valores de pH e das frações granulométricas de magnetita e de magnetita tratada com metasilicato.

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.

O estudo do processo de dissolução da magnetita em diferentes valores de pH indica que a magnetita sofre processo de dissolução em meio ácido sob agitação contínua sendo mais evidente a pH 1 e tempo de agitação de 120 min, Tabela I.

Na tabela I os valores de concentração de ferro dissolvido podem ser observados nos sistemas em diferentes valores de pH e de tempo de agitação. Observar que os maiores teores de ferro dissolvido foram observados a pH 1 e 120 min de agitação. Estes resultados evidenciam a presença do processo de dissolução nos sistemas adsorptivos em meio ácido e a necessidade de aplicação de tratamento superficial de estabilização.

As frações de magnetita e as frações de magnetita submetidas ao tratamento com a solução de metasilicato 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 metasilicato, Tabela II.

TABELA I
CONCENTRAÇÃO DE FERRO NOS INTERVALOS DE TEMPO DE AGITAÇÃO DO SISTEMA MAGNETITA E ÁGUA EM DIFERENTES VALORES DE PH.

| Tempo de agitação (min) | Concentração de ferro (mg.L ⁻¹) | | |
|-------------------------|---|------------------------------|------------------------------|
| | pH 1 | pH 4 | pH 6 |
| 0 | (1,1 ± 0,5).10 ⁻² | (1,1 ± 0,2).10 ⁻² | (1,0 ± 0,2).10 ⁻² |
| 2 | 1,13 ± 0,04 | 1,81 ± 0,02 | (1,1 ± 0,1).10 ⁻² |
| 10 | 5,80 ± 0,02 | 1,74 ± 0,01 | (1,1 ± 0,6).10 ⁻² |
| 60 | 7,33 ± 0,04 | 0,68 ± 0,03 | (1,0 ± 0,5).10 ⁻² |
| 120 | 8,45 ± 0,05 | 0,80 ± 0,04 | (1,3 ± 0,3).10 ⁻² |

TABELA II
Porcentagem de perda de massa em suspensão aquosa ácida das frações de magnetita estabilizada.

| Fração Granulométrica ABNT | Sem Tratamento (%) | Tratamento com Metasilicato de sódio- SiO ₂ (%) |
|----------------------------|--------------------|--|
| Fração # 12 | 82 | 42 |
| Fração # 30 | 61 | 14 |
| Média de perda de massa | 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, pH 5 e pH 8. Na Tabela III pode-se observar que os valores de porcentagem de remoção para o sistema a pH 3 são maiores que aquelas obtidas para os outros valores de pH. Este efeito evidencia a necessidade de processos de estabilização para serem utilizadas em sistemas adsorptivos ácidos.

Tabela III
Valores de porcentagem de remoção do composto corante tóxico por diferentes frações da magnetita com e sem tratamento em diferentes valores de pH.

| Fração da Magnetita | pH do processo de adsorção | | | | |
|---------------------|----------------------------|-------|-------|------------|----|
| | 3 (%) | 5 (%) | 8 (%) | Médias (%) | |
| # 12 | Sem tratamento | 95 | 95 | 84 | 91 |
| | Metasilicato | 97 | 90 | 73 | 87 |
| # 30 | Sem tratamento | 98 | 91 | 48 | 79 |
| | Metasilicato | 97 | 66 | 39 | 67 |
| | Médias | 97 | 89 | 62 | 83 |

Os valores da média de porcentagem de remoção obtidos para a fração tratada com metasilicato foram de 87 % e de 67

% que podem ser considerados pequenos em comparação com os valores obtidos para as frações sem tratamento que apresentou média de 91 % e de 79 %. Esta redução na porcentagem de remoção pode ser explicada considerando que o tratamento superficial com a aspersão do metasilicato 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.

Na Figura 1 observa-se que as frações granulométricas tratadas com metasilicato de sódio apresentam redução na capacidade adsorptiva em comparação com as frações não tratadas e que os processos de adsorção que utilizam as frações granulométricas não estabilizadas apresentaram também menor linearidade (valor de R^2), evidenciando interferência externa ao sistema de adsorção.

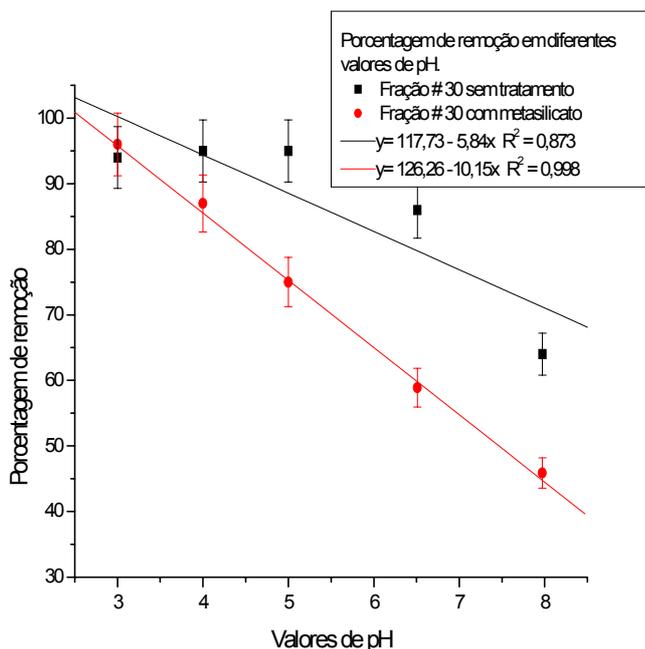


Figura 1: Porcentagem de remoção do composto corante tóxico pela fração #30 de magnetita e de magnetita tratada em diferentes valores de pH.

Embora o efeito de redução na capacidade adsorptiva apresentado pelas frações tratadas seja indesejável pode ser considerado aceitável em comparação com o ganho em estabilidade química resultante do tratamento, os valores de perda de massa foram reduzidos em aproximadamente 50 % passando de 61 % para 36 % após o tratamento, Tabela II.

Os valores obtidos de q_e e de C_e para as frações tratadas com metasilicato permitiram a construção das curvas isotermas. Na Figura 2 pode-se observar a curva isoterma de Freundlich com o artifício de linearização, que permitiu o cálculo das constantes de Freundlich, Tabela VI. Os valores experimentais obtidos para os sistemas adsorptivos estudados não apresentaram concordância com o modelo de Langmuir.

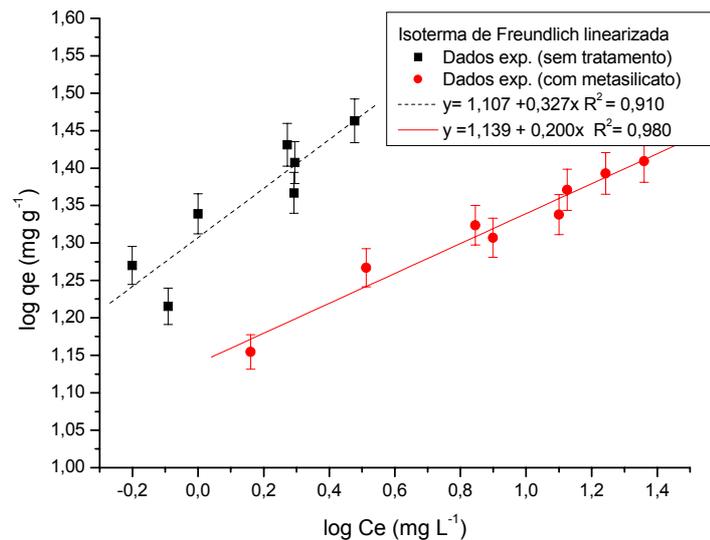


Figura 2: Isotermas de Freundlich linearizadas para Fração #30 sem tratamento e com tratamento com metasilicato.

Tabela IV

Constantes de Freundlich calculadas a partir das Figuras 1 e 2.

| Frações #30 | Kf | n |
|------------------|-------|------|
| Sem tratamento | 12,79 | 3,06 |
| Com metasilicato | 13,77 | 5,00 |

Os valores obtidos para a constante de Freundlich (n) no intervalo entre 2 e 10 confirmam as condições favoráveis de adsorção, sendo observado que as amostras tratadas com metasilicato apresentaram maior concordância com o modelo. Este efeito pode ser explicado pela maior estabilidade química das amostras com metasilicato e menor interferência do processo de dissolução na remoção do composto corante das soluções estudadas.

IV. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitiram concluir que o processo de remoção de composto corante tóxico de soluções é mais eficiente em meio ácido, mas que nestas condições devem ser efetuados tratamento para estabilização das frações granulométricas da magnetita utilizada reduzindo em até 50 % a perda de massa em meio ácido (pH 3). As frações granulométricas sem tratamento e tratadas com metasilicato de sódio foram empregadas em processos de adsorção de composto corante tóxico presentes em suspensão e observou-se que o tratamento com o metasilicato reduziu os valores de q_e (massa de corante 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 das frações tratadas com metasilicato apresentam condições favoráveis de adsorção.

REFERÊNCIAS

- [1] MCKAY, G., OTTERBURN, M.S. AND SWEENEY, A.G. The removal of colour from effluent using various

- adsorbents. IV Silica: Equilibria and column studies. *Wat. Res.* 14 :21-25, 1980.
- [2] NAMASIVAM, C. AND RANGANATHAN, K. Waste Fe(III) / Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution on chromium plating industry wastewater. *Environmental Pollution*, 82: 255-261, 1993.
- [3] 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.
- [4] 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
- [5] 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.
- [6] LATOUR, C. High gradient magnetic separation a water treatment alternative. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 68: 325-327,1976.
- [7] 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.
- [8] PRAKASH, O., MELROTRA, I. AND KUMAR, P. Removal of cadmium from water by water hyacinth. *J. Environ. Engin.* 113 :352-365, 1987.
- [9] EDWARDS, M. AND BENJAMIM, M.M. Regeneration and reuse of iron hydroxide adsorbents in treatment of metal bearing wastes. *J. Wat. Pol. Cont. Fed* 61:481-490, 1989
- [10] 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.
- [11] LATOUR, C. HGMS: Economics, applications and seed re-use. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 68:498-500, 1976.
- [12] LATOUR, C. Seeding principles of high gradient magnetic separator. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 68 :443-446, 1976.