



ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE MAGNETITA COMO MATERIAL ADSORVEDOR DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO

N. Ortiz, M.A.F. Pires e J.C. Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP

Travessa R, 400 Cidade Universitária Butantã USP

CEP 05508-090

nortiz@net.ipen.br

RESUMO

A utilização de resíduo siderúrgico abundante, composto predominantemente por magnetita (Fe_3O_4), como adsorvedor não-convencional em processos de remoção de metais representa uma alternativa, de baixo custo, para o tratamento e adequação do efluente aos padrões de descarte de efluentes industriais. Neste trabalho estudou-se a utilização de resíduo siderúrgico composto basicamente por magnetita como material adsorvedor para remoção de metais pesados em solução. Os resultados obtidos permitiram concluir que, nas melhores condições de adsorção, o resíduo apresenta características adsorvedoras favoráveis a sua utilização industrial, com 97,84 % de remoção dos íons de cobre, 96,20 % de íons de chumbo, 61,70 % de íons de níquel e 87,22 % de íons de cádmio em solução e que o processo de adsorção está de acordo com os modelos propostos por Langmuir e por Freundlich.

Palavras-chaves: Magnetita, Resíduo, Metais pesados, Adsorvedores.



INTRODUÇÃO

Muitas empresas têm procurado se adaptar às novas leis ambientais e obedecer aos limites de descargas de efluentes nas correntes de ar, nos córregos, rios e lagos. Muito dinheiro é investido hoje em dia na preservação da imagem “ecologicamente correta” de uma empresa. É muito comum, a publicação de artigos técnicos e de propaganda enfatizando como as empresas venceram o desafio de produção industrial com preservação ambiental, como aliaram o aumento de eficiência do processo produtivo com a redução das quantidades de efluentes e resíduos descartados. No entanto, as pequenas e médias empresas têm enfrentado muitas dificuldades nesta adaptação, e um dos maiores desafios a ser vencido é o tratamento e adequação dos efluentes ricos em metais pesados aos teores de descarte permitidos pela legislação.

Diversos estudos sobre a utilização de compostos de ferro em processos de remoção de íons metálicos presentes em efluentes industriais podem ser encontrados em literatura. O óxido-hidróxido de ferro amorfo⁽¹⁾, a lama galvânica rica em ferro e cromo⁽²⁾, o hidróxido de ferro⁽³⁾ e a magnetita sintetizada⁽⁴⁾ podem apresentar elevadas taxas de remoção de íons metálicos em solução e em efluentes industriais.

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 dos íons metálicos na condição de equilíbrio (C_e) e as quantidades de íons removidos 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) e de RL, equações (A), (B) e (C)⁽⁵⁾.

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



$$y = A + Bx$$

$$A = 1/Q_0 \cdot b$$

$$B = 1/Q_0$$

As curvas isotermas do modelo de Langmuir obtidas $((C_e/q_e) \times C_e)$ 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 $1/Q_0 \cdot b$.

O valor de RL poderá ser calculado utilizando-se os valores obtidos de Q_0 , b e a equação II. O valor de RL é um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, seu valor corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, para valores de RL entre 0 e 1, o processo de adsorção é considerado favorável, Tabela I.

$$RL = (1/(1+bC_0)) \quad (B)$$

Tabela I: Limites de valores de RL para o comportamento de processos de adsorção⁽⁵⁾.

RL	Processo de adsorção
>1	Não favorável
=1	Linear
$0 < RL < 1$	Favorável
=0	Irreversível

O valor calculado de Q_0 é proporcional ao grau de cobertura (θ) do material adsorvedor para diversos sistemas de adsorção, sendo cada um característico de um dado íon metálico hidratado. O grau de cobertura pode ser calculado para a adsorção de cada íon metálico a partir da equação (C)⁽⁶⁾.

$$C_e/\theta = 1/b + C_e$$

$$1/\theta = 1 + 1/bC_e$$

$$\theta = bC_e / 1+bC_e \quad (C)$$



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 e a equação (D) ⁽⁵⁾.

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

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

$$y = A + B x$$

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

A isoterma de Freundlich é obtida com a construção da figura ($q_e \times C_e$). 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 $\log K_f$. 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⁽⁷⁾ e de Nikitas⁽⁸⁾. 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 presente trabalho teve como objetivo o estudo da utilização de um resíduo siderúrgico composto predominantemente por magnetita como material adsorvedor



de metais pesados em solução aquosa. O estudo foi baseado na adsorção de cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), níquel (Ni^{2+}) e cobre (Cu^{2+}), presentes em solução. Foram determinadas a porcentagem de remoção de íons metálicos da solução e a concordância com modelos propostos por Langmuir e por Freundlich. Os parâmetros de adsorção obtidos auxiliarão na utilização desse resíduo em tratamento de efluentes industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A magnetita

O resíduo siderúrgico em estudo é produzido na etapa de purificação do ferro gusa para a obtenção do aço. O conversor Bessemer é carregado e as impurezas presentes no ferro fundido são queimadas em reação exotérmica dando origem a uma névoa metálica densa que é coletada em filtros manga. Estes filtros são lavados periodicamente, e a lama resultante desta lavagem é filtrada em um sistema de filtros prensa, a torta obtida na etapa de filtro prensagem é o objeto deste estudo.

As amostras coletadas apresentam 26% de umidade e foram caracterizadas utilizando a técnica de 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 Cilas. Os principais resultados obtidos podem ser observados na tabela II.

O siderúrgico resíduo 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 de cádmio, chumbo, cobre e níquel medidos.

Tabela II: Resumo dos resultados obtidos na caracterização do resíduo siderúrgico, a magnetita.

Medidas Efetuadas	Resultados
Difratometria de raios X (RINT-2000 RIGAKU)	A amostra é composta predominantemente pelo composto de ferro - a magnetita e apresenta uma pequena quantidade de quartzo e carbonato de cálcio.
Fluorescência de raios X (RIX-3000 RIGAKU)	88% de Fe ₂ O ₃ , 8% de CaO e MgO e os 4% restantes distribuídos pelos outros elementos.
Medidas de área superficial Multi Point BET Adsorption (Quantachrome NOVA 2200)	55,01 m ² /g
Análise granulométrica fração passante ASTM # 400,	Diâmetro médio 0,74 µm Diâmetro mediano 0,57 µm Diâmetro a 10% 0,12 µm Diâmetro a 90% 1,56 µm

Procedimento experimental

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se um béquer de 600 mL onde foram adicionados 1 g de magnetita úmida e 500 mL de solução de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ de concentração conhecida variando de 1 mg. L⁻¹ a 360 mg. L⁻¹, valor de pH 6,0, temperatura 30°C e intervalo de tempo de agitação de 1 min a 360 min. As medidas de concentração dos íons metálicos em solução foram obtidas nas alíquotas com os tempos de agitação de: 2, 10, 30, 60, 120 e 360 minutos utilizando-se a técnica de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivo (ICP-OES).

Alguns ensaios de verificação da estabilidade do material adsorvedor foram realizados em meio ácido, a valor de pH 1,0 e temperatura acima de 30°C. Nestas



condições, foi observado aumento na concentração de ferro em suspensão. Este efeito foi resultante da dissolução da magnetita sendo, no entanto, mesmo nas condições mais adversas, valores de concentração sempre menores que a metade do valor permitido para descarte pela legislação, de 15 mg L^{-1} ⁽⁹⁾. Assim sendo, o estudo de adsorção foi efetuado nas condições consideradas mais estáveis, a valor de pH 6,0, temperatura de 30°C com intervalo de agitação de 1 a 360 min. Nestas condições, o valor máximo de concentração de ferro em solução foi de $(1,3 \pm 0,3) 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de concentração de íons metálicos medidos permitiram que fossem construídas as curvas da figura 1. Nesta figura, pode ser observada a redução da concentração dos íons metálicos com o aumento do tempo de agitação e pode-se comparar o comportamento da magnetita, com a adsorção de níquel pela hematita, citada em literatura ⁽²⁾.

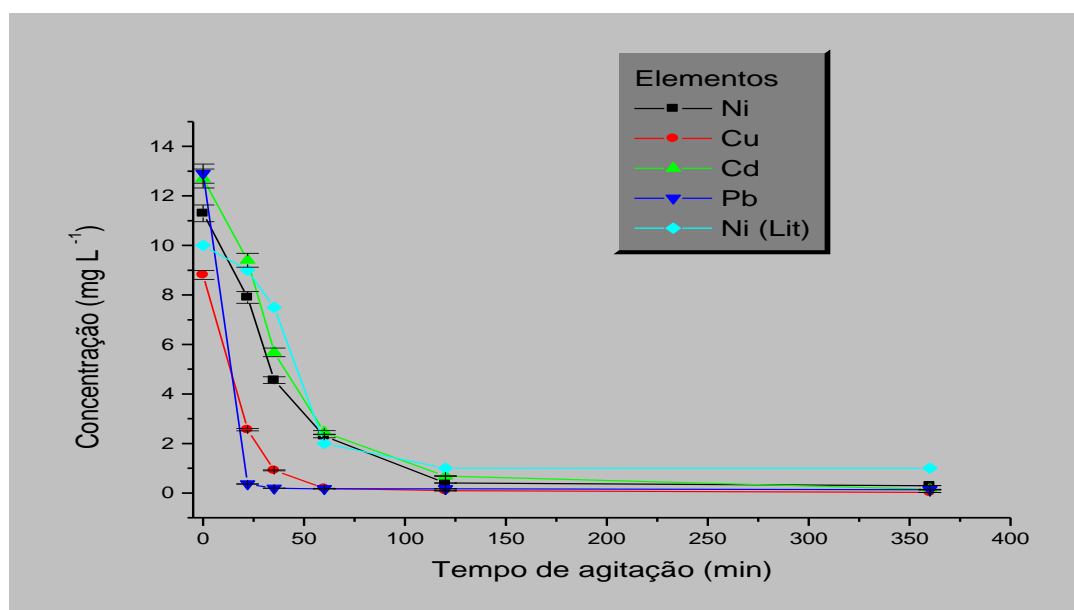


Figura 1: Variação da concentração de Ni^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} obtidos experimentalmente e a variação de concentração de Ni^{+2} descrito em literatura ⁽²⁾, para sistemas de adsorção com concentração inicial de 10 mg.L^{-1} , pH 6,0 e temperatura 30°C .



Na figura 1, observa-se ainda, que a partir de 120 min o sistema se encontra na condição de equilíbrio. A partir deste intervalo de tempo de agitação não é observada alteração das concentrações das espécies presentes em suspensão, o sistema atingiu a concentração de equilíbrio (C_e).

Os valores de porcentagem de remoção dos quatro íons metálicos foram sempre superiores a 50 %. As soluções que inicialmente estavam mais concentradas obtiveram maiores valores de remoção do que as soluções diluídas e os íons metálicos mais pesados apresentaram maiores porcentagens de remoção que os íons mais leves, tabela III.

Tabela III: Porcentagem de remoção de íons de chumbo, cádmio, níquel e cobre com diferentes concentrações iniciais e intervalo de agitação de 120 min.

Elemento	Co(mg.L ⁻¹) ($\pm 0,02$)	Co-C ₁₂₀ ($\pm 0,04$) (mg.L ⁻¹)	% de Metal removida ($\pm 0,05$)
Cu	8,81	8,62	97,84
	22,60	20,00	88,50
	96,50	78,50	81,35
	129,20	111,70	86,46
Ni	1,10	0,57	51,82
	11,3	6,90	61,06
	100,0	61,70	61,70
Cd	35,0	21,11	60,31
	180,3	142,22	78,88
	340,0	296,56	87,22



Elemento	Co(mg.L ⁻¹) (±0,02)	Co-C ₁₂₀ (±0,04) (mg.L ⁻¹)	% de Metal removida (±0,05)
Pb	4,30	2,22	51,63
	12,9	7,79	60,39
	19,52	18,15	92,98
	57,8	55,60	96,20

Os sistemas de adsorção foram estudados para os quatro íons metálicos em separado, com diferentes concentrações iniciais. Desta forma, foram obtidas diferentes concentrações na condição de equilíbrio. Estes valores aliados à quantidade de íons metálicos adsorvidos por massa de material adsorvedor utilizada (q_e) permitiram a confecção das curvas isotermas (Figura 2) e os cálculos das constantes de Langmuir e de Freundlich, Tabela IV.

Os valores obtidos para o grau de cobertura (θ) foram calculados considerando-se as mesmas quantidades de íons metálicos para os quatro elementos, disponíveis em suspensão e a constante de Langmuir (b) calculada a partir das isotermas. Estes valores indicam que quanto menor o íon metálico a ser adsorvido maior será o seu grau de cobertura. Este comportamento é esperado considerando que um íon menor tem maior capacidade de preencher poros, falhas e descontinuidades na superfície resultando em uma área total de cobertura maior que aquela obtida para os íons metálicos maiores, Tabela IV.

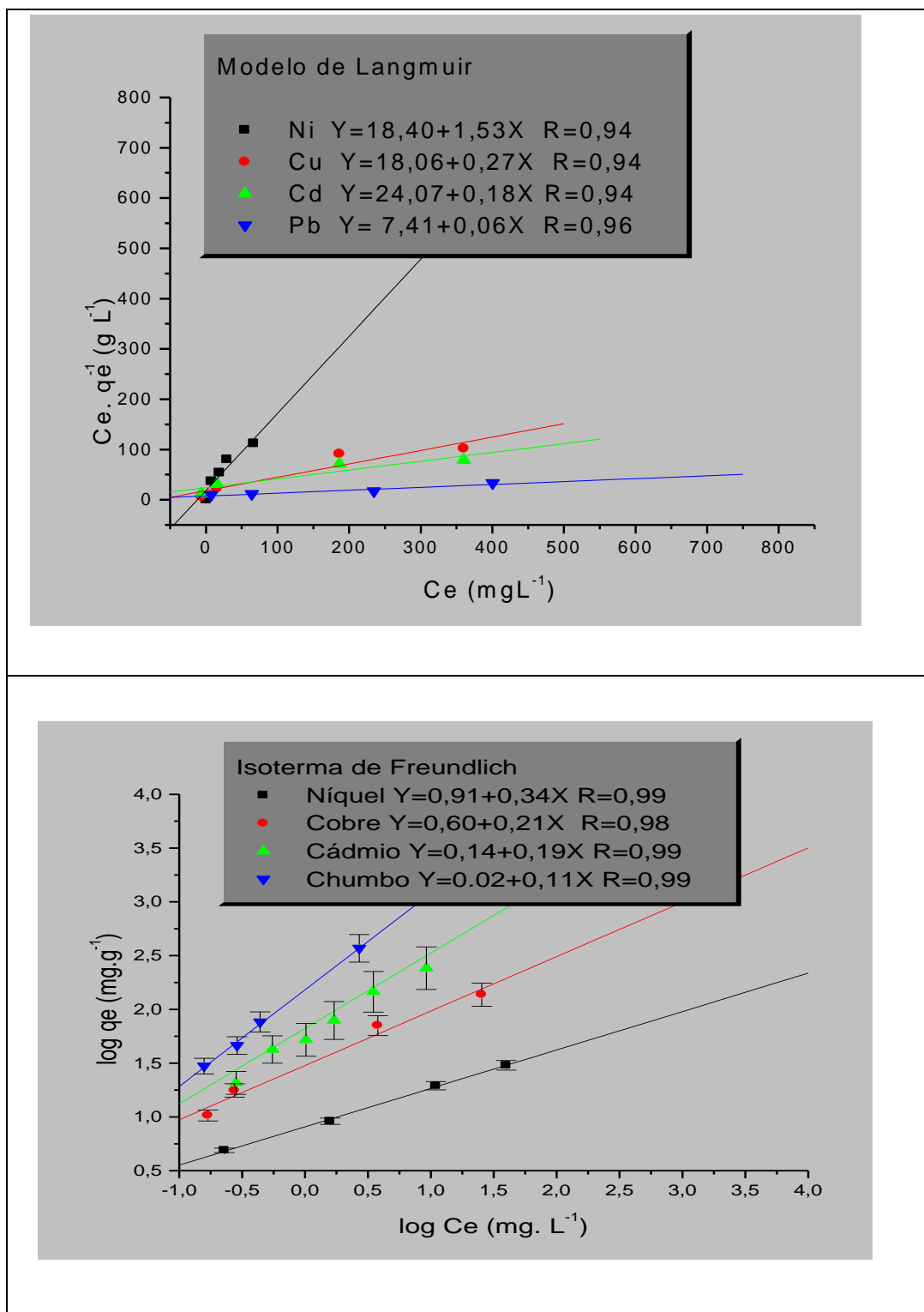


Figura 2: Isotermas de Langmuir e de Freundlich obtidas para os sistemas de adsorção de Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em pH 6,0 e temperatura de 30 °C.



Tabela IV: Valores de Q_0 , b , RL , θ , K_f e n obtidos a partir das equações de reta para os íons metálicos Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em sistemas de adsorção a 30°C e pH 6,0.

Elementos	Q_0 ($\pm 0,02$)	b ($\pm 0,002$)	RL ($\pm 0,02$)	θ (%)	K_f ($\pm 0,03$)	n ($\pm 0,05$)
Ni	0,65	0,084	0,57	6,3	8,13	2,94
Cu	3,70	0,015	0,88	1,0	3,98	4,76
Cd	5,56	0,007	0,94	0,4	1,38	5,26
Pb	16,7	0,008	0,94	0,3	1,05	9,09

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que os íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} são adsorvidos pelo resíduo siderúrgico composto predominantemente por magnetita, em teores sempre superiores que 50% e que o processo de adsorção está de acordo com os modelos teóricos propostos por Langmuir e por Freundlich. Nos sistemas de adsorção foi observado ainda um certo grau de dissolução do material adsorvedor. No entanto, este efeito poderá ser controlado por meio da utilização de sistemas de adsorção em valores de pH 6,0, tempo de agitação máximo de 120 min e temperatura de 30°C.

REFERÊNCIAS

- 1 Benjamin, M.M. *Environ. Scien. Tech.* 17 (1983) p.686.
- 2 Namasivayam, C., Thamaraiselvi, K. and Yamuna, R.T. *Pest. Scien.* 41(1994) p.7.
- 3 Edwards, M. and Benjamim, M.M. *J. Wat. Pol. Cont. Fed* 61(1989) p.481.
- 4 Anderson, N.J., Kolarikl, O. And Swinton, E.A. *Wat. Res.* 16 (1982) p. 1327.
- 5 McKay, G., Otterburn, M.S. and Sweeney, A.G. *Wat. Res.* 14 (1980) p.21.



- 6 Benjamin M.M. and Leckie J.O. *Journal Coll. Inter.Sci* 79 (1981) p.209.
- 7 Bockirs J.O.M. and Khan S.U.M. *Surface electrochemistry – A molecular level approach*, Plenum Press, England (1993), p.199.
- 8 Nikitas P. and Papoutsis A. *Electrochimica Acta* 33, 5(1988), p.683.
- 9 Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. *Resolução artigo nº 20 de 18 de junho de 1986 Limites permissíveis para descarte em corpos de água.*

TITLE:

Study of the use of magnetite as adsorber of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} in aqueous solution.

ABSTRACT

Hematite, galvanic slag and blast furnace slag were successfully used in liquid waste treatment for heavy metals removal. Thus, the use of abundant ferrous metallurgy slag may prove to be efficient for low cost treatment of liquid industrial waste. The main goal of the present work is the study of converter slag application as adsorber material for heavy metals removal from liquid waste. The present research was aimed at soluble copper (Cu^{2+}), nickel (Ni^{2+}), cadmium (Cd^{2+}), and lead (Pb^{2+}) removal. The obtained results on converter slag adsorption properties under optimized adsorption conditions showed that 97,84 % of copper, 61,70 % of nickel, 87,22 % of cadmium and 96,20 % of lead can be removed from the liquid waste. The investigated adsorption system presented good agreement with the models proposed by Langmuir and Freundlich.

KEY-WORDS: Heavy metals, adsorber, solid waste, magnetite, wastewater.