



## **Estudo do aumento da estabilidade química da magnetita utilizada em processos de remoção de cádmio de soluções.**

N. Ortiz; C.Susca, K.M.R. Oliveira e J.C. Bressiani\*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade universitária/Butantã -USP

Cep 05508-000 nortiz@net.ipen.br

Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA

\*Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais - CCTM

### **RESUMO**

Um resíduo siderúrgico composto predominantemente por magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) finamente dividida foi empregado como material adsorvedor para remoção de cádmio de soluções ácidas. O processo de adsorção utilizando a magnetita para a remoção de compostos tóxicos de soluções ácidas ( $\text{pH} < 3$ ), aquecidas ( $T > 30^\circ\text{C}$ ) e com agitação mecânica contínua por mais de 6 h apresenta simultaneamente processos de desagregação e de dissolução. A aplicação de tratamentos químicos superficiais em quatro frações granulométricas da magnetita resulta em menor grau de solubilização (redução de 64 % em perda de massa) e pequeno comprometimento das propriedades adsortivas (redução de 1% nos valores de massa de cádmio adsorvida por massa de magnetita). Embora a redução da capacidade adsortiva seja indesejável em processos adsortivos, neste estudo, foi considerada aceitável comparando-se o grande aumento da estabilidade química e maior correspondência com as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Palavras-chaves: Resíduo, Magnetita, Adsorvedor, Remediação, Tratamento.



## INTRODUÇÃO

Diversos estudos sobre a utilização de compostos de ferro em processos de remoção de elementos tóxicos presentes em efluentes industriais podem ser encontrados em literatura. O oxidohidróxido de ferro <sup>(1)</sup>, o hidróxido de ferro <sup>(2)</sup> e a magnetita sintetizada apresentam propriedades favoráveis para a utilização como material adsorvedor em processos de remoção de substâncias tóxicas de soluções e de suspensões argilosas.

A utilização de resíduo siderúrgico abundante e de baixo custo, constituído principalmente pôr magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), como adsorvedor não convencional em processos de remoção de compostos orgânicos e de metais pesados, representa uma alternativa, de baixo custo, para o tratamento e adequação de efluentes aos padrões de descarte exigidos pela legislação.

A magnetita quando separada em frações granulométricas, ou conformada em esferas e bastonetes pode também ser empregada na recuperação de áreas contaminadas por descarga de produtos tóxicos, no tratamento de solos contaminados e na contenção e remoção de diversos produtos de solubilização e lixiviação de resíduos industriais e de mineração. O baixo custo de aquisição e de utilização da magnetita pode tornar economicamente viável o tratamento e a recuperação de áreas contaminadas “abandonadas”, ou sem responsável definido, cujos custos de recuperação invariavelmente recaem sobre a sociedade e o poder público.

O emprego da magnetita em processos de adsorção apresenta ainda a grande vantagem de 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 pode ser facilmente removida e encaminhada para ciclos de tratamento e de recuperação <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>.



A magnetita apresenta propriedades favoráveis a 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  $\text{pH} < 3$ , 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 <sup>(5)</sup>.

A aspensão de soluções de hidróxido, sais de ferro e de silicato de sódio sobre as frações granulométricas de magnetita permite a obtenção de uma camada superficial que aumenta a estabilidade química e mecânica das frações tratadas podendo ser empregada no tratamento de um número maior de soluções e de suspensões argilosas tóxicas.

Durante o desenvolvimento deste trabalho buscou-se a determinação dos tratamentos superficiais a serem aplicados nas frações granulométricas da magnetita que conferissem maior resistência química e mecânica sem comprometimento das propriedades adsorptivas. Especificamente, buscou-se a determinação do tratamento superficial aplicado nas frações granulométricas da magnetita, que representa menor perda de massa por dissolução e desagregação durante o processo de adsorção em meio ácido, sem redução nos valores de capacidade adsorptiva (mg composto adsorvido por g de adsorvedor) e na concordância com os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### A Magnetita

O resíduo em estudo é produzido na etapa de purificação do ferro gusa para a obtenção do aço. A 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 da etapa de filtro prensagem (17 ton/dia) foi seca e separada em frações granulométricas.

As amostras obtidas no final da etapa de filtro prensagem apresentam 26% de umidade e durante a caracterização observou-se ser um material constituído predominantemente por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com partículas de tamanho reduzido ( $30\% < 38 \mu\text{m}$ , peneira ASTM # 400) e as quantidades dos elementos estranhos ao principal constituinte são muito pequenas e não interferem com os valores de concentração de cádmio efetuadas durante este estudo.

### Estabilização Química e Mecânica

As amostras de magnetita foram coletadas, secas, desagregadas e separadas em frações granulométricas. Foram escolhidas as frações ASTM # 30, ASTM # 20, ASTM # 16 e ASTM #12 para os ensaios de estabilização porque apresentam elevados valores de área superficial e mobilidade sob a atuação de campo magnético.

- Fração Granulométrica ASTM #12 ( $2,36 \text{ mm} > \text{diâmetro} > 1,7 \text{ mm}$ ),
- Fração Granulométrica ASTM #16 ( $1,7 \text{ mm} > \text{diâmetro} > 1,18 \text{ mm}$ ),
- Fração Granulométrica ASTM #20 ( $1,18 \text{ mm} > \text{diâmetro} > 0,85 \text{ mm}$ ) e
- Fração Granulométrica ASTM #30 ( $0,85 \text{ mm} > \text{diâmetro} > 0,60 \text{ mm}$ ).

Vinte gramas da fração de magnetita a ser tratada foi colocada em uma placa de vidro resistente a variação de temperatura sendo, em seguida, aspergida com 10 mL de solução de hidróxido, sulfato de ferro ou metasilicato de sódio. Após a secagem, a fração tratada foi calcinada a  $300^\circ\text{C}$  por 1h, submetida ao teste de estabilidade química e aos processos de adsorção.

As soluções de hidróxido, sais de ferro e de silicato de sódio foram escolhidas para a aspersão das frações granulométricas da magnetita porque representam a obtenção de camada superficial de óxidos que apresentam estrutura estável após queima a  $300^\circ\text{C}$ . Estes sais solúveis foram escolhidos porque promovem formação



cristalina após aquecimento e ao secarem dão origem a materiais que combinados com o óxido de ferro tem apresentado propriedades adsorptivas <sup>(6)</sup>(1) (2).

### Testes de Estabilidade

Os ensaios de estabilidade foram realizados empregando-se 1 g de fração de magnetita em 500 mL de solução de ácido nítrico (pH 3) submetidos a agitação contínua e constante por 5 h, quando o sólido resultante, foi separado da suspensão ácida empregando-se peneira ASTM # 100, sendo em seguida seco e pesado.

A fração de magnetita foi considerada estável quando a diferença entre a massa inicial e a retida na peneira ASTM # 100 for superior a 60 % e os teores de ferro solúvel em suspensão, medidos após o término do período de agitação, forem inferiores a 10 mg. L<sup>-1</sup>. Este valor de concentração de ferro foi escolhido porque é o valor máximo de concentração de ferro exigido pela legislação ambiental para descarte direto<sup>(4)</sup>.

### Processo de Adsorção

As frações granulométricas tratadas foram submetidas aos testes de estabilidade do material adsorvedor e em seguida aos processos de adsorção. Os resultados obtidos permitiram comparar o comportamento das frações granulométricas tratadas com as frações sem tratamento e observar qual dos tratamentos superficiais que apresentaram os melhores resultados, estabilidade química e mecânica sem perda das propriedades adsorptivas.

O estudo das propriedades adsorptivas das frações granulométricas tratadas foi direcionado para a obtenção da porcentagem de remoção de íons de cádmio e o estudo da concordância com os modelos teóricos de Freundlich e de Langmuir <sup>(7)</sup> (8) <sup>(9)</sup>.

Os parâmetros de adsorção estudados foram variação da fração granulométrica da magnetita tratada e sem tratamento superficial, variação do valor



de pH dos ensaios de adsorção, variação do tempo de agitação mecânica do sistema e a variação da concentração inicial da solução de cádmio. A temperatura foi mantida constante em 30°C em todos os ensaios.

O ajuste de pH durante o processo de adsorção foi efetuado com a adição de algumas gotas de ácido nítrico concentrado, no início e durante o processo de adsorção.

O desenvolvimento do processo de adsorção foi acompanhado medindo-se as concentrações dos íons de cádmio presentes em suspensão nos tempos de agitação: 2, 10, 30, 60, 120 e 300 min. As alíquotas foram coletadas, centrifugadas e no sobrenadante foi determinada a concentração de cádmio utilizando-se análise voltamétrica (Autolab PGSTAT 30).

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) <sup>(5)(10)</sup>.

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

$$y = A + Bx$$

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

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  $C_0$ ,  $b$  e a equação B. O valor de RL é empregado com freqüência no modelo de Langmuir



porque 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: Valores de RL para o comportamento de processos de adsorção<sup>(5)</sup>.

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

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. Este modelo propõe que o processo de adsorção apresente uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e a equação (C).

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

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

$$y = A + B x$$

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

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.

Onde

b- Constante de Langmuir - Indica a energia de adsorção.

$C_e$ - Concentração do íon metal na condição de equilíbrio ( $mg L^{-1}$ ).

$C_0$ - Concentração inicial do íon metálico ( $mg L^{-1}$ ).

$K_f$ - 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 ( $mg g^{-1}$ ).

$Q_0$ - Constante de Langmuir - Indica a capacidade de adsorção do material.



RL- Parâmetro de equilíbrio do modelo de Langmuir ( adimensional ).

Os ensaios de adsorção foram realizados em leito móvel com agitação mecânica por 300 min (5h). Após o término do processo foi empregado um imã para a separação da magnetita saturada da suspensão em estudo, e o material foi em seguida encaminhado para o ciclo de recuperação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos testes de estabilidade empregados nas frações granulométricas estabilizadas permitiram a obtenção da Tabela II onde se observa que os menores valores de perda de massa foram obtidos para as frações de magnetita tratadas com metasilicato de sódio.

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 metasilicato apresentaram menor perda de massa em sistemas a pH 3 passando de 72% de perda de massa média para as frações sem tratamento para 26% para as frações tratadas com metasilicato.

Tabela II: Porcentagem de perda de massa das frações de magnetita estabilizada em suspensão ácida (pH 3).

Fração Granulométrica ABNT	Sem Tratamento ( $\pm 1$ %)	Metasilicato de sódio ( $\pm 1$ %)	Hidróxido de sódio ( $\pm 1$ %)	Sulfato de ferro ( $\pm 1$ %)
Fração # 12	82	42	75	68
Fração # 16	79	26	62	49
Fração # 20	64	22	60	51
Fração # 30	61	14	44	50
Média	72	26	60	55

Os resultados obtidos indicam que quanto menor o diâmetro da fração granulométrica tratada menor a tendência para a desagregação e perda de massa. Este efeito pode ser atribuído as partículas maiores serem compostas por



aglomerados que quando em suspensão aquosa ácida sob agitação apresentam menor estabilidade.

Na tabela III pode-se observar que os maiores valores de  $q_e$  foram obtidos para as frações granulométricas de menor diâmetro médio (Fração #30). Este efeito pode ser atribuído à maior área superficial das frações com menor diâmetro médio e conseqüentemente melhor desenvolvimento do processo de adsorção com maior área exposta ao contato com os íons a serem adsorvidos em suspensão.

Tabela III: Valores de  $q_e$  obtidos para as diferentes frações granulométricas da magnetita sem tratamento e com tratamento com metasilicato de sódio.

Fração da Magnetita	pH do processo de adsorção	$q_e$ obtido para a Fração #12 ( $\pm 1\%$ )	$q_e$ obtido para a Fração #30 ( $\pm 1\%$ )
Sem tratamento	3	64	84
	5	80	97
Metasilicato de Sódio	3	65	86
	5	79	96

As frações granulométricas tratadas com metasilicato de sódio e sem tratamento foram submetidas aos ensaios de adsorção de íons de cádmio em pH 3 e em pH 5. Na tabela III pode-se observar que os valores de  $q_e$  (porcentagem de massa de íons de cádmio adsorvidos/ massa de adsorvedor) para o sistema a pH 3 são menores que aqueles obtidos para os sistemas a pH 5. Este efeito evidencia a interferência de processos de dissolução/desagregação das frações granulométricas da magnetita sem tratamento e a necessidade de processos de estabilização para serem utilizadas em sistemas adsorptivos ácidos.

Na Tabela III observa-se que ha uma redução na capacidade adsorptiva das frações granulométricas tratadas com metassilicato de sódio (79%) em comparação com as frações sem tratamento (80%). 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 foram reduzidos em aproximadamente 64 % passando de 72 % para 26 % após o tratamento com metasilicato de sódio, Tabela II.



Os valores obtidos de  $q_e$  e de  $C_e$  para as frações sem tratamento e tratadas com metassilicato permitiram a construção das curvas isotermas, Figuras 1 e 2. Na Figura 1 pode-se observar a curva isoterma de Langmuir que, com o artifício de linearização, permitiu o cálculo das constantes de Langmuir e de RL.

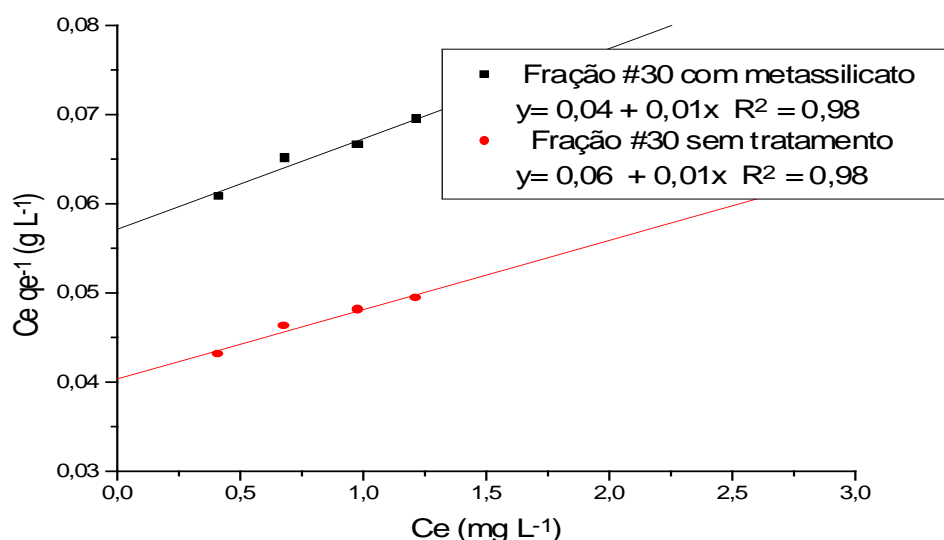


Figura 1: Isotermas de Langmuir linearizadas para as Frações #30 de magnetita sem tratamento e com tratamento com metassilicato.

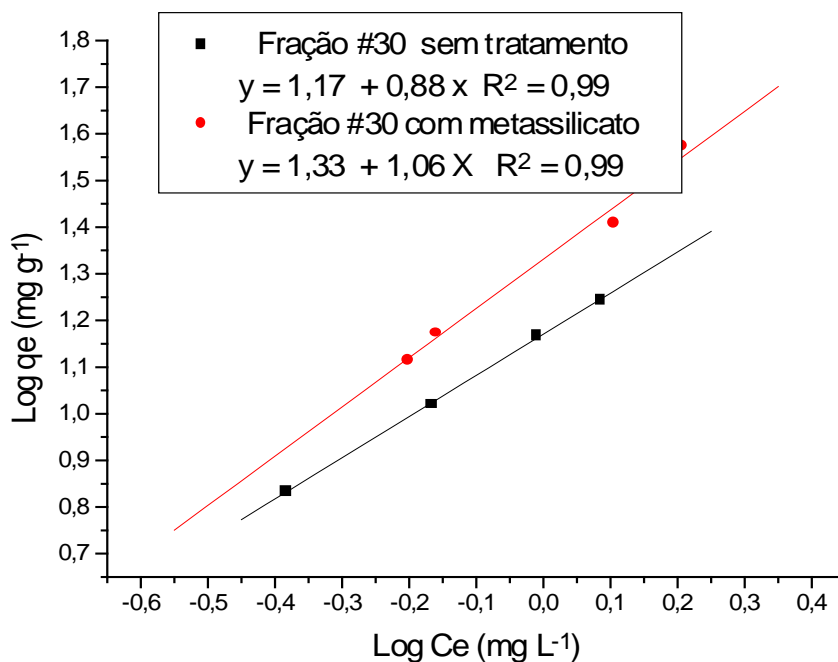




Figura 2: Isotermas de Freundlich para Fração #30 sem tratamento e com tratamento com metasilicato de sódio.

Tabela IV: Constantes de Langmuir e de Freundlich calculadas a partir das Figuras 1 e 2.

Frações #30	Q <sub>o</sub>	b	RL	Kf	n
Sem tratamento	100	0,17	0,73	14,8	1,14
Com metasilicato	100	0,25	0,80	21,4	0,94

Os valores de RL obtidos para os dois sistemas adsorptivos em estudo se encontram entre 0 e 1, uma indicação que os dois sistemas de adsorção são favoráveis, embora as frações tratadas com metasilicato tenham apresentado maiores valores de b, n e RL, o que representa, maior correspondência com os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que o tratamento superficial utilizando-se a aspersão de solução de metasilicato de sódio resulta em maior estabilidade das frações granulométricas da magnetita, reduzindo em até 64 % a perda de massa em meio ácido (pH 3). As frações granulométricas sem tratamento e com tratamento com metasilicato de sódio foram empregadas em processos de adsorção de íons de cádmio presentes em suspensão e observou-se que o tratamento com o metasilicato reduziu os valores de q<sub>e</sub> (massa de cádmio adsorvido/ massa de adsorvedor). No entanto com o cálculo das constantes de Langmuir e de Freundlich, de RL e de b observou-se que apesar da redução na capacidade adsorptiva os sistemas de adsorção, as frações tratadas com metasilicato apresentam condições de adsorção mais próximas dos modelos teóricos, com menor interferência dos processos de dissolução e de desagregação.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela concessão de bolsa PIBIC.



## REFERÊNCIAS

- [1] PIERCE, M. L. AND MOORE, C. B. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxyde from dilute aqueous solution **Env. Scie. Tech.** 14(1980), 214-216.
- [2] AOKI, T. AND MUNEMORI, M. **Wat. Research** 16(1982), 793-796.
- [3] LATOUR, C. **J. Am. Wat. Wks Ass.** 68(1976), 325-327.
- [4] ORTIZ, N.; PIRES M.A.F. and BRESSIANI J.C. Anais do 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(1965), 177-198.
- [6] MATIJEVIC, E. SAPRESKO, R.S. AND MELVILLE ,J. B. **J. Coll Int. Science** 30(1975), 454-560.
- [7] PRAKASH, O., MELROTRA, I. AND KUMAR, P. Removal of cadmium from water by water hyacinth. **J. Environ. Engin.** 113(1987), 352-365.
- [8] BENJAMIN M.M. AND LECKIE J.O. Journal Coll. Inter Scien. 79(1981), 209-221.
- [9] MCKAY, G., OTTERBURN, M.S. AND SWEENEY, A.G. **Wat. Res.** 14(1980), 21-25.
- [10] NAMASIVAYAM, C. AND RANGANATHAN, K. Environ. Techn 16(1995), 851-860.

## STUDY OF THE CHEMICAL SATBILITY OF THE MAGNETITE USED AS ADSORBER TO REMOVE CADMIUM IONS FROM SOLUIONS.

### ABSTRACT

A solid residue main composed by magnetite ( $Fe_2O_4$ ) with low particle size was used as adsorber material to remove cadmium ions from solutions. The adsorption process using magnetite to remove toxic compounds from acid solutions ( $pH < 3$ ), heated ( $T > 30^\circ C$ ) and under mechanical agitation for more than 6 h, shows some degree of dissolution and desegregation. Different chemical treatments was applied on magnetite surface of four different particle size fractions and the solubilization process was reduced on 64 % of loss weight with some reduction on the  $q_e$  values (mg of adsorbed cadmium for magnetite mass) was also observed. In



spite of the loss on adsorber capacity, undesirable characteristic for adsorption processes, it was considered acceptable in comparison with the enhancement on the chemical stability and better correspondence with the Langmuir and Freundlich adsorption models.

KEY-WORDS: Waste, Residues, Magnetite, Adsorber, Remediation