

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO DA MAGNETITA NA EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO DE METAIS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Mitiko Yamaura, Luciana Yukie Wada e Eduardo Haury Junior

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Travessa R, 400
05508-900 Butantã, São Paulo - SP - Brasil

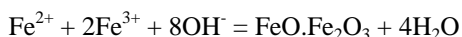
RESUMO

O trabalho descreve a obtenção da magnetita (Fe_3O_4) variando o pH, a temperatura e o tempo de secagem. A eficiência de preparação foi avaliada por valores de coeficiente de distribuição de európio(III). Estudaram-se, também, a cinética de reação, a isoterma de adsorção de íons de európio e a capacidade de adsorção da magnetita sintética em meio aquoso.

Keywords: magnetite, europium(III) removal, adsorption isotherm, adsorption capacity, ex situ magnetite.

I. INTRODUÇÃO

A magnetita ou ferrita de ferro é um óxido, formado por íons de Fe de valências diferentes, que apresenta a estrutura cristalina do tipo espinélio e pode ser preparada por neutralização de uma solução aquosa contendo os íons férricos e ferrosos com uma solução alcalina de NaOH, segundo a reação:



A magnetita remove os íons metálicos, compostos orgânicos, material particulado e material biológico do meio aquoso por fenômeno de adsorção ou por incorporação química durante a formação da molécula na etapa de precipitação [1]. O material pode ser aplicado nos processos de descontaminação de água e na remoção de actínídeos do rejeito líquido proveniente da indústria nuclear [2]. Existem dois processos de tratamento do meio aquoso utilizando a magnetita [3]: 1) o modo “in situ” que consiste na precipitação direta da magnetita no meio aquoso a ser tratado [4] e 2) o modo “ex situ”, onde a magnetita preparada separadamente é adicionada na solução de rejeito contendo o metal de interesse a ser removido. O caráter fortemente magnético, proveniente da sua estrutura espinélio, a distingue de muitos outros tipos de adsorventes. Após a remoção dos poluentes pelas partículas de magnetita, estas são facilmente removidas da solução por filtração ou separação magnética.

Neste trabalho estudam-se os parâmetros de obtenção da magnetita por coprecipitação, a isoterma de equilíbrio e a capacidade de adsorção para os íons Eu^{3+} em meio nítrico diluído.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das Partículas de Magnetita. Prepararam-se as partículas de magnetita por coprecipitação, adicionando-se NaOH 5 mol/L em uma solução de sulfato ferroso 0,25 mol/L e nitrato férrico 0,5 mol/L até atingir o pH desejado. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até o filtrado atingir um pH 7-8 e finalmente lavado com metanol. O precipitado obtido foi seco à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) no dessecador e na estufa por um tempo determinado. A magnetita seca foi moída e guardada.

Avaliação do Desempenho das Partículas de Magnetita para Adsorção de Metais (Método Batch). Um frasco contendo 1 mL de solução nítrica de Eu^{3+} , marcada com Eu radioativo, e 50 mg de partículas de magnetita foi agitado por um tempo fixo em cada estudo, à temperatura ambiente. Após alguns minutos de repouso sobre um ímã, para decantar as partículas superparamagnéticas de magnetita, separaram-se 500 μL do sobrenadante para leitura da contagem gama no detector de NaI(Tl) utilizando-se a energia de 344,3 keV do ^{154}Eu . Determinaram-se o coeficiente de distribuição (K_d) e a porcentagem de adsorção (Ads %) do Eu^{3+} pela magnetita, segundo a equação:

$$K_d = (C_0 - C) / C * V/M \quad \text{Ads \%} = (C_0 - C) * 100/C_0$$

onde C_0 e C são as contagens iniciais e finais de ^{154}Eu na fase aquosa antes e após o equilíbrio, respectivamente, V é o volume (mL) da fase aquosa e M (g) é a massa das partículas de magnetita.

Isoterma de Adsorção. Descreve a relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato. Geralmente, é expressa em gráfico de concentração de produto adsorvido (mg/g) versus a concentração remanescente na solução (mmol/mL), a uma temperatura constante. As isotermas de adsorção mais comumente tratadas são: a linear, a de Freundlich e a de Langmuir [5, 6].

Isoterma linear é a expressão mais simples de adsorção:

$$Q_{eq} = K_d C_{eq}$$

onde Q_{eq} é a quantidade de soluto adsorvido por adsorvente (mmol/g), K_d é o coeficiente de adsorção e C_{eq} (mmol/mL) é a concentração residual na fase líquida, após o equilíbrio.

Isoterma de Freundlich

Se o número de sítios de adsorção é muito maior que o número de moléculas do soluto, então, é possível aplicar a isoterma de Freundlich. O modelo baseia-se na suposição de que os íons são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente, descrito pela equação:

$$Q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n}$$

onde K_f e $1/n$ são as constantes de Freundlich e são indicadores da capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. O valor de $1/n$ menor do que uma unidade indica uma adsorção favorável. Quando a constante n é igual ao valor 1, a isoterma de Freundlich é idêntica a isoterma linear.

Isoterma de Langmuir

Neste modelo, supõe-se um número limitado de sítios de adsorção no adsorvente e, portanto, a adsorção aumenta linearmente com a concentração do soluto até atingir um valor constante. O modelo descreve a seguinte equação:

$$Q_{eq} = QK_L C_{eq} / (1 + K_L C_{eq})$$

onde K_L é a constante de Langmuir relacionado com a energia de adsorção e Q é a capacidade máxima de adsorção.

A equação de Langmuir pode ser rearranjada para a forma linear:

$$C_{eq}/Q_{eq} = 1/QK_L + C_{eq}/Q$$

As constantes Q e K_L podem ser determinadas pela inclinação e o coeficiente linear da equação linear.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo dos Parâmetros de Preparação das Partículas Superparamagnéticas de Magnetita. A magnetita foi preparada segundo o procedimento descrito variando o pH final de precipitação. Para cada pH estudado, variou-se a temperatura de secagem do precipitado obtido, à temperatura ambiente (~25°C) e à 75°C na estufa, por um tempo de 48 h e 18 h, respectivamente. Realizaram-se os experimentos em “batch” para a determinação do

coeficiente de distribuição, K_d , para os íons Eu^{3+} em meio nítrico diluído, utilizando um agitação realizada por ar comprimido.

A Fig. 1 mostra que o pH influencia muito na formação dos vários compostos de ferro que apresentaram propriedades diferentes de adsorção com relação aos íons Eu^{3+} . Os vários pH de precipitação formam diferentes hidróxidos e óxidos de ferro que após a secagem à 75°C apresentaram melhores características de adsorção do que aqueles secos à temperatura ambiente. O precipitado formado em pH maior que 10 e seco a 75°C corresponde à magnetita [7] e é o material que apresentou maior propriedade de adsorção.

Em outro experimento, os precipitados obtidos com diferentes pH de precipitação foram secos à temperatura ambiente variando-se o tempo de secagem. A Fig. 2 mostra que uma secagem de 4 h é suficiente para a magnetita formada em pH 11 adquirir boa característica de adsorção. Já, para os precipitados formados em pH 8 e 9, o aumento do tempo de secagem prejudica a adsorção. O material seco durante 23 h apresentou um valor de K_d muito menor que o mesmo material seco por 2 h.

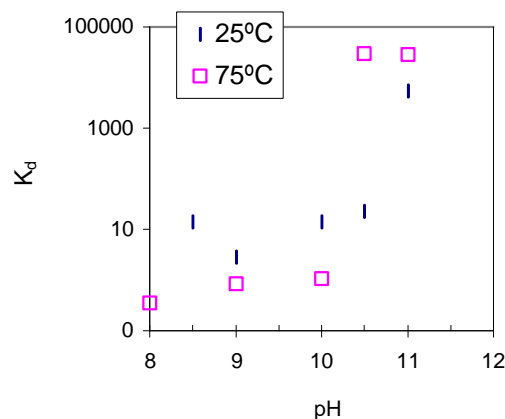


Figura 1. Variação de K_d do Eu^{3+} nos Diferentes Materiais de Ferro formados em Diferentes pH de Precipitação.

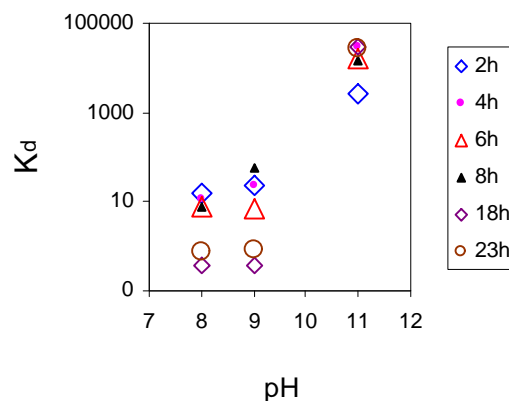


Figura 2. Variação de K_d do Eu^{3+} nos Compostos de Ferro formados em pH Diferentes e Secos por Tempos Diferentes, à Temperatura Ambiente.

Estudo do pH na Adsorção de Íons Eu^{3+} . Neste estudo, utilizou-se uma agitação mecânica de 20 min e repouso de 20 min em todos os experimentos “batch”. A Fig. 3 mostra que quanto maior o valor de pH maior a adsorção de íons Eu^{3+} pela magnetita. A presença dos íons H^+ na solução diminui a propriedade de adsorção da magnetita. Após o equilíbrio, no sobrenadante das amostras com o pH maior do que 1 observou-se uma coloração escura indicando a presença de colóides de magnetita de difícil decantação mesmo na presença de um ímã. Após 24 h em repouso sobre um ímã, essas amostras apresentaram uma pequena melhora de separação das partículas de magnetita do sobrenadante e conseqüentemente observou-se um aumento nos valores de porcentagem de remoção de Eu.

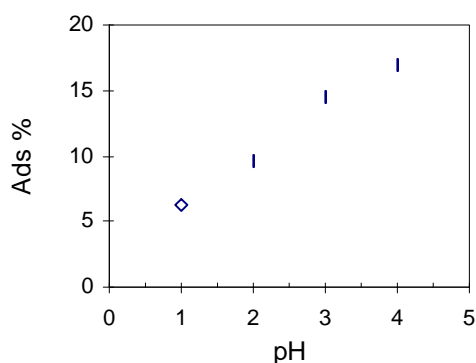


Figura 3. Influência de pH na Adsorção de Eu^{3+} pela Magnetita em Meio Nítrico.

Visto que os valores altos de pH favoreceram a peptização das partículas de magnetita, repetiu-se o experimento na presença de uma solução eletrolítica, NaCl 0,1 mol/L. Pela Fig. 4 verificou-se um aumento significativo na porcentagem de adsorção de Eu^{3+} . O sobrenadante das amostras, após o equilíbrio, apresentou-se límpido e incolor sem traços de presença de partículas de magnetita.

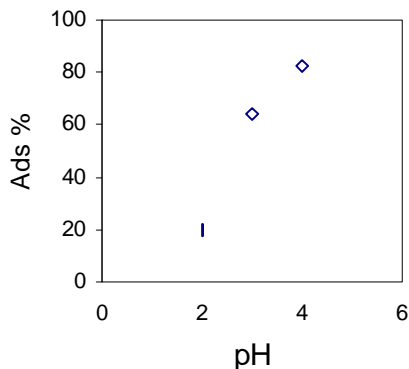


Figura 4. Influência de pH na Adsorção de Eu^{3+} pela Magnetita em Meio Nítrico na presença de Solução Eletrolítica de NaCl 0,1 mol/L.

Estudo da Cinética de Adsorção. Variou-se o tempo de agitação da solução nítrica (pH 4) de Eu^{3+} com as partículas de magnetita, na presença de NaCl 0,1 mol/L e para cada tempo de agitação variou-se o tempo de repouso do sistema sobre um ímã. Pela Fig. 5 observa-se que o equilíbrio da reação de adsorção é atingido com 20 min de agitação visto que a porcentagem de remoção não varia com o tempo de repouso.

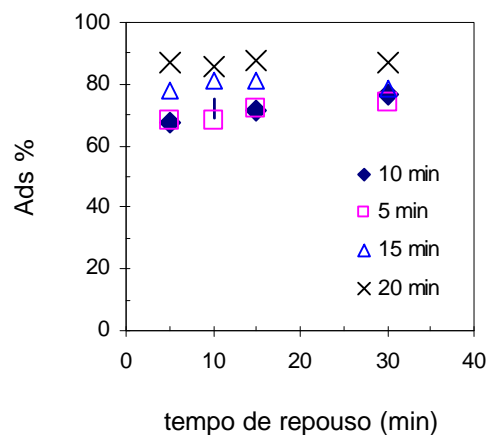


Figura 5. Adsorção de Eu^{3+} pela Magnetita com o Tempo de Agitação e Tempo de Repouso.

Isoterma de Adsorção e Capacidade Máxima de Adsorção da Magnetita. Verificaram-se as isotermas de equilíbrio de adsorção do Eu^{3+} na magnetita em meio nítrico pH 2 e 4, na presença de NaCl 0,08 mol/L, como mostra a Fig. 6. Observa-se que a quantidade de Eu^{3+} adsorvido aumenta com o aumento do número de mols de Eu na solução, tanto em pH 2 quanto em pH 4 até a saturação da magnetita. A saturação ocorreu primeiramente em pH 2 que apresentou menor porcentagem de remoção. As capacidades máximas de adsorção da magnetita para o Eu^{3+} , em diferentes pH, são obtidas quando as isotermas atingem a saturação e estas foram lidas diretamente nas curvas de equilíbrios e estão ilustradas na Tabela 1.

As curvas de isoterma de adsorção foram tratadas segundo o modelo de Langmuir e como mostra a Fig. 7 e os dados apresentados na Tabela 1, o modelo obedece à uma reta. Os valores de capacidade de adsorção da magnetita obtidos diretamente da curva de isoterma de equilíbrio concordam com os valores determinados pelo modelo de Langmuir.

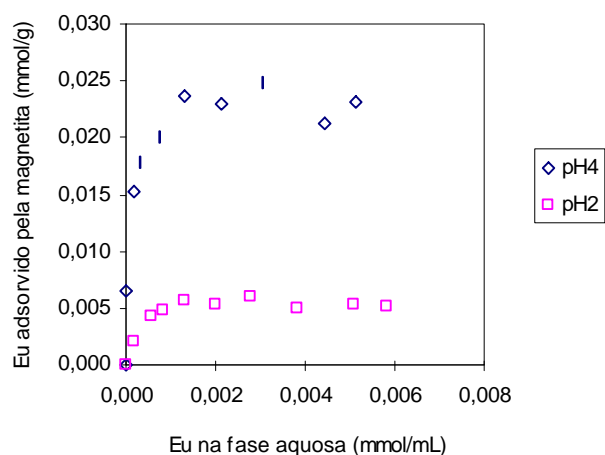


Figura 6. Isotermas de Equilíbrio do Íons Eu^{3+} na Magnetita em Meio Nítrico de pH 2 e 4, na presença de NaCl.

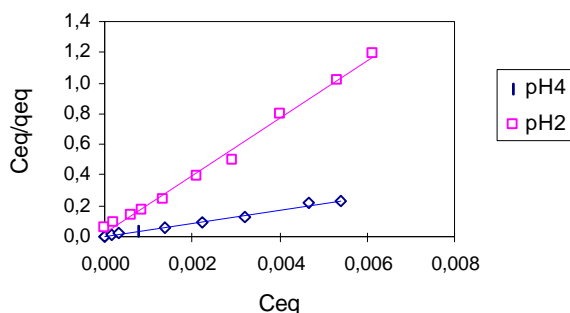


Figura 7. Isotermas de Langmuir dos Íons Eu^{3+} na Magnetita em Meio Nítrico de pH 2 e 4, na presença de NaCl.

Tabela 1. Parâmetros das Isotermas de Equilíbrio e de Langmuir

pH	Q (equilíbrio)	Q (Langmuir)	r^2 (correlação linear de Langmuir)	K_L (constante de Langmuir)
2	0,005	0,00536	0,992	0,00012
4	0,023	0,02287	0,994	0,00032

Q = capacidade máxima de adsorção em mmols de Eu^{3+} por g de magnetita.

IV. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que a remoção de íons trivalentes como os lantanídeos e o amerício, simulados pelos íons de Eu^{3+} , utilizando a magnetita sintética é um processo alternativo de tratamento do rejeito nuclear.

A magnetita sintética obtida a pH 11 deve ser secada à temperatura ambiente por no mínimo 4 h para proporcionar alto coeficiente de distribuição para os íons Eu^{3+} .

No intervalo de concentração de Eu estudado as isotermas de equilíbrio de adsorção obedecem às isotermas de Langmuir e as capacidades máximas de adsorção encontradas foram 0,023 e 0,0229 mmol/g de magnetita, respectivamente, para meio nítrico de pH 4. O meio nítrico de pH 2 é menos favorável que de pH 4. Nesses pH de estudo, as partículas de magnetita sofreram peptização sendo necessário adicionar uma solução eletrolítica para realizar o experimento em batch.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão das bolsas de IC.

REFERÊNCIAS

- [1] Navratil, J.D., **Trace Metal recovery and concentration using ferrites**, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, vol. 183 (1), p. 135-138, 1994.
- [2] Todorovic, M., Milonjic, S.K., Comor, J.J., **Adsorption of radioactive ions $^{137}\text{Cs}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ and $^{60}\text{Co}^{2+}$ on natural magnetite and hematite**, Separ. Sci. Technol., 27(5), p. 671-679, 1992.
- [3] Slater, S.A., Chamberlain, D.B., Aase, S.A., Babcock, B.D., Conner, C., Sedlet, J., Vandergrift, G.F., **Optimization of magnetite carrier precipitation process for plutonium waste reduction**, Separation Science and Technology, vol. 32(1-4), p. 127-147, 1997.
- [4] Yamaura, M., Perin, T.R., **Remoção de európio por precipitação da ferrita**, a ser apresentado no 6th ENAN, Rio de Janeiro, 11-16 ago., 2002.
- [5] Smith, J.M., **Chemical Engineering Kinetics**, 3rd. New York, NY: McGraw-Hill, 1981
- [6] McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5th edn. McGraw-Hill, USA, 1993.
- [7] Yamaura, M., Camilo, R.L., Cohen, V.H., Gonçalves, M.A., **Remoção de Cr(VI) para o tratamento de efluentes industriais utilizando a magnetita**, Anais de 5th ENAN, Rio de Janeiro, BR, 15-20 out., 2000.

ABSTRACT

Ferrites have been used to remove and concentrate heavy metals of aqueous waste. This work describes the obtaining of the magnetite (Fe_3O_4) varying the pH, the temperature and the drying time. The performance of magnetite was evaluated by values of distribution coefficient of Eu^{3+} from nitric solution. The kinetic reaction, the adsorption isotherm of Eu^{3+} and the adsorption capacity of the synthetic magnetite were studied.