

Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções

(Study of the chemical stability of the magnetite used as adsorber to remove organic compounds from solutions)

N. Ortiz¹, C. Susca¹, K. M. R. de Oliveira¹, J. C. Bressiani²

¹Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA

²Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais - CCTM

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária

S. Paulo, SP, 05508-000

nortiz@net.ipen.br

Resumo

Um resíduo siderúrgico composto predominantemente por magnetita (Fe_3O_4) finamente dividida foi empregado como material adsorvedor não convencional na adsorção e fixação de compostos corantes orgânicos tóxicos. Estudos preliminares indicaram que a magnetita quando utilizada em meio ácido ($pH < 3$) sob agitação contínua pode apresentar diversos graus de desagregação e de solubilização. Este efeito é indesejável em sistemas adsorptivos porque representa redução na porcentagem de remoção de composto tóxico orgânico e possível aumento de contaminação por produtos de dissolução e de desagregação da magnetita. Soluções de metasilicato de sódio, sulfato de ferro e hidróxido de sódio foram empregadas nos processos de estabilização de quatro frações granulométricas da magnetita usadas como adsorvedor não convencional em meio ácido. Os resultados obtidos permitiram concluir que o tratamento com metasilicato de sódio das frações de magnetita resulta em redução de 1% nos valores de remoção de composto tóxico corante da solução (de 98% para a fração sem tratamento para 97% para a fração com tratamento com metasilicato) e redução nos valores de constante de velocidade de adsorção (k_{ad}) de $30.10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para $10.10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Embora tenha sido observada redução na capacidade adsorptiva das frações tratadas e na velocidade de adsorção, este efeito foi considerado aceitável comparando-se o aumento da estabilidade química e redução nos valores de perda de massa em 46%. Analisando-se as isotermas obtidas para as frações #30 com e sem tratamento, pode-se confirmar que o tratamento com metasilicato promoveu um processo de adsorção mais favorável, com menor interferência dos processos de dissolução, de desagregação e maior correspondência com o modelo de Freundlich.

Palavras-chave: magnetita, resíduos, siderurgia, adsorção, adsorvedor, metais pesados.

Abstract

Metallurgical waste, mainly composed of magnetite (Fe_3O_4) with low particle size, was used as non-conventional adsorber to fix and remove toxic organic compounds from aqueous solutions. Previous studies indicated that magnetite used in acidic solutions under continuous stirring could have some desegregation and dissolution processes. This effect was considered undesirable on adsorption processes because it represents the reduction of the adsorption capacity and another source of iron for environmental contamination. Solutions of sodium metasilicate, iron sulfate and sodium hydroxide were used, trying to improve the chemical stability of the magnetite granulometric fractions to be applied as adsorbers in acid solutions. The experimental results allow to conclude that the treatment with sodium metasilicate results on better adsorption properties, in spite of the reduction of the removal percentage of the organic compound in 1% (from 98% without treatment to 97% with sodium metasilicate) and the reduction on the adsorption velocity (from $30.10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ to $10.10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). The magnetite fraction treated with metasilicate shows enhancement on chemical stability with the reduction of weight loss, desegregation and dissolution processes (46%); in the analysis of the isotherm curves obtained for #30 treated fraction and #30 fraction without treatment, the treated fraction shows lower interference of the dissolution and desegregation processes and better correspondence with the Freundlich adsorption model.

Keywords: magnetite, residues, waste, metallurgy, adsorber, adsorption, heavy metals.

INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos sólidos como matéria-prima em processos de produção industrial têm sido o objetivo de muitos projetos de pesquisas desenvolvidos em indústrias, institutos de pesquisas e universidades. Alguns resíduos industriais principalmente constituídos por compostos de ferro têm sido

estudados como materiais adsorvedores não convencionais, com a vantagem de promover a remoção e fixação de compostos tóxicos contaminantes utilizando material adsorvedor de baixo custo [1]. A lama galvânica e a escória de alto forno são alguns exemplos do emprego de resíduos industriais principalmente constituídos por compostos de ferro na remoção de compostos tóxicos de soluções [2].

A grande vantagem de emprego da magnetita em processos de remoção e fixação de íons metálicos de efluentes e soluções pode ser observada também nos processos de separação. As propriedades magnéticas do adsorvedor podem ser empregadas na confecção de colunas de adsorção de altura variável, em leitos de adsorção móveis e, após a saturação, a aplicação de campo magnético permite que o adsorvedor saturado seja facilmente separado do meio [3]. Embora a magnetita tenha apresentado propriedades favoráveis a sua utilização em processos de adsorção e remoção de compostos tóxicos, foram observados processos de desagregação e solubilização em meios ácidos ($\text{pH} < 3$), em sistemas aquecidos ($T > 30^\circ\text{C}$) ou ainda em sistemas com agitação contínua por mais de 6 h. O processo de dissolução da magnetita é indesejável porque interfere diretamente no processo de adsorção, diminuindo a porcentagem de remoção dos íons metálicos e aumentando a concentração dos íons de ferro em suspensão [4].

A aspersão de soluções de hidróxido de sódio, sulfato de ferro e de metasilicato de sódio sobre as frações granulométricas da magnetita seguida de secagem e queima permite a obtenção de uma camada superficial com estrutura quimicamente estável. Estes compostos foram escolhidos porque quando combinados com os elementos oxigênio e ferro presentes na superfície da magnetita, após a queima, favorecem a formação de óxidos e silicatos de menor solubilidade com manutenção das propriedades adsorptivas [4-6].

O desempenho de um material adsorvedor não convencional pode ser avaliado por meio dos valores de porcentagem de remoção do composto adsorvido, a constante de velocidade de adsorção e a concordância do processo de adsorção com os modelos de Langmuir e de Freundlich.

A constante de velocidade de adsorção pode ser calculada considerando-se o processo de adsorção como uma reação de primeira ordem. A curva $\log(q_e - q)$ pelo tempo de agitação (t) foi construída a partir da equação A e dos dados experimentais t , q e q_e . A obtenção da equação de reta permite a determinação do coeficiente angular ($k_{ab}/2,303$) e do coeficiente linear ($\log q_e$) e a obtenção da constante de velocidade de adsorção (k_{ab}).

$$\log(q_e - q) = (-k_{ab}/2,303)t + \log q_e \quad (\text{A})$$

Estudos anteriores confirmam que a velocidade de adsorção dos íons de chumbo pela magnetita varia entre $92 \cdot 10^{-3}$ e $115 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, e está dentro do intervalo das velocidades obtidas para outros adsorvedores não convencionais citados em literatura. Os valores de velocidade de adsorção representam a quantidade de composto adsorvido em um determinado intervalo de tempo de agitação, ou seja, considerando-se hipoteticamente, 390 L de um efluente com chumbo em concentração de $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a velocidade de adsorção de $115 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ representa que 1 kg de adsorvedor em uma hora, remove 7 g de íons de chumbo, tornando-o adequado para descarte direto.

Alguns modelos teóricos desenvolvidos para os processos de adsorção podem ser encontrados em literatura. Os mais comuns são os modelos de Langmuir e de Freundlich. O estudo da concordância dos dados obtidos experimentalmente com

os modelos teóricos propostos serve como indicação do desenvolvimento do processo adsorptivo, se o processo de adsorção em estudo é favorável ou não.

O modelo de adsorção de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície sólida homogênea, com número fixo de posições de adsorção disponíveis (sítios ativos) e a formação de uma camada superficial de moléculas adsorvidas (monomolecular) que não sofrem interação com o meio e nem entre si.

As diferenças de concentração das espécies que estão sendo adsorvidas e a concentração dos íons metálicos presentes em solução no sistema na condição de equilíbrio permite a obtenção das isotermas de adsorção de Langmuir. O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie a ser adsorvida não é observada variação na concentração das espécies presentes em solução.

As curvas isotermas são obtidas considerando a completa formação da monocamada e a massa de metal removida da solução pela massa de adsorvedor utilizada (q_e) em comparação com a concentração de equilíbrio (C_e) do metal em solução após a completa formação da monocamada [1-2].

Equação de Langmuir linearizada

$$C_e/q_e = 1/Q_0 b + (1/Q_0) C_e \quad (\text{B})$$

Utilizando-se a equação B, pode-se calcular as constantes de Langmuir, Q_0 e b . A constante Q_0 está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo em massa (mg) de metal por massa (g) de adsorvedor, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície, e b está relacionada com a energia livre de adsorção.

As curvas isotermas do modelo de Langmuir obtidas ((C_e/q_e) em função de 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 [1-2]. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e propõe a equação C linearizada:

Equação de Freundlich linearizada

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (\text{C})$$

A isoterma de Freundlich é obtida com a construção do gráfico q_e em função de C_e . O logaritmo foi empregado como artifício de linearização ($\log q_e$ em função de $\log C_e$), 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 maior

que 1 e quando se encontrar no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável.

O objetivo deste trabalho foi o estudo da aplicação de tratamentos químicos superficiais em quatro frações granulométricas da magnetita, que devem apresentar menor grau de desagregação e de solubilização, sem comprometimento das propriedades adsorptivas. As frações granulométricas da magnetita quimicamente estabilizadas poderão ser empregadas em processos de remoção de compostos tóxicos de efluentes ácidos, alcalinos e em processos de recuperação e reciclagem das frações adsorvedoras saturadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de magnetita foram separadas em frações granulométricas, tratadas e submetidas aos ensaios de estabilidade química e processos de adsorção em diferentes valores de pH e diferentes concentrações do composto orgânico corante. Os resultados permitiram avaliar os efeitos da estabilização da magnetita nos processos de adsorção empregando-se o cálculo da porcentagem de massa do corante removido, as constantes de velocidades de adsorção (k_{ab}) e o estudo da concordância com os modelos de adsorção de Langmuir (Q_o e b) e de Freundlich (K_f e n) [8-10].

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 coletadas foram caracterizadas utilizando as técnicas analíticas de difração de raios X, fluorescência de raios X, análise granulométrica por série de peneiras, e a fração de menor diâmetro (fração de diâmetro $< 0,100$ mm) foi analisada utilizando-se o aparelho Cilas (difração de laser).

As amostras de magnetita foram submetidas a ensaios preliminares de avaliação da estabilidade química em sistemas em diferentes valores de pH e tempo de agitação. Os ensaios de avaliação da estabilidade química foram importantes porque os compostos resultantes dos diversos processos de desagregação e de solubilização podem interferir nos processos de adsorção, representar aumento de concentração de ferro e constituir-se em mais uma fonte de contaminação do meio a ser tratado (Tabela II).

Na Tabela II pode-se observar o aumento dos valores de pH à medida que aumenta o tempo de agitação do sistema. Este efeito é resultado do processo de dissolução da magnetita, com liberação de ferro e de íons OH^- para a suspensão.

O tratamento para estabilização

As amostras de magnetita foram secas ao ar, desagregadas e separadas em frações granulométricas, empregando-se a seguinte série de peneiras ABNT #12, #16, #20 e #30 com

aberturas 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 e em seguida foram secas em estufa a 70 °C e calcinadas a 300 °C por 1 h. Após o tratamento, as amostras foram submetidas aos testes de estabilidade química.

Os testes de estabilidade química

Os processos de desagregação e de dissolução das frações granulométricas da magnetita foram estudados utilizando-se as mesmas condições a que são submetidos os leitos de adsorção empregados em muitos processos de tratamento de efluentes industriais, ou seja, foram colocados em suspensão aquosa ácida sob agitação contínua. A dissolução da magnetita foi acompanhada por meio de medidas de concentração de ferro em solução ao final do experimento e perda de massa da fração analisada.

A estabilidade química das amostras de magnetita tratada foi avaliada experimentalmente empregando-se agitação mecânica contínua (50 rpm) de suspensão aquosa com a adição de ácido nítrico concentrado (ajuste a pH 3) e temperatura de 30 °C durante 5 h. Em seguida, a magnetita restante em suspensão foi separada empregando-se a peneira ABNT # 100 (abertura de 0,15 mm) e a massa retida foi seca e pesada. As medidas de perda de massa foram efetuadas comparando-se a massa inicial e a massa restante no final do experimento.

O processo de adsorção

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

Estudos sobre a utilização de um resíduo composto predominantemente por magnetita podem ser encontrados em literatura. A magnetita foi empregada como material adsorvedor de íons metálicos em solução e as melhores condições de adsorção foram obtidas em sistemas com agitação mecânica contínua por 6 h, a 30 °C e pH 6. Nestas condições, foram 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 [11].

Os ensaios de adsorção foram realizados nas condições de tempo de agitação e de temperatura citadas em literatura, empregando-se 1 g da fração de magnetita, um béquer de 600 mL e adicionou-se 500 mL de solução de corante azul brilhante (Sigma - Brilliant Blue R 250) de concentração conhecida. Algumas gotas de HNO_3 concentrado ou de solução de NaOH 2M foram adicionadas para ajuste e manutenção do valor de pH da suspensão durante todo o experimento.

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 no espectrofotômetro UV-Vis modelo Varian - Cary 1. Este procedimento permitiu a determinação dos valores de concentração dos compostos orgânicos presentes em solução nos diferentes intervalos de tempo de agitação.

A utilização de compostos corantes no lugar de íons metálicos em solução representa a possibilidade do estudo do processo de adsorção em meio alcalino, sem interferência de processos de precipitação de hidróxidos. Adicionalmente foi observada maior facilidade na obtenção de medidas de concentração (adsorbância ou transmitância) dos compostos tóxicos corantes durante os ensaios de adsorção resultando em um maior número de dados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo siderúrgico coletado é constituído predominantemente por magnetita (com 26% de umidade) em 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 orgânico corante medido durante os ensaios de adsorção. Os principais resultados da caracterização do resíduo podem ser observados na Tabela I.

Na Tabela II pode-se observar que o processo de dissolução foi maior em sistemas de menor valor de pH e nas alíquotas correspondentes aos maiores intervalos de agitação, sendo que o valor máximo de concentração de ferro obtido nas condições mais adversas de pH 1 e agitação de 120 min foi de $8,45 \pm 0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

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, 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. A fração # 30 tratada com metasilicato de sódio apresentou maior estabilidade química em meio ácido em comparação com a fração # 30 sem tratamento, com redução de 46% em perda de massa.

Os resultados obtidos indicam que quanto maior o diâmetro da fração granulométrica tratada maior a tendência para a desagregação, solubilização e perda de massa. Este efeito pode ser atribuído ao fato que as frações granulométricas com diâmetros maiores serem compostas por maior quantidade de agregados, que apresentam menor estabilidade à desagregação que as frações granulométricas constituídas por partículas menores.

As frações granulométricas sem tratamento foram submetidas aos ensaios de adsorção do composto orgânico corante em pH 3, pH 5 e pH 8. Na Tabela IV pode-se observar que os valores de porcentagem de remoção do composto corante para as frações tratadas e sem tratamento do sistema a pH 3 são maiores que aqueles obtidos para os sistemas a pH 5 e pH 8.

Comparando-se os valores de porcentagem de remoção de composto corantes para as frações #30 com e sem tratamento com metasilicato observa-se que houve uma redução nos valores de porcentagem de corante medidos em 1% (de 98% para a fração sem tratamento para 97% para a fração tratada com metasilicato).

Embora o processo de adsorção em meio ácido favoreça os diversos processos de desagregação e de dissolução da magnetita, as propriedades adsorptivas da magnetita são

Tabela I - Resumo dos resultados obtidos na caracterização do resíduo siderúrgico.
[Table I - Summary of results on the characterization of the metallurgical waste]

Medidas Efetuadas	Resultados
Análise por difração de raios X (RINT-2000 RIGAKU)	A amostra é composta predominantemente pelo composto de ferro, magnetita (Fe_3O_4) e apresenta pequena quantidade de quartzo e carbonato de cálcio.
Análise por fluorescência de raios X (RIX -3000 Rigaku)	Todas as frações granulométricas apresentam 88% de Fe_2O_3 . Os elementos SiO_2 , CaO e MgO somam quantidades ao redor de 8% e a soma dos demais elementos presentes em menor proporção é menor que 4%.
Análise granulométrica por série de peneiras (NBR 6946)	Fração preponderante (30% em massa) de partículas passantes na peneira # 400 (ABNT) (diâmetro < 0,037 mm) e 12% retida entre as peneiras # 65 e # 48 (ABNT) (abertura de 0,30 mm e 0,21 mm).
Análise granulométrica da fração passante ASTM #100, medida por sedimentação pelo equipamento Cilas.	Diâmetro médio de 0,74 σm

Tabela II - Concentração de ferro nos intervalos de tempo de agitação do sistema magnetita e água em diferentes valores de pH. [Table II - Iron concentration on different time stirring for magnetite aqueous suspension at different pH values.]

Tempo de agitação (min)	Concentração de ferro (mg.L ⁻¹)		
	pH 1	pH 4	pH 6
0	(1,10,5).10 ⁻²	(1,10,2).10 ⁻²	(1,00,2).10 ⁻²
2	1,130,04	1,810,02	(1,10,1).10 ⁻²
10	5,800,02	1,740,01	(1,10,6).10 ⁻²
60	7,330,04	0,680,03	(1,00,5).10 ⁻²
120	8,450,05	0,800,04	(1,30,3).10 ⁻²

Tabela III - Perda de massa das frações de magnetita estabilizada em suspensão ácida (pH 3).

[Table III - Lost weigh for stabilized magnetite fraction on acidic suspension (pH 3).]

Fração Granulométrica ABNT	Sem Tratamento (%) (∂1)	Com Metasilicato de sódio (%) (∂1)
Fração # 12	82	42
Fração # 16	79	26
Fração # 20	64	22
Fração # 30	61	14
Média de perda de massa das frações de magnetita com e sem tratamento com silicato de sódio.	72	26

aumentadas porque a presença de íons H⁺ característicos de meios ácidos representam também um aumento na concentração de íons H⁺ presentes na superfície da magnetita, carregando positivamente a superfície da magnetita, o que favorece a ligação da molécula do corante carregada negativamente, Tabela IV.

Os valores de q (massa de composto orgânico adsorvido por massa de magnetita no intervalo de tempo t) e q_e (q no tempo de equilíbrio t_e) foram empregados na confecção da curva de velocidade de adsorção log (q_e-q) pelo tempo de agitação(t). A equação de reta e a obtenção do coeficiente angular e do coeficiente linear permitiram o cálculo da constante de velocidade de adsorção (k_{ab}) para as frações da magnetita (#30 e #12) com e sem tratamento com metasilicato de sódio, Fig. 1.

Na Fig. 1 pode-se observar que a constante de velocidade de adsorção varia com o aumento da concentração inicial do corante orgânico observando-se maiores valores de velocidade para soluções de menor concentração inicial. Este comportamento pode ser explicado considerando-se que em soluções inicialmente mais diluídas há menor quantidade de

Tabela IV - Porcentagem de remoção do composto orgânico corante nos processos de adsorção empregando-se as frações granulométricas # 30 de magnetita com e sem tratamento. [Table IV - Removal of organic dye compound using adsorption process with stabilized magnetite and magnetite without satabilization (fraction #30).]

Fração granulométrica da magnetita #30	Porcentagem de remoção de composto corante (%) (∂1)		
	pH 3	pH 5	pH 8
Sem tratamento	98	91	48
Hidróxido de sódio	97	67	71
Sulfato de ferro	96	82	2,4
Metassilicato de sódio	97	85	35

composto orgânico a ser adsorvido e os choques removem uma maior porcentagem de moléculas em solução resultando em maior velocidade de adsorção.

Analisando-se a variação dos valores de constante de velocidade de adsorção (Fig. 1) em função do aumento da concentração inicial do corante orgânico observa-se a formação de uma depressão no intervalo de 25 mg.L⁻¹ a 40 mg.L⁻¹ seguida por aumento na velocidade de adsorção para as soluções mais concentradas. Este aumento de velocidade pode ser resultante de fenômenos de decomposição ou de polimerização externos ao sistema de adsorção e que tendem a diminuir o valor da concentração final do experimento, muito comuns em soluções concentradas de agentes corantes submetidas a longos períodos

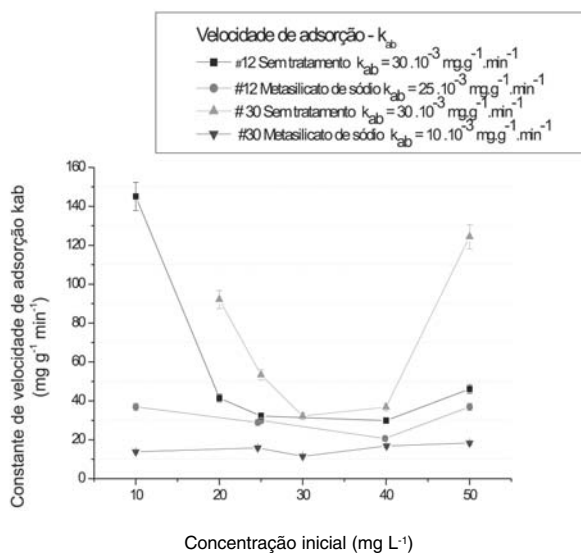


Figura 1: Variação da constante de velocidade de adsorção - k_{ab} com a concentração inicial de composto corante em processos de adsorção empregando-se a magnetita com e sem tratamento.

[Figure 1: Constant of adsorption rate - k_{ab} as a function of the initial concentration of the organic dye compound on adsorption processes using treated magnetite and magnetite without treatment.]

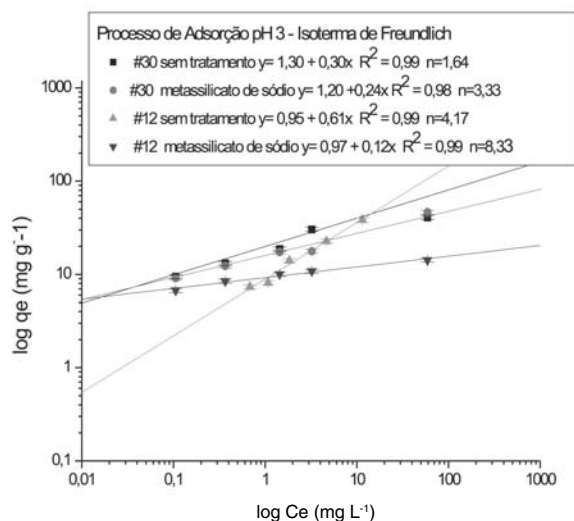


Figura 2: Isotermas de Freundlich utilizando duas frações granulométricas (#30 e #12) de magnetita com e sem tratamento. [Figure 2: Freundlich isotherm curves using two different granulometric fractions (#30 and #12) of treated magnetite and magnetite without treatment.]

de agitação. No entanto a presença destes fenômenos não inviabiliza o uso experimental de corantes orgânicos, uma vez que, os sistemas adsorptivos podem ser estudados em intervalos ótimos de operação (no intervalo de 25 mg.L⁻¹ a 40 mg.L⁻¹).

Os valores obtidos para as constantes de velocidades de adsorção (k_{ab}) das frações de magnetita estabilizada são menores que aqueles obtidos para as frações não estabilizadas. Esta redução da constante de velocidade de adsorção torna-se mais evidente na fração #30 e concentração inicial de 30 mg.L⁻¹, passando de $k_{ab} = 30.10^{-3}$ mg.g⁻¹.min⁻¹ para $k_{ab} = 10.10^{-3}$ mg.g⁻¹.min⁻¹. Este efeito pode ser atribuído a mudanças ocorridas na superfície da magnetita após o tratamento com o metassilicato, onde parte dos sítios ativos de adsorção foram preenchidos com silicato de sódio. Efeito é mais evidente nas frações de menor diâmetro médio, as frações com maior área superficial.

A determinação dos tempos de equilíbrio (t_e) e dos valores de concentração na condição de equilíbrio (C_e) permitiram a confecção das isotermas C_e (mg.L⁻¹) em função de q_e (mg.g⁻¹) e o estudo da concordância do sistema de adsorção com os modelos de Langmuir e de Freundlich.

Os resultados experimentais obtidos indicaram que o processo de adsorção empregando-se as frações de magnetita com e sem tratamento não apresentam correspondência com o modelo de Langmuir. No entanto, foi obtida grande concordância com o modelo de Freundlich, Fig. 2.

Na Fig. 2 pode ser observada a equação de reta característica das isotermas de Freundlich obtidas para as frações de magnetita #30 e #12 e para as frações da magnetita #30 e #12 estabilizadas com metassilicato de sódio. Os valores obtidos para as constantes de Freundlich (n) permitiram observar que embora as frações sem estabilização continuassem a apresentar propriedades adsorptivas apresentam um

decréscimo nos valores de n . Estes valores indicam que as frações não estabilizadas resultam em processos adsorptivos menos favoráveis, provavelmente com interferência de processos de dissolução e de desagregação.

CONCLUSÕES

Comparando-se os resultados obtidos para as frações granulométricas sem tratamento e as frações por tratamento com metassilicato de sódio, observa-se que o tratamento com metassilicato de sódio representa redução nos valores de porcentagem de remoção de corante orgânico (de 98% para 87%) e nas constantes de velocidade de adsorção (k_{ab}). No entanto, estes efeitos foram considerados aceitáveis em comparação com o aumento da estabilidade química resultante do tratamento superficial e redução dos valores de perda de massa (46%). A menor interferência dos processos de dissolução e de desagregação resultou em melhor desempenho do processo adsorptivo das frações de magnetita tratadas com metassilicato e maior concordância com o modelo de Freundlich.

NOMENCLATURA

- C_e - Concentração do íon metal na condição de equilíbrio (mg.L⁻¹),
- C_o - Concentração inicial do íon metálico (mg.L⁻¹),
- k_{ad} - Velocidade de reação de adsorção (mg.g⁻¹.min⁻¹),
- K_f - Constante de Freundlich - Indica a capacidade de adsorção do material (mg.g⁻¹.L),
- n - Constante de Freundlich - Indica a eficiência do processo de adsorção (adimensional),
- q_e - Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvedor (mg.g⁻¹),
- q - Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvedor no tempo t (mg.g⁻¹),
- Q_o - Constante de Langmuir - Indica a capacidade de adsorção do material (L.g⁻¹),
- t - tempo de agitação do processo de adsorção (min),
- t_e - tempo de agitação para a condição de equilíbrio (min).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico - CNPq e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo - FAPESP pela ajuda financeira sob a forma de bolsa do programa PIBIC e bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Namasivayam, K. Ranganathan, Environ. Pollut. **82**, 3 (1993) 255-261.
- [2] C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, R. T. Yamuna, Pestic. Sci. **41**, 1 (1994) 7-12.
- [3] G. A. Parks, Chem. Rev. **65**, 2 (1965) 177.
- [4] E. Matijevic, R. S. Sapiesszko, J. B. Melville, J. Colloid. Interf. Sci. **30** (1975) 454-560.

- [5] M. L. Pierce, C. B. Moore, *Environ. Sci. Technol.* **14**, 2 (1980) 214-216.
- [6] T. Aoki, M. Munemori, *Water Res.* **16**, 6 (1982) 793-796.
- [7] C. D. Latour, *J. Am. Water Works Ass.* **68** (1976) 443-446.
- [8] O. Prakash, I. Melrotra, P. Kumar, *J. Environ. Engi-Asce* **113**, 2 (1987) 352-365.
- [9] M. M. Benjamin, J. O. Leckie, *J. Colloid Interf. Sci.* **79**, 1 (1981) 209-221.
- [10] G. Mckay, M. S. Otterburn, A. G. Sweeney, *Water Res.* **27** (1982) 3043-3057.
- [11] N. Ortiz, M. A. F. Pires, J. C. Bressiani, *Anais do 45º Cong. Bras. Ceram., Florianópolis, SC (2001)* 1-14. (*Rec. 16/12/02, Rev. 24/04/03, Ac. 18/07/03*)