

# ESTUDO DE PROCESSO DE REMOÇÃO DE FOSFATO E DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA DE CÓRREGO URBANO.

RODRIGUEZ, G.V.F.D.C. ; GABANI, L.M.; ORTIZ, N.

Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN,

Av. Lineu Prestes, 2242. São Paulo/SP,

Tel. +55-11-3133.9316, Fax +55-11-3133.9249

NORTIZ@IPEN.BR

## **1. Introdução**

O fosfato presente em ecossistemas aquáticos tem origem de fontes naturais e artificiais. Dentre as fontes naturais, as rochas da bacia de drenagem, o material particulado presente na atmosfera e o fosfato resultante da decomposição de organismos de origem alóctone tem sido as principais fontes. As fontes artificiais de fosfato mais importantes são: esgotos domésticos e industriais, fertilizantes agrícolas e material particulado de origem industrial contido na atmosfera (ESTEVES, 1988).

O fosfato é um dos principais nutrientes para os processos biológicos e um dos parâmetros mais importantes na caracterização dos efluentes. Na Tabela 1 podem ser observados os valores de concentração de fósforo em sistemas em diferentes níveis tróficos.

| Nível          | Fosfato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Clorofila ( $\text{mg L}^{-1}$ ) |
|----------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Oligotrófico   | < 0,010                        | < 2,3                            |
| Mesotrófico    | 0,010 - 0,035                  | 2,5 - 8,0                        |
| Eutrófico      | 0,035 - 0,100                  | 8,0 - 25,0                       |
| Hipereutrófico | > 0,100                        | > 25                             |

Tabela 1- Diferentes níveis tróficos (LOBO, 2002).

Ecossistemas eutrofizados com exacerbado enriquecimento de nutrientes são favoráveis ao aparecimento de plantas aquáticas e superiores (macrófitas) limitando a possibilidade de utilização da água além de facilitar o aparecimento de planorbídeos (caramujo hospedeiro do protozoário

causador da esquistossomose), (PIVELE, 2001).

Os processos de adsorção são usualmente estudados calculando-se as isotermas de adsorção e a concordância com os modelos de Langmuir e de Freundlich que auxiliam no estudo do comportamento do material adsorvente, fornecendo informações quanto ao mecanismo dos processos de adsorção, Equação I e II (ORTIZ, 2001; NAMASIVAYAM, 1994).

### I- Isoterma de Langmuir.

O modelo de adsorção proposto por Langmuir, também conhecido como isoterma de Langmuir, considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si (ORTIZ, 2000).

As equações de Langmuir foram definidas baseadas em adsorção localizada, química em superfície homogênea com ausência de forças de atração entre as moléculas adsorvidas e em monocamada, considerando-se a adsorção de um único soluto e que em sítio na superfície do adsorvedor pode ser ocupado apenas por uma molécula de adsorbato Equação I (ORTIZ, 2000).

$$C_e/q_e = 1/Q_0 b + C_e/Q_0 \quad I$$

Onde:

$C_e$ - Concentração inicial de fosfato

$q_e$ - Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvente (mg/g-1)

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

O valor de RL poderá ser calculado utilizando-se os valores obtidos de  $Q_0$ , b encontrado na equação de Langmuir e calculado na Equação II. O 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, podendo ser observado na Tabela 2 (ORTIZ, 2000).

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

| RL         | Processo de Adsorção |
|------------|----------------------|
| > 1        | Não favorável        |
| = 1        | Linear               |
| 0 < RL < 1 | Favorável            |
| = 0        | Irreversível         |

Tabela 2- Limites de valores de RL para o comportamento de processos de adsorção.

Onde:

b- Constante de Langmuir (Indica energia de adsorção)

C<sub>0</sub>- Concentração inicial de fosfato

## II- Isoterma de Freundlich.

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 da solução em um modelo de características empíricas. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida que propõe a Equação III. O modelo de Freundlich apresenta algumas falhas em sistemas de adsorção com alta pressão e concentração (ORTIZ, 2000). Colocar o intervalo de n.

$$\text{Log } q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad \text{III}$$

Onde:

C<sub>e</sub>- Concentração **inicial** de fosfato

K<sub>f</sub>- Constante de Freundlich (Inicia a capacidade de adsorção do material)

n- Constante de Freundlich (Inicia a eficiência do processo de adsorção)

q<sub>e</sub>- Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvente (mg/g-1)

Os resultados das medidas físicas e químicas constituem os parâmetros de qualidade de água, mais especificamente são medidas de turbidez, oxigênio dissolvido- OD, compostos de nitrogênio, potencial hidrogeniônico (pH), demanda química de oxigênio, teor de fosfatos, temperatura e testes de toxicidade. Neste trabalho foram estudados os processos de adsorção e remoção de fosfato de águas poluídas – o Córrego Pirajuçara utilizando os parâmetros de processo semelhantes aos medidos no córrego como os valores de temperatura, pH e concentração de fosfato.

## 2. Materiais e Métodos

As esferas de Diatomitos/ Argila Bentonita (composição 75/25 e com diâmetro no intervalo de 10 mm a 8mm) foram lavadas para a remoção de fosfato residual durante 5 horas em água destilada (30g de diatomito para 500ml de água), e em seguida secas a temperatura de 90°C por 4 horas.

As esferas tratadas foram utilizadas nos ensaios de adsorção a temperatura de 20°C e pH 7, sendo que cada ensaio se utiliza 30g de esferas de diatomito para: 0,1mg/L<sup>-1</sup>; 0,2mg/L<sup>-1</sup>; 0,4mg/L<sup>-1</sup>; 0,5mg/L<sup>-1</sup>; 0,6mg/L<sup>-1</sup>; 0,9mg/L<sup>-1</sup>; 1,0mg/L<sup>-1</sup>.

Os valores de pH e temperatura escolhidos para o desenvolvimento dos processos de adsorção foram baseados nos valores médios encontrados no Córrego Pirajuçara durante dois anos de monitoramento mensal (2006/2007).

Os frascos com o material adsorvedor e as soluções de fosfato foram colocados em um equipamento Shaker de agitação orbital (marca Ética, modelo 430), em velocidade de 100,6rpm, mantendo temperatura constante durante todo o ensaio. Alíquotas de 10ml foram coletadas nos intervalos de agitação 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 min. A alíquota coletada em tempo = 0 corresponde a concentração inicial.

Ao término dos ensaios os teores de fosfato foram medidos nas as alíquotas coletadas utilizando o aparelho espectrofotômetro UV-Vis e o reagente combinado. O reagente combinado foi preparado previamente por meio da adição de 30mL de solução de Ácido Sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10mL de Solução de Tartarato de Antimonia, 10mL de Solução de Molibdato de Amônia e 0,35g de Ácido Ascórbico, preparado nesta ordem e no mesmo dia em que foram realizadas as medidas. Foram colocadas 2 gotas de reagente combinado em cada alíquota de 10mL aguardando 10 min para completar a reação que deve resultar em uma solução de tom azulado. Cada alíquota foi medida no aparelho de espectrometria UV-Vis, utilizando o programa Advanceds Reads no comprimento de onda 880nm. Os valores de adsorbância foram convertidos para concentração de fosfato por meio da construção de uma curva de calibração com padrões adquiridos anteriormente.

Cada ensaio de adsorção resultou em 9 pontos de variação de concentração de fosfato (C<sub>i</sub>=Concentração inicial e C<sub>e</sub>= Concentração no equilíbrio). Estes valores foram utilizados para o estudo da concordância com os modelos de Langmuir e de Freundlich, equações I e III.

### 3. Resultados e Discussão

|                | 0,1 mg/L <sup>-1</sup> | 0,2 mg/L <sup>-1</sup> | 0,4 mg/L <sup>-1</sup> | 0,5 mg/L <sup>-1</sup> | 0,6 mg/L <sup>-1</sup> | 0,9mg/L <sup>-1</sup> | 1,0mg/L <sup>-1</sup> . |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| C <sub>i</sub> | 0,1839                 | 0,3751                 | 0,8325                 | 0,4916                 | 0,496                  | 0,9875                | 1,0508                  |
| C <sub>e</sub> | 0,1599                 | 0,3088                 | 0,7937                 | 0,4605                 | 0,4887                 | 0,9376                | 1,0171                  |

Tabela3 – Dados de concentração de fosfato inicial e final por tempo, em processos de adsorção com diferentes diluições iniciais.

Os resultados experimentais permitiram a construção das Figuras 1 e 2: Na Figura 1 o estudo de concordância com a isoterma de Langmuir, obtenção da equação de reta e das constantes de Freundlich. Na Figura 2 o estudo de concordância com a isoterma de Freundlich, obtenção da equação de reta e calculo das constantes de , Freundlich.

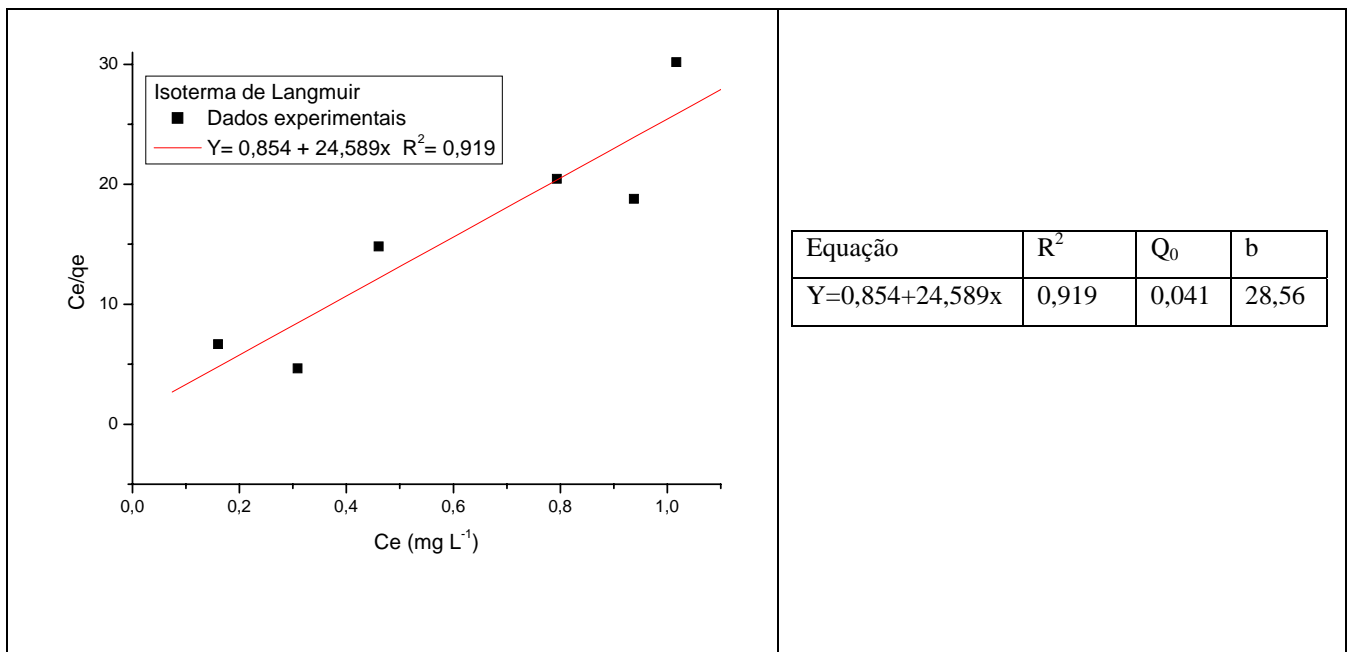


Figura 1- Isoterma de Langmuir,.

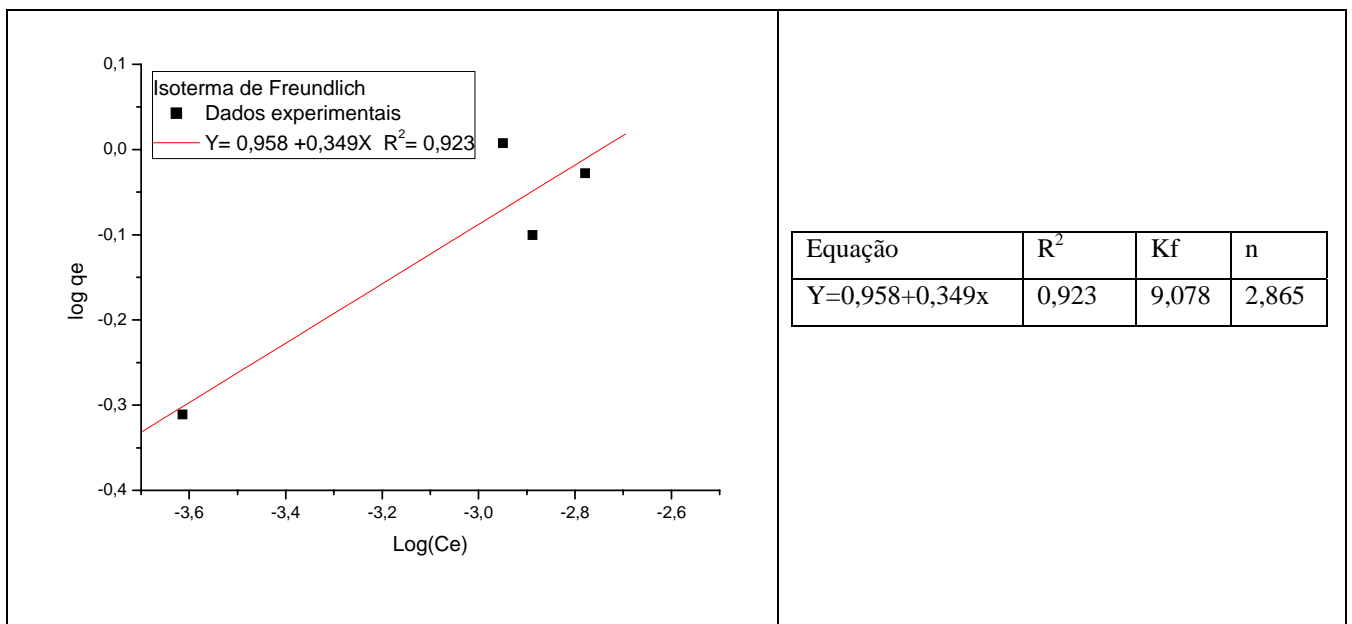


Figura 2- Isoterma de Freundlich

O resultado obtido para  $RL = 0,03$  esta no intervalo de sistemas de adsorção favoráveis, entre 0 e 1 confirmando as características favoráveis do diatomito para ser utilizado como material adsorvedor de fosfato e nas medidas de monitoramento do estado trófico de águas de superfície poluídas. O resultado obtido para  $n$  confirma a adsorção favorável concordante com o modelo de Freundlich. Os sistemas de adsorção estudados apresentam concordância com os modelos de Langmuir e Freundlich, considerando retenção de fosfato em monocamada, em superfície homogênea, em um número fixo de sítios ativos com a energia, e com distribuição exponencial de calor de adsorção.

#### **4. Conclusão.**

O estudo do processo de adsorção por esferas de diatomito de fosfato em solução demonstrou concordância com os modelos ,de Langmuir e de Freundlich, com adsorção em monocamada. Os valores das constantes de Langmuir (RL)e de Freundlich (n) obtidos se encontram no intervalo esperado para sistemas de adsorção favoráveis, apresentando eficiência na adsorção de fosfato em processos de monitoramento de águas de superfície com as mesmas condições de temperatura e pH encontradas na água do Córrego Pirajuçara indicando a possibilidade de remoção e aproveitamento do fosfato adsorvido pelas esferas de diatomito em outros processos.

#### **5. Agradecimentos.**

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; a FAPESP - Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, a CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear e ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

#### **6. Referências Bibliográficas.**

- ABESSA, D.M.S. - Avaliação da água do rio Pirajuçara (SP. Brasil) - O mundo da saúde N°4, 27:543-550, 2003.
- ESTEVES, F. A. Fundamentos de limnologia. Rio de Janeiro: Interciencia. 1988. 575p. ISBN (Broch.).
- LOBO, E.A., CALLEGARO, V.L., M.e BENDER, E.P. Utilização de Algas Diatomáceas Epilíticas como Indicadores de Qualidade da Água em Rios e Arroios da Região Hidrográfica do Guaíba, RS, Brasil. EDUNISC: Santa Cruz do Sul. 127, 2002.
- ORTIZ, N., PIRES, M.A.F. and BRESSEANI, J.C. Use of converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. Waste Management Journal 21:631-635, 2001.
- ORTIZ, N. Estudo da utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , em solução. São Paulo:IPEN. 2000. 158p.