

PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE FOSFATO – ESTUDO CINÉTICO E MODELO DE FREUNDLICH

SILVA, M.A.A.; 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 diatomito é um material adsorvedor constituído por carapaças ou frústulas de organismos unicelulares vegetais como as algas douradas aquáticas, marinhas ou lacustres. A utilização do diatomito como material adsorvedor em processos de monitoramento de águas de superfície pode apresentar informações mais completas sobre o período de monitoramento em relação aos resultados obtidos por observações pontuais. Estas informações são principalmente importantes na determinação de contaminação por excesso de nutrientes e a indicação do estado trófico do sistema.

O fósforo é um dos principais nutrientes para os processos biológicos e um dos parâmetros importantes no monitoramento de águas de superfície e de caracterização de efluentes. Elevados valores de concentração de fósforo podem conduzir a processos de eutrofização de águas de superfície. (Pivelli, 2005) (CETESB, 1978).

A avaliação da qualidade da água utilizando os métodos físico-químicos tradicionais apresenta dados apenas da contaminação recente, presentes no momento em que foram coletadas amostras com grandes incertezas nas medidas analíticas, principalmente devido às baixas concentrações de compostos tóxicos que permanecem em solução. O diatomito tem composição estável e inerte fundamental para a utilização como substrato artificial para

crescimento de bioindicadores que indicam resultados de efeitos de contaminação prolongados no monitoramento de águas de superfície e tendem a completar as informações apresentadas apenas pelas medidas dos parâmetros físico-químicos.

Os processos de adsorção são comumente estudados por meio de cálculos de isotermas de adsorção e velocidade de adsorção. As velocidades de adsorção são consideradas importantes na avaliação de um material adsorvente uma vez que seriam inaceitáveis valores de velocidade de adsorção muito abaixo do que é aceito em literatura, **Material adsorvente:** Hidróxido de Fe III/Cr III – **Adsorbato:** paraquat - **Valores de Kab** 5 a 18 $10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (Ortiz, 2000).

A velocidade de adsorção pode ser calculada considerando-se uma reação de primeira ordem. Os resultados experimentais são colocados no gráfico de $\log(q_e - q)$ em função de t e a equação da reta obtida pode ser usada no cálculo de K_{ab} (Equação 1). Esse valor representa a quantidade de fosfato adsorvida em um determinado tempo de agitação (Namasivayam and Ranganathan, 1993).

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

Onde:

K_{ab} – Velocidade de reação de adsorção (mg.g^{-1}),

q_e- Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvente (mg g^{-1}),

t - tempo de agitação do processo de adsorção (min).

q - Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvente no tempo de agitação t .

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \quad (\text{II})$$

C_i - Concentração inicial (mg.L^{-1}),

C_e - Concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}).

m – Massa do adsorvente (g).

O modelo de adsorção proposto por Freundlich considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e propõem a equação III. O modelo de Freundlich apresenta algumas falhas em sistemas de adsorção com alta pressão e concentração (Ortiz, 2000).

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

Onde

Kf – Constante de Freundlich indica a capacidade de adsorção do material,

n- Constante de Freundlich indica a eficiência do processo de adsorção.

Na isoterma de Freundlich o coeficiente angular da equação da reta obtida corresponde a $1/n$ e o coeficiente linear corresponde a $\log K_f$. O valor de K_f obtido é uma indicação da capacidade do material adsorvedor em estudo, o valor de n deve ser sempre > 1 e quando se encontrar no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável (Ortiz, 2000).

Colocados os resultados experimentais no gráfico de $\log q_e$ x $\log C_e$ a equação da reta obtida pode ser usada no cálculo de K_f e de n . O valor de K_f e de n representam a capacidade de adsorção do material e a eficiência no processo de adsorção respectivamente (Namasivayam and Ranganathan, 1993) (Ortiz, 2000).

Este trabalho tem como objetivo o estudo do processo de adsorção de fosfato pelo diatomito, verificar se os dados obtidos por meio de experimentos laboratoriais estão de acordo com o modelo de adsorção de Freundlich e a obter o valor de velocidade de adsorção do sistema.

2. Materiais e Métodos

Inicialmente a esfera do diatomito foi pesada e em seguida o seu diâmetro inicial foi medido. Após as medidas a esfera foi colocada em uma bolsa de tela plástica e fixada em um erlenmeyer por uma haste. O sistema foi então colocado dentro de um béquer em banho-maria sobre uma chapa elétrica de aquecimento e agitação. Esse procedimento foi realizado para manter a temperatura constante durante todo o ensaio.

No processo de adsorção foram utilizados 500 mL de solução de fosfato. Para cada ensaio foi empregada uma solução de fosfato com concentração inicial diferente começando por $0,005 \text{ mg L}^{-1}$; $0,015 \text{ mg L}^{-1}$; $0,025 \text{ mg L}^{-1}$; $0,030 \text{ mg L}^{-1}$; $0,040 \text{ mg L}^{-1}$ até $0,1 \text{ mg/ L}^{-1}$.

Os valores de pH 7 e temperatura de 20°C correspondem aos valores médios obtidos do monitoramento do Córrego Pirajuçara por dois anos consecutivos (2006-2007) e foram escolhidos para o desenvolvimento dos processos de adsorção. A temperatura e o pH iniciais foram medidos e mantidos constantes com o auxílio pHmetro digital (modelo-Q400HM-9VOC -Quimis). Após o ajuste do pH a solução foi submetida a agitação magnética e as alíquotas para a determinação de fosfato durante o processo foram coletadas em diferentes tempos de agitação.

Para determinar as concentrações de fosfato nas diferentes alíquotas de 10mL foram adicionadas duas gotas do reagente combinado. O reagente combinado foi preparado utilizando-se 30mL de Ácido Sulfúrico H₂SO₄ 5N, 10gmL de Solução de Tartarato de Antimonia, 10g mL de Solução de Molibdato de Amônia e 0,35g de Ácido Ascórbico, preparado nesta ordem e no dia das medidas. Após a adição do reagente espera-se 10 minutos para realizar as medidas no espectrofotômetro UV-Vísivel (modelo Carry 1E - Varian) utilizando o programa Advanced Reads no comprimento de onda de 880 nm. A partir destes procedimentos são obtidos os valores de concentração de fosfato utilizados nos cálculos das isotermas de Freundlich e da velocidade de adsorção.

3. Resultados e Discussão

A velocidade do processo de adsorção pode ser calculada a partir do coeficiente angular da equação de reta obtida colocando-se os dados experimentais no gráfico (Ortiz, 2000).

Analisando a Figura 1 e a Tabela 1 observa-se que o sistema de adsorção para o ensaio realizado com a solução de fosfato de concentração 0,015 mg.L⁻¹ a temperatura de 20°C e pH 7 apresentou valor de constante de velocidade (Kab) na mesma ordem de grandeza que os valores obtidos para materiais adsorvedores não convencionais como o Hidróxido de Fe III/ Cr III e adsorbato paraquat citados em literatura (Ortiz, 2000)

Na figura 2 e na tabela 2 podem ser observados os resultados experimentais, a equação de reta obtida e os valores das constantes de Freundlich, indicando que o processo de adsorção é favorável com $n > 1$ (Ortiz, 2000).

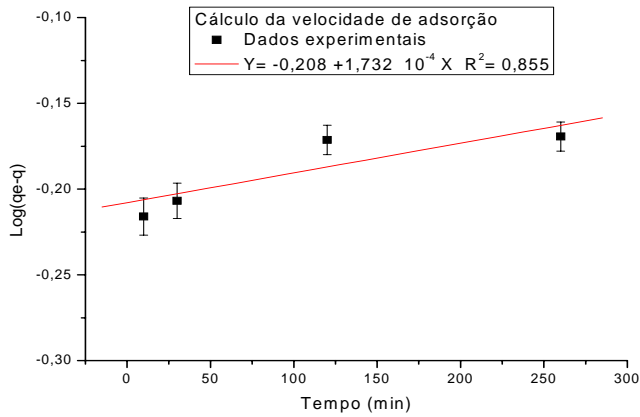


Figura 1: Valores de t e de log (qe-q) utilizados para a determinação da equação de reta para o cálculo da velocidade de adsorção com concentração inicial (C_i) = 0,776 mg L⁻¹.

Tabela 1: Valores da concentração inicial do fosfato, a equação linear, coeficiente de correlação e o valor da velocidade de adsorção calculado.

Equação da reta	C_i (mg L ⁻¹)	R ²	K _{ab} (mg.g ⁻¹ . min ⁻¹)
Y = -0,208 + 1,732 10 ⁻⁴ X	0,776	0,855	5,35 10 ⁻³

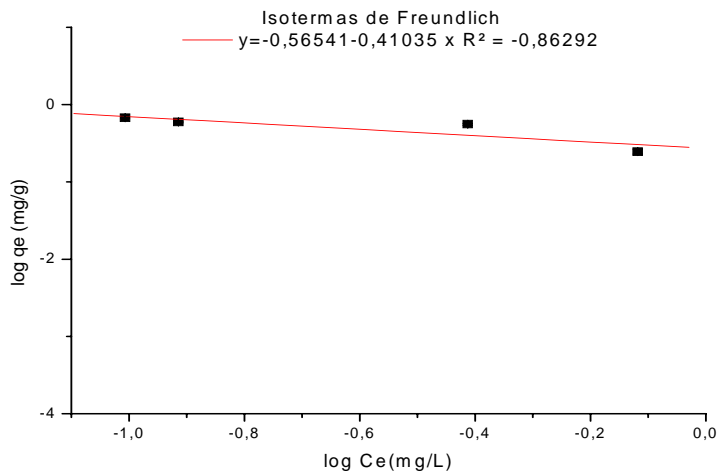


Figura 2: Valores de log Ce e de log qe utilizados para determinação da Isoterma de Freundlich.

Tabela 2: Equação da reta, coeficiente de correlação e constantes de Freundlich calculadas.

Equação da reta	R ²	Kf	n
y=-0,565-0,410 x	0,863	0,272	2,44

4. Conclusão

O diatomito apresentou condições favoráveis a sua utilização como material adsorvente no processo de adsorção de fosfato. O valor de velocidade de adsorção obtido foi proporcional aos citados para adsorventes não convencionais em literatura e os valores obtidos para as constantes (Kf e n) indicam que os processos de adsorção foram favoráveis e seguem o modelo de Freundlich para o ensaio realizado com a solução de fosfato e esferas de diatomito.

5. Agradecimentos

Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq.

Referências Bibliográficas.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. *Normatização técnica L5*. n. 7, cap. 115-120-121-169, 1. ed., 24 de janeiro de 1978.

LOBO, E. A., CALLEGARO, V. L. M.e BENDER, E. P. Utilização da Algas Diatomáceas Epilíticas como Indicadores da Qualidade da Água em Rios e Arroios da Região Hidrográfica do Guaíba, RS, Brasil. *EDUNISC: Santa Cruz do Sul*. 127. 2002.

NAMASIVAYAM, C.; RANGANATHAN, K. *Waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr VI from aqueous solution on chromium plating industry wastewater*. Environmental Pollution, n.82, p. 255-261, 1993.

ORTIZ, N. *Estudo da utilização de magnetita como material adsorvente nos metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em solução*. Tese Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 158p. São Paulo, 2000.

PIVELLI, R.P. *Qualidade das águas e poluição: Aspectos Físico-Químicos* – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, p. 285, 2006.