

UTILIZAÇÃO DE FILTROS DE DIATOMITO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS TÓXICOS SOLUVEIS – ESTUDO TERMODINÂMICO

GARCIA, P.M.P¹; TEXEIRA, K.T¹; GODOI, E.L¹; POLAKIEWICZ, L¹.; ORTIZ, N¹

¹*Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA,
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN*
nortiz@ipen.br

ABSTRACT

Diatomite pellets were prepared and used as filler of adsorbent material on filter preparation. The material were used to adsorb and remove toxic compounds of leached and dissolved products of lead solid waste product produced by lead smelting plant, located at the basin of the River Ribeira de Iguape - São Paulo, Brazil. The study was performed and the experimental results of the dissolution and the adsorption processes of lead and zinc leached dissolved ions were used to obtained the removal percentage, the adsorption removal percentage were 60% for lead ions and 55% for zinc ions. The thermodynamic studies performed on adsorption process at different temperatures indicate the adsorption process as physical adsorption with the Gibbs Energy - $\Delta G^0 < 5 \text{ KJmol}^{-1}$ on spontaneous process.

1- Introdução

Antigamente se considerava que os resíduos depositados diretamente sobre o solo ficariam restritos a área de despejo e que permanecendo em uma determinada área, não causariam danos ao meio ambiente e às populações vizinhas. Hoje em dia, no entanto, sabe-se que os resíduos despejados diretamente sobre o solo sofrem processos de carreamento, solubilização e lixiviação e seus produtos tóxicos podem ser transportados para o lençol freático, córrego, rios e lagos. Estes contaminantes também podem sofrer processos de sedimentação e se acumular no leito de corpos hídricos contaminando organismos aquáticos, como os crustáceos, moluscos e peixes.

Diversos trabalhos publicados confirmam a presença de metais pesados nos sedimentos do Rio Ribeira de Iguape (Tessler, 1987),(Tessler, 2001), (Eysink,1988),(Macedo,2000) e (Cetesb,1986). A principal fonte de contaminação da área se refere á atividade de mineração de chumbo e prata ocorrida no período de 1918 a 1995 e particularmente de uma unidade de fundição de chumbo instalada com o objetivo de aumento de produtividade na conversão da galena em óxido de chumbo. No ano de 1995, por imposição da secretária do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, a extração de chumbo foi encerrada e os depósitos dos secundários de fundição permaneceram a céu aberto, expostos a processos de solubilização, de lixiviação, ao transporte e carreamento por chuva e por mecanismos de degradação natural.

O chumbo é encontrado na natureza principalmente como minério galena (PbS). Utilizado na produção de equipamentos eletrônicos e em baterias automotivas. O limite máximo de descarte direto de chumbo é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005)

O processo de adsorção pode ser dividido em ligação localizada e não localizada. Na ligação localizada as moléculas adsorvidas são encontradas em posições específicas na superfície do sólido adsorvente. Este comportamento é característico de adsorção que apresenta ligação química, já na adsorção não localizada as moléculas adsorvidas podem se movimentar livremente sobre a superfície do material adsorvente, em interações físicas, que apresentam caráter não localizado.

Quando ocorre o processo de adsorção na superfície do sólido, pode-se haver a formação de ligação química entre as valências livres do sólido adsorvente e o adsorbato. Esse processo ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvedor, sendo chamada de adsorção química ou quimissorção. Este comportamento deve-se a adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixas na superfície do material adsorvedor e usualmente é um processo irreversível com calor de adsorção e energia livre de Gibbs igual ou acima de 20 kJmol^{-1} . A adsorção química é específica, não ocorre para todas as espécies de adsorbato, apenas para elementos específicos, isso se deve a natureza das espécies envolvidas que é quem permitirá ou não a ligação química.

O processo de adsorção ocorre usualmente com diminuição da energia livre superficial e da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto há uma diminuição de entropia do sistema. Este comportamento é característico de fenômeno espontâneo, na tabela 1 podem-se observar os valores de energia livre de Gibbs e de entalpia para sistemas espontâneos.

Os processos de adsorção são de um modo geral endotérmicos, no entanto o aumento da temperatura em alguns sistemas com adsorção química promove o aumento das colisões entre espécies na superfície do material adsorvedor, não favorecendo o processo de adsorção. O fenômeno de adsorção tipicamente física não é favorecido pelo aumento de temperatura, porque o aumento da energia térmica resulta no aumento da vibração entre as moléculas, formando ligações ainda mais fracas,

O aumento da temperatura nos processos de adsorção pode aumentar também a colisão entre as espécies, e a quantidade de adsorbato que retorna para a solução. Estes efeitos podem diminuir a capacidade de adsorção e a eficiência total do processo de adsorção (Matievic et al, 1974), tabela 2.

Tabela 1: Valores característicos de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (G°) para processos de adsorção espontâneos e não-espontâneos (Shaw 1975).

ΔH°	ΔS°	ΔG°	Processo
< 0	> 0	< 0	Espontâneo
> 0	< 0	> 0	Não-espontâneo
< 0	< 0	< 0 a T baixa	Espontâneo
		> 0 a T alta	Não-espontâneos
> 0	> 0	> 0 a T baixa	Não-espontâneo
		< 0 a T alta	Espontâneo

Tabela 2: Valores característicos de energia livre de Gibbs para processos espontâneos, não - espontâneos e em equilíbrio (Shaw, 1975).

<u>ΔG° (T, P constantes)</u>	<u>Processo</u>
< 0	Espontâneo
= 0	Em equilíbrio
> 0	Não - espontâneo, o processo inverso é espontâneo.

O presente trabalho teve como principal objetivo o estudo da utilização de diatomito na confecção de filtros para a remoção e fixação de compostos tóxicos de produtos lixiviados e/ou solubilizados de depósitos de resíduos de fundição de chumbo e a determinação das constantes termodinâmicas dos processos de adsorção envolvidos.

2- Materiais e Métodos

Filtros de diatomito foram utilizados para a adsorção e remoção de compostos tóxicos solubilizados e lixiviados de resíduos de fundição de chumbo (fundição e escória) para a determinação das porcentagens de remoção e do tempo de saturação do filtro. Um filtro foi montado em um recipiente fechado contendo 6 litros de solução uma bomba de imersão foi colocada em um dos bocais do filtro que manteve o sistema em circulação contínua por seis horas. Esferas de diatomito preparadas a partir da adição de e argila bentonita foram utilizadas como material para enchimento dos filtro variando-se o tempo de bombeamento e a concentração inicial da solução de íons de chumbo. Os valores dos parâmetros de processo como: pH e de temperatura foram mantidos constantes durante todo o processo de adsorção .

Os percolados dos resíduos de fundição de escória de chumbo foram submetidos a bombeamento em sistema fechado no intervalo de pH de 5 a 7 . Os valores de pH foram mantidos por meio da adição de solução de HNO_3 ou NaOH quando necessário. Os valores de temperatura foram controlados por meio de banho termoestabilizado. A mistura diatomito e argila bentonita foi pelletizada, calcinada e dividida em frações granulométricas.

As frações granulométricas utilizadas como enchimento no sistema de filtros, foram retidas nas peneiras ABNT #12, #16, #20 e #30 com diâmetro respectivo de 1,7 mm, 1,18 mm, 0,85 mm e 0,60 mm. O material assim tratado foi seco em estufa a 70°C e calcinado a 800°C por uma hora, sendo em seguida submetido ao ensaio de estabilidade química.

O desenvolvimento do processo de remoção dos íons de chumbo em solução foi acompanhado medindo-se as concentrações de chumbo em diferentes valores de pH e nos diferentes tempos de bombeamento (com fluxo ascendente) de 0, 10, 30, 60, 120, 180, 240,

300, 360 minutos. As alíquotas coletadas foram centrifugadas e utilizou-se titulação complexométrica para a determinação do teor de chumbo em solução.

A titulação foi realizada por meio da utilização do indicador Alaranjado de Xilenol e EDTA em concentração 10^{-3} , para determinar o teor de chumbo e seu ponto de saturação. Após o término dos ensaios, as frações de Diatomito foram separadas e levadas para estufa á 90°C onde foram secas e após o resfriamento pesadas para obtenção da massa final.

O processo de adsorção em batelada foi realizado utilizando as esferas de diatomito pelletizadas. Foram estudados processos de adsorção em diferentes temperaturas e valor de pH. Estes ensaios foram efetuados utilizando agitador magnético, 1 grama de material adsorvedor para 500mL de solução com o lixiviado de chumbo em concentração conhecida. O ajuste do pH durante o sistema foi executado utilizando-se gotas de HNO_3 concentrado e solução de NaOH 1M quando necessário.

O sistema foi agitado continuamente pelo período de 6 horas, sendo coletadas alíquotas a 2, 10, 30, 120, 200, 240, 260, 300 e 360 minutos de agitação. Os ensaios foram realizados às temperaturas 17°C , 20°C , 25°C , 28°C , 30°C , 32°C , 35°C , e 38°C , e o composto tóxico utilizado foram íons de chumbo em solução aquosa. As concentrações do composto nas alíquotas foram analisadas com titulação usando uma gota de indicador Alaranjado de Xilenol e EDTA em concentração 10^{-3} ou 10^{-4} .

A estabilidade química e mecânica das esferas de diatomito pelletizadas foram avaliadas utilizando-se suspensão aquosa ácida (HNO_3), temperatura de 30°C e agitação contínua em um período de 6 horas. Após o intervalo de agitação, a suspensão resultado foi separada, empregando-se a peneira ABNT #100, com diâmetro de 0,15 mm e a massa de sólidos retida foi seca e pesada.

3- Resultados e Discussão

Os resultados obtidos permitiram a obtenção dos tempos de equilíbrio (t_e) de 240 min e os valores de concentração no equilíbrio (c_e) próximos a zero. As constantes termodinâmicas indicaram que o processo de filtração e adsorção é endotérmico, ou seja será mais eficiente com o aumento de temperatura, Figura 1. Este comportamento é observado com frequência em sistemas de adsorção sólidos –líquido.

A utilização de esferas de diatomito pelletizadas em processo de adsorção em batelada e na forma de filtros apresentou resultados promissores, na Figura 2 podem ser observadas as curvas de saturação do filtro na remoção de íons de chumbo de lixiviado de resíduos de mineração.

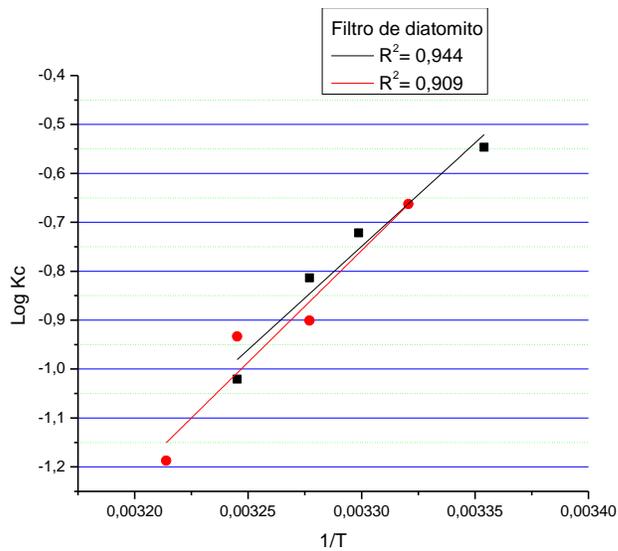


Figura 1: Processo de adsorção endotérmico e espontâneo.

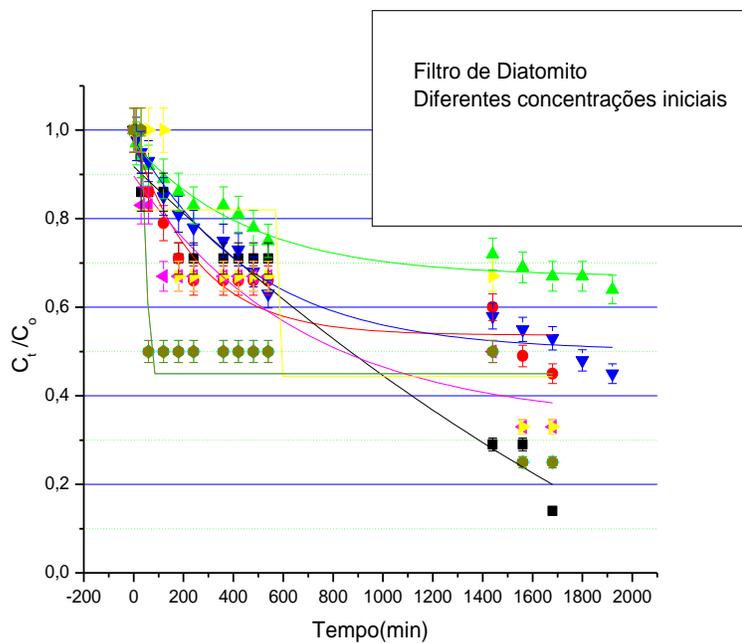


Figura 2: Curva de saturação do filtro com enchimento de pellets de diatomito

4- Conclusão

Os resultados obtidos permitiram concluir que as esferas de diatomito apresentam propriedades promissoras para sua utilização do processo de adsorção e tratamento de produto lixiviados e de resíduos de mineração de chumbo. A concentração de metal em material adsorvedor inerte como o diatomito apresenta ainda a possibilidade de re-utilização

do metal adsorvido em sua forma concentrada. Uma fonte alternativa do metal chumbo quando os custo de processo de recuperação foram compatíveis com seu valor de mercado.

5- Agradecimento

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido pelo CNPq e Fapesp.

6- Referências

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO-CETESB Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do complexo estuarino – lagunar de Iguape- Cananéia: Relatório Final. São Paulo, 68p, 1986.

EYSINK, G.G; PADUA, H.B; BERTOLERRI, S.A.E.P; COIMBRA-MARTINIS, M; NAVAS-PEREIRA,D; ROBERTO, S. Metais pesados no Vale do Ribeira de Iguape-Cananéia. **Ambiente** 2:6-13, 1998.

MACEDO, A. B; Dispersion halos associated with mineralization and minning pollution in the Ribeira River Valley, Paraná-São Paulo- Brazil. **Geosciences & Development**, Exeter, UK 6:25-28, 2000.

ORTIZ, N and BRESSIANI, J.C Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu, Pb, Ni, e Cd, em solução. Tese de livre – Docência apresentada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Associada á Universidade de São Paulo, 144p., 2000.

SHAW, D. J. Introdução à Química dos colóides e de superfícies, Ed. Edgard Bucher p 200, 1975.

TESSLER, M. G. Taxas de sedimentação Holocênica na plataforma continental Sul do Estado de São Paulo. Tese de Livre – Docência apresentada no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 215p., 2001.

TESSLER, M. G.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P. R. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo de região lagunar de Cananéia-Iguape. In: Simpósio sobre ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira: Síntese dos Conhecimentos. Cananéia. Anais ACIESP. São Paulo, 2: 255-263, 1987.