

UTILIZAÇÃO DE ESFERAS DE DIATOMITO RECOBERTAS COM VIDRO POROSO PARA A REMOÇÃO DE FOSFATO EM ÁGUAS COSTEIRAS – ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.

**GABANI, L.M. ; SILVA, M.A.A.; CAVALCANTE, L.D.; MARTINELLI, J.R.; ORTIZ, N.**

**Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA**

**\*Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM**

**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](mailto:nortiz@ipen.br)**

## **1. INTRODUÇÃO**

O Estuário de São Vicente, inserido na Região da Baixada Santista do Estado de São Paulo, tem historicamente representado um exemplo de degradação ambiental por poluição hídrica e atmosférica de origem industrial em ambientes costeiros (CETESB, 2001). A determinação dos parâmetros físico-químicos e do teor de compostos tóxicos presentes no estuário são especialmente importantes em monitoramento ambiental de águas costeiras.

A determinação, controle e monitoramento do teor dos nutrientes em um corpo de água são especialmente importantes porque indica seu estado trófico, o exacerbado enriquecimento nutricional que promove a proliferação de algas e o crescimento de plantas aquáticas (macrófitas) que favorece o aparecimento de planorbídeos (caramujo hospedeiro do protozoário causador da esquistossomose) e também eleva o custo operacional de tratamento e recuperação da água salobra muitas vezes utilizada para a pesca, banho e atividades de lazer (Pivelli, 2001).

O diatomito é uma rocha sedimentar silicosa formada por frústulas ou carapaças de algas diatomáceas depositadas nos oceanos ou lagos e modificadas pela ação do meio ambiente durante as eras geológicas (Yang, 2003). Sendo principalmente composto por sílica em estrutura cristalina de carapaças pouco preservadas, o diatomito apresenta uma combinação única de propriedades físicas e químicas como, permeabilidade, porosidade, baixa condutividade térmica, pequeno tamanho das

partículas, grande área superficial e alta estabilidade química. Esta última propriedade tem proporcionado particular interesse no seu emprego como material adsorvedor na remoção de compostos tóxicos de bebidas, poluentes de águas contaminadas e atualmente tem sido especialmente indicado como substrato artificial para o crescimento de comunidade de algas bioindicadoras devido a sua inércia, não interferindo nas respostas dos bioindicadores à presença de poluentes na água de superfície (Godoi, 2008)(Polakiewicz, 2008)(Al-Ghouti et al, 2005).

O diatomito em pó, fornecido pelas empresas mineradoras, não apresenta plasticidade e para ser conformado há necessidade da adição de agentes de peletização como a argila bentonita e silicato de sódio. As esferas obtidas das misturas tendem a se apresentar quebradiças com pouca resistência mecânica. A inclusão de uma camada superficial porosa de vidro deve promover o aumento de resistência mecânica, sem redução nas propriedades adsorptivas das esferas de diatomito.

Os processos de adsorção são estudados por meio da determinação da razão da quantidade de adsorbato pela massa do material adsorvedor utilizado, ou seja, pela diferença entre a concentração inicial do sistema e a concentração após atingir a condição de equilíbrio dividido pela massa do adsorvedor usado: Equação I

$$q_e = (C_i - C_e) / m \quad \text{I}$$

Onde:

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

**C<sub>i</sub>** - Concentração do íon metal na condição inicial (mg/L)

**C<sub>e</sub>** - Concentração do íon metal na condição de equilíbrio (mg/L)

**m** - Massa média esfera vidrada (m<sub>i</sub>-m<sub>e</sub>)/2(g)

A eficiência do processo de adsorção pode ser obtida pelo cálculo da porcentagem de remoção, Equação II. Quanto maior a porcentagem de remoção maior serão os valores percentuais.

$$\% \text{ Remoção} = [(C_i - C_e) / C_i] \times 100 \quad \text{II}$$

O presente trabalho tem como objetivo o estudo do processo de adsorção de fosfato por esferas de diatomito revestidas por vidro poroso. Os resultados obtidos servirão de apoio para a utilização das esferas na remoção de fosfato de águas

contaminadas e no diagnóstico de qualidade de águas estuarinas, apresentando resultados indicativos da condição tóxica do corpo de água analisado. Estudos semelhantes a serão posteriormente desenvolvidos em outros estuários e baías densamente poluídos localizados próximos a grandes cidades litorâneas

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

As esferas de diatomito foram preparadas a partir de diversas misturas com argila bentonita e silicato de sódio que auxiliam a esferolização, nas seguintes proporções 95/5; 92/8; 90/10; 85/15; 72/25; em porcentagem de massa. As diferentes misturas foram colocadas em um equipamento “pelotizador” e os materiais obtidos, na forma aproximada de esferas, foram secas e calcinadas a 800 °C por 1 h.

As esferas (diatomito+ bentonita e diatomito+ silicato de sódio) foram pesadas e imersas em uma barbotina contendo pós de vidro, amido, amido de batata e água por 3 minutos para a formação do revestimento de vidro poroso. Após a imersão, as esferas foram colocadas em uma placa refratária para secagem e queimadas em forno mufla a 670°C por 2 horas em ar. Ao término do tratamento térmico as esferas foram pesadas novamente. Duas esferas (diatomito+silicato de sódio) foram imersas, secas e calcinadas duas vezes para estudo das propriedades mecânicas e propriedades adsorptivas.

As esferas resultantes do processo de conformação e de recobrimento foram utilizadas nos processos de adsorção de fosfato. O diâmetro e a massa de cada esfera foram medidos, e em seguida, cada esfera foi colocada em uma bolsa de tela plástica e fixada em um erlenmeyer por uma haste. O conjunto constituído pela esfera e erlenmeyer foi colocado dentro de um béquer para banho maria sobre uma chapa elétrica de aquecimento e agitação magnética. Os valores de pH 7 e de temperatura 20°C foram controlados e mantidos constantes durante todo o processo de adsorção com o auxílio do aparelho pHmetro e termômetro – Mod. Q400BC Quimis.

O estudo do processo de adsorção de fosfato de cada esfera preparada foi realizado com 500 mL de uma solução de fosfato de concentração 0,025 mg/L deixando a esfera de diatomito completamente imersa pela solução. Alíquotas de 10 mL foram retiradas do sistema em diferentes intervalos de tempo de agitação para controle da variação da concentração durante o processo.

As medidas de fosfato em solução foram realizadas pela formação do complexo azul de molibdênio por meio da adição de duas gotas do “reagente

combinado” O reagente combinado foi preparado a partir de 30mL de solução de ácido sulfúrico 5N, 10mL de solução de antimônio-tartarato de potássio, 10mL de solução de molibdato de amônia e 0,35g de ácido ascórbico. O reagente foi preparado no dia da análise das alíquotas.

Após a adição do reagente combinado foi aguardado 10 minutos para realizar as medidas de adsorbância no espectrofotômetro Carry 1E – Varian, utilizando o programa Advanced Reads em comprimento de onda de 880 nm. Os resultados de adsorbância foram utilizados no cálculo da concentração de fosfato a partir de uma curva de calibração preparada anteriormente.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de adsorção foram calculados para avaliar a funcionalidade da camada superficial de vidro poroso e também para determinar as porcentagens de remoção e as quantidades de adsorbato por massa de material adsorvente ( $q_e$ ), conforme Equações I e II. A Tabela 1 apresenta a composição das esferas e as concentrações iniciais e de equilíbrio de cada ensaio de adsorção

.Tabela 1 – Composição das esferas e concentrações iniciais e de equilíbrio de cada ensaio de adsorção.

Composição das Esferas:	Concentração Inicial (mg/L)	Concentração de Equilíbrio (mg/L)
<b>Diatomito + Bentonita</b>		
95/05	0,894	0,852
90/10	0,918	0,843
85/15	0,970	0,910
75/25	1,064	1,060
<b>Diatomito + Silicato</b>		
98/02	0,986	0,914
95/05	1,020	0,974
98/02*	1,050	0,984
95/05*	1,080	1,064

\* Esferas com duas camadas de vidro poroso

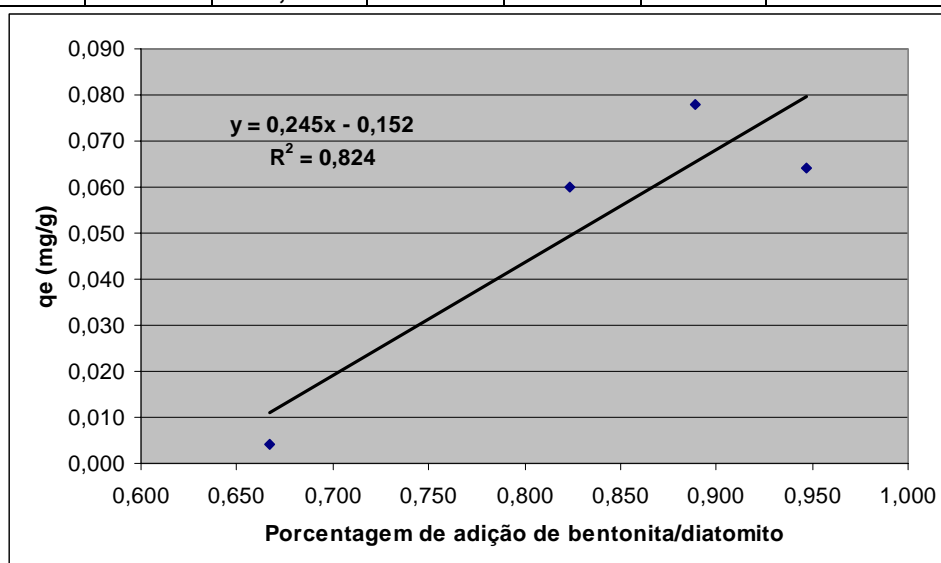
De um modo geral, todas as esferas obtidas com a adição de bentonita e de silicato de sódio apresentaram perda de massa, tanto na etapa de imersão na barbotina como durante o ensaio de adsorção. Este efeito resultou em diminuição do valor de “ $q_e$ ” ou seja, diminuição na eficiência do processo de adsorção, onde se observa que quanto maior a perda de massa, menores os valores de  $q_e$ , possivelmente resultante do esfoliamento da superfície da esfera pela agitação dos sistemas, Tabela 2 .

A Figura 1 apresenta a variação da quantidade de fosfato adsorvido por massa da esfera ( $q_e$ ) nas diferentes composições de massa (diatomito + bentonita) percentuais. Nesta figura pode-se observar que quanto maior a composição percentual do diatomito com maior capacidade de adsorção que a bentonita, maior a eficiência na adsorção de fosfato. As esferas resultantes da adição de silicato de sódio apresentaram desagregação, mesmo quando recobertas com duas camadas de vidro poroso. Este efeito confirma sua inadequação para emprego nos processos de adsorção

Tabela 2: Composição das esferas,  $q_e$ , perda de massa no processo de obtenção de vidro poroso e no processo de adsorção.

Tabela 2: Valores de  $C_e$ , % de remoção, perda de massa e  $q_e$  obtidos para as diferentes composições das esferas:

Composição das Esferas:	$C_e$ (mg/L)	% Remoção	Perda de massa (%)	Massa média (g)	$q_e$ (mg/g)	Porcentagem de adição dos compostos
<b>Diatomito + Bentonita</b>						
95/05	0,852	4,753	4,010	0,664	0,064	0,947
90/10	0,843	8,067	2,318	0,946	0,078	0,889
85/15	0,910	6,129	-23,788	0,997	0,060	0,824
75/25	1,060	0,367	-5,550	1,299	0,004	0,667
<b>média</b>		<b>4,829</b>				
<b>Diatomito + Silicato</b>						
98/02	0,914	7,285	5,829	0,989	0,073	0,980
95/05	0,974	4,511	13,928	0,958	0,048	0,947
98/02*	0,984	6,054	24,242	0,791	0,080	0,980
95/05*	1,06	1,47	-3,685	0,967	0,016	0,947
<b>média</b>		<b>4,83</b>				



Figural – Valores de  $q_e$  obtidos para as diferentes composições de massa (diatomito + bentonita).

#### **4. CONCLUSÃO**

As esferas de diatomito+ bentonita e de diatomito+silicato de sódio recobertas com vidro poroso apresentam elevada perda de massa e diminuição de resistência mecânica. Este efeito indesejável reduziu a eficiência do processo de adsorção ( $q_e$ ) e pode tornar-se crítico quando as esferas forem utilizadas na remoção de fosfato de águas contaminadas e no monitoramento do estuário de São Vicente, onde serão submetidas à imersão por longos períodos em água salobra, sob a agitação das marés e de embarcações. Estudos complementares para aperfeiçoamento do processo de obtenção da camada superficial de vidro poroso estão em andamento para resolver estas dificuldades.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

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

#### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M.A.M.; AHMAD, M.N.M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, Issue 1, p. 6-13, 2005.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). *Sistema Estuarino de Santos e São Vicente*. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 178 pp, 2001.

Pivelli, 2001

GODOI, E.L. *Monitoramento de água superficial densamente poluída – O Córrego Pirajuçara, Região Metropolitana de São Paulo – Brasil*, 2008. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo-SP.

POLAKIEWICZ, L *Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente – SP utilizando diatomito como material adsorvente*. 2008. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo-SP

YANG, Y.; ZHANG, J.; YANG, W.; WU, J.; CHEN, R. Adsorption properties for urokinase on local diatomite surface. *Applied Surface Science*, v. 206, Issue 1-4, p. 20-28, 2003.