

Estudo da utilização de resíduo siderúrgico como material adsorvedor dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução e em suspensões argilosas.

Nilce Ortiz, Maria Aparecida Faustino Pires e José Carlos Bressiani

Resumo ? O estudo da utilização de resíduos abundantes e de baixo custo como materiais adsorvedores no tratamento de efluentes industriais tende a reduzir o custo de instalação e de manutenção de unidades de tratamento que desta forma se tornam de menor custo, ou ainda, se tornam economicamente viáveis. A lama galvânica e a escória de alto forno são exemplos citados em literatura do emprego de resíduos industriais em processos de adsorção de compostos tóxicos de soluções. No presente trabalho, um resíduo siderúrgico composto predominantemente por magnetita finamente dividida foi empregado como material adsorvedor não convencional na remoção de íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa e em suspensões de argila contaminada laboratorialmente. Os resultados obtidos permitiram concluir que os sistemas a 30°C e tempo de agitação de 2h apresentaram as melhores condições de adsorção com porcentagem de remoção média de 70 % dos íons metálicos presentes em solução e 30 % dos íons metálicos presentes em suspensão argilosa. Foi observado ainda que o processo de adsorção e o processo de dissolução dos compostos metálicos presentes na argila ocorrem conjuntamente e que o processo de dissolução é favorecido pelo processo de adsorção porque promove a remoção dos íons presentes na suspensão de argila contaminada..

Palavras-chave ? Metais pesados, adsorção, magnetita, argila, tratamento, contaminação, chumbo e cádmio.

I. INTRODUÇÃO

Diversos estudos sobre a utilização de compostos de ferro em processos de remoção de íons metálicos presentes em efluentes industriais podem ser encontrados em literatura. O oxidohidróxido de ferro amorfo[1], o hidróxido de ferro[2] e a magnetita sintetizada[3] apresentam propriedades favoráveis para a utilização como material adsorvedor em processos de remoção de íons metálicos em solução.

N. Ortiz, nortiz@net.ipen.br, M.A.F. Pires, mapires@net.ipen.br, J.C. Bressiani@net.ipen.br, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária -USP São Paulo, Tel. +55-11-3816.9333, Fax +55-11-3816.9325 Trabalho recebido em 30 de março de 2002. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento CNPq - bolsa PIBIC.

A lama galvânica[3][4], a lama de aciaria[5] e a escória de alto forno são alguns dos exemplos da possível utilização de resíduo industriais principalmente constituídos por compostos de ferro empregados como materiais adsorvedores não convencionais na remoção de compostos tóxicos de soluções e efluentes. A utilização de material abundante e de baixo custo como material adsorvedor pode viabilizar economicamente o tratamento de efluentes e estabilizar íons metálicos presentes na fração argilosa de solos e sedimentos contaminados.

Atualmente observa-se o aparecimento de áreas contaminadas pela disposição indiscriminada de resíduos industriais no solo. A disposição inadequada de resíduos representa perda de produtividade agrícola e a geração de mais uma fonte poluente, porque ao longo do tempo os depósitos de resíduos tendem a sofrer processo de decomposição, lixiviação e possível infiltração dos líquidos gerados resultando em contaminação de aquíferos e mananciais.

O poder de adsorção dos íons contaminantes pelo solo dependerá da sua permeabilidade, capacidade de troca de cátions e textura[6][7]. A textura é caracterizada a partir da análise granulométrica, do tamanho e da porcentagem de ocorrência das partículas. O poder de adsorção e de retenção de poluentes no solo está associado a permeabilidade e a capacidade de fixar de maneira reversível cátions dissolvidos na água[8].

O processo de adsorção de contaminantes pelo solo esta associado diretamente com a fração argilosa (de maior área superficial) apresentando a tendência de ser negativamente carregadas, ocorrendo em maior extensão em solos argilosos e húmicos.

O estudo da dissolução/adsorção dos compostos contaminantes retidos na fração argilosa de solos contaminados pode fornecer importantes informações quanto a possibilidade de utilização de compostos de ferro como material adsorvedor não convencional em processos de tratamento e recuperação de solos contaminados.

O desenvolvimento de um processo de tratamento e remoção de compostos contaminantes com um material adsorvedor de baixo custo pode viabilizar o tratamento e

recuperação de solos contaminados em áreas consideradas "abandonadas", em demanda judicial, ou ainda, quando não pode-se estabelecer os responsáveis, e obter o ressarcimento dos danos ambientais e principalmente os recursos para a recuperação.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da utilização de um resíduo siderúrgico principalmente constituído por magnetita como material adsorvedor de íons metálicos presentes em soluções e em uma suspensão aquosa de argila contaminada. O estudo se concentrou no desenvolvimento dos processos de dissolução e de adsorção de cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), níquel (Ni^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) presentes em soluções e em suspensão de argila contaminada. Os resultados obtidos deste estudo fornecem importantes informações sobre a possibilidade de utilização de materiais adsorvedores não convencionais para o tratamento de solução e remoção de íons metálicos de suspensões argilosas.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

A. A Magnetita

O resíduo siderúrgico principalmente constituído pela magnetita é produzido na etapa de purificação do ferro gusa para a obtenção do aço. A 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 obtida da operação de filtro prensagem (17 ton/dia) é o objeto deste estudo.

As amostras obtidas com 26% de umidade foram caracterizadas e observou-se que o material é constituído predominantemente por magnetita (Fe_3O_4) com partículas de tamanho reduzido ($30\% < 38 \mu m$, peneira ASTM # 400) e as quantidades dos elementos estranhos ao principal constituinte são muito pequenas e não interferem com os valores de concentração de cádmio, chumbo, cobre e níquel medidos durante os experimentos.

B. A argila

A argila escolhida para este estudo foi obtida próxima da unidade siderúrgica produtora do resíduo. Esta argila é utilizada como matéria prima de uma empresa de cerâmica vermelha localizada próxima a cidade de Cubatão, no Estado de São Paulo. As amostras coletadas foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de difratometria de raios X, fluorescência de raios X, análise granulométrica e medidas de área superficial e área específica por adsorção de nitrogênio (BET), os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 1.

A argila em estudo é caulinitica com elevado teor de quartzo e a distribuição granulométrica obtida indica que é uma argila de granulometria não muito fina, o que pode representar alguma dificuldade no seu emprego na produção

cerâmica. Os elevados teores de quartzo indicam que a argila pode apresentar baixa capacidade de troca de cátions e baixo índice de plasticidade.

TABELA 1
RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA.

Medidas efetuadas	Resultados
Análise por difratometria de raios X (RINT-2000 RIGAKU)	Picos característicos de argila caulinitica e quartzo.
Fluorescência de raios X (RIX-3000 Rigaku)	Elementos químicos preponderantes: silício e alumínio
Análise granulométrica por peneiras. (NBR 6946)	99% das partículas com diâmetro menor que 44 μm (ASTM #325) 50 % menor que 30 μm e 18% menor que 5 μm .
Medidas de área superficial - BET (Quantachrome Nova 2200)	30,75 m^2/g

C. Procedimento experimental

O processo de adsorção utilizando-se a magnetita como material adsorvedor foi estudado empregando-se 1 g de magnetita em 500 mL de solução com íons metálicos em diferentes concentrações colocados em um reator central com agitação mecânica, controle de temperatura e de valor de pH. Durante o processo de adsorção foram coletadas alíquotas em diferentes tempos de agitação 2, 10, 30, 60, 120, 240 e 360 min.

As alíquotas foram coletadas, centrifugadas e no sobrenadante foi determinada a concentração dos íons metálicos presentes utilizando-se a técnica de espectrofotometria por emissão de plasma induzido-ICP. Os teores de íons metálicos medidos nas diferentes alíquotas coletadas permitiram a confecção da curva de adsorção, figura 1.

O estudo do processo de adsorção empregando-se a magnetita como material adsorvedor na estabilização de íons metálicos presentes na fração argilosa de solos contaminados foi executado contaminando-se a argila escolhida com soluções preparadas laboratorialmente.

As amostras de argila foram secas e homogeneizadas sendo em seguida contaminadas com cádmio, chumbo, níquel e cobre. O procedimento de contaminação escolhido foi à aspersão de soluções com nitrato de chumbo 10^{-3} Molar, nitrato de níquel 10^{-3} Molar, nitrato de cádmio 10^{-3} Molar e nitrato de cobre 10^{-3} Molar sobre a argila dispersa em uma área de 60cm x 45 cm. Em seguida, a argila contaminada foi seca ao ar, homogeneizada por 30 min e aquecida em estufa a 100 °C por 24h. Este procedimento foi repetido por cinco vezes resultando em 2,5

kg de argila contaminada a partir de soluções preparadas laboratorialmente.

A magnetita coletada foi seca e separada em frações granulométricas, nos ensaios de adsorção/fixação dos Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} da suspensão argilosa foi utilizada a fração de magnetita retida na peneira ASTM #30 e passante na peneira ASTM#20 (fração com diâmetro entre 0,85 mm e 0,60 mm).

Os ensaios de adsorção da suspensão argilosa foram realizados no mesmo sistema empregado anteriormente, com agitação mecânica, controle de temperatura, de pH e a suspensão argilosa (20% teor de sólidos) foi tratada com diferente massa de magnetita (0,60mm ϕ <math>< 0,85\text{mm}</math>). Após o término do processo de adsorção a magnetita saturada foi removida empregando-se separação magnética, sendo em seguida encaminhada para o ciclo de recuperação, figura 2.

Algumas gotas de ácido nítrico concentrado foram adicionadas no início e durante o processo de dissolução e adsorção para ajustar e manter o valor de pH da suspensão em 3. Este artifício foi importante para disponibilizar os íons metálicos presentes na argila contaminada para o processo de adsorção. As maiores taxas de remoção dos íons metálicos da suspensão foram observadas nos sistemas com maior quantidade de magnetita (8 % em massa de magnetita em 100g de argila).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 observa-se o desenvolvimento do processo de adsorção em sistemas com magnetita em solução com os íons metálicos: cádmio e chumbo e em comparação com o processo de adsorção de Ni^{2+} por hidróxido de ferro obtido em literatura[4].

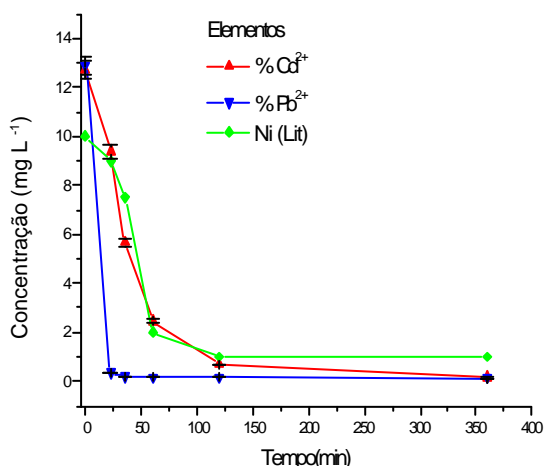


Fig. 1. Variação da concentração dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução durante o processo de adsorção com a magnetita como material adsorvedor e com hidróxido de ferro obtido em literatura[4].

Na figura 2 pode-se observar que o tempo de equilíbrio do sistema de adsorção/fixação dos íons metálicos da suspensão argilosa, ou ainda o tempo de saturação da magnetita, é de aproximadamente 120 min. A partir deste ponto o processo de adsorção diminui enquanto o processo de dissolução dos íons metálicos presentes da argila continua, observando-se um aumento de concentração dos íons em solução, principalmente nos sistemas com 0,5 e 1,0 % em massa de magnetita.

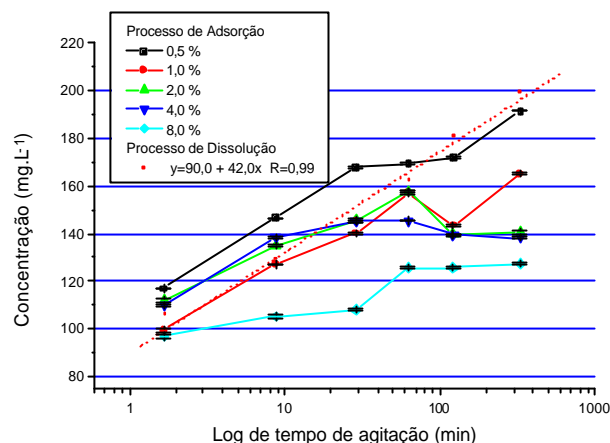


Fig 2. Variação da concentração de íons metálicos em suspensão em função da quantidade de magnetita utilizada nos sistemas de adsorção.

Utilizando-se o logaritmo como artifício de linearização no tempo de agitação (eixo X), pode-se obter as equações de retas que descrevem o processo de dissolução dos compostos presentes na argila (linha tracejada vermelha), e o estabelecimento das equações de reta que melhor descrevem o processo de adsorção dos sistemas com diferentes massas de magnetita estudados (0,5 % de magnetita para 100g de argila, 1,0 % de magnetita para 100 g de argila, e assim por diante).

A melhor taxa de adsorção/fixação dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} foi obtida para sistemas com 8 g de magnetita para 100 g de argila contaminada. Na figura 3 pode-se observar o desenvolvimento dos processos de dissolução dos íons em suspensão (linhas tracejadas) em comparação com o desenvolvimento dos processos de adsorção.

As retas obtidas para o processo de dissolução tendem a apresentar a seguinte ordem de solubilidade $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$, figura 3. Este efeito pode ser atribuído à diferença de solubilidade dos compostos formados na superfície da argila e a interação destes compostos com o oxigênio superficial característico da superfície e arestas da estrutura caulinitica.

Após a aspersão das soluções de nitrato de cádmio, nitrato de chumbo, nitrato de cobre e nitrato de níquel na superfície da argila, a argila contaminada foi submetida à secagem, homogeneização e aquecimento a 100°C. Os sais

utilizados na solução de aspersão sofreram também secagem, sedimentação e possivelmente recristalização na superfície da argila.

Os cátions de menor raio atômico hidratado, o Ni^{2+} e Cu^{2+} , além do fenômeno de recristalização podem ter sofrido interação com os átomos de oxigênio presentes na superfície da argila, apresentando forças de atração com os átomos de oxigênio superficial, dificultando o processo de dissolução. Este efeito pode explicar as menores concentrações iniciais dos compostos com níquel e cobre em comparação com as concentrações obtidas para os compostos com elementos com raio atômico maiores, os compostos com cádmio e chumbo.

A diferença de solubilidade entre os compostos com cádmio e chumbo formados sobre a superfície da argila parece ser a responsável pelas maiores quantidades dos íons Cd^{2+} disponíveis para o processo de adsorção (para o $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ é $109,0 \text{ g.mL}^{-1}$ e para o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ é $37,7 \text{ g.mL}^{-1}$).

Comparando-se a variação das concentrações dos íons metálicos presentes em suspensão para os processos de adsorção e de dissolução observa-se que os dois processos estão diretamente relacionados. A disponibilidade dos íons metálicos em suspensão, resultantes do processo de dissolução, desloca as curvas de adsorção ao longo do eixo y.

Os compostos de cádmio e chumbo retidos na argila apresentam maior dissolução, quantidade maior de íons disponíveis para a adsorção, e também as maiores taxas de remoção por adsorção (remoção de 30% e 35% respectivamente). Por outro lado, os compostos de nitrato de níquel e nitrato de cobre apresentaram baixa solubilidade e também reduzidos teores de adsorção e remoção da suspensão (remoção de 25% e 29% respectivamente), tabela 2.

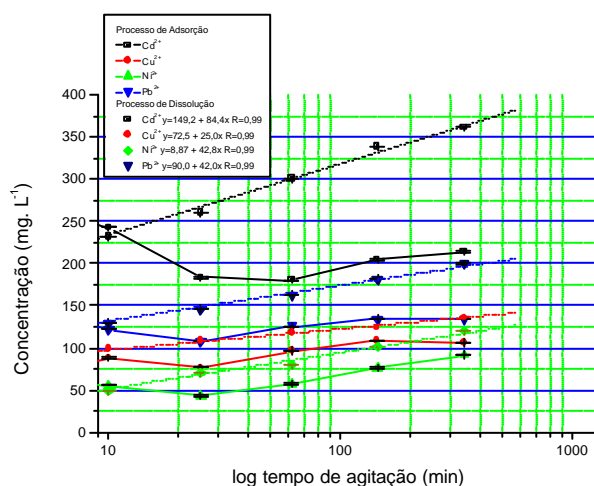


Fig. 2 : Variação da concentração dos íons metálicos presentes no processo de dissolução e de adsorção utilizando-se 8% de magnetita em uma suspensão com 100g de argila contaminada.

Comparando-se a variação das concentrações dos íons metálicos presentes em solução com aqueles presentes em uma suspensão de argila contaminada observa-se que são esperadas maiores taxas de adsorção/fixação para os compostos formados de maior solubilidade e de maior massa e raio atômico. Neste caso, os compostos de cádmio e chumbo em relação aos demais (níquel e cobre), ligados a compostos de menor solubilidade ou ainda, ligados aos átomos de oxigênio presentes nas arestas da estrutura cristalina da argila, tabela 2.

**TABELA 2
PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS ÍONS Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} E Ni^{2+}
PRESENTES EM SUSPENSÃO.**

Elemento químico	Porcentagem de remoção (%)
Níquel	25
Cobre	29
Cádmio	39
Chumbo	35
% remoção média	37

VI. CONCLUSÕES

As soluções dos metais cádmio e chumbo e as argilas contaminadas em laboratório quando em suspensão ácida podem ser tratadas e podem ter seus contaminantes adsorvidos/fixados por processos de adsorção utilizando-se a magnetita como material adsorvedor não convencional. Os processos de adsorção e a remoção dos íons metálicos presentes numa suspensão de argila contaminada estão diretamente relacionados com os processos de dissolução dos compostos contaminantes e observou-se que ainda que os processos de adsorção tendem a ocorrer em maior intensidade quanto maior a massa de adsorvedor utilizada, tempo de agitação de 120 min., podendo obter 37% de remoção média dos íons metálicos presentes em suspensão.

REFERÊNCIAS

- [1] M. L. Pierce and C. B. Moore Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide - *Water Research* 16:1247-1253, 1982.
- [2] T. Aoki and M. Munemori Recovery of chromium VI from wastewaters with iron III hydroxides - I Adsorption mechanism of chromium VI on iron III hydroxide *Water Research* 16:793-796, 1982.
- [3] C. Namasivam, K. Ranganathan, Waste FeIII/CrIII hydroxide as adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solution an chromium plating industry wastewater. *Environmental Pollution*, 82:255-261, 1993.
- [4] C.Namasivayam, K.Thamaraiselvi, R.T.Yamuna, Removal of paraquat by adsorption on waste FeIII/CrIII hydroxide: Adsorption Rates and equilibrium studies - *Pesticide Science* 41:7-12, 1994.
- [5] N.Ortiz, M.A.F.Pires, J.C. Bressiani, Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. *Waste Management*2:631-635, 2001.
- [6] B.J.Alloway, D.C.Ayres Chemical principles of environmental pollution, Blackie Academic & Professional, Glasgow, Uk 35-50, 1993.

[7] K.H.Tan Soil Sampling, Preparation and analysis, Marcel Dekker Inc, New York, USA, 114-180, 1996.

[8] J.C. Derisio Introdução ao controle de poluição ambiental. Signus, São Paulo 2^a. Ed, p.157, 2000.