

37.095882



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE MAGNETITA COMO  
MATERIAL ADSORVEDOR DOS METAIS  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  
 $\text{Ni}^{2+}$  E  $\text{Cd}^{2+}$ , EM SOLUÇÃO**

**NILCE ORTIZ**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear-Aplicações

Orientador:  
Dr. José Carlos Bressiani

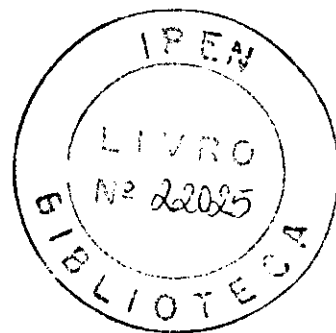
**São Paulo  
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE MAGNETITA  
COMO MATERIAL ADSORVEDOR DOS  
METAIS  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  E  $Cd^{2+}$ , EM  
SOLUÇÃO.**

**NILCE ORTIZ**



*Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.*

**ORIENTADOR :**

*Dr. JOSÉ CARLOS BRESSIANI*

*São Paulo*

*2000*

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração e ao apoio de instituições e de pessoas, a quem desejo agradecer.

Ao Prof. Dr. José Carlos Bressiani, orientador desta tese, por ter me acompanhado ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão e Prof. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho pelo conhecimento e discussões que muito enriqueceram esta tese.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por permitir e promover as condições necessárias para a realização deste estudo. Agradecimento especial a Prof. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, Chefe da Divisão de Diagnóstico Ambiental e ao Prof. Ademar Benévolo Lugão, Chefe do Departamento de Engenharia Química e Ambiental pelo apoio na utilização dos laboratórios e instalações sem o qual os ensaios e as análises não poderiam ter sido efetuados.

A todos os colegas da Divisão de Diagnóstico Ambiental do Departamento de Engenharia Química e Ambiental e, em especial, às colegas Denise Alves Fungaro, Marlene Sotto Mayor Flues, Elaine Arantes Jardim Martins, Mari Estela de Vasconcelos e Marycel Barbosa Cotrim pela amizade, coleguismo e pelas discussões durante o desenvolvimento científico, que muito me incentivaram e auxiliaram no desenrolar deste trabalho.

# **ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE MAGNETITA COMO MATERIAL ADSORVEDOR DOS METAIS $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , EM SOLUÇÃO**

**Nilce Ortiz**

**RESUMO**

Alguns estudos do emprego de compostos de ferro como material adsorvedor não-convencional são citados em literatura. Foram feitos alguns testes da utilização de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o lodo galvânico e a lama de alto forno como adsorvedores para a remoção de metais pesados de efluentes industriais. A utilização de resíduo siderúrgico abundante, composto predominantemente por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), como adsorvedor não - convencional em processos de remoção de metais representa uma alternativa, de baixo custo, para o tratamento e adequação do efluente aos padrões de descarte de efluentes industriais exigidos pela legislação. Neste trabalho estudou-se a utilização de resíduo siderúrgico composto basicamente por magnetita como material adsorvedor para remoção de metais pesados em solução. O trabalho se concentrou no estudo da adsorção de quatro metais: cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e o cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Estes metais foram escolhidos devido a sua alta toxicidade e por estarem freqüentemente relacionados com efluentes de atividades industriais poluidoras. Os resultados obtidos permitiram concluir que, nas melhores condições de adsorção, o resíduo apresenta características adsorvedoras favoráveis a sua utilização industrial, com 97,84 % de remoção dos íons de cobre, 96,20 % de íons de chumbo, 61,70 % de íons de níquel e 87,22 % de íons de cádmio em solução. A velocidade de adsorção é proporcional a aquelas obtidas para outros adsorvedores não convencionais, e para a remoção dos íons de chumbo varia entre (92 e 115)  $10^{-3} \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ , e o sistema de adsorção possui características espontâneas e endotérmicas em adsorção ativada com característica parcial de adsorção química e está de acordo com os modelos propostos por Langmuir e por Freundlich, característico de processo de adsorção em monocamada, com sítios de adsorção de mesma energia e calor de adsorção equivalente.

**STUDY OF THE USE OF MAGNETITE AS ADSORBER OF  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  
 $Ni^{2+}$  AND  $Cd^{2+}$  IN AQUEOUS SOLUTION.**

**Nilce Ortiz**

**ABSTRACT**

*Various references on the use of ferrous compounds as non - conventional adsorption materials can be found in literature. According to the literature, such materials as hematite, galvanic slag and blast furnace slag were successfully used in liquid waste treatment for heavy metals removal. Thus, the use of abundant ferrous metallurgy slag may prove to be efficient for low cost treatment of liquid industrial waste. The main goal of the present work is the study of converter slag application as adsorber material for heavy metals removal from liquid waste. The present research was aimed at soluble copper ( $Cu^{2+}$ ), nickel ( $Ni^{2+}$ ), cadmium ( $Cd^{2+}$ ), and lead ( $Pb^{2+}$ ) removal. These metals were chosen because of their high toxicity, and because they are considered as the most common pollutants present in liquid industrial waste. The obtained results on converter slag adsorption properties under optimized adsorption conditions show that 97,84 % of copper, 61,70 % of nickel, 87,22 % of cadmium and 96,20 % of lead can be removed from the liquid waste. The achieved adsorption rates are comparable to those of conventional adsorbers, and for soluble lead removal rates in the range of  $(92 - 115) \cdot 10^{-3} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  were established. Additionally, it was shown that the investigated adsorption system presented spontaneous and endothermic behavior under conditions of activated adsorption with partial chemical adsorption characteristics. Such pattern is in good agreement with the models proposed by Langmuir and Freundlich for monolayer adsorption processes with adsorption centers having equal energy and specific heat of adsorption. Overall, the obtained results indicate the viability of the investigated material for commercial application.*

## SUMÁRIO

	<i>Página</i>
<i>Agradecimentos</i>	<i>II</i>
<i>Resumo</i>	<i>III</i>
<i>Abstract</i>	<i>IV</i>
<i>Lista de Abreviaturas</i>	<i>VIII</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>IX</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>XII</i>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>5</b>
2.1. O PROCESSO SIDERÚRGICO	5
2.2. A OBTENÇÃO DO AÇO	9
2.3. A MAGNETITA	12
2.4. MECANISMOS DE ADSORÇÃO	15
2.5. MATERIAIS ADSORVEDORES	18
2.6. OS METAIS PESADOS	23
2.6.1. NÍQUEL	24
2.6.2. COBRE	26
2.6.3. CHUMBO	27
2.6.4. CÁDMIO	30

2.7.	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	31
2.8.	MODELOS DE ADSORÇÃO	35
2.8.1.	TIPOS DE ADSORÇÃO	36
2.8.1.1.	ADSORÇÃO QUÍMICA	36
2.8.1.2.	ADSORÇÃO ATIVADA	37
2.8.1.3.	ADSORÇÃO FÍSICA	38
2.8.1.4.	PERSORÇÃO	40
2.8.2.	MODELO DE ADSORÇÃO - ISOTERMA DE LANGMUIR	42
2.8.3.	MODELO DE ADSORÇÃO - ISOTERMA DE FREUNDLICH	49
2.8.4.	ISOTERMA DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS SÓLIDO-LÍQUIDO	52
2.8.5.	A ISOTERMA E A DIMENSÃO DOS POROS DO SÓLIDO ADSORVEDOR	56
2.8.6.	A ISOTERMA E A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA SOLUBILIDADE	56
2.9.	ESTUDOS TERMODINÂMICOS	57
2.10.	MODELO CINÉTICO DE CONCENTRAÇÃO	60
2.11.	VELOCIDADE DE ADSORÇÃO	63
3	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>66</u>
3.1.	AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO	66
3.2.	ESTUDOS DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL ADSORVEDOR	76
3.3.	DETERMINAÇÃO DE METAIS	79
3.4.	ETAPAS BÁSICAS DO ESTUDO DA MAGNETITA COMO MATERIAL ADSORVEDOR	80
3.5.	APARELHAGEM EXPERIMENTAL	85

4	RESULTADOS	90
4.1.	MECANISMO DE ADSORÇÃO	90
4.2.	MODELOS DE ADSORÇÃO	97
4.2.1.	MODELO DE LANGMUIR	99
4.2.2.	MODELO DE FREUNDLICH	105
4.3.	ESTUDO EMPÍRICO DA CONCENTRAÇÃO	110
4.4.	ESTUDO DA VELOCIDADE DE ADSORÇÃO	116
4.5.	ESTUDOS TERMODINÂMICOS	124
5	DISCUSSÃO	132
5.1.	O ESTUDO DE VARIAÇÃO DE pH	133
5.2.	MODELOS DE ADSORÇÃO- ISOTERMAS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH	135
5.3.	A CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ADSORÇÃO ( $K_{ad}$ )	138
5.4.	A ENTALPIA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS	139
6	CONCLUSÃO	140
7	TRABALHOS FUTUROS	142
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144



## LISTA DE ABREVIATURAS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
A	Constante empírica do modelo cinético.
Am	Área transversal do átomo ou da molécula adsorvida.
b	Constante de Langmuir - Indica a energia de adsorção.
C <sub>ae</sub>	Concentração de metal no adsorvedor nas condições de equilíbrio ( mg L <sup>-1</sup> ).
C <sub>e</sub>	Concentração do íon metal na condição de equilíbrio ( mg L <sup>-1</sup> ).
C <sub>o</sub>	Concentração inicial do íon metálico ( mg L <sup>-1</sup> ).
K''	Constante empírica do modelo cinético.
k <sub>ad</sub>	Velocidade de reação de adsorção ( mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ).
K <sub>e</sub>	Constante de equilíbrio do modelo termodinâmico ( adimensional ).
K <sub>f</sub>	Constante de Freundlich - Indica a capacidade de adsorção do material.
n	Constante de Freundlich - Indica a eficiência do processo de adsorção.
N	Número de Avogrado 6,02 . 10 <sup>23</sup> átomos ou moléculas por mol.
q <sub>e</sub>	Quantidade de adsorbato por massa de material adsorvedor ( mg g <sup>-1</sup> ).
Q <sub>o</sub>	Constante de Langmuir - Indica a capacidade de adsorção do material.
R	Constante dos gases 8,314 ( JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ).
RL	Parâmetro de equilíbrio do modelo de Langmuir ( adimensional ).
t	tempo ( min ).
t <sub>e</sub>	tempo de equilíbrio.
T	Temperatura ( K ).
ΔG°	Varição de Energia Livre de Gibbs ( kJ mol <sup>-1</sup> ).
ΔH°	Varição de Entalpia Padrão ( kJ mol <sup>-1</sup> ).
ΔS°	Varição de Entropia Padrão ( kJ mol <sup>-1</sup> ).
θ	Grau de cobertura da superfície do sólido adsorvedor ( % ).

## LISTA DE FIGURAS

<b>Número da Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
2.1	Desenho esquemático do conversor Bessemer, utilizado na etapa de obtenção do aço.	10
2.2	Estrutura cristalina da magnetita ( $Fe_3O_4$ ).	13
2.3	Interações entre metal e superfície do material sólido adsorvedor.	15
2.4	Superfície de um material adsorvedor em adsorção física de caráter não localizado, mas que deve vencer algumas barreiras de potencial.	40
2.5	Isotermas de adsorção de benzeno em soluções de n-hexano: 1- Gel de sílica com poros grandes e superfície hidroxilada, 2- O mesmo gel com a superfície desidroxilada, 3- O gel calcinado.	55
3.1	Difratograma obtido para a amostra de resíduo siderúrgico seca e desagregada.	67
3.2	Análise granulométrica da amostra de resíduo siderúrgico úmido em suspensão aquosa com dispersante.	70
3.3	Determinação de área específica do resíduo em estudo através da variação de pressão de nitrogênio.	74
3.4	Superfície da magnetita - Observar a presença de aglomerados.	78
3.5	Superfície da magnetita saturada com compostos de cádmio (partículas mais claras).	78
3.6	Aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de adsorção.	87
4.1	Variação do valor de pH com o tempo de agitação para o sistema magnetita + solução de ácido sulfúrico.	92

<b>Número da Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
4.2	Variação do valor de pH com o tempo de agitação para o sistema magnetita + Cd <sup>2+</sup> em diferentes valores de pH iniciais.	94
4.3.	Variação da concentração de Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> e de Ni <sup>2+</sup> descrito em literatura, pelo tempo de agitação em sistemas de adsorção a pH 6,00 e temperatura de 30°C.	98
4.4	Isotermas de Langmuir obtidas para os sistemas de adsorção de Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> a pH 6,00 e temperatura de 30°C.	100
4.5	Isotermas de Langmuir obtidas para os sistemas de adsorção de Cd <sup>2+</sup> em pH 6,00 e diferentes valores de temperatura ( 20°C , 30°C e 38°C ).	103
4.6	Isotermas de Freundlich obtidas para os sistemas de adsorção de Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> em pH 6,00 e temperatura de 30°C.	106
4.7	Isotermas de Freundlich obtidas para os sistemas de adsorção de Cd <sup>2+</sup> em pH 6,00 em diferentes valores de temperatura ( 20 °C, 30 °C e 38 °C ).	100
4.8	Valores de diferença de concentração pelo intervalo de tempo de agitação em sistemas de adsorção em diferentes concentrações iniciais de cobre.	112
4.9	Valores de concentração de chumbo em diferentes intervalos de tempo de agitação em sistemas de adsorção com diferentes valores de concentração inicial.	118
4.10	Valores de concentração por tempo de agitação em sistemas de adsorção de chumbo com mesma concentração inicial a pH 6,00 em diferentes temperaturas ( 20°C , 30°C e 38°C ).	121

<b>Número da Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
4.11	Valores de constantes termodinâmicas em função da temperatura do sistema de adsorção de chumbo em diferentes valores de concentração inicial.	125
4.12	Valores de constantes termodinâmicas para a adsorção dos íons metálicos $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ em função da temperatura do processo de adsorção em pH 6,00 com as mesmas concentrações iniciais.	129

## LISTA DE TABELAS

Número da Tabela	Título	Página
2.1	Capacidade de adsorção ( em $\text{mg g}^{-1}$ ) de alguns materiais adsorvedores utilizados industrialmente.	19
2.2	Quantidade de poluente retido por grama de material adsorvedor não - convencional.	22
2.3	Volume de gás adsorvido a temperatura ambiente em relação a temperatura crítica ( propriedades física dos gases ) em sistemas de adsorção gases em carvão.	46
2.4	Limites de valores de RL para o comportamento de processos de adsorção (78).	49
2.5	Valores característicos de variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) para processos de adsorção espontâneos e não- espontâneos.	61
2.6	Valores característicos de variação de energia livre de Gibbs para processos de adsorção espontâneos, não- espontâneos e em equilíbrio.	62
2.7	Valores de velocidades de adsorção( $K_{ad}$ ) calculados para materiais adsorvedores não- convencionais.	67
3.1	Resultados da análise química por fluorescência de raios X da amostra de resíduo siderúrgico seca e desagregada.	69
3.2	Resultado da análise granulométrica em série de peneiras e da separação magnética das frações da amostra de resíduo siderúrgico seca e desagregada.	71

Número da Tabela	Título	Página
3.3	Resumo dos resultados obtidos na caracterização do resíduo siderúrgico, a magnetita.	75
3.4	Etapas básicas do estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em sistemas aquosos.	81
4.1	Concentração de ferro nos intervalos de tempo de agitação do sistema magnetita + solução de ácido sulfúrico, em diferentes valores de pH iniciais.	91
4.2	Equações de reta das isotermas para os elementos: Ni, Cu, Cd e Pb em sistemas de adsorção a 30°C e pH 6,00.	101
4.3	Valores de $Q_0$ , b e RL obtidos a partir das equações de reta para os íons metálicos $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ em sistemas de adsorção a 30°C e pH 6,00.	102
4.4	Equações de reta para a adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ em sistemas de adsorção em pH 6,00 e temperatura de 20°C, 30°C e 38°C.	104
4.5	Valores de RL obtidos a partir das equações de reta para a adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ em sistemas de adsorção em pH 6,00 e temperatura de 20°C, 30°C e 38°C.	104
4.6	Equações de reta das isotermas para a adsorção dos íons metálicos $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ .	107
4.7	Valores de $K_f$ e n obtidos a partir das equações de reta das isotermas para a adsorção dos íons metálicos $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ .	107
4.8	Equações de reta das isotermas de Freundlich em sistema de adsorção de cádmio a pH 6,00 em temperatura de 20°C, 30°C e 38°C.	109
4.9	Valores de $K_f$ e n obtidos a partir das equações de reta das isotermas de Freundlich do sistema de adsorção de cádmio a pH 6,00 em temperatura de 20°C, 30°C e 38°C.	110

Número da Tabela	Título	Página
4.10	Equações de reta obtidas para os sistemas de adsorção do cobre com diferentes concentrações iniciais.	113
4.11	Valores de $K''$ e A obtidos a partir das equações de reta do modelo matemático e os valores obtidos para a concentração de cobre após intervalo de agitação de 120min, calculados e obtidos experimentalmente.	113
4.12	Porcentagem de remoção de cobre a partir do modelo matemático e os valores obtidos experimentalmente, para o intervalo de agitação de 120 min.	114
4.13	Valores de concentração obtidos a partir do modelo empírico para 120 min de agitação em sistemas de remoção de $Ni^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ e as porcentagens de íon metálico removido.	115
4.14	Equações de reta obtidas para o cálculo da constante de velocidade de adsorção, com diferentes valores de concentração inicial para o elemento chumbo.	119
4.15	Valores de constante de velocidade de adsorção ( $K_{ad}$ ) calculados a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas com diferentes valores de concentração inicial para o elemento chumbo.	119
4.16	Equações de reta obtidas para a adsorção de chumbo, para um mesmo valor de concentração inicial em sistemas de adsorção a diferentes temperaturas.	122
4.17	Valores de $K_{ad}$ calculados a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas, para um mesmo valor de concentração em sistemas de adsorção a diferentes temperaturas.	122
4.18	Valores de $K_{ad}$ calculados a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas para o processo de adsorção de $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Cd^{2+}$ com mesmo valor de concentração inicial em sistemas a diferentes temperaturas.	123

Número da Tabela	Título	Página
4.19	Equações de reta obtidas para sistemas de adsorção de Pb com diferentes valores de concentração inicial em diferentes temperaturas ( $1/T$ K ).	126
4.20	Valores de $\Delta H^\circ$ e $\Delta G^\circ$ calculados a partir do coeficiente angular e linear das equações de reta obtidas para sistemas de adsorção de $Pb^{2+}$ com diferentes valores de concentração inicial, calculo do $\Delta G^\circ$ em diferentes temperaturas ( $20^\circ C$ , $30^\circ C$ e $38^\circ C$ ).	127
4.21	Equações de reta obtidas para os sistemas de adsorção dos diferentes íons metálicos em concentração inicial de $Co = 20 \text{ mgL}^{-1}$	130
4.22	Valores de $\Delta H^\circ$ e $\Delta G^\circ$ ( a $30^\circ C$ ) calculados a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas para os diferentes metais em concentração inicial de $Co = 20 \text{ mg L}^{-1}$	131
5.1	Valores de raio iônico hidratado, massa molar, porcentagem de remoção, energia livre de Gibbs e velocidade de adsorção dos elementos níquel, cobre, cádmio e chumbo.	136
5.2	Valores obtidos de RL e n nos processos de adsorção de $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ .	137



## INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos sólidos como matéria prima em processos de produção industrial tem sido uma das grandes metas de projetos de pesquisas em indústrias, institutos de pesquisas e universidades que desenvolvem atividades em engenharia. Este conceito de aproveitamento e utilização de resíduos também esteve presente neste trabalho, onde buscou-se aliar a utilização de um resíduo abundante e de baixo custo ao tratamento de efluentes ricos em metais pesados para adequação aos limites de descarte permitidos pela legislação.

Atualmente, as questões ecológicas têm mobilizado toda população. As pessoas tem exigido dos governantes e legisladores maior empenho na manutenção da qualidade de vida. Um dos resultados deste movimento, pode ser observado na criação de órgãos controladores e de leis ambientais que limitam as descargas de efluentes nas correntes de ar, nos córregos, rios e lagos.

Há muito tempo que se reconhece a importância da água para a população e para as indústrias, o melhor aproveitamento da água passou a ser um problema de engenharia de processo, um ônus necessário da operação industrial.

Muitas empresas têm procurado se adaptar à nova situação, principalmente para não ter a sua imagem relacionada com o termo poluidora. Muito dinheiro é investido hoje em dia na preservação da “boa imagem” de uma empresa. É muito comum a publicação de artigos técnicos e de propaganda enfatizando como as empresas venceram o desafio de produção com preservação ambiental, como aumentaram a eficiência do processo produtivo com a redução das quantidades de efluentes e resíduos a serem descartados (1,2).

As empresas multinacionais principalmente do setor eletro - eletrônico, de máquinas, e de materiais de alta – tecnologia puderam mais facilmente se adaptar aos novos tempos. Por meio da importação de tecnologia desenvolvida em seus países de origem, essas grandes empresas puderam implantar processos de produção "limpa". No entanto, as pequenas e médias empresas têm enfrentado muitas dificuldades nesse processo de adaptação, e um dos maiores desafios a ser vencido é o tratamento e adequação dos efluentes ricos em metais pesados aos teores permitidos pela legislação (3, 4 e 5).

O desenvolvimento de métodos de tratamento de efluentes de baixo custo pode vir a auxiliar as pequenas e médias empresas a se adequarem aos novos tempos. A instalação e manutenção de unidades de tratamento de efluentes de baixo custo pode viabilizar a adequação do efluente aos padrões exigidos pela legislação, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo (5 e 6).

Os compostos de ferro apresentam estrutura cristalina favorável a sua utilização como material adsorvedor. Alguns estudos de adsorção utilizando-se hidróxido e óxidohidróxido de ferro como material adsorvedor são citados em literatura (7). Estes compostos apresentam espaços entre as camadas hidratadas e planos com cargas superficiais que tendem a atrair e fixar certos elementos carregados tanto positivamente como negativamente (6).

A literatura apresenta alguns trabalhos sobre o emprego de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e de hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) como material adsorvedor (6 e 7). No entanto, a utilização de resíduo sólido composto principalmente pelo ferro como material adsorvedor foi estudada apenas para a lama galvânica (hidróxido de ferro), sendo que o estudo de resíduo siderúrgico composto predominantemente por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como material adsorvedor de metais pesados em solução é ainda inédito.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da utilização de um resíduo siderúrgico composto predominantemente por magnetita como material adsorvedor de metais pesados em solução aquosa. O estudo foi baseado na adsorção de cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), presentes em solução. Foram determinadas a porcentagem de remoção de metal da solução, a velocidade de adsorção e as constantes termodinâmicas entalpia e energia livre de Gibbs. Estes parâmetros de adsorção, aqui obtidos, auxiliarão na utilização desse resíduo em tratamento de efluentes industriais.

## REVISÃO DA LITERTURA

### 2.1 O PROCESSO SIDERÚRGICO

No processo siderúrgico o ferro fundido é obtido por meio da reação de redução do oxido de ferro pelo carvão e pelo monóxido de carbono no alto-forno siderúrgico. Essa mistura ao reagir dará origem ao ferro gusa com impurezas, como os silicatos e escórias. O ferro fundido obtido por meio do resfriamento desta mistura contem teores variados de impurezas e é muito quebradiço, não podendo ser utilizado comercialmente. Há casos em que o produto apresenta até 4 % de carbono residual (8 e 9). Estas impurezas são removidas posteriormente na aciaria, com o processo de produção do aço.

A produção dos altos - fornos convencionais é de aproximadamente 100 a 200 toneladas diárias, apesar da orientação metalúrgica moderna ser no sentido de construir grandes altos - fornos, que produzem até 1000 toneladas de ferro gusa em 24 horas. No alto - forno convencional pode-se distinguir as seguintes partes (de cima para baixo):

- *a entrada de carga*- A parte superior do alto - forno, onde o minério de ferro, o carvão coque e os materiais que favorecem a fusão são adicionados. Na zona de introdução da carga, a temperatura no alto forno é de aproximadamente 150 °C e à medida em que a carga desce na cuba, encontra temperaturas cada vez mais elevadas. Esta parte do forno é mantida à temperatura máxima de 300°C , quando se inicia a redução do minério de ferro (  $Fe_2O_3$  ) pela presença de CO e a produção de magnetita (  $Fe_3O_4$  ) que vai gradualmente sendo sedimentada para as zonas inferiores do forno.
- *a cuba* - Nesta zona é mantido o regime de temperaturas crescentes de 150°C até 1.350°C. Ao redor de 400°C ocorre a desidratação dos materiais e a transformação dos óxidos hidratados em óxidos anidros. A esta temperatura iniciam-se as reações de redução da magnetita pela ação direta do carbono e produção de FeO e, a 450°C tem-se a dissociação parcial do óxido de carbono proveniente da combustão do coque com formação de CO.
- *o interior*, no qual a temperatura se mantém em torno de 1350°C e 1400°C, onde tem-se a continuidade da reação de redução da magnetita e do FeO a  $Fe^0$  , iniciando o processo de fusão.
- *o fundo*, com temperatura superior a 1500°C efetua-se a redução completa a  $Fe^0$  , a fusão da massa, onde o ferro obtido passa do estado esponjoso para o líquido e a formação das escórias. Na região inferior do forno estão ligados respiradouros que

insuflam o ar comburente (nesta região a temperatura atinge de 1800 °C a 2000 °C), completando-se as reações de formação do gusa e das escórias.

- *o cadinho*, no qual é recolhido e separado, por diferença de densidade, o gusa e a escória líquida (10).

Na faixa de temperatura entre 700°C e 1350°C ocorre a dissociação dos fundentes usados, carbonato de cálcio e de magnésio e , a redução parcial do óxido de manganês. Parte do manganês presente na matéria prima se transforma em silicato e passa a fazer parte da escória. A escória composta predominantemente pelo silicato ferroso é formada a 700°C e reage sucessivamente com o carbonato de cálcio libertando o ferro (11 e 12).

O alto - forno atinge altura de 30 a 35 metros sendo construído por tijolos refratários argilosos ou sílico – aluminosos, com estrutura reforçada com cintas de ferro. O cadinho é revestido por chapas de ferro, que são continuamente refrigeradas com jatos de água aplicados na parede externa. Toda a estrutura da cuba está acima do solo e é sustentada por grandes colunas de aço. A espessura das paredes do forno variam de 25 cm a 60 cm e o seu perfil favorece a lenta descida dos materiais e o fluxo de gases, a tendência moderna é aumentar a dimensão transversal e diminuir a inclinação das paredes (13).

A carga do alto forno é feita misturando-se de 5 a 10 toneladas do minério de ferro e o fundente. A escolha do fundente é feita considerando-se o minério de ferro que está sendo adicionado, se o minério estiver aglomerado, com gangas silicosas, utiliza-se o calcário como fundente, e quando as gangas são calcárias, adiciona-se o quartzo, areia e xistos silicosos como fundentes, para as gangas simultaneamente calcárias e silicosas, o fundente utilizado será a bauxita (13).

O combustível utilizado normalmente é o carvão coque, e quando se necessita produzir ferro gusa de alta qualidade, utiliza-se pequenos fornos a lenha, o que invariavelmente faz encarecer o produto final.

O consumo de coque combustível é de aproximadamente 950 kg por tonelada de gusa produzida e em alguns fornos modernos pode chegar a 800 kg por tonelada. A combustão é alimentada por correntes de ar quente que são injetadas por meio de respiradouros de bronze, refrigerados a água, colocados na parte inferior do cadinho. O consumo de ar é de 4 a 5 m<sup>3</sup> por kg de carvão, e a pressão, que pode variar muito, entre 100 mm e 800 mm de coluna de água.



## 2.2. A OBTENÇÃO DO AÇO

As ligas de ferro já eram conhecidas na China, na Índia e na Ásia há quatro ou cinco mil anos antes dos nossos dias. Na Itália, os etruscos já eram conhecidos como grandes artesãos no uso de materiais de ferro partindo do minério de ferro e do carvão de madeira. Nesta época, o aço era obtido em pequena quantidade e com muitas impurezas utilizando-se um forno chamado *forno a fole*. Este forno era constituído por um pequeno poço no terreno, revestido de argila, onde era colocado o minério de ferro e uma grande quantidade de carvão de madeira, sendo que o fogo era avivado utilizando-se foles manuais ou a pedal. A temperatura não era alta e o ponto de fusão do ferro nunca era atingido, e após um longo trabalho, obtinha-se apenas uma massa de ferro incandescente e esponjosa, impregnada de escórias que eram separadas por desagregação, somente um terço do ferro produzido desta maneira podia ser aproveitado. No fim da Idade Média, apareceu o forno a cuba com possibilidade de operação em temperaturas mais elevadas, com a utilização deste modelo mais moderno foi possível atingir a fusão parcial do minério e aproveitar as escórias produzidas.

Hoje em dia, o aço é produzido exclusivamente por método indireto, partindo-se do minério de ferro obtém-se o gusa, e este é tratado resultando em ligas de ferro com teores de impurezas inferiores a 1,7 %. O ferro gusa é purificado pelo processo de conversão, no qual o carbono e as impurezas existentes são queimadas em forno elétrico aberto ou ainda com a passagem de ar através da mistura fundida, em um conversor Bessemer, Figura 2.1.

O conversor é utilizado na queima das impurezas presentes no ferro guza. Elas são eliminadas sob a forma de gases ou ainda transformam-se em escória que flutua sobre a massa fundida. Nos processos mais modernos, utiliza-se o oxigênio em lugar do ar, o que resulta em conversão mais rápida, podendo-se operar com quantidades maiores e obtendo-se um produto mais puro (8 e 9).

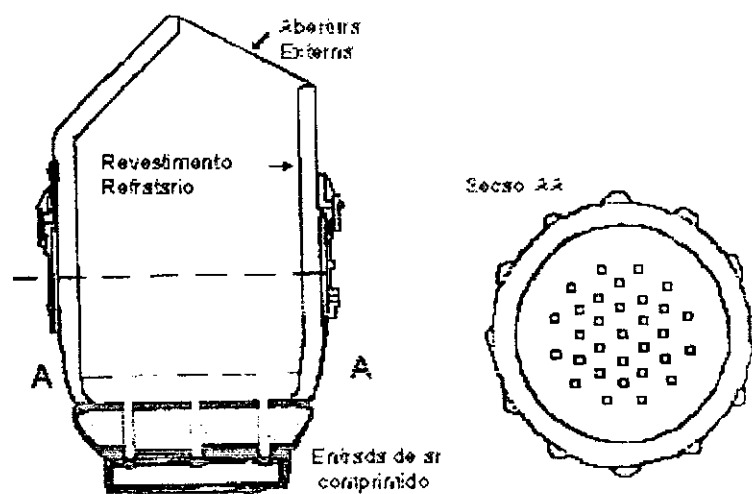


Figura 2.1: Desenho esquemático do conversor Bessemer, utilizado na etapa de purificação do aço (12).

O conversor Bessemer é um reator cilíndrico de aço revestido de material refratário possuindo ao fundo entradas de ar, bombeado por compressor. Enquanto o gusa líquido à temperatura de 1300°C é derramado no conversor, este é mantido em posição horizontal, para evitar que o líquido atinja os orifícios do fundo, terminada a carga, o conversor é endireitado e, ao mesmo tempo inicia-se a passagem do ar através dos orifícios do fundo à pressão de aproximadamente duas atmosferas. Desta forma, inicia-se uma reação química que se manifesta com emissão de chama pela abertura do conversor, no interior do conversor a temperatura atinge 1600°C.

O tipo de isolamento utilizado nas paredes internas do conversor e as reações que ocorrem na etapa de conversão dependem diretamente da matéria prima adicionada, principalmente dos teores de fósforo envolvidos. Em quantidades reduzidas de fósforo pode-se utilizar o conversor com revestimento refratário ácido, constituído basicamente por quartzo ou areia silícea misturada a argila, para teores elevados de fósforo é necessário a utilização de isoladores básicos, compostos por carbonato de cálcio e magnésio (dolomita) (10, 11 e 12).

O processo de conversão é muito rápido, pode-se purificar de 10 a 25 toneladas de ferro gusa em cerca de 20 min. Esta rapidez, por outro lado, não permite controle apurado do processo e podem ocorrer muitas perdas. A reação de obtenção do aço é rápida e extremamente exotérmica, gerando também uma névoa metálica densa no ambiente externo (13).

As indústrias siderúrgicas modernas tem instalado sistemas de contenção da névoa gerada no processo de conversão, na maioria dos casos, utiliza-se um sistema de filtro manga para a coleta do pó em suspensão. O sistema de filtros é periodicamente lavado e a lama resultante dessa lavagem é levada até os decantadores, e em seguida, é bombeada para um sistema de filtro prensa. As tortas obtidas são secas e depositadas em áreas controladas. Dependendo da unidade produtiva, uma siderúrgica pode produzir cerca de 17 toneladas de resíduo úmido por dia. O resíduo siderúrgico assim obtido foi o objeto deste estudo.

### 2.3. A MAGNETITA

O elemento ferro pode ser encontrado sob a forma de três óxidos:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e todos eles tendem a ser não - estequiométricos. O composto  $\text{FeO}$  quando analisado estruturalmente apresenta certa deficiência em metal, e fórmula  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ . A tendência à não - estequiometria exibida por óxidos de ferro se relaciona com a fácil mudança estrutural. Os óxidos de ferro apresentam formas cúbicas que diferem muito pouco entre si, são observadas apenas alguma diferença na disposição dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nos interstícios octaédricos ou tetraédricos (13 e 14), Figura 2.2.

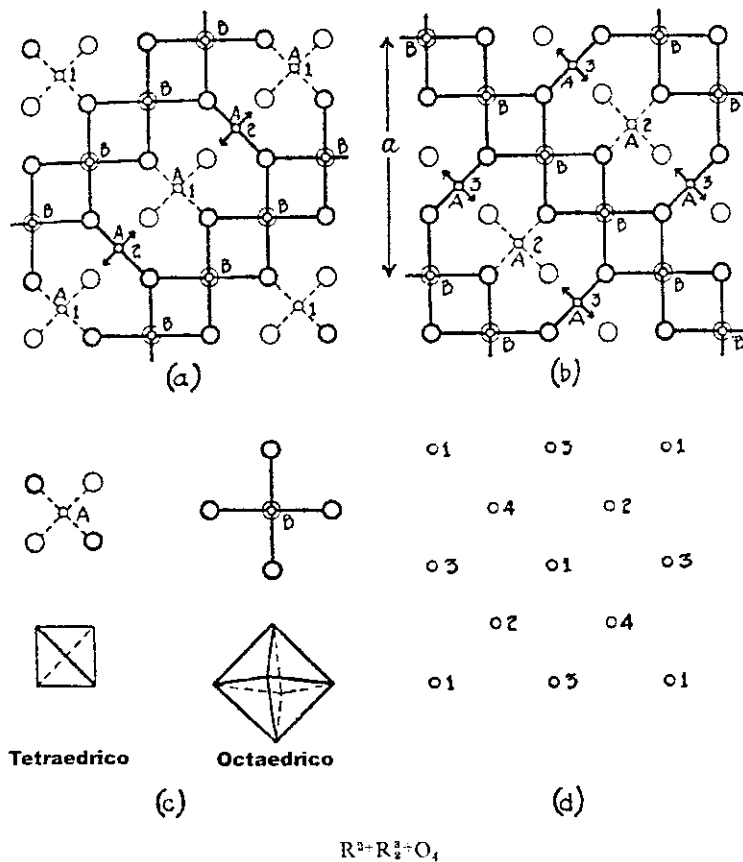


Figura 2.2: Estrutura cristalina da magnetita ( $Fe_3O_4$ ) (15)

A magnetita ( $Fe_3O_4$ ) apresenta hábito octaédrico, sendo usualmente maciça e granular. Um mineral de brilho metálico, de elevada dureza, traço preto e caráter fortemente magnético, comportando-se como um ímã natural. A composição química corresponde à da fórmula, apresentando alguma contaminação por magnésio e manganês bivalente. O mineral é

considerado quimicamente estável, sendo infusível, vagarosamente solúvel em ácido clorídrico e apresenta o elemento ferro nos seus dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (16 e 17).

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um dos minérios mais empregado para a obtenção do ferro. Esse minério é um óxido de ferro misto com  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentando estrutura semelhante à montmorilonita, de espinélio invertida, com os íons  $\text{O}^{2-}$  de empacotamento cúbico, os íons maiores  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,76 \cdot 10^{-8}$  m) nos interstícios octaédricos, a metade do íons  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,64 \cdot 10^{-8}$  m) em sítios octaédricos e a metade restante em posições tetraédricas (14). Análises detalhadas revelam que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são divididos quase igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas e que assim sendo, não existe momento magnético resultante da presença destes íons (11). Entretanto, quase todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  residem nos interstícios das posições octaédricas, e serão estes íons os responsáveis pela magnetização de saturação ou ainda pelo comportamento magnético do material cerâmico. A magnetização do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorrerá com a presença de campo magnético externo, desaparecendo quando o campo for retirado, esse efeito é devido à não conservação da orientação magnética dos átomos individuais (18).

A estrutura cristalina da magnetita é muito semelhante à de muitos minerais. Essa estrutura é composta basicamente por duas camadas octaédricas com as extremidades apresentando hidroxilas e uma camada central tetraédrica, Figura 2.2. As três camadas apresentam aproximadamente  $14,1 \text{ \AA}$  (18, 19 e 20).

## 2.4. MECANISMOS DE ADSORÇÃO

O composto de ferro com maior semelhança com a magnetita e que mais têm sido estudado como material adsorvedor de metais em solução é o óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Este composto sólido (S) quando em suspensão expõe uma superfície com hidroxilas e apresenta esquematicamente as seguintes espécies: SOH, SOHx e SOHy. Alguns estudos permitiram que fossem propostos os seguintes equilíbrios de adsorção (21, 22, 23 e 24):

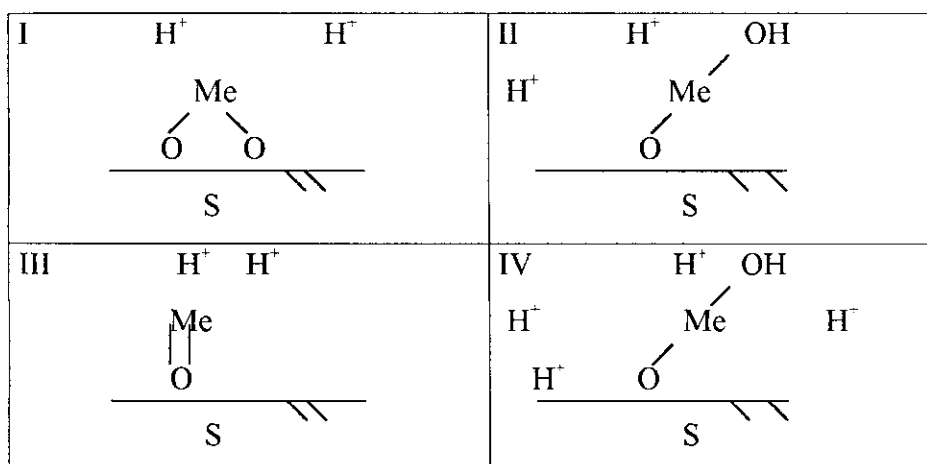
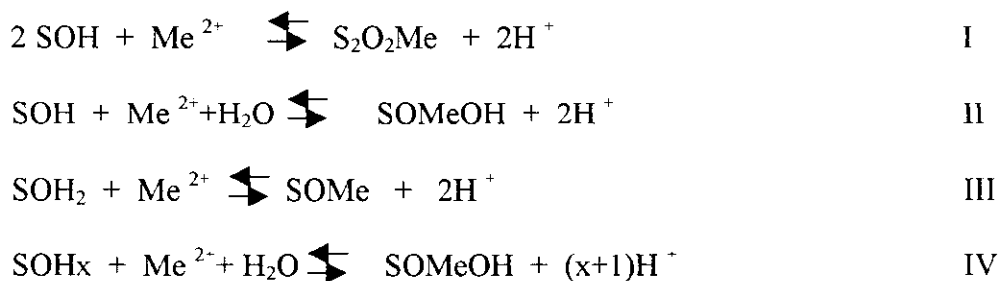


Figura 2.3: Interações metal superfície do material sólido adsorvedor (25).



Onde

$\text{SOH}$ ,  $\text{SOH}_2$  e  $\text{SOH}_x$  correspondem à superfície do óxido de ferro com diferentes sítios ativos;

$\text{Me}^{2+}$  corresponde aos íons metálicos em solução;

$\text{S}_2\text{O}_2\text{Me}$ ,  $\text{SOMeOH}$  e  $\text{SOMe}$  correspondem ao sítio do óxido de ferro e o metal adsorvido.

$\text{SOH}$  e  $\text{SOH}_x$  representam a superfície do óxido de ferro com diferentes sítios ativos para a adsorção de metais bivalentes, cada um com um tipo de afinidade diferente por cátions presentes em solução. A quantidade de prótons liberados, e conseqüente abaixamento nos valores de pH, indica qual dos mecanismos de adsorção dos cátions é mais favorável, I, II, III ou IV (25).

A adsorção de cátions de metal alcalino por óxido de ferro hidratado é geralmente não-específica e dependerá da carga superficial das partículas do sólido e da quantidade de íons  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  presentes em solução. Foi observado que a adsorção dos cátions por óxidos de ferro é mais favorável quando em meio ácido e que este comportamento vai diminuindo à medida em que ocorre o aumento dos valores de pH (26 e 27).



A presença dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  em solução influencia diretamente na carga superficial do óxido de ferro. O ponto isoelétrico da superfície do óxido é o valor de pH quando as partículas não apresentam cargas residuais, para a magnetita, resultante da redução da hematita ( $Fe_2O_3$ ) pelo  $CO_2$  ocorre a valor de pH 6,5. Abaixo deste valor de pH o óxido apresentará cargas superficiais negativas e acima deste ponto apresentará cargas superficiais positivas (26).

Os valores do ponto isoelétrico da hematita e da magnetita são muito próximos do valor de pH obtido para a água. Abaixo deste valor se encontra a faixa de pH favorável para a adsorção de cátions e acima é favorável para a adsorção dos ânions. Essa propriedade sugere que o composto de ferro possa atuar como material adsorvedor para os cátions quando na faixa ácida e para ânions na faixa alcalina(26 e 27).

A magnetita apresenta também propriedades magnéticas desejáveis para a sua utilização como material adsorvedor. Foi observado que a capacidade de adsorção é aumentada com a utilização de campo magnético durante o processo de adsorção, a resposta ao campo magnético permite ainda que o material adsorvedor saturado seja facilmente separado do meio de adsorção (27).

## 2.5. MATERIAIS ADSORVEDORES

Os adsorvedores são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Em geral, as forças atrativas presentes entre o material adsorvedor e o adsorbato são mais fracas e menos específicas que as resultantes de uma ligação química (27 e 28). Podendo apresentar interações adsorvedor e adsorbato de caráter químico específico e localizado ou ainda de caráter físico, não específico e delocalizado.

Os materiais adsorvedores que freqüentemente são utilizados em instalações industriais são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada e algumas argilas. Em literatura pode-se observar, no entanto, muitos estudos sobre a utilização de adsorvedores não - convencionais constituídos principalmente por compostos de ferro como a lama galvânica e a escória de alto - forno (29 e 30).

Tabela 2.1: Capacidade de adsorção de íons metálicos (em  $\text{mg g}^{-1}$ ) por alguns materiais adsorvedores utilizados industrialmente (28).

Materiais	Capacidade de adsorção
Adsorvedores	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
carvão ativado	500-950
sílica gel	300
alumina ativada	235
argilas	130-250
zeólitas	300-500

As zeólitas são consideradas adsorvedores naturais, e são constituídas por silicatos tridimensionais apresentando estrutura composta por canais de dimensões muito reduzidas, em estrutura semelhante a uma colmeia, o que lhe permite reter e ceder água com muita facilidade. Essa estrutura permite ainda que muitas moléculas possam ser retidas, atuando como peneiras moleculares. Nestes casos, ocorrerá a retenção apenas das moléculas suficientemente grandes para que ocupem os interstícios, não atuando sobre as moléculas pequenas. As zeólitas podem também atuar como trocadores naturais de íons, servindo para o tratamento de água dura, substituindo os íons  $\text{Ca}^{2-}$  por íons  $\text{Na}^+$  (31 e 32).

O carvão é muito usado como adsorvedor em processos industriais. Este adsorvedor pode ser obtido em várias formas, sendo que as mais comuns são: o carvão fuligem, o negro de fumo e o carvão ativado. A forma ativada é obtida por pirólise de madeiras em atmosfera controlada, seguida por ativação com sais e aquecimento à alta temperatura, tratamentos químicos e térmicos especiais podem resultar em carvão ativado composto por fragmentos de dimensões extremamente reduzidas e de elevada área superficial, há casos em que os valores podem atingir até  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (33, 34 e 35).

A sílica gel é obtida pela desidratação do ácido silícico. O gel obtido contém cerca de 4 % de água e pode ser utilizado industrialmente como agente secante, material adsorvedor ou ainda como catalisador (37 e 38).

As argilas são compostos formados por aluminossilicatos distribuídos em estruturas de camadas consecutivas. Esta estrutura é formada por camadas tetraédricas, de silicatos, e octaédricas, composta por óxidos de alumínio, de magnésio e outros. Alguns tipos de argila podem ser utilizadas como material adsorvedor, e sua capacidade adsorptiva pode ser aumentada, por meio de processo de ativação, ou seja, de ataque com ácido sulfúrico a cerca de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h (39, 40 e 41).

Os materiais usados como trocadores de íons ou ainda como materiais adsorvedores podem apresentar alguma instabilidade frente a meios agressivos. Muitos dos materiais utilizados são afetados pelo meio químico a que estão submetidos. Esta instabilidade pode ser observada por processos de inchamento, de hidratação e até de solubilização (41).

Diversos trabalhos publicados ressaltam que os adsorvedores sintéticos podem ser obtidos através da combinação de silício tetravalente e outros elementos trivalentes como: o ferro, manganês, vanádio e fósforo. Estes adsorvedores apresentam estrutura em gel passível de dissolução, e são exemplos de instabilidade em meios ácidos ou alcalinos. Estes adsorvedores devem ser tratados para que aumentem sua estabilidade química a meios adversos (41 e 42).

Muitos estudos foram feitos com o objetivo de utilizar alguns de resíduos industriais como materiais adsorvedores não - convencionais para a remoção de íons de metais pesados em suspensão. Esses materiais em desenvolvimento devem apresentar grande área superficial. São conhecidos alguns estudos da utilização de resíduos, como: casca de arroz, lama de alto-forno, casca de amendoim, resíduo de indústria de fertilizantes e outros (43).

Muitos compostos de ferro estão sendo utilizados para a remoção de íons em suspensão. Esses compostos podem ser obtidos pela precipitação do hidróxido de ferro em

solução, ou ainda, ter origem como resíduo industrial composto predominantemente por ferro

(43)

**Tabela 2.2: Quantidade de metal pesado retido por grama de material adsorvedor não - convencional.**

<b>Material adsorvedor</b>	<b>Poluente</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
Lodo rico em ferro III	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Ni <sup>+2-</sup>	100
Lodo rico em Fe III/Cr III	Cr VI	1,3
Lodo rico em Fe III/Cr III	Pesticida (Paraquat)	1,0
Hidróxido de ferro precipitado	Cr VI	75
Hidróxido de ferro precipitado	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>1-</sup>	50
Hidróxido de ferro precipitado	Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	80

Vários estudos publicados confirmam a possibilidade do uso dos compostos de ferro em processos de adsorção e remoção de contaminantes. Na Tabela 2.2, observam-se alguns

resultados da utilização de compostos de ferro nos processos de remoção de poluentes em solução. O lodo galvânico, rico em ferro III, apresentou capacidade de adsorção de  $100 \text{ mg g}^{-1}$ , o resíduo obtido pela precipitação de efluente rico em ferro III apresentou capacidade adsortiva de  $1,3 \text{ mg g}^{-1}$  (38 e 39) e a remoção de pesticida pelo uso do lodo galvânico, rico em ferro, apresentou capacidade adsortiva de  $1 \text{ mg g}^{-1}$  (40, 41 e 42).

## 2.6. OS METAIS PESADOS

A literatura cita que alguns metais são considerados essenciais, ou seja, que na ausência desses metais a planta ou o animal não vive. Esses metais, quando em quantidades adequadas, podem ser considerados macro ou micronutrientes, como exemplo de metais que desempenham essa função, tem-se: o cobre (Cu), o ferro (Fe), o manganês (Mn), o molibdênio (Mo) e o zinco (Zn) (44).

Outros metais não são essenciais para a vida, quando em quantidades adequadas são apenas considerados benéficos. Como exemplo de metais benéficos pode-se citar: o cobalto (Co), o níquel (Ni) e o vanádio (V).

Alguns metais são considerados tóxicos em quaisquer teores, sendo também chamados de não-essenciais, ou ainda, sem função. Esses metais quando em qualquer quantidade são considerados prejudiciais às plantas (45). Exemplo destes metais são: o alumínio (Al), o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), chumbo (Pb), etc.

No presente trabalho foi dado maior ênfase ao estudo da remoção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ , e  $\text{Ni}^{2+}$  dos meios aquosos. Estes metais foram escolhidos por apresentarem grande toxicidade e por serem freqüentemente encontrados nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas. Os íons níquel, cádmio e chumbo são encontrados em produtos solubilizados resultantes da decomposição parcial de materiais eletrodepositados e de pilhas eletrônicas presentes em aterros e lixões. O íon cobre é resultante da decomposição parcial de produtos químicos utilizados como pesticidas e fungicidas, sendo freqüentemente encontrado no solo, e em menores concentrações, em águas e nos corpos receptores de áreas agrícolas.

### 2.6.1. O NÍQUEL

O níquel é um metal duro com um fraco brilho amarelado, devido, em parte, à existência de uma camada protetora de óxido. O elemento ocorre na natureza como  $\text{NiS}$ ,  $\text{NiAsO}_4$ ,  $\text{NiSbO}_4$ , e em quantidades de até 5 % em forma de sulfeto chamada pirrotita. A separação do Ni é complicada pela presença de outros metais, mas, via de regra, os sulfetos são



aquecidos ao ar e convertidos em óxidos, que são reduzidos ao metal com carbono, em recipiente especial de fundição. O níquel extremamente puro era obtido antigamente pelo processo Mond, que envolvia a formação e decomposição térmica de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

O níquel é utilizado como uma das camadas base na galvanoplastia do cromo, para que o cromo possa ficar aderido ao ferro, a peça de ferro é inicialmente recoberta com cobre, em seguida com níquel e finalmente com o cromo. O metal níquel é também utilizado como catalisador em reações de hidrogenação para a fabricação de margarina, a partir de gorduras vegetais líquidas (46).

O níquel forma importantes ligas com o aço, cobre e o alumínio. Aumenta tanto a tenacidade como a resistência do aço a reagentes químicos. O níquel metálico apresenta também muitos usos próprios. Certas ligas, como a série conhecida como Nimonica (75% de Ni, com Cr, Co, Al e Ti) são muito usadas em turbinas a gás e motores a jato, sujeitos a altas temperaturas e tensões físicas; outras ligas são conhecidas como Hastelloy C, encontram emprego em materiais que necessitam resistência à corrosão. Peças revestidas com Ni apresentam também resistência à compressão, durabilidade, desejáveis valores de condutividade térmica e elétrica com brilho e aspecto favorável a sua utilização em peças decorativas. A produção de ligas de Ni é responsável pelo consumo direto de 75% do Ni total produzido, sendo que as ligas mais conhecidas são aquelas com aço, cobre e ferro fundido.

O limite máximo de descarte de níquel em corpos receptores permitido pela legislação é de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  ( Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA nº 20 art.21) e a quantidade média de níquel residual que é descartada na natureza encontra-se ao redor de  $33 \cdot 10^3$  até  $194 \cdot 10^3$  ton métricas por ano. Estes teores de descarte são predominantemente resultantes de descargas de efluentes municipais, indústrias de fundição, mineração e refinarias (45).

O elemento Ni é considerado de toxicidade moderada à alta e os teores de Ni em águas consideradas não- poluídas estão na faixa de  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ . Esses valores variam conforme a composição química do solo e sedimentos na área de coleta. Embora, de toxicidade moderada, estudos efetuados indicaram que concentrações ao redor de  $0,002 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni são já suficientes para induzir mudanças em algumas espécies de algas (45).

#### 2.6.2. O COBRE

O minério mais utilizado para a extração do cobre é a calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ , mas encontram-se também outros minérios para a extração do cobre, como os sulfetos  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{CuS}$ , o carbonato básico  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (malaquita) e os minérios com o arsênio  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ . Mais de sete milhões de toneladas do minério são consumidas anualmente no ocidente. O metal é usado na indústria elétrica por causa de sua elevada condutividade, e em dutos de água por sua inércia química. Existem mais de 1000 tipos de ligas de cobre, incluindo o latão

(Cu/Zn com até 40% de Zn), e outras como (55 a 65% de Cu, 10 a 18% de Ni e 17 a 27% de Zn), e o bronze fosforado (Cu com 1,25 a 10% de Sn e 0,35% de P).

Diversos compostos de cobre são importantes na agricultura, um importante produto chamado solução de "Bordeaux" é composto por hidróxido de cobre, obtido a partir de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ . Este composto é muito utilizado para a prevenção do aparecimento de fungos em plantação de batatas e de uva. O verde Paris é um inseticida feito de óxido arsenioso, acetato de cobre e ácido acético. Os carbonatos de cobre, acetatos de cobre e oxicloretos de cobre também são muito usados (46).

O limite permitido de concentração de cobre para descarte de efluentes é de  $1,0 \text{ mgL}^{-1}$  (CONAMA n 20 art.21), sendo que descarga de poluentes com cobre em águas de superfície e corpos receptores é atualmente da ordem de  $35 \cdot 10^3$  a  $90 \cdot 10^3$  ton métricas por ano. As principais fontes de contaminação antropogênica de cobre são as águas residuárias municipais, os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre e a da descarga de linhas de vapor e de esgoto (46).

As águas consideradas não - poluídas apresentam teores inferiores a  $0,020 \text{ mg.L}^{-1}$  de cobre. Esses valores variam conforme a composição química do solo e sedimentos nos locais de coleta. O teor de cobre encontrado em plantas não - contaminadas é tipicamente menor que

$100 \text{ mg kg}^{-1}$  em massa, em áreas contaminadas pode-se encontrar no entanto teores acima de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ (46).

### 2.6.3. O CHUMBO

O chumbo é considerado um elemento de alta toxicidade, alguns historiadores atribuem parte do declínio do império romano foi devido ao envenenamento por chumbo que resultou em infertilidade, doenças e morte. A aristocracia romana fazia grande uso de utensílios de cozinha e encanamentos de água de chumbo. Mais recentemente também foi observado seu grande efeito tóxico em formulações de tintas e pigmentos corantes.

O chumbo é encontrado na natureza principalmente como galena ( $\text{PbS}$ ). Este elemento existe em uma única variedade alotrópica, metálica, cinza, mole, de baixo ponto de fusão. O elemento chumbo têm sido usado em grande escala para a produção de baterias e na síntese de tetraetilchumbo aplicado como aditivo antidetonante na gasolina. Pequena quantidade desse composto aumenta o índice de octanas da gasolina, o que significa prevenir detonação nos cilindros do motor e promover a queima regular da gasolina. Entretanto, a maior parte do chumbo envenena os catalisadores utilizados nos automóveis e portanto novos meios alternativos para aumentar os índices de octanas estão sendo introduzidos. Este elemento é também utilizado na obtenção de produtos metálicos, em pigmentos, e em produtos químicos.

O limite máximo de descarga dos íons de chumbo é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA n 20 art 21), sendo que a produção de bens eletrônicos de consumo e em especial das baterias é responsável por 60 % do consumo total de chumbo no ocidente. A utilização do chumbo para adição em combustíveis têm decrescido muito nos últimos anos. Este elemento é descartado nas águas e nos corpos receptores em quantidade total de  $97.10^3$  até  $180.10^3$  toneladas métricas por ano. Os responsáveis pela maior quantidade desses contaminantes descartados são os processos de manufatura de metais, os processos de deposição atmosférica e o descarte das águas domésticas residuais.

Os teores de chumbo encontrados em águas superficiais não - contaminadas é inferior a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . Esses teores são ainda considerados elevados, sendo que estudos descritos em literatura confirmam que sempre existe algum teor de chumbo nos processos de dispersão do ar, mesmo nos locais mais remotos é observada a presença de traços de chumbo. Esta contaminação é resultante da presença de chumbo de áreas contaminadas transportado de uma região para a outra por meio de ventos e movimento de massa de ar.

O elemento chumbo é freqüentemente encontrado em elevadas concentrações nas plantas aquáticas contaminadas, particularmente se estiverem próximas de atividades industriais ou de mineração. A taxa de adsorção do chumbo pelas plantas é alta e tende a aumentar com o tempo de exposição. Foram encontrados valores entre  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $5.000 \text{ mg kg}^{-1}$  em massa.

## 2.2.1. O CÁDMIO

O cádmio é um metal cinza esbranquiçado, mais mole e de fusão mais baixa do que o zinco. Seu principal uso está no revestimento do ferro, no qual se deposita formando uma camada lisa na superfície da peça recoberta que tem a tendência a proteger a superfície da ocorrência de falhas ou ranhuras.

O cádmio é utilizado em indústrias de eletrodeposição, na composição de diversas ligas que evitam os processos de corrosão. Este elemento é também muito utilizado na produção de baterias, cerâmica vítrea, biocidas, pigmentos de tintas e em massas plásticas. Estima-se que  $2,1 \cdot 10^3$  a  $17 \cdot 10^3$  toneladas métricas de chumbo são descartadas por ano como agentes poluidores em córregos, lagos e rios. As fontes mais conhecidas de degradação ambiental relacionada com cádmio são: a deposição atmosférica, os efluentes resultantes de atividade de fundição, a mineração de materiais não férricos, processos de manufatura relacionados com produtos químicos ou metais e a descarga de efluentes domésticos (46).

O limite permitido de descarga em corpos receptores para o cádmio é de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA nº 20 art.21). Este metal tem sido encontrado dissolvido nas águas superficiais e na forma de compostos insolúveis, nos sedimentos. A forma dissolvida apresenta teores

extremamente baixos ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ), mas para a forma de precipitada, os teores crescem, podendo atingir níveis de até  $400 \text{ mg L}^{-1}$  em áreas extremamente contaminadas. Este tipo de particulado tende a contaminar preferencialmente os sedimentos dos corpos receptores.

A presença de cádmio em águas não- contaminadas se limita a teores de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . As plantas aquáticas analisadas devem apresentar quantidades inferiores a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de cádmio em massa seca. No entanto, em áreas gravemente poluídas, foram encontrados teores acima de  $342 \text{ mg kg}^{-1}$ . O processo de adsorção do cádmio pelas plantas ocorre rapidamente, em intervalos de tempo inferiores a 30 min (46).

## 2.7. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Os processos de remoção de metais pesados e adequação das descargas líquidas devem ser utilizados apenas quando forem esgotadas as possibilidades de redução e de eliminação da geração destes resíduos do processo industrial. Esses pré-requisitos devem ser respeitados, aceitando-se os métodos para tratamento dos resíduos apenas como último recurso, que visa a adequação da descarga líquida aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação. O efluente a ser descartado não poderá apresentar as seguintes características: materiais flutuantes, óleos e graxas, corantes artificiais, substâncias que formem resíduos sedimentáveis, presença de microrganismos infectáveis, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio,

torbididade, cor, pH, substâncias orgânicas e substâncias potencialmente prejudiciais como os metais pesados, ânions e solventes orgânicos (47 e 48).

Os sistemas de adequação do efluente à legislação devem englobar processos de: aquecimento, resfriamento, gradeamento, retenção de gordura e de óleo, correção de pH, adição de floculantes e defloculantes. Na maioria dos procedimentos de adequação do efluente observa-se, no entanto, a necessidade de desenvolvimento de tratamento auxiliar, direcionado para a remoção de contaminantes mais específicos, mais difíceis de serem removidos, como aqueles resultantes de contaminação com metais pesados e compostos orgânicos.

O tratamento das descargas líquidas passa a ser executado em duas etapas básicas, aquela que é comum para a maioria dos resíduos líquidos, que envolve processos que visam a adequação física do efluente, e a segunda, que envolve métodos específicos de remoção de classes químicas de contaminantes do efluente.

A adequação aos parâmetros químicos de legislação ambiental é usualmente iniciada pelo acerto do valor de pH (47). Esse acerto é efetuado com a adição de ácido clorídrico ou ainda de carbonato de cálcio. A escolha desses dois reagentes químicos para o tratamento está diretamente relacionada com o efluente a ser tratado e com o custo desses reagentes no mercado nacional.



O procedimento de ajuste e aumento dos valores de pH do efluente a ser tratado pode também ser utilizado para a remoção de metal pesado da solução, a adição de carbonato resulta no aumento dos valores de pH e na formação de hidróxidos /carbonatos metálicos, que por serem insolúveis no pH de trabalho, formarão precipitados, o que permitirá a sua remoção da massa líquida por meio de processo físico de separação, como aquele desenvolvido durante a filtração (49, 50, 51 e 52).

O procedimento de tratamento de efluentes pela formação de precipitados de metais pesados é o processo de adequação de efluentes que mais têm sido adotado pelas empresas. No entanto, devido ao limite de solubilidade desses precipitados, poderá permanecer em solução alguma quantidade remanescente do metal, em níveis superiores ao desejado. Pode-se citar, por exemplo, a concentração remanescente de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  de íons de  $\text{Pb}^{2+}$  após o tratamento pelo aumento de pH da solução. O teor de chumbo resultante do tratamento por formação de precipitado está dentro do limite de descarte permitido pela legislação, apesar do efluente tratado por sistemas de adsorção apresentar maior eficiência de remoção, alcançando teores bem menores, de até  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  (52, 53, 55 e 56).

O tratamento das descargas líquidas de processos industriais pelo método de precipitação dos hidróxidos/carbonatos têm atendido às exigências da legislação, mas apresenta como grande desvantagem a produção do lodo galvânico (57 e 58). Este lodo é composto

principalmente por metais pesados e agentes complexantes fortes, sendo considerado um resíduo muito tóxico, e esta característica não permite que seja descartado em aterro comum.

As descargas líquidas ricas em metais podem também ser tratadas por meio de sistemas de eletrodeposição química. Esses procedimentos utilizam os processos físico-químicos para a recuperação dos metais presentes nos banhos galvânicos exauridos. Esses processos são mais favoráveis em relação à adição de hidróxido/carbonato, pois permitem a remoção dos metais pesados dos efluentes sem que haja a produção do lodo galvânico. Comparando-se os dois processos, obtém-se que para cada kg de metal pesado recuperado por esse método deixam de ser descartados cerca de 5 a 10 kg de lodo galvânico (59). A utilização industrial desse processo de recuperação, no entanto, apresenta problemas relativos ao custo e à disponibilidade de energia elétrica (60).

Os processos de regeneração de metais pesados podem ser compostos de dois ou mais processos químicos conjugados. Está muito em uso a recuperação de metais em regenerados concentrados por meio de sistemas de troca iônica e em seguida o uso de células de eletrodeposição (61, 62 e 63). Os processos de recuperação de metais pesados presentes em efluentes industriais que utilizam resinas de troca iônica são via de regra de custo elevado, principalmente devido ao valor de aquisição e posterior destruição da resina. Assim sendo, ele têm sido utilizado pelas empresas apenas na retenção e regeneração de metais nobres, como: o ouro, a prata, o rhódio, o paládio, etc (64 e 65).

A utilização de materiais adsorvedores não-convencionais de baixo custo poderia vir a viabilizar o uso de sistemas de adsorção para o tratamento de descargas líquidas ricas em metais pesados.

## **2.8 MODELOS DE ADSORÇÃO**

O estudo dos fenômenos de adsorção e utilização industrial de adsorvedores não é recente. Os materiais adsorvedores foram descobertos na segunda metade do século XVIII, em 1773, na Suécia, quando foi observada a adsorção de gases por carbono ativado. A adsorção de gases tóxicos por carvão ativo foi utilizada também durante a primeira guerra mundial, na confecção de máscaras para proteção (65, 66 e 67).

Os modelos teóricos desenvolvidos para os processos de adsorção consideram que quando duas fases imiscíveis são postas em contato, a concentração da substância em uma das fases é maior na interface da outra que no seu interior. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância sobre a superfície de um sólido é característica do processo de adsorção.

O fenômeno de adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que dessa forma passa a apresentar insaturação. Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física não localizada e a adsorção química localizada (68 e 69).

### **2.8.1. TIPOS DE ADSORÇÃO**

O processo de adsorção pode ser dividido em duas principais categorias a adsorção física e a adsorção química. Estas duas categorias podem também ser divididas em processos de adsorção intermediários e ainda de caráter não específico, a separação de um tipo de adsorção de outro é feita considerando-se as espécies envolvidas a natureza das ligações presentes entre eles, a reversibilidade do processo de adsorção e principalmente os valores de calor de adsorção (70).

#### **2.8.1.1 ADSORÇÃO QUÍMICA**

O processo de adsorção pode ser localizado e não localizado. A adsorção localizada as moléculas adsorvidas estão localizadas em posições específicas na superfície do sólido. Este

comportamento é característico de adsorção que apresenta ligação química, enquanto que na não localizada as moléculas adsorvidas podem se movimentar livremente sobre a superfície do material adsorvedor, em interações físicas, que apresentam caráter não localizado (71).

Quando ocorre o processo de adsorção na superfície do sólido, pode haver a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e o adsorbato. O processo de adsorção ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvedor, sendo chamado de adsorção química ou quimissorção. Este comportamento é característico de 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  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química, assim sendo, a adsorção química é específica, não ocorrendo para todas as espécies de adsorbato, apenas para elementos específicos (70).

#### 2.8.1.2 ADSORÇÃO ATIVADA

A adsorção ativada é um tipo de adsorção de caráter intermediário entre a adsorção química e a adsorção física. Este tipo de adsorção é usualmente observada em processos em que ocorre mudança de temperatura, e com o aquecimento, a ligação entre o gás ou o líquido a ser adsorvido e o material adsorvedor muda de química para física. O calor de adsorção e

energia livre de Gibbs observada se encontra entre 5 a 20 KJ mol<sup>-1</sup>, podendo apresentar caráter reversível, e também em alguns casos irreversível.

A adsorção ativada mantém algumas características de adsorção química, como por exemplo, a de obedecer a equação de Langmuir. Um exemplo deste tipo de adsorção é observado em processos de adsorção de hidrogênio em superfícies de níquel, e de óxido de zinco a altas temperaturas. Nestes sistemas, o caráter de adsorção física é muito pequeno (70).

### 2.8.1.3 ADSORÇÃO FÍSICA

A adsorção física é causada por forças de interação molecular que envolvem dipolos permanentes e os dipolos induzidos, a adsorção física é obtida pela atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração por forças de Van der Waals, comportando-se de maneira semelhante à condensação de um vapor ou ainda à liquefação de um gás. Este tipo de adsorção apresenta calor de adsorção de 1 a 5 KJ mol<sup>-1</sup> sendo de caráter reversível (71).

Os sólidos moleculares apresentam forças covalentes entre os átomos e moléculas para se manterem unidos e, por sua vez para que esses sólidos formem retículos, deve existir forças que unam essas moléculas, essas forças são chamadas de Van der Waals. Estas forças são

consideradas mais fracas que as covalentes e são compostas basicamente por interações dipolo - dipolo e por forças de London.

As forças dipolo - dipolo são interações elétricas entre moléculas polares, em que os terminais das moléculas carregadas com sinais opostos são induzidos a se manterem próximos uns dos outros. As forças de London se baseiam no mesmo princípio, sendo que a polarização nesses casos é obtida pela flutuação momentânea nas nuvens de elétrons, o que resulta em polarização momentânea média.

A adsorção física não apresenta nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas, assim sendo, esse tipo de adsorção têm caráter não - específico. Essa propriedade indica que o mesmo fenômeno pode ser observado para diferentes adsorbatos, sendo necessário apenas que apresente dipolo induzido. O que não ocorre com a adsorção química onde as espécies envolvidas sofrem alteração química sendo fundamental que o tipo das ligações envolvidas no adsorbato seja compatível com a estrutura do sólido envolvido (72).

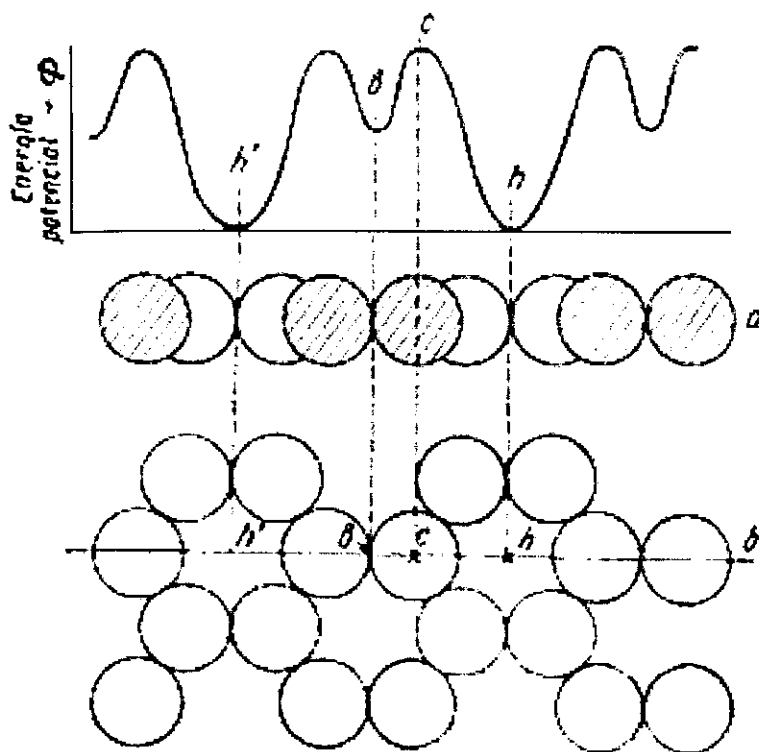


Figura 2.4: Superfície de um material adsorvedor em adsorção física de caráter não localizado, mas que deve vencer algumas barreiras de potencial (72).

A adsorção física tem caráter não localizado a temperatura ambiente e a alta temperatura. Este caráter vai se modificando a medida em que o sistema de adsorção é esfriado e em temperaturas baixas o adsorbato deve vencer algumas barreiras de potencial, sendo que é observada certa localização do adsorbato, Figura 2.4. A dedução das isotermas de



adsorção é feita baseada em adsorção química localizada e em adsorção física também de caráter localizado.

O complexo de adsorção (SOMe e/ou  $S_2O_2Me$ ) é formado pela molécula adsorvida ( $Me^+$ ) e por cada sítio livre na superfície (SOH e/ou  $SOHx$ ), cada sítio livre formará apenas um complexo de adsorção. Assim sendo, a soma dos sítios livres e dos sítios ocupados na superfície do material adsorvedor corresponderá ao número total de posições presentes na superfície (63).

#### 2.8.1.4. PERSORÇÃO

Medidas de difração de raios X demonstraram que a estrutura das zeólitas apresentam espaços para adsorção entre as camadas formadas por alumínio, oxigênio, silício e os átomos metálicos. Esta estrutura apresenta os espaços preenchidos por água e quando ocorre a desidratação, os espaços podem ser preenchidos por outras moléculas. Assim sendo, zeólitas desidratadas podem ser utilizadas como adsorvedores, em processos de adsorção de álcoois, benzeno e éter. Este tipo de adsorção é típico de zeólitas e é chamada de persorção. Este tipo de adsorção difere da adsorção convencional por não ser uniforme, não se restringir à superfície e ser observada no perfil do sólido. A adsorção com estas características pode

também ocorrer em alguns tipos de sólidos, como carvão ou sílica gel. O calor de adsorção observado para a adsorção de CO<sub>2</sub> por zeólita desidratada é de 13 Kcal mol<sup>-1</sup>.

O estudo do processo de adsorção foi feito utilizando-se modelos teóricos existentes em literatura. Dentre os modelos de adsorção com ligações químicas estudados, os que mais se aplicam aos fenômenos de adsorção líquido - sólido são os modelos de Langmuir e de Freundlich. O modelo desenvolvido por Henry, considera sistemas ideais de adsorção sólido - gás. Os sistemas de adsorção sólido - líquido a partir de solução de ácido clorídrico provou não obedecer a lei de Henry (72).

O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie a ser adsorvida não é observada variação na concentração da espécie presente em solução (72).

#### **2.8.2. MODELO TEÓRICO DE ADSORÇÃO - 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.

As diferenças de concentração das espécies que estão sendo adsorvidas e a concentração dos íons metálicos presentes em solução no sistema na condição de equilíbrio permitem a obtenção das isotermas de adsorção de Langmuir. O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie a ser adsorvida não é observada variação na concentração das espécies presentes em solução (73).

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 um sítio na superfície do adsorvedor pode ser ocupado apenas por uma molécula de adsorbato (71).

As camadas monomoleculares em processos de adsorção são estudadas desde 1916 na forma de um filme condensado ou ainda de uma camada de gases presentes na superfície de um sólido. Estas camadas superficiais são consideradas relativamente espessas e a medida em que se afastam da superfície do sólido passam a se tornar menos densas, até que sejam iguais a aquelas presentes no meio da solução ou ainda do meio gasoso.

Observou-se que a espessura da camada superficial da espécie adsorvida era proporcional ao tamanho de uma molécula simples, formando uma camada superficial monomolecular. Este modelo passou a ser aceito em processos de adsorção de gases e líquidos a pressão e temperatura ambiente (72, 73 e 74).

A existência da monocamada de material adsorvido foi confirmada por meio de experimentos realizados em sistemas de adsorção de tório em óxido de chumbo finamente dividido. Através de medidas de radioatividade determinou-se a quantidade de tório adsorvida e por conseguinte a superfície do sólido coberta pela monocamada. Utilizando-se o mesmo sólido adsorvedor estudou-se a adsorção do corante azul de metileno, e a área coberta pela monocamada no adsorvedor sólido foi de  $10^4 \text{ cm}^2$  (75).

A monocamada apresenta ainda algumas cargas residuais que podem dar origem a ligação de caráter fraco, semelhantes a interações entre dipolos, como as de Van der Waals. Estas interações podem dar origem a multicamadas adsorvidas. Este comportamento é observado apenas em sistemas perto do ponto de saturação, sistemas a baixa temperatura e pressão. Evidência experimental da presença de multicamadas foi obtida para sistemas de adsorção em superfícies lisas tais como vidro, mica, platina e mercúrio em sistemas a baixa

temperatura. De modo geral, a adsorção de líquidos e de gases ocorrerá em monocamada em sistemas de adsorção a temperatura e pressão ambiente (76, 77, 78 e 79).

O estudo de processos de adsorção de diferentes gases em um determinado sólido demonstrou que a capacidade adsorptiva dependerá diretamente das propriedades físicas do gás e do sólido envolvido. Este comportamento é observado para a grande maioria dos sistemas, apresentando exceção apenas em sistemas em que ocorre interação química entre as espécies. Considerando-se um mesmo sólido observa-se que gases que são mais facilmente liquefeitos (menor temperatura crítica) e com maior solubilidade são mais fáceis de serem absorvidos.

Na Tabela 2.3, pode-se observar os valores de temperatura crítica para os diferentes gases e o volume adsorvido, confirmando a relação direta entre as propriedades físicas dos gases e o aumento da capacidade de adsorção. Estas propriedades determinam essencialmente a relação entre as forças atrativas entre as moléculas dos gases e as forças de dispersão do sistema e poderão também ser usadas para sistemas de adsorção sólido - líquido (77).

A direta dependência das propriedades físicas são observadas em sistemas próximos as condições ambientes, mas não muito próximos da pressão de saturação dos gases. A medida em que as temperaturas dos sistemas aumentam, há a possibilidade de aparecimento de outros tipos de adsorção, sistemas que envolveriam interações químicas, de natureza específica.

Sistemas a baixas temperaturas e pressão também podem se encontrar próximos da pressão de vapor, podendo dar origem a condensação do gás, interferindo no processo de adsorção.

Tabela 2.3: Volume de gás adsorvido a temperatura ambiente em relação a temperatura crítica (propriedades física dos gases) em sistemas de adsorção gases em carvão (77).

Gás	Volume adsorvido (mL)	Temperatura crítica do gás (K)
Dióxido de enxofre	380	430
Cloro	235	417
Amônia	181	406
Ácido sulfídrico	99	373
Ácido clorídrico	72	324
Oxido nitroso	54	310
Dióxido de carbono	48	304
Metano	16,2	190
Monóxido de carbono	9,3	134
Oxigênio	8,2	154
Nitrogênio	4,7	33
Hidrogênio	4,7	33

O modelo de adsorção de Langmuir foi desenvolvido assumindo que o adsorvedor possui um número limitado de posições disponíveis na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos lugares livres.

As curvas isotermas são obtidas considerando a completa formação da monocamada e a massa de metal removida da solução pela massa de adsorvedor utilizada ( $q_e$ ) em comparação com a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do metal em solução após a completa formação da monocamada. Utilizando-se a equação abaixo, pode-se calcular as constantes de Langmuir,  $Q_0$  e  $b$ . A constante  $Q_0$  está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo em massa (mg) de metal por massa (g) de adsorvedor, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície, e  $b$  está relacionada com a energia livre de adsorção (60).

$$C_e/q_e = 1/Q_0 \cdot b + C_e/Q_0 \quad \text{V}$$

$$y = A + Bx$$

$$A = 1/Q_0 \cdot b$$

$$B = 1/Q_0$$

As curvas isotermas do modelo de Langmuir obtidas  $((C_e/q_e) \times C_e)$  apresentam para muitos casos uma equação de reta que será utilizada nos cálculos para a obtenção das constantes de adsorção. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a  $1/Q_0$  e o valor obtido para o coeficiente linear será correspondente a  $1/Q_0 \cdot b$  (78)

O valor de RL poderá ser calculado utilizando-se os valores obtidos de  $Q_0$ ,  $b$  e a equação VI. O valor de RL é um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, seu 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, Tabela 2.4 (76).

$$RL = (1/(1+bC_e))$$

VI



Tabela 2.4: Limites de valores de RL para o comportamento de processos de adsorção (78).

RL	Processo de adsorção
>1	Não favorável
=1	Linear
0<RL<1	Favorável
=0	Irreversível

O valor calculado de  $Q_0$  é proporcional ao grau de cobertura ( $\theta$ ) do material adsorvedor para diversos sistemas de adsorção, sendo cada um característico de um dado íon metálico. O grau de cobertura pode ser calculado para a adsorção de cada íon metálico a partir da equação VII.

Onde :

$$C_e/\theta = 1/b + C_e \quad 1/\theta = 1 + 1/bC_e$$

$$\theta = bC_e / 1+bC_e$$

VII

### 2.8.3. MODELO DE ADSORÇÃO - 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 na 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 e propõe a equação VIII. O modelo de Freundlich apresenta algumas falhas em sistemas de adsorção com alta pressão e concentração (79 e 80).

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

VIII

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

$$y = A + B x$$

$$A = \log K_f$$

$$B = 1/n$$

A isoterma de Freundlich é obtida com a construção da figura ( $q_e \times C_e$ ). O logaritmo pode ser utilizado como artifício de linearização ( $\log q_e \times \log C_e$ ), onde o coeficiente angular da equação da reta obtida corresponderá a  $1/n$  e o coeficiente linear corresponderá a  $\log K_f$ . O valor de  $K_f$  assim 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 (81).

Os modelos de Langmuir e de Freundlich têm se ajustado a muitos casos de adsorção, sendo, no entanto, freqüentemente observado o desenvolvimento de um modelo geral de adsorção, que engloba os dois modelos propostos. Esse modelo geral é muito utilizado em projetos industriais (80).

A isoterma de Langmuir prevê a independência do calor de adsorção em relação à superfície recoberta na condição de equilíbrio. No entanto, observa-se que em muitos sistemas o calor de adsorção decresce com o aumento da área coberta. Se o calor de adsorção depender desta área, devemos usar uma isoterma que considere sistemas mais complexos.

O modelo de adsorção de Frumkin foi o primeiro a considerar a atração e a repulsão entre as espécies adsorvidas na superfície do sólido, a dedução deste modelo foi feita em bases termodinâmicas. Em 1942, outro modelo de adsorção foi proposto por Temkin que leva em

contra a interação entre as espécies adsorvidas e também que os sítios ativos presentes na superfície do material adsorvedor não possuem a mesma capacidade adsorptiva (82).

O modelo de Temkin foi provado, mas ainda é questionado por muitos autores, considera que cada sítio de adsorção na superfície do material adsorvedor corresponde a um modelo de adsorção de Langmuir, cada um com uma energia de adsorção e restringe seu uso ao intervalo de cobertura de 0,2 % a 0,8 % da superfície do sólido (82).

Muito tem sido estudado e discutido entre os novos modelos de isothermas de adsorção e nos trabalhos mais recentes destaca-se o modelo proposto por Nikitas (83). Este modelo considera a heterogeneidade da superfície do sólido adsorvedor, a interação entre as espécies adsorvidas, as forças de dispersão para altos índices de cobertura e a repulsão das moléculas de água da superfície do sólido.

O modelo de Nikitas considera as interações microscópicas, o comportamento molecular entre as espécies e foi desenvolvido considerando-se um eletrodo de mercúrio gotejante e medidas de tensão superficial em soluções aquosas de 2-butanol em presença de sulfato de sódio em sistemas a diferentes temperaturas. Analisando-se os resultados descritos em literatura observa-se que a adsorção do 2-butanol diminui com o aumento da temperatura e que a

espessura da monocamada corresponde ao tamanho de uma molécula da espécie adsorvida (83)

#### 2.8.4. ISOTERMA DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS SÓLIDO-LÍQUIDO

O processo de adsorção em sistemas com solução aquosa e adsorvedores sólidos se diferencia da adsorção de gases, vapores e de líquidos puros porque apresenta pelo menos duas espécies a serem adsorvidas, um sistema binário. A primeira consequência desta característica é que haverá interação entre as espécies a serem adsorvidas, o soluto e o solvente, não existindo lugares livres na superfície do material adsorvedor e nem no meio da solução (84).

Considerando-se as condições de equilíbrio dos componentes 1 e 2 de uma solução binária, o potencial químico dos correspondentes puros e os respectivos coeficientes de atividade das soluções, obtém-se a equação geral da isoterma de adsorção das soluções binárias. Esta equação descreve a variação da composição na superfície do material adsorvedor com a variação da composição no meio da solução (70).

O componente da mistura binária que apresenta menor tensão superficial tenderá a se concentrar na superfície do sólido adsorvedor, diminuindo a energia livre do sistema. A completa troca do solvente pelo soluto na superfície do sólido é característica do processo de adsorção. Por outro lado, se o soluto apresentar maior tensão superficial ele terá uma tendência a se concentrar no meio da solução e não na superfície do material adsorvedor. Nestes casos, ocorrerá a adsorção negativa, e a camada superficial do material adsorvedor será composta predominantemente pelo solvente (84).

A tensão superficial da substância próxima a superfície do sólido será sempre menor do que a tensão superficial no meio da solução. Assim sendo, o soluto que possui maior tensão superficial será afastado da superfície do adsorvedor, e tenderá a se concentrar no meio da solução. Nestes casos, a concentração e a tensão superficial do soluto aumenta no meio da solução, podendo se aproximar do valor de tensão superficial do composto puro(86).

#### **2.8.5. A ISOTERMA E A DIMENSÃO DOS POROS DO SÓLIDO ADSORVEDOR**

O processo de adsorção das soluções é muito influenciado pelas propriedades físicas do material adsorvedor, a natureza química da superfície e o tamanho dos poros. Na Figura 2.5. observam-se as curvas de adsorção características de material adsorvedor com poros grandes e sem poros. A adsorção de caráter mais forte é observada na superfície porosa hidroxilada,

sendo que vai diminuindo até aquela observada após a queima, com o sólido com menor quantidade de poros.

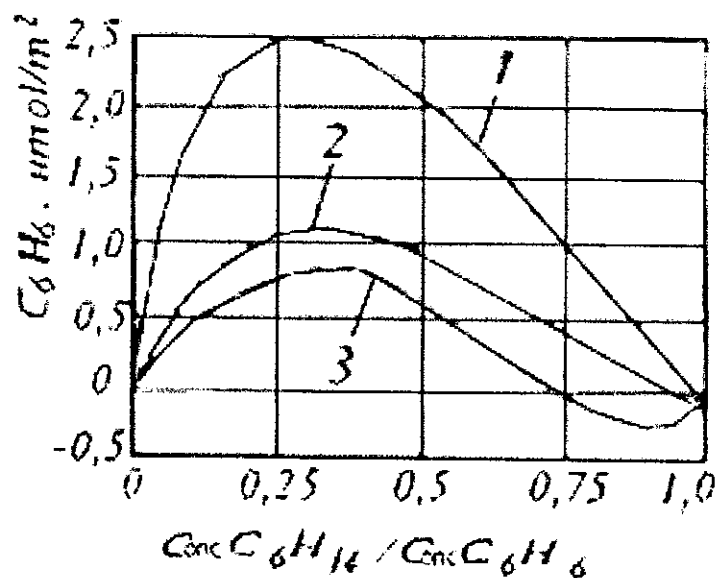


Figura 2.5: Isotermas de adsorção de benzeno em soluções de n-hexano: 1- Gel de sílica com poros grandes e superfície hidroxilada, 2- O mesmo gel com a superfície sem hidroxilas e 3-o gel após calcinação (70).

No início do processo de adsorção do benzeno em solução de n-hexano observa-se uma diminuição de concentração na solução volumétrica de benzeno, que no transcorrer do

processo de adsorção passará a apresentar o sinal negativo, com a adsorção do n-hexano, adsorção do solvente ou adsorção negativa. Quanto menos hidroxilada for a superfície do sólido, menor a adsorção do benzeno e maior sua concentração no meio da solução. Nestes casos será maior a interferência do solvente e menor será o processo de adsorção, podendo apresentar adsorção negativa, Figura 2.5. (70).

Ao diminuir o tamanho dos poros de um material adsorvedor a adsorção das moléculas presentes num sistema aumenta, e apenas aquelas moléculas menores que o tamanho dos poros não serão adsorvidas.

Alguns adsorvedores que como as zeólitas, apresentam poros pequenos possuem também forte ação seletiva, e a presença de cargas superficiais dentro dos canais de adsorção faz com que certas espécies que permeiam os poros sofram interação superficial, separando-as da mistura inicial. Este é um típico exemplo de persorção (70).

#### **2.8.6. A ISOTERMA E A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA SOLUBILIDADE**

A variação da temperatura pode influenciar diretamente na adsorção das soluções em sistemas binários. Em sistemas em que a solubilidade é considerada ilimitada, o aumento de



temperatura não favorece processo de adsorção, que são de um modo geral exotérmicos. O aumento de temperatura das soluções e dos gases tende a dificultar o processo de adsorção, apresentando efeito inverso ao aumento da concentração de adsorbato, ao aumento na quantidade de sítios superficiais para adsorção e ao aumento da energia cinética.

O estudo do efeito da variação de temperatura de sistemas de adsorção deve levar em conta as transformações químicas a que estão sujeitos os diversos componentes da mistura. Muitos dos casos, observa-se que a solubilidade de um dado composto aumenta com o aumento da temperatura, o que dificulta que o sistema alcance a condição de equilíbrio, podendo ser obtida em valores de concentração mais elevadas (74 e 87).

## **2.9. ESTUDOS TERMODINÂMICOS**

As reações químicas ocorrem sempre no sentido de o sistema adquirir um nível menor de energia interna. Há vários fatores que quando examinados conjuntamente contribuem para que esse efeito seja observado nos diversos sistemas. Esses fatores são as quantidades termodinâmicas consideradas a pressão constantes, como a entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). A entalpia considera o calor envolvido em uma transformação sem que ocorra alteração na pressão do sistema e a energia livre de Gibbs mede a energia de um sistema para a

realização de um trabalho Esta energia é definida como a diferença de entalpia e o produto da temperatura e da entropia, do terceiro princípio da termodinâmica, as equações XII e XIII (87).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad \text{XII}$$

e

$$\Delta G^{\circ} = -2,303 RT \log K_c \quad \text{XIII}$$

A adsorção química pode ser diferenciada da adsorção física pela magnitude do calor de adsorção. Durante a adsorção física o calor libertado ou ainda a energia livre ( $\Delta G^{\circ}$ ) por mol de adsorbato é de  $1 \text{ kJ. mol}^{-1}$  a  $5 \text{ kJ. mol}^{-1}$ , para a adsorção ativada será de  $5$  a  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  e a adsorção química apresentará valores acima de  $20 \text{ kJ. mol}^{-1}$ . A adsorção química apresenta os maiores valores de calor de adsorção podendo alcançar até uma centena de  $\text{kJ. mol}^{-1}$  (88).

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 2.5 pode-se observar os valores de energia livre de Gibbs e de entalpia para sistemas espontâneos.

Os processos de adsorção são de um modo geral exotérmicos e, em sistemas fechados e sob pressão constante, o aumento da temperatura deve prejudicar o seu desenvolvimento.

No entanto, o aumento de temperatura em alguns sistemas com adsorção química promove o aumento das colisões entre espécies na superfície do material adsorvedor, 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, Tabelas 2.5 e 2.6 (89).

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, tabela 2.6 (89).

**Tabela 2.5: Valores característicos de variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) para processos de adsorção espontâneos e não- espontâneos (67).**

$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$	Processo
<0	>0	<0	Espontâneo
>0	<0	>0	Não- espontâneo
<0	<0	<0 a T baixa	Espontâneo
		>0 a T alta	Não- espontâneo
>0	>0	>0 a T baixa	Não- espontâneo
		<0 a T alta	Espontâneo

Tabela 2.6.: Valores característicos de variação de energia livre de Gibbs para processos de adsorção espontâneos, não- espontâneos e em equilíbrio (67).

$\Delta G^\circ$ (T, P constantes)	Processo
<0	Espontâneo
=0	Em equilíbrio
>0	Não- espontâneo, o processo inverso é espontâneo

## 2.10. MODELO CINÉTICO DE CONCENTRAÇÃO

Estudos realizados para a adsorção de ions de cádmio em sistemas aquáticos demonstraram que a taxa de remoção do metal pesado no processo de adsorção é inicialmente elevada e diminui com o aumento do intervalo de tempo de agitação. Esses estudos permitiram observar que a velocidade de adsorção inicial será tanto maior quanto maior for a concentração inicial do adsorbato. Dois modelos empíricos foram propostos para o cálculo da concentração de adsorbato em solução nos diferentes intervalos de tempo de agitação (80, 81, 90 e 91).

Os resultados experimentais de diversos sistemas de adsorção para materiais adsorvedores conhecidos permitiu que fosse proposto um primeiro modelo empírico. Esse modelo relaciona o tempo de agitação do sistema com a quantidade de adsorbato presente em solução e propõe a seguinte relação entre as espécies (80).

$$\log(t+1) = K''(Co-C)^A \quad \text{IX}$$

Usando o log como artifício de linearização obtém-se que

$$\log(\log(t+1)) = \log K'' + A \log (Co-C)$$

$$\log (Co-C) = -\log K''/A + 1/A \log(\log(t+1))$$

$$Y = B + C x$$

$$B = -\log K''/A \quad C = 1/A$$

O cálculo dos valores de  $K''$  e  $A$  são feitos com o auxílio das equações de reta obtidas por meio dos dados experimentais, no gráfico  $\log(\log(t+1)) \times \log(Co-C)$ . Obtendo-se os valores do coeficiente angular e o linear pode-se calcular as constantes  $K''$  e  $A$ . A equação que relaciona a concentração do adsorbato com o tempo de agitação é obtida para as diferentes concentrações iniciais de adsorbato (81).

Um segundo modelo empírico, polinomial, foi também proposto por alguns autores e na mesma forma que foi feito anteriormente, o modelo polinomial também relaciona o tempo de agitação com a quantidade de metal remanescente em suspensão, utilizando a seguinte equação polinomial que melhor se adapta aos resultados obtidos experimentalmente, como citado em literatura (92, 93 e 94).

$$C = A_0 + A_1t + A_2t^2 + A_3t^3 + \dots + A_n t^n \quad X$$

O cálculo das constantes foi efetuado pela utilização de um algoritmo computacional obtido em literatura, para o sistema de adsorção composto por uma planta aquática como material adsorvedor e o cádmio como adsorbato. O modelo polinomial proposto forneceu dados que muito se assemelharam com aqueles obtidos experimentalmente e os valores de  $n$  obtidos se encontram no intervalo de 4 a 15 (92).

## 2.11. A VELOCIDADE DE ADSORÇÃO

A primeira dedução da isoterma de Langmuir foi obtida por meio de estudos cinéticos e considerava que as moléculas adsorvidas aderem na superfície do adsorvedor em sítios definidos e localizados, e que cada sítio de adsorção pode acomodar um, e somente um, composto adsorvido e que a energia do composto adsorvido é a mesma em todos os sítios da superfície. Esses estudos demonstraram ainda que há um equilíbrio dinâmico entre as moléculas que se chocam e a superfície do material adsorvedor, e que este equilíbrio é proporcional à fração da superfície livre do material adsorvedor sendo função direta das condições energéticas e estéricas do sistema.

A velocidade de dessorção é o número de moléculas adsorvidas que deixam a superfície do material adsorvedor, por unidade de tempo. São moléculas que, devido a qualquer redistribuição de energia do sistema podem se libertar para a suspensão. A velocidade de dessorção é proporcional à superfície coberta e quando as velocidades de adsorção e de dessorção se igualam, existe o estado de equilíbrio (95, 96 e 97).

A velocidade de adsorção química dependerá dos seguintes fatores:

- ❖ Concentração do soluto e do solvente no sistema de adsorção;
- ❖ Quantidade de sítios disponíveis na superfície do material adsorvedor;

- ❖ A velocidade de difusão dos íons durante o processo de adsorção;
- ❖ O equilíbrio entre os processos de adsorção e de dessorção.

O processo de adsorção pode ser tratado, para efeito de estudo, como reação química de caráter superficial, ou seja, que uma molécula de adsorbato ( $Me^{2+}$ ) reage com o sítio ativo ( $SOH$ ,  $2SOH$ ,  $SOHx$  e  $SOHy$ ) na superfície do material adsorvedor, para formar o composto de adsorção superficial ( $S_2O_2Me$ ,  $SOMeOH$ ,  $SOMe$  e  $SOMeOH$ ), que é uma combinação do adsorbato  $Me$  com a superfície do adsorvedor  $S$ , o fenômeno pode ser representado esquematicamente pela equação III.



A velocidade do processo de adsorção pode ser calculada considerando-se cineticamente como reação de adsorção de primeira ordem. Colocando-se os dados experimentais no gráfico, a constante de velocidade do sistema poderá ser calculada a partir do coeficiente angular da equação de reta obtida (57).

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

$$y = Ax + B$$



$$A = -K_{ab}/2,303$$

$$B = \log q_e$$

Os resultados experimentais são colocados no gráfico de  $\log (q_e - q) \times t$  e a equação da reta obtida pode ser usada no cálculo de  $K_{ab}$ . Esse valor, representa a quantidade de metal que pode ser adsorvida por um dado material adsorvedor em um certo intervalo de tempo. Na Tabela 2.4, observam-se alguns valores de  $K_{ab}$  citados em literatura para dois materiais adsorvedores não - convencionais (96).

**Tabela 2.7: Valores de velocidades de adsorção ( $K_{ab}$ ) calculados para materiais adsorvedores não - convencionais (96).**

Material adsorvedor	Adsorbato	$K_{ab} (10^{-3})$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
Lodo galvânico rico em Fe III e Cr III	Pb II	13 a 35
	Cd II	7 a 25
	Ni II	10 a 28
Hidróxido de Fe III/Cr III	Cr VI	75 a 87
	paraquat	5 a 18

## MATERIAIS E MÉTODOS

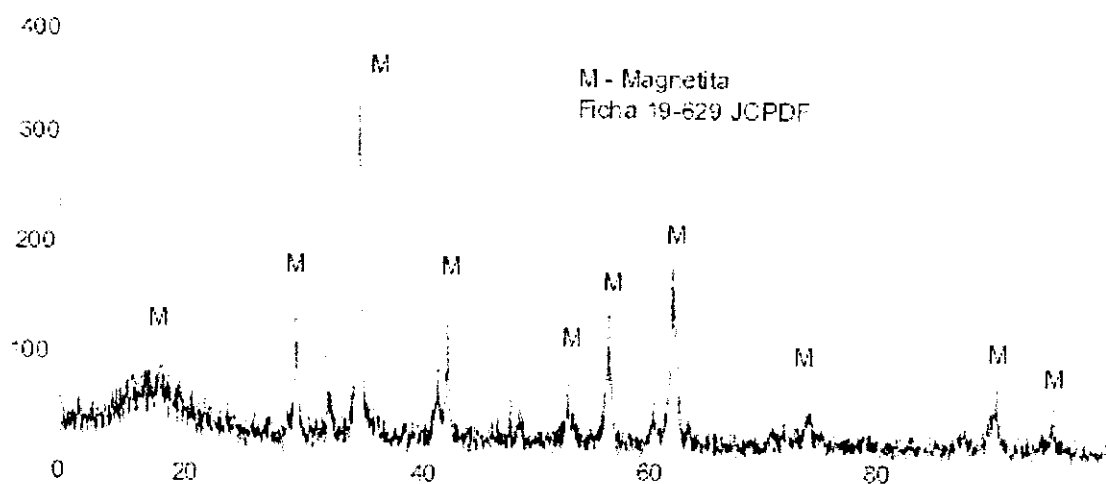
### 3.1. AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO

O resíduo siderúrgico em estudo é produzido na etapa de conversão do ferro gusa em aço, na aciaria. A reação de conversão do ferro gusa ocorre em reator aberto e apresenta como sub - produto uma névoa metálica densa. Esta névoa é coletada no ar por um sistema de filtros manga que periodicamente é lavado, a lama resultante desta lavagem é bombeada para decantadores e, em seguida, para um sistema de filtros prensa. A torta obtida no filtro prensa é composta por uma massa grossa úmida e é o objeto deste estudo. Na indústria siderúrgica de grande porte são produzidos, em média, 17 ton por dia de lama de aciaria.

As amostras de lama de aciaria foram coletadas e acondicionadas a úmido em sacos plásticos, desta forma não sofreram alteração de secagem. A secagem da lama provoca aglomeração das partículas, com diminuição de área superficial, com conseqüente diminuição da eficiência do processo de adsorção em estudo (97 e 98).

As amostras foram encaminhadas para a difração de raios X, fluorescência de raios X, adsorção de nitrogênio (medidas de área específica e tamanho de poros), análise granulométrica em serie de peneiras e a análise granulométrica com dispersão em meio aquoso (fração menor que 10  $\mu\text{m}$ ).

Na figura 3.1. pode-se observar o difratograma obtido para a amostra de resíduo siderúrgico seca e desagregada. Os picos de maior intensidade estão de acordo com aqueles tabelados para a magnetita (M). no catálogo do Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS. Os teores de óxido de ferro obtidos pela técnica de fluorescência de raios X são concordantes com os teores esperados para a magnetita, Tabela 3.1



**Figura 3.1.:** Difratograma obtido para a amostra do resíduo siderúrgico seca e desagregada.

Tabela 3.1.: Resultados da análise química por fluorescência de raios X da amostra de resíduo siderúrgico, seca e desagregada.

Elemento Químico	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,4
CaO	5,51
SiO <sub>2</sub>	2,99
MgO	2,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,78
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,47
K <sub>2</sub> O	0,074
Cl	0,077
Na <sub>2</sub> O	0,112
MnO	1,69
SO <sub>2</sub>	0,319
NiO	0,014
ZnO	0,075
TiO <sub>2</sub>	0,068
CuO	0,012
SrO	0,012
PbO	0,027
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,037

A análise granulométrica da fração menor que 5  $\mu\text{m}$  da amostra úmida foi feita pelo método de determinação indireto com dispersão e sedimentação em meio aquoso. Este método é baseado em medidas fotoelétricas por meio de um feixe de luz com intensidade controlada atravessando o recipiente utilizado para a sedimentação. A intensidade de luz é registrada continuamente com o auxílio de uma fotocélula e os resultados obtidos para a amostra de resíduo úmido em estudo podem ser observados na Figura 3.2.

A análise granulométrica utilizando série de peneiras foi feita com a amostra do resíduo siderúrgico seca e desagregada. Foram utilizadas as peneiras ASTM # 4, #16, #20, #28, #35, #48, #65, #100, #150, #200, #270, #325, #400 e as frações granulométricas obtidas foram ainda separadas utilizando-se um equipamento separador magnético, os valores de porcentagem de material magnético obtidos podem ser observados na Tabela 3.2 (16).

Na Tabela 3.2. observa-se que o resíduo apresenta fração preponderante abaixo da peneira # 400 (ASTM) , sendo observada ainda alguma quantidade na fração passante na peneira # 48 (ASTM) e retida na # 65 (ASTM). A quantidade retida nesta fração comprova a presença de agregados após secagem. Observar também que todas as frações granulométricas apresentam predominância de compostos de ferro com resposta magnética (99).

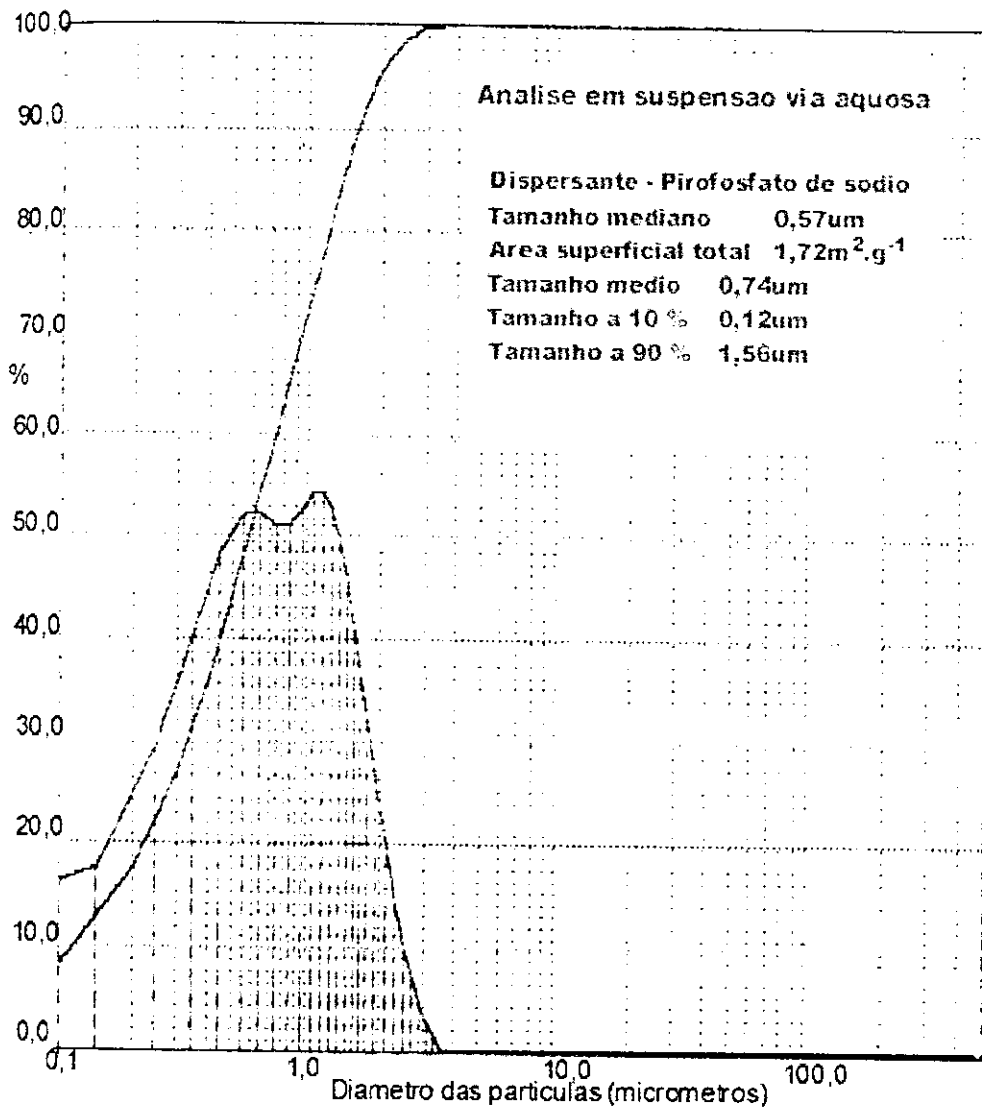


Figura 3.2.: Análise granulométrica da amostra de resíduo siderúrgico úmido em suspensão aquosa com dispersante.

Tabela 3.2.: Resultado da análise granulométrica em série de peneiras e da separação magnética das frações.

Série ABNT (#)	Fração	Massa (g)	Massa fração (%)	Massa retida (%)	Massa amostra inicial (%)
-4+16	M	43,26		88,48	4,66
	NM	5,63		11,52	0,61
	Total	48,89	5,26	100,00	5,26
-16+20	M	11,69		92,56	1,26
	NM	0,94		7,44	0,10
	Total	12,63	1,36	100,00	1,36
-20+28	M	18,74		91,46	2,02
	NM	1,75		8,54	0,19
	Total	20,49	2,21	100,00	2,21
-28+35	M	85,45		97,52	9,20
	NM	2,17		2,48	0,23
	Total	87,62	9,43	100,00	9,43

Série ABNT (#)	Fração	Massa (g)	Massa fração (%)	Massa retida (%)	Massa amostra inicial (%)
-35+48	M	43,10		98,04	4,64
	NM	0,86		1,96	0,09
	Total	43,96	4,73	100,00	4,73
-48+65	M	115,53		98,78	12,44
	NM	1,43		1,22	0,15
	Total	116,96	12,59	100,00	12,59
-65+100	M	74,98		99,15	8,07
	NM	0,64		0,85	0,07
	Total	75,62	8,14	100,00	8,14
-100+150	M	88,64		98,55	9,54
	NM	1,21		1,35	0,13
	Total	89,85	9,67	100,00	9,67
-150+200	M	56,47		98,88	6,08
	N	0,64		1,12	0,07
	Total	57,11	6,15	100,00	6,15
-200+270	M	55,05		98,60	5,93
	NM	0,78		1,40	0,08
	Total	55,83	6,01	100,00	6,01



Série	Fração	Massa	Massa	Massa	Massa
ABNT		(g)	fração	retida	amostra
(#)			(%)	(%)	inicial (%)
-270+325	M	19,10		97,25	2,06
	NM	0,54		2,75	0,06
	Total	19,64	2,11	100,00	2,11
-325+400	M	20,06		97,14	2,16
	NM	0,59		2,86	0,06
	Total	20,65	2,22	100,00	2,022
-400	M	279,28		99,90	30,07
	NM	0,27		0,10	0,03
	Total	279,55	30,10	100,00	30,10
	Total	928,81	100,00	-	-
	final				

**M : Fração Magnética**

**NM : Fração Não Magnética**

A determinação da área superficial de partículas pode ser feita indiretamente por meio de medidas de variação de volume de um gás inerte, como o argônio e o nitrogênio, adsorvido em camada monomolecular na superfície das partículas da amostra. No presente estudo as

medidas de área específica foram obtidas por diferença, entre a pressão de nitrogênio com e sem a amostra, a diferença de volume é convertida para valores de área superficial da amostra, Figura 3.3.

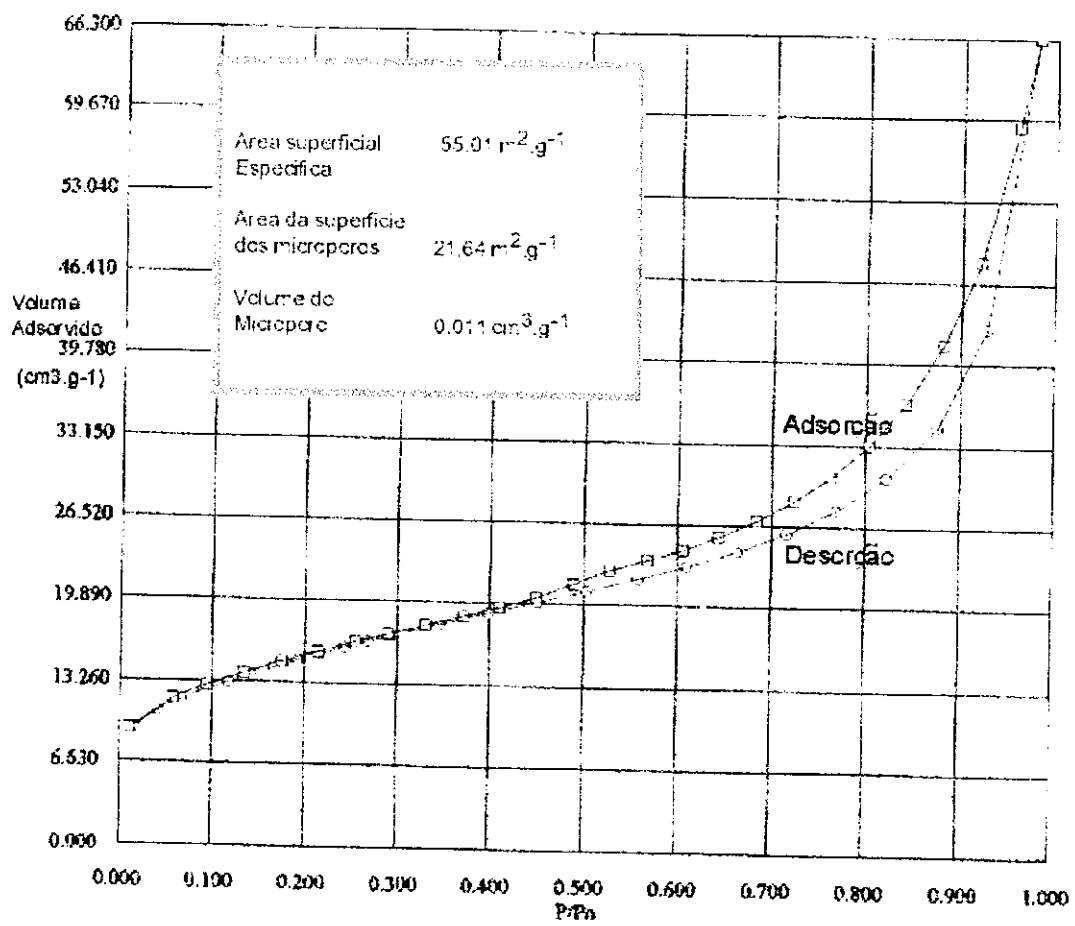


Figura 3.3.: Determinação de área específica do resíduo em estudo através da variação de pressão de nitrogênio.

Tabela 3.3.: Resumo dos resultados obtidos na caracterização do resíduo siderúrgico, a magnetita.

Medidas Efetuadas	Resultados
Análise por difratometria de raios X (RINT-2000 RIGAKU)	A amostra é composta predominantemente pelo composto de ferro, magnetita e apresenta uma pequena quantidade de quartzo e carbonato de cálcio.
Análise por fluorescência de raios X (RIX-3000 RIGAKU)	Todas as frações granulométricas secas apresentam 88% de $Fe_2O_3$ . Os elementos CaO e MgO somam quantidades ao redor de 8% e a soma dos demais elementos presentes em menor proporção é menor que 4%
Análise granulométrica por peneiras (NBR 6946)	A amostra analisada apresenta como fração preponderante (30 % em massa) as partículas passantes na peneira de abertura 0,037 mm (ASTM 400), 12 % da massa total esta na fração passante pela peneira de diâmetro 0,300 mm e retina na de diâmetro 0,210 mm (ASTM 65# e 48#). O restante das frações ficou distribuído entre as outras malhas.

<b>Medidas Efetuadas</b>	<b>Resultados</b>
Medidas de área superficial	
Multi Point BET Adsorption (Quantachrome NOVA 2200)	55,01 m <sup>2</sup> /g

Os resultados de difração de raios X e de fluorescência de raios X revelaram que o resíduo é composto predominantemente por magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Tabela 3.1 e 3.3.. Este material é constituído por partículas muito pequenas (30% < #400 ASTM), com valor de área superficial esperado para material particulado de baixa granulometria, podendo ser comparado com outros materiais adsorvedores. Assim sendo, no presente trabalho, o resíduo siderúrgico passará a ser considerado como um composto de ferro, a magnetita finamente dividida e seguem-se os ensaios de adsorção utilizando a magnetita como material adsorvedor não convencional.

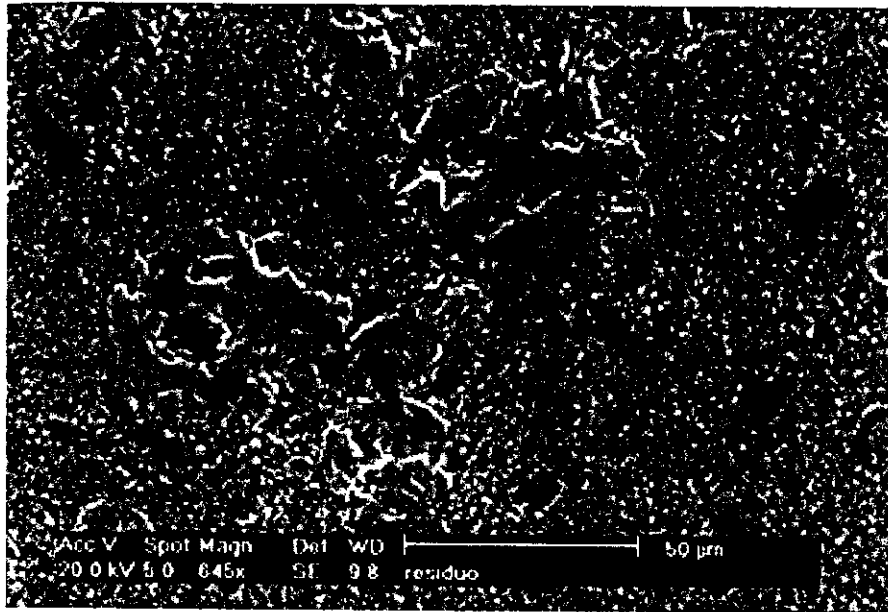
### **3.2. ESTUDOS DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL ADSORVEDOR**

A magnetita foi analisada utilizando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento de elementos (EDAX) nas amostras antes e após os ensaios de adsorção de cádmio.

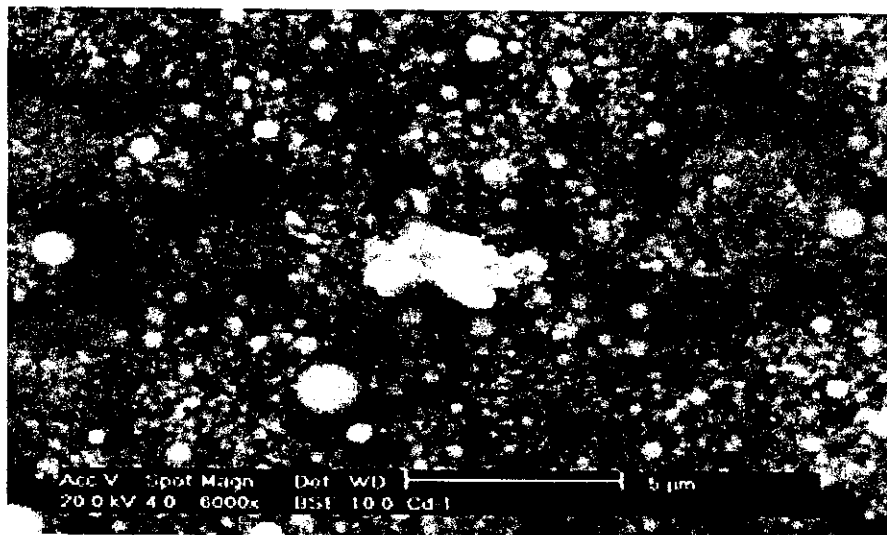
Na Figura 3.4. pode-se observar que a amostra de magnetita é composta por partículas muito pequenas, com a presença de aglomerados. O que confirma os resultados da análise granulométrica em peneiras, na fração passante na peneira ASTM # 48 e retida na peneira ASTM # 65 .

Na Figura 3.5. observa-se a superfície da magnetita com a presença de compostos de cádmio (partículas de coloração mais clara). Esta amostra é resultante do ensaio de adsorção de cádmio, sendo coletada após o tempo de equilíbrio do processo de adsorção.

As fotos e o mapeamento de elementos obtidos através de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV indicam a presença de aglomerados e a deposição de compostos de cádmio na superfície.



**Figura 3.4 : Superfície da magnetita – Observar a presença de aglomerados**



**Figura 3.5: Superfície da magnetita saturada com compostos de cádmio.**

### 3.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS

O estudo dos processos de adsorção utilizando a magnetita como material adsorvedor não - convencional foi realizado principalmente por meio da variação da concentração dos íons metálicos em função do tempo de agitação do sistema. Assim sendo, são fundamentais as medidas de concentração de metais na suspensão em estudo em diferentes intervalos de agitação: no início, durante e no final do processo de adsorção, quando o sistema se encontra em equilíbrio.

Para a determinação de níquel foi utilizada a técnica de espectrofotometria UV-Visível, por meio da formação do complexo níquel + dimetilglioxima. As medidas de absorvância das soluções foram obtidas no comprimento de onda de maior adsorbância (360 nm) e o aparelho utilizado foi o espectrofotometro modelo VARIAN CARY 1E UV-VIS.

Os valores de adsorbância obtidos foram convertidos para concentração de níquel, por meio de uma curva de calibração. Essa curva foi preparada com seis soluções - padrão de níquel. Os resultados obtidos da técnica de espectrofotometria foram comparados com aqueles obtidos para as outras técnicas analíticas, como para a espectroscopia de absorção atômica e a espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivo (ICP-OES). O aparelho PERKIN-ELMER 5000 foi utilizado para as medidas de absorção atômica.

Os valores de concentração de cádmio, cobre e chumbo foram obtidos por meio da técnica ICP-OES, utilizando-se o aparelho SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS -- SPECTROFLAME M120 E. Esta técnica analítica foi escolhida por apresentar grande precisão nas medidas e a possibilidade de medir as concentrações dos metais na presença de interferentes, ou seja, esta técnica fornece condições para que sejam medidas as concentrações de mais de um metal em solução sem que a presença de um interfira nas medidas de concentração do outro.

### **3.4. ETAPAS BÁSICAS DO ESTUDO DA MAGNETITA COMO MATERIAL ADSORVEDOR.**

O estudo da utilização do resíduo siderúrgico, composto predominantemente por magnetita, como material adsorvedor não - convencional utilizado para a remoção de metais pesados em solução, foi efetuado por meio de algumas etapas básicas, Tabela 3.4.



Tabela 3.4.: Etapas básicas do estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em sistemas aquosos.

<b>Etapas</b>	<b>Estudo Experimental</b>	<b>Objetivo</b>
1	Estudo do sistema: resíduo em solução de ácido sulfúrico. Obtenção das curvas de pH vs tempo de agitação.	Estudo da estabilidade do resíduo em suspensão aquosa ácida sob agitação constante em diferentes valores de pH inicial
2	Estudo do sistema: resíduo + $\text{Cd}^{2+}$ em suspensão aquosa ácida. Obtenção das curvas de pH vs tempo de agitação.	Confirmação das propriedades adsorvedoras do resíduo, dos melhores valores de pH inicial e indicação do mecanismo de adsorção.
3	Medidas de concentração de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ em solução, cálculo das constantes de Freundlich e de Langmuir.	Estudo da correspondência dos valores e curvas obtidas com os modelos de Freundlich e de Langmuir. Cálculo dos valores de RL, n e $\theta$ e comparação com os valores característicos de processos de adsorção favoráveis.
4	Medidas de concentração dos íons metálicos (C) nos diferentes intervalos de tempo de agitação (t) nos processos de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ .	Estudo da concordância com o modelo matemático proposto em literatura.

Etapas	Estudo Experimental	Objetivo
5	Cálculo da diferença entre a concentração (C) e a concentração de equilíbrio (C <sub>e</sub> ) nos diversos intervalos de tempo. Obtenção das constantes de velocidade (k <sub>ad</sub> ) dos sistemas de adsorção de Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .	Estudo da constante de velocidade (k <sub>ad</sub> ) nos processos de adsorção de Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .
6	Medidas de concentração (C <sub>e</sub> ) e quantidade de metal retido no adsorvedor (q <sub>e</sub> ) em função da temperatura do sistema (20, 30 e 38 °C) para os processos de adsorção de Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> . Cálculo das constantes termodinâmicas.	Determinação do comportamento termodinâmico da magnetita em processos de adsorção.

A magnetita quando colocada em suspensão aquosa sob agitação mecânica apresenta tendência à dispersão e em meio ácido tende a apresentar também diferentes graus de dissolução. O processo de dissolução pôde ser estudado por meio das medidas dos valores de pH e de concentração de ferro da suspensão.

O dissolução do resíduo em meio aquoso e sua possível influência nos processos de adsorção foram estudados nos primeiros ensaios dos sistemas de adsorção onde a suspensão em estudo estava isenta de metais, composta apenas pela magnetita e água, com variação do pH inicial de 1,50 a 6,00. O ajuste do valor de pH inicial da suspensão foi feito através da adição de ácido e correção de volume, com as demais condições do sistema mantidas constantes, Tabela 3.4.

As alíquotas resultantes foram centrifugadas e no sobrenadante foram feitas as medidas da concentração de ferro e do valor de pH. Os dados obtidos para os ensaios de adsorção magnetita em solução de ácido sulfúrico permitiram observar a variação dos valores de pH com o tempo de agitação para os sistemas em diferentes valores de pH inicial, Figura 4.1. Os teores de ferro medidos nos diferentes intervalos de agitação encontram-se na Tabela 4.1.

O estudo do mecanismo de adsorção foi feito utilizando-se a mesma aparelhagem experimental usada para o estudo de dissolução, em diferentes intervalos de agitação foi feito o controle de variação de pH, concentração de ferro e concentração dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  em solução. Este procedimento foi realizado para a determinação do mecanismo de adsorção da magnetita, e a comparação deste mecanismo com aquele descrito para o óxido de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) em literatura (36). Este mecanismo de adsorção proposto indica que para cada metal que se liga à superfície do compostos de ferro há a liberação de  $\text{H}^+$ , resultando em diminuição do valor de pH do sistema. O cálculo da concentração de  $\text{H}^+$  liberado está em relação direta com

a quantidade de sítios ativos preenchidos pelo metal adsorvido, do modelo teórico, da quantidade de SOMe, equação III.

Os valores da concentração dos íons metálicos antes e durante o processo de adsorção permitiram que fossem determinados o tempo de agitação necessário para o sistema alcançar a condição de equilíbrio ( $t_e$  = tempo de equilíbrio) e em que concentração esse efeito foi verificado ( $C_e$  = concentração de equilíbrio). Estes resultados permitiram que fossem construídas as diversas curvas isotérmicas características dos processos de adsorção e confirmar se o processo de adsorção segue os modelos propostos por Langmuir e Freundlich, com adsorção em monocamada e com calor de adsorção constante em todos os sítios ativos.

O estudo de concordância com os modelos teóricos de adsorção foi seguido pela aplicação de um modelo matemático obtido em literatura (58). Este modelo, permite que seja calculada a quantidade de metal presente em solução nos diferentes intervalos de tempo de agitação.

Os estudos dos modelos de adsorção foram seguidos por estudos cinéticos. O material adsorvedor não-convencional deve apresentar constante de velocidade de adsorção ( $K_{ad}$ ) semelhante a aquelas usualmente encontradas para os adsorvedores industriais.

O estudo dos modelos teóricos de adsorção, do modelo empírico de adsorção e da velocidade de adsorção, foi complementado com o cálculo das variáveis termodinâmicas do processo. Determinou-se se o processo é endotérmico ou exotérmico, espontâneo ou não espontâneo e ainda foram obtidos os valores de energia livre de Gibbs, e as informações quanto ao caráter da adsorção, física, ativada ou química.

Todos estes dados e resultados indicam se o resíduo pode ser utilizado como adsorvedor dos metais estudados, qual será o mecanismo do processo de adsorção, que modelo teórico melhor o descreve, em que velocidade ocorre a adsorção e como se comporta termodinamicamente. Informações muito importantes para o seu possível uso como adsorvedor para tratamento de efluentes industriais.

### **3.5. APARELHAGEM EXPERIMENTAL**

Foram preparadas soluções de nitrato de chumbo e sulfato de cobre, níquel e cádmio. Estas soluções, de concentração conhecida, foram utilizadas nos sistemas de adsorção. O estudo do processo de adsorção utilizando-se soluções permitiu o controle da presença de interferentes externos aos sistemas e é um valioso instrumento na obtenção de informações como, a velocidade de adsorção, porcentagem de remoção de metal, os mecanismos de adsorção, a concordância com modelos de adsorção (Langmuir e Freundlich), as

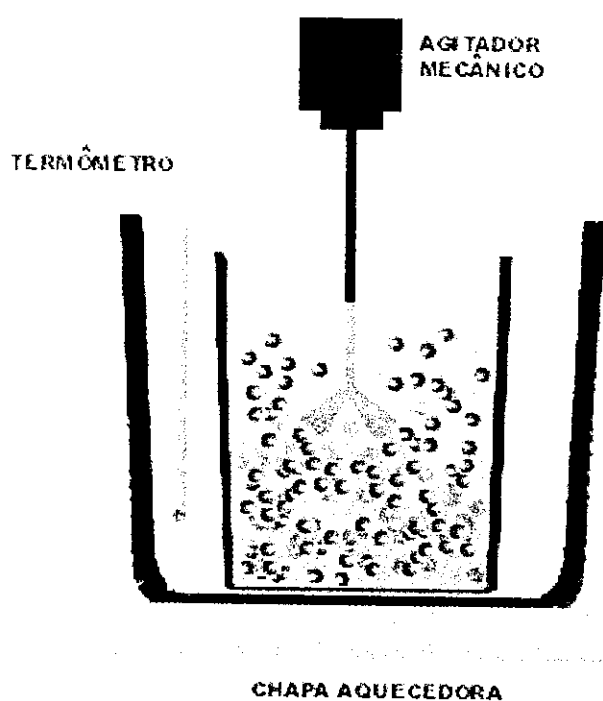
transformações termodinâmicas que ocorrem no sistema e as propriedades termodinâmicas do processo, como valor de entalpia e de energia livre de Gibbs.

Foram estudadas as seguintes variáveis do processo, valor de pH inicial (de 1,00 a 6,56), intervalo de tempo de agitação ( de 1 a 360 min), temperatura do meio (de 20 °C a 38 °C) e concentração inicial do metal ( de 1 a 360 mg. L<sup>-1</sup>). Esses dados foram utilizados para a determinação das condições ótimas do processo utilizando-se a magnetita como material adsorvedor. Estas variáveis foram escolhidas por serem as mais importantes quando se considera sistemas de adsorção, as que são mais citadas em literatura.

A magnetita foi utilizada como material adsorvedor não - convencional com 26% de umidade em sistemas de adsorção em leito móvel. Esse tipo de sistema de adsorção foi priorizado, porque permite a utilização da magnetita à úmido, como recebida, sem nenhum tipo de processamento prévio, e sem a formação de aglomerados resultantes de secagem. A utilização do adsorvedor desta forma tende a reduzir o seu custo também do processo de adsorção como um todo, aumentando assim a possibilidade de sua utilização em processos de tratamento de efluentes industriais.

Os sistemas de adsorção utilizados são compostos por um reator central, com capacidade de 600 mL, um sistema de aquecimento em banho-maria na faixa de 20 a 100°C, acoplado a um misturador mecânico de haste com controle de rotação, um termômetro para o

acompanhamento da temperatura do banho e um frasco coletor para a obtenção de alíquotas da suspensão, Figura 3.6.



**Figura 3.6 : Aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de adsorção**

As alíquotas retiradas em diferentes intervalos de tempo de adsorção foram centrifugadas e o sobrenadante, com diferentes teores de metais pesados, foi quimicamente analisado, obtendo-se os teores de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em solução. As medidas de

concentração de ferro foram utilizadas como controle do processo de dissolução da magnetita durante o processo de adsorção.

O ensaio de adsorção foi realizado por meio da adição de 500 mL de solução de metal de concentração conhecida e em pH inicial ajustado a um bequer com 1 g de resíduo em base seca. A adição da solução de íons metálicos ao reator marca o início do processo de adsorção e em seguida são coletadas alíquotas homogêneas de 20 mL nos intervalos de tempo de 2, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360 min de agitação, num total de 10 alíquotas e 6h de duração para cada ensaio completo de adsorção, Figura 3.6.

O estudo da influência da concentração inicial de metal pesado no processo de adsorção é feito com as demais variáveis do sistema, a temperatura e o valor de pH mantidos constantes. A temperatura é mantida constante com o auxílio do banho-maria e o valor de pH que no sistema em estudo, tende a aumentar, é mantido em 6,00 adicionando se algumas gotas de ácido concentrado.

A escolha de ácido concentrado no ajuste do valor de pH foi motivada pela necessidade de manter o volume adicionado o mínimo possível, desta forma o ajuste de pH alterou em quantidade considerada desprezível, o volume final do sistema de adsorção, 0,05 mL em 500 mL.



O ácido sulfúrico concentrado foi escolhido para o ajuste do valor de pH, onde os metais foram adicionados como solução de sulfatos, sulfato de cobre, sulfato de níquel e sulfato de cádmio, desta forma não houve alteração da composição iônica do sistema. Para acidular o sistema com nitrato de chumbo foi utilizado ácido nítrico .

## RESULTADOS

### 4.1 MECANISMO DE ADSORÇÃO

O estudo do sistema magnetita e solução de ácido sulfúrico em diferentes valores de pH inicial e intervalos de tempo de agitação é importante porque por meio dele pode-se estudar o comportamento da magnetita em meio aquoso, a dispersão e a dissolução da magnetita em suspensão aquosa ácida.

O processo de dissolução da magnetita foi estudado utilizando-se as mesmas condições a que são submetidos os leitos de adsorção móveis utilizados para tratamento de efluentes industriais, em suspensão aquosa ácida sob agitação. Este processo foi acompanhado por meio de medidas de valor de pH e de concentração de ferro nas alíquotas coletadas em diferentes intervalos de tempo de agitação. Conforme pode ser observado na Tabela 4.1, o processo de dissolução será maior em sistemas de menor valor de pH inicial e nas alíquotas correspondentes aos maiores intervalos de agitação, sendo que o valor máximo de concentração de ferro obtido nas condições mais adversas de pH 1,00 e agitação de 120 min foi de  $8,45 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ .

Tabela 4.1 : Concentração de ferro nos intervalos de tempo de agitação do sistema magnetita e água em diferentes valores de pH inicial.

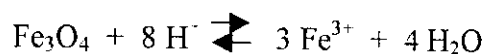
Tempo de agitação (min)	Concentração de ferro ( $\text{mg.L}^{-1}$ )		
	pH inicial 1,00	pH inicial 4,00	pH inicial 6,00
0	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
2	$1,13 \pm 0,04$	$(1,81 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
10	$5,80 \pm 0,02$	$(1,74 \pm 0,01) \cdot 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$
60	$7,33 \pm 0,04$	$(1,68 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$
120	$8,45 \pm 0,05$	$(1,80 \pm 0,04) \cdot 10^{-1}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$

Na Figura 4.1. pode-se observar o aumento dos valores de pH a medida em que aumenta o tempo de agitação do sistema. Este efeito é resultado do processo de dissolução da magnetita, com liberação de ferro e consumo de íons  $\text{H}^+$  da suspensão, equação XII.

Comparando-se os valores de pH iniciais e após 120 min. de agitação, observa-se a existência de dois patamares um a valor de pH ao redor de 3,00 e o outro a pH 7,00. Este efeito é observado devido ao consumo de íons  $\text{H}^+$  durante o processo de dissolução. Nos sistemas com valor de pH inicial  $< 2,50$  o consumo de íons  $\text{H}^+$  é compensado pela grande quantidade de íons  $\text{H}^+$  disponíveis em solução sendo que após

a dissolução o meio permanece ácido. No segundo patamar pH inicia > 2,50 ocorre o consumo de todos os íons  $H^+$  disponíveis e conseqüentemente ocorrerá o aumento de pH alcançando valores de pH 7.

Reação de dissolução da magnetita :



XII

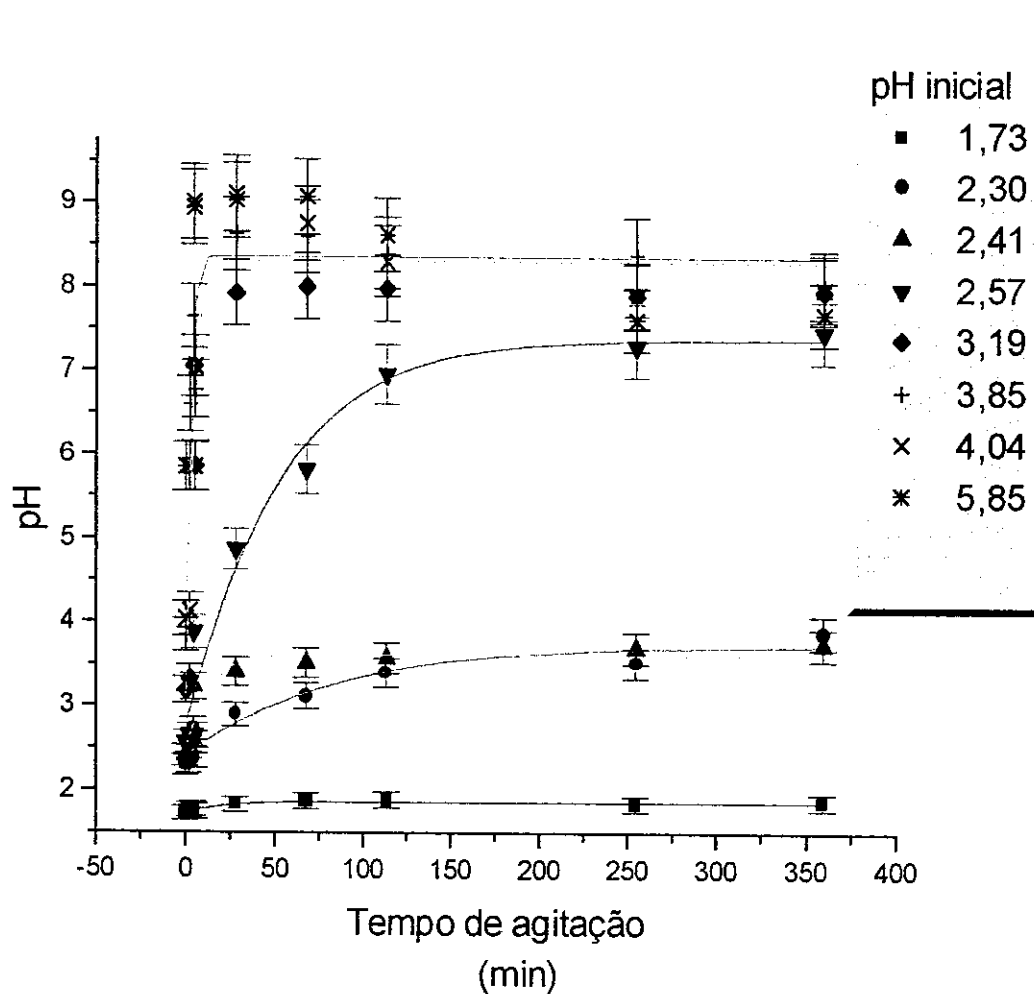


Figura 4.1: Variação do valor de pH com o tempo de agitação (min) no sistema magnetita em solução de ácido sulfúrico.

Analisando-se as curvas obtidas na Figura 4.1, observa-se que todos os sistemas apresentam tempo de equilíbrio de 120 min, a partir deste intervalo de tempo de agitação não é observada maior mudança nos valores de pH e de concentração de ferro na suspensão e o sistema é considerado em equilíbrio.

O estudo do sistema magnetita em solução de ácido sulfúrico forneceu informações quanto aos diversos graus de dissolução da magnetita em meio aquoso ácido. Este estudo foi complementado com a adição de solução de cádmio com concentração conhecida. Por meio da adição de íons  $\text{Cd}^{2+}$  à suspensão, pôde-se determinar como a presença dos íons metálicos modifica o sistema.

Os resultados obtidos no estudo do sistema magnetita +  $\text{Cd}^{2+}$  em solução de ácido sulfúrico indicaram que os valores de pH tendem a aumentar à medida que aumentam os intervalos de agitação, em comportamento característico de processo de dissolução, semelhante ao observado para o sistema magnetita em solução com ácido sulfúrico.

Os sistemas em estudo apresentaram nos primeiros intervalos de agitação, diminuição no valor de pH, efeito mais facilmente observado no intervalo de agitação de 30 min, Figura 4.2. Esta diminuição dos valores de pH é resultante do aumento da

concentração de íons  $H^+$  do sistema, uma indicação do processo de adsorção, onde para cada íon metálico adsorvido na superfície do adsorvedor corresponderá uma quantidade de íons  $H^+$  liberada para a suspensão, equações I, II, III e IV. (16 e 19).

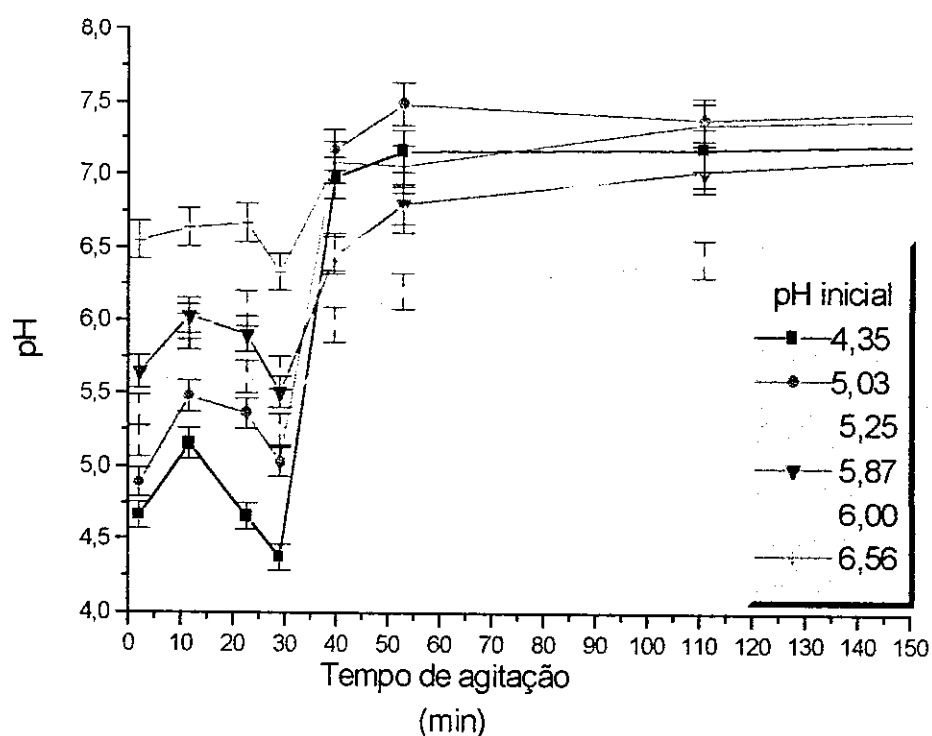


Figura 4.2: Variação do valor de pH com o tempo de agitação para o sistema magnetita +  $Cd^{2+}$  com solução de ácido sulfúrico a diferentes valores de pH iniciais.

O processo em estudo apresenta duas fases distintas, a fase inicial, com tempo de agitação de 0 a 30 min, onde há predominio do processo de adsorção e a segunda fase onde se pode observar o aumento dos valores de pH, característico do processo de dissolução. Esta fase de dissolução se desenvolve até o tempo de equilíbrio.

Analisando-se a Figura 4.2. e os valores de concentração de ferro em suspensão da tabela 4.1, observa-se que para os sistemas com valores de pH iniciais menores é esperada maior eficiência no processo de adsorção, com maior retenção de íons metálicos e conseqüente aumento na liberação de  $H^+$  para a suspensão. No entanto, nestes sistemas ocorre também o aumento no processo de dissolução da magnetita, apresentando os maiores teores de íons de ferro em suspensão.

As curvas que mostraram melhor desempenho no processo de adsorção foram obtidas para os sistemas com pH inicial de 5,25 a 6,00. Nestes sistemas foi observado um acentuado decréscimo do valor de pH, efeito do desenvolvimento do processo de adsorção, e menores valores de pH na condição de equilíbrio, efeito que corresponde a menor dissolução da magnetita.

A diminuição do valor de pH medido no intervalo de tempo de agitação de 30 min corresponde ao desenvolvimento do processo de adsorção, com o aumento da concentração dos íons  $H^+$  em suspensão. Por meio do cálculo do aumento da quantidade de íons  $H^+$  na suspensão e o valor da concentração do íon metálico

remanescente em suspensão pode-se determinar a saída de 1,5 a 2,0 H<sup>+</sup> para cada íon de Cd<sup>2+</sup> adsorvido, confirmando os mecanismos de adsorção citados em literatura, as equações I, II, III e IV.

Os sistemas de adsorção em valores iniciais de pH acima de 6,00 apresentam o processo de adsorção e baixa taxa de dissolução da magnetita, com reduzidos teores de ferro em suspensão, Tabela 4.1 . No entanto, comparando-se com os valores de pH característicos dos fenômenos de precipitação seletiva de hidróxidos de metais pesados obtidos em literatura, observa-se que em sistemas com valores de pH iniciais acima de 6,00 os íons metálicos apresentam precipitação seletiva (20 a 23). Este fenômeno de precipitação, apesar de aumentar a taxa de remoção dos íons metálicos presentes em suspensão não é característico de processos de adsorção, o objeto deste estudo.

Pelo exposto, considera-se que o valor de pH inicial 6,00 é o que apresenta melhores resultados nos sistemas de adsorção em meio aquoso utilizando a magnetita finamente dividida como material adsorvedor não convencional, em mecanismo de adsorção semelhante ao descrito nas equações I, II, III e IV. Este valor de pH alia eficiência no processo de adsorção com baixas taxas de dissolução. Os estudos que seguem foram realizados a este valor de pH.



## 4.2. MODELOS DE ADSORÇÃO

Estudos exploratórios do processo de adsorção utilizando-se a magnetita como material adsorvedor foram realizados para remoção de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em solução. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos para a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) citados em literatura, Figura 4.3., onde pôde-se observar que ocorre diminuição das concentrações dos metais com o aumento do intervalo de tempo de agitação, e que a concentração de chumbo diminuiu de forma mais acentuada. Os teores de remoção do Ni obtidos experimentalmente são muito semelhantes aos encontrados em literatura (51), e o tempo de equilíbrio para a remoção dos quatro metais foi confirmado em 120 min.

Os resultados de concentração dos íons metálicos presentes em suspensão nos diferentes intervalos de tempo de agitação permitiram construir as curvas de adsorção, semelhantes às observadas na Figura 4.3. No entanto, os íons metálicos podem ser adsorvidos em sistemas com diferentes concentrações iniciais, o que corresponderá a diferentes valores de concentrações na condição de equilíbrio ( $C_e$ ). Os valores de  $C_e$  aliados às quantidades de íons metálicos retidos ( $q_e$ ) em sistemas a diferentes concentrações iniciais, permitiram a construção das curvas isotérmicas, Figura 4.4.

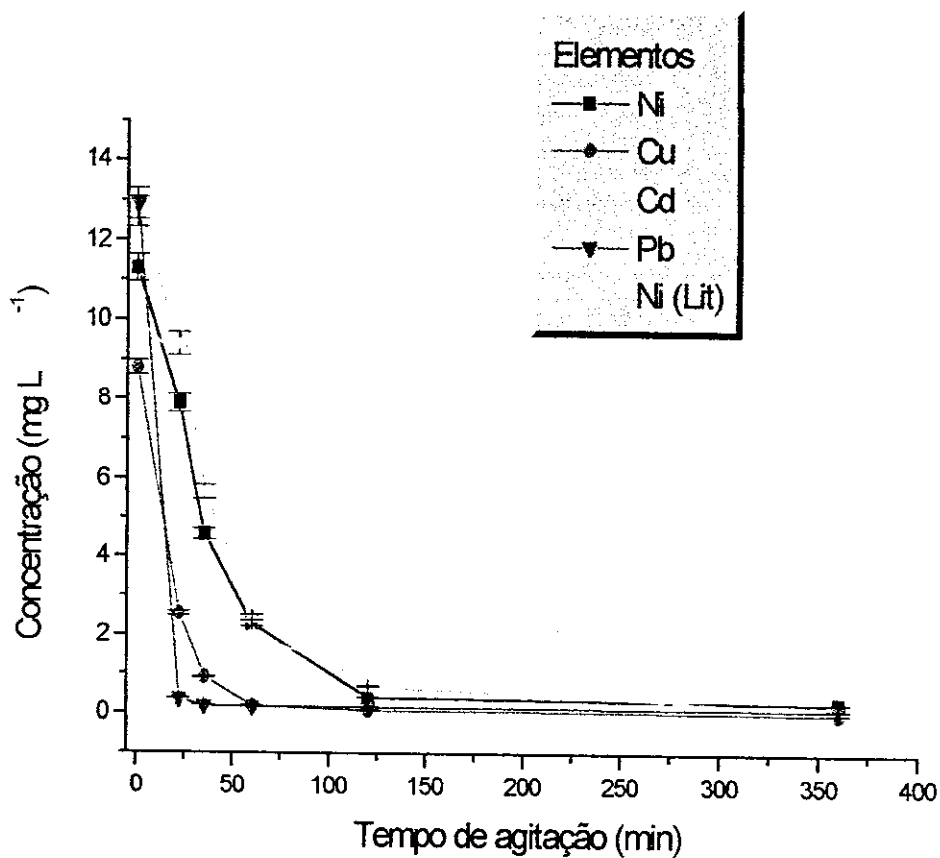


Figura 4.3: Variação da concentração de  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  obtidos experimentalmente e variação de concentração de  $\text{Ni}^{+2}$  descrito em literatura, com o tempo de agitação, em concentração inicial de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  em sistemas de adsorção a pH 6,00 e temperatura  $30^\circ\text{C}$

O estudo dos diversos processos de adsorção tem sido feito utilizando-se alguns modelos consagrados, entre estes modelos os mais conhecidos são os de Langmuir e de Freundlich. Estes modelos são utilizados principalmente no estudo de sistemas de adsorção sólido + líquido.

#### 4.2.1. MODELO DE LANGMUIR

A parte teórica descreve como foi estabelecido este modelo e os cálculos que se seguem utilizam basicamente:

- A equação de Langmuir  $C_e/q_e = 1/Q_0 b + C_e/Q_0$  (V),
- A construção da figura  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  e a obtenção da equação de reta para cada metal,
- Coeficiente angular da reta =  $1/Q_0$  e o coeficiente linear =  $1/Q_0 b$ ,
- Cálculo das constantes de Langmuir:  $Q_0$  e  $b$ ,
- O cálculo do fator RL, onde  $RL = (1/(1+bC_0))$  (VI) a  $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ , para os quatro metais em estudo,
- O cálculo do grau de cobertura  $\theta = b C_e / (1+bC_e)$  (VII).

Onde:

$C_e$  - Concentração do íon metálico na condição de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$q_e$  - Quantidade de metal adsorvido por massa de material adsorvedor ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$Q_0$  - Constante de Langmuir, indica a capacidade de adsorção;

$b$  - Constante de Langmuir, indica a energia de adsorção;

RL - Parâmetro de equilíbrio do modelo de Langmuir;

$C_0$  - Concentração inicial do metal em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\theta$  - Grau de cobertura dos íons metálicos adsorvidos na superfície do material adsorvedor.

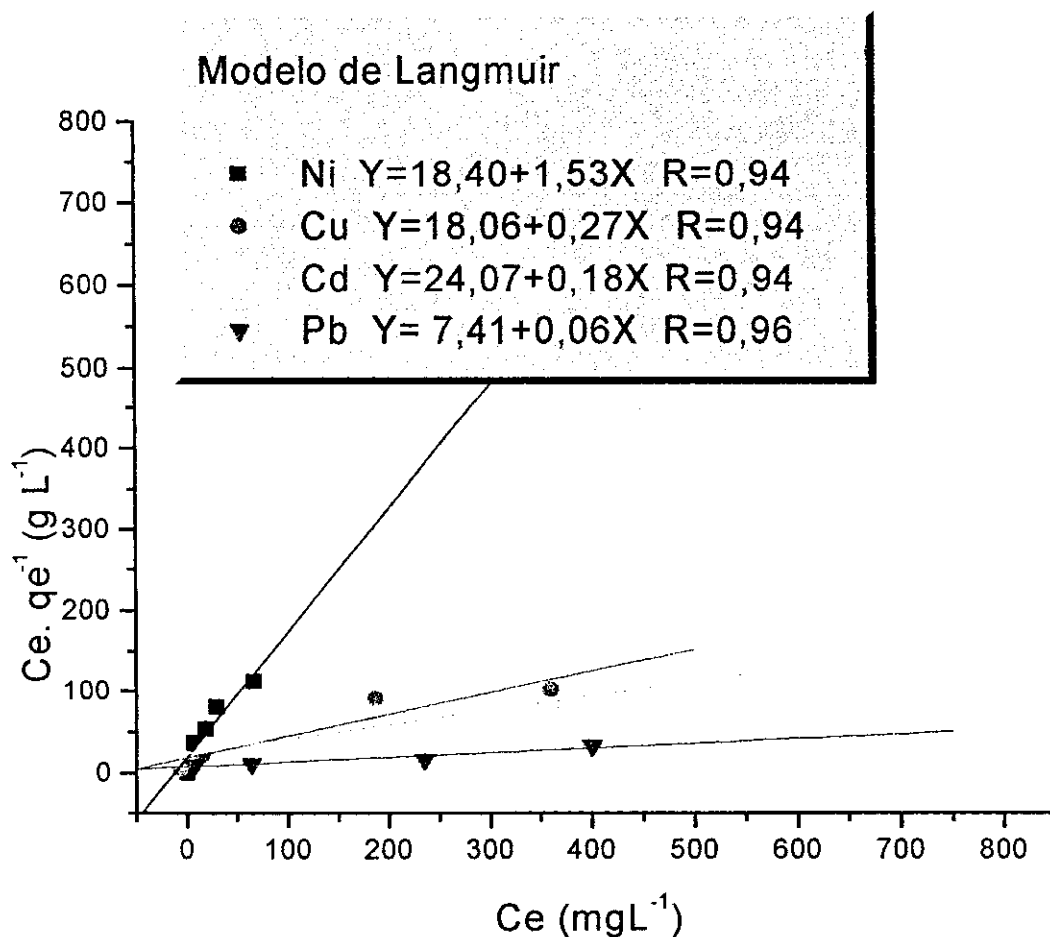


Figura 4.4: Isotermas de Langmuir obtidas para os sistemas de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em diferentes valores de concentração inicial, a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  e valor de pH 6,00.

As isotermas da Figura 4.4. foram obtidas por meio de vários ensaios de adsorção, semelhantes aos observados na Figura 4.3, onde para diferentes concentrações iniciais foram medidas diferentes concentrações dos íons metálicos na condição de

equilíbrio,  $C_e$ . Estas isotermas foram construídas a partir de cada  $C_e$  e a quantidade de ions metálicos removidos, também na condição de equilíbrio  $C_e$ .  $q_e^{-1}$  em  $g L^{-1}$

Analisando-se as equações de reta e os valores de RL apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3. observa-se que todos se encontram entre 0 e 1. Estes valores são característicos de sistemas com adsorção favorável, Tabela 2.3 na revisão de literatura.

**Tabela 4.2 : Equações de reta das isotermas para os elementos: Ni, Cu, Cd e Pb em sistemas de adsorção a 30°C e pH 6,00.**

<b>Elementos</b>	<b>Coef. Angular</b> <b>(±0,02)</b>	<b>Coef. Linear</b> <b>(±0,02)</b>	<b>Coef. Correlação</b> <b>(±0,02)</b>
Ni	1,53	18,40	0,94
Cu	0,27	18,06	0,94
Cd	0,18	24,07	0,94
Pb	0,06	7,41	0,96

O grau de cobertura da superfície do sólido adsorvedor foi calculado para a adsorção dos ions metálicos  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , considerando os sistemas de adsorção com  $C_o = 20 mg L^{-1}$ , a constante de Langmuir  $b$  e utilizando a equação VII.

Os resultados podem ser observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 : Valores de  $Q_0$ ,  $b$ ,  $RL$  e  $\theta$  obtidos a partir das equações de reta para os íons metálicos  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em sistemas de adsorção a  $30^\circ C$  e  $pH\ 6,00$ .

Elementos	$Q_0$ ( $\pm 0,02$ )	$b$ ( $\pm 0,002$ )	$RL$ ( $\pm 0,02$ )	$\theta$ (%)
Ni	0,65	0,084	0,57	6,3
Cu	3,70	0,015	0,88	1,0
Cd	5,56	0,007	0,94	0,4
Pb	16,7	0,008	0,94	0,3

Os valores obtidos para o grau de cobertura foram calculados considerando-se as mesmas quantidades de íons metálicos para os quatro elementos, disponíveis em suspensão e a constante de Langmuir ( $b$ ) calculada a partir das isotermas. Estes valores indicam que quanto menor o íon metálico a ser adsorvido maior será o seu grau de cobertura. Este comportamento é esperado considerando que um íon menor tem maior capacidade de preencher poros, falhas e descontinuidades na superfície do que os íons metálicos maiores, sendo assim considerada uma área superficial preenchida maior.

A adsorção de cádmio pela magnetita foi estudada utilizando-se sistemas de adsorção em diferentes temperaturas. Foram feitas medidas de concentração em

sistemas de adsorção com diferentes valores de concentração inicial ( $C_0$ ), de equilíbrio ( $C_e$ ) e de quantidade de metal adsorvido por massa material adsorvedor ( $q_e$ ) para sistemas de adsorção de cádmio a 20 °C, 30 °C e 38 °C. Os resultados permitiram construir as isotermas de Langmuir, Figura 4.5.

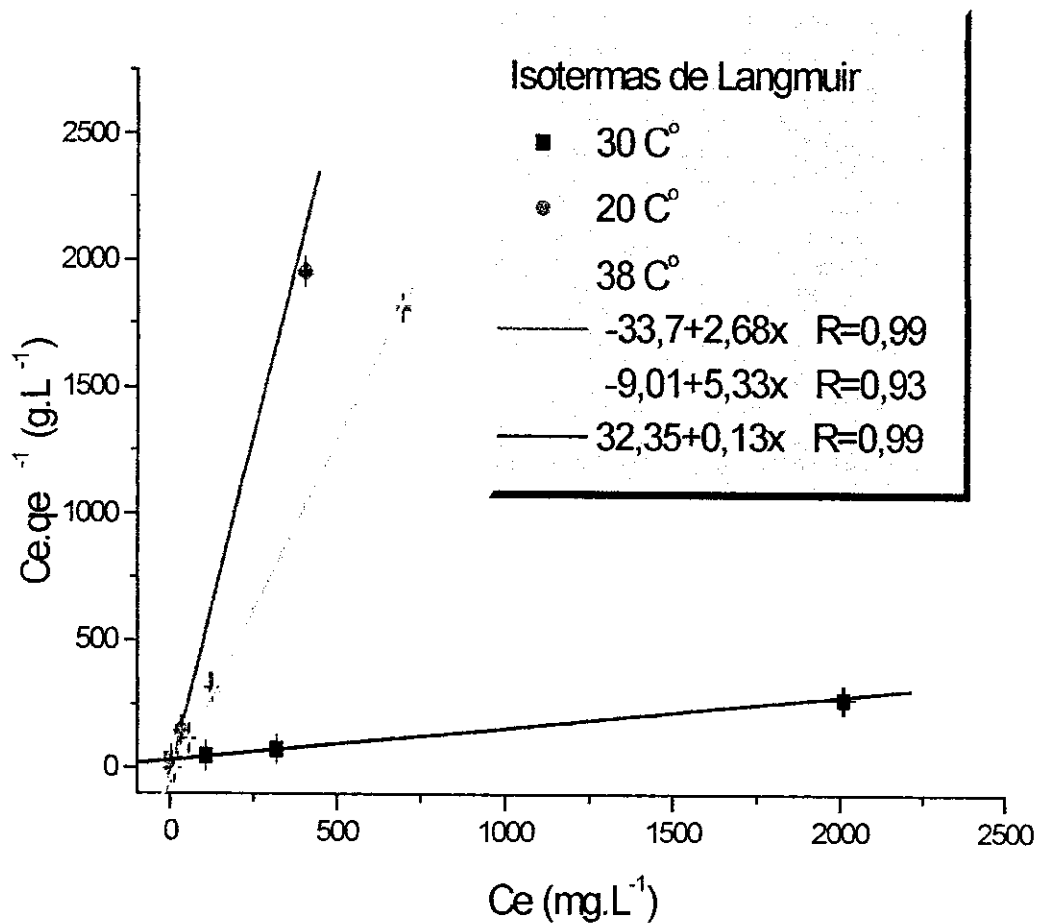


Figura 4.5 Isotermas de Langmuir obtidas para os sistemas de adsorção de  $Cd^{2+}$  em pH 6,00 em diferentes valores de temperatura (20 °C, 30 °C e 38 °C).

Tabela 4.4: Valores de coeficiente angular e linear das equações de retas obtidas para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  em sistemas a pH 6,00 e temperatura de 20°C, 30°C e 38°C.

Temperatura °C	Coef. Angular (±0,02)	Coef. Linear (±0,02)	Coef de Correlação (±0,02)
20	5,33	-9,01	0,99
30	0,13	32,35	0,93
38	2,68	-33,7	0,99

Tabela 4.5: Valores de RL obtidos a partir das equações de reta para a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ , em sistemas a pH 6,00 e temperatura de 20°C, 30°C e 38°C.

Temperatura °C	Q <sub>0</sub> (±0,02)	b (±0,002)	RL (±0,02)
20	0,19	-0,584	-0,09
30	7,69	0,004	0,93
38	0,37	-0,080	-1,67



As retas obtidas para os sistemas nas diferentes temperaturas demonstraram que o aumento de temperatura (a 38°C) ou ainda o resfriamento (a 20°C) parece não favorecer o processo de adsorção, ambos diminuem a eficiência de remoção de metal, conforme se observa nos valores calculados de RL, apenas o sistema a 30°C se encontra com RL entre 0 e 1, Tabela 4.5. Este comportamento possivelmente é atribuído ao incremento do processo de dissolução do material adsorvedor em sistemas de adsorção aquecidos ou ainda a diminuição da entropia em sistemas de adsorção resfriados.

#### 4.2.2. MODELO DE FREUNDLICH

Da mesma forma que foi feito anteriormente, a parte teórica descreve em detalhes como foi estabelecido este modelo, os cálculos que se seguem utilizam:

- A equação de Freundlich  $q_e = K_f C_e^{1/n}$  (VIII)  
ou ainda  $\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$ ,
- A construção da figura  $\log q_e$  vs  $\log C_e$  e a obtenção da melhor equação de reta para os quatro íons metálicos em estudo,
- Coeficiente angular =  $1/n$  e o coeficiente linear =  $\log K_f$ ,
- Cálculo das constantes de Freundlich :  $K_f$  e  $n$ .

Onde:

$K_f$  - Constante de Freundlich, indica a capacidade de adsorção do material,

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

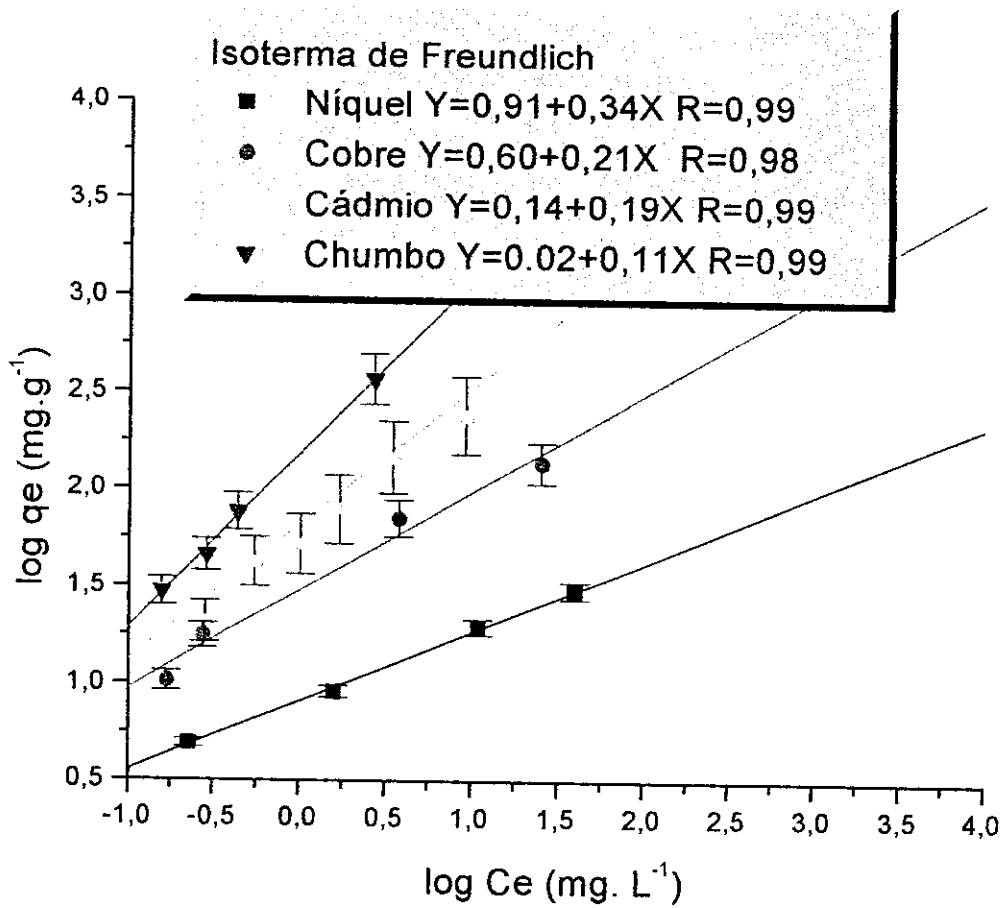


Figura 4.6: Isotermas de Freundlich obtidas para os sistemas de adsorção de  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em pH 6,00 e temperatura de 30 °C.

Tabela 4.6: Coeficiente angular e linear das equações de reta das isotermas dos sistemas de adsorção dos íons metálicos  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .

Elemento	Coef. Angular ( $\pm 0,02$ )	Coef. Linear ( $\pm 0,02$ )	Coef. de Correlação ( $\pm 0,02$ )
Ni	0,34	0,91	0,99
Cu	0,21	0,60	0,98
Cd	0,19	0,14	0,99
Pb	0,11	0,02	0,99

Tabela 4.7: Valores de  $K_f$  e  $n$  obtidos a partir das dos coeficientes angular e linear das isotermas de adsorção dos íons metálicos  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .

Elemento	$K_f$ ( $\pm 0,03$ )	$n$ ( $\pm 0,05$ )
Ni	8,13	2,94
Cu	3,98	4,76
Cd	1,38	5,26
Pb	1,05	9,09

Todos os valores de  $n$  obtidos para os sistemas de adsorção dos íons metálicos se encontram dentro do intervalo característico de sistemas de adsorção com desempenho favorável. Conforme visto na literatura, com  $2 < n < 10$ . Assim sendo, a magnetita apresenta adsorção favorável dos metais níquel, cobre, cádmio e chumbo de acordo com o modelo proposto por Freundlich. Observa ainda, que o valor de  $n$  obtido para o chumbo é maior que os valores obtidos para os demais elementos.

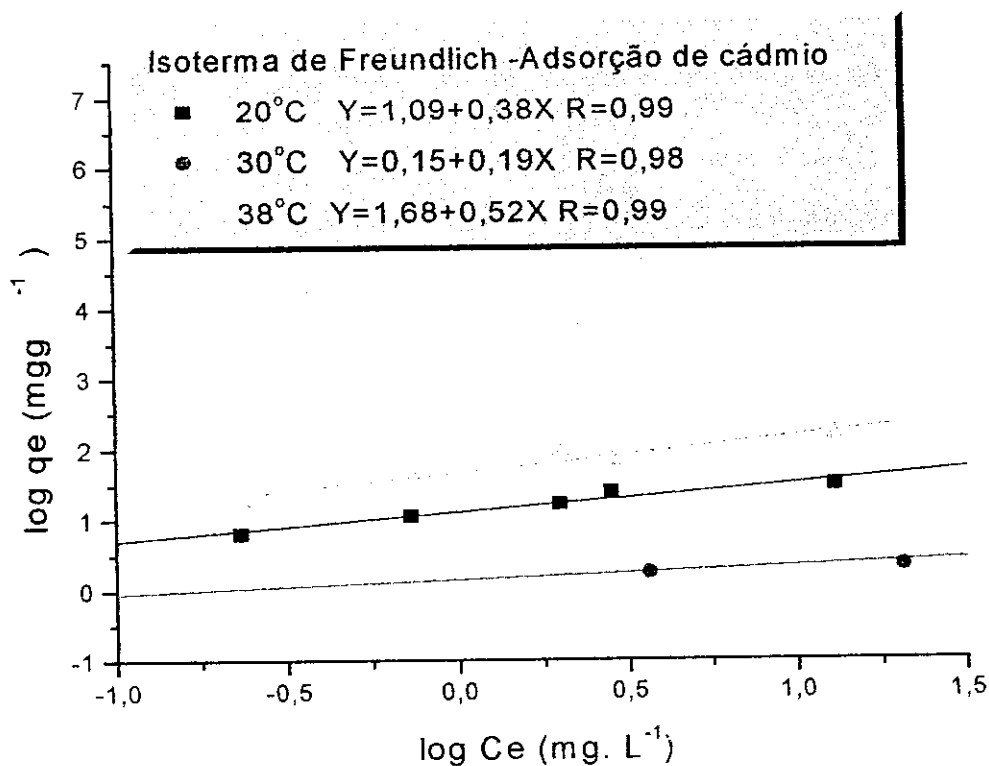


Figura 4.7: Isotermas de Freundlich obtidas para os sistemas de adsorção de  $Cd^{2+}$  em pH 6,00 em diferentes valores de temperatura (20 °C, 30 °C e 38 °C).

Da mesma forma que foi feito para o modelo de Langmuir, as constantes de Freundlich foram calculadas para os sistemas de adsorção de cádmio em diferentes temperaturas. Na Figura 4.7. pode-se observar as isotermas que seguem o modelo de Freundlich para o processo de adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  em diferentes temperaturas.

**Tabela 4.8: Equações de reta das isotermas de Freundlich em sistema de adsorção de cádmio a pH 6,00 em temperatura de 20°C, 30°C e 38°C.**

Temperatura °C	Coef. Linear (±0,02)	Coef. Angular (±0,02)	Coef. de Correlação (±0,02)
20	1,09	0,38	0,99
30	0,15	0,19	0,98
38	1,68	0,52	0,99

Os valores  $n$  e  $K_f$  foram obtidos a partir das equações de reta das isotermas de Freundlich, que podem ser observadas na Figura 4.7. Estes valores indicam que o sistema de adsorção a 30°C foi o mais favorável, em relação aos sistemas de adsorção aquecidos (38°C) ou ainda, os resfriados (20°C), Tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.9: Valores de  $K_f$  e  $n$  obtidos a partir do coeficiente angular e linear das isotermas de Freundlich para os sistemas de adsorção de cádmio a pH 6,00 em temperatura de 20°C, 30°C e 38°C.

Temperatura °C	$K_f$ (±0,03)	$n$ (±0,05)
20	12,30	2,63
30	1,41	5,26
38	47,86	1,92

#### 4.3. MODELO CINÉTICO DE CONCENTRAÇÃO

Um modelo empírico do processo de adsorção foi proposto visando determinar-se matematicamente a variação da concentração do metal com o tempo. Para efetuar o cálculo deste modelo utilizou-se:

- A equação  $\log(t+1) = K''(C_o - C)^A$  (IX) e aplicando-se o logaritmo como artifício de linearização, obtém-se que  $\log(\log(t+1)) = \log K'' + A \log(C_o - C)$  ou ainda  $\log(C_o - C) = -\log K''/A + 1/A \log[\log(t+1)]$ ,
- A construção da figura  $\log[\log(t+1)]$  vs  $\log(C_o - C)$  e a obtenção das equações da reta,

- Cálculo das constantes do modelo empírico proposto:  $K''$  e  $A$ . Onde o coeficiente angular da reta =  $1/A$  e o coeficiente linear =  $-\log K''/A$ .
- Confirmando o modelo proposto, calcula-se qual a concentração de metal presente em suspensão após o tempo de equilíbrio (120 min de agitação). Conforme Tabela 4.4, obtida para a adsorção do cobre.

Onde:

$t$  - tempo de agitação (min),

$C$  - concentração do metal em estudo no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),

$C_0$  - concentração inicial do metal no sistema de adsorção,

$K''$  - Constante empírica do modelo cinético,

$A$  - Constante empírica do modelo cinético.

O modelo matemático que melhor descreve o processo de adsorção do cobre foi estudado utilizando-se sistemas de adsorção com diferentes concentrações iniciais. Por meio deste estudo pode-se determinar se o material adsorvedor obedece ao modelo empírico descrito em literatura (74).

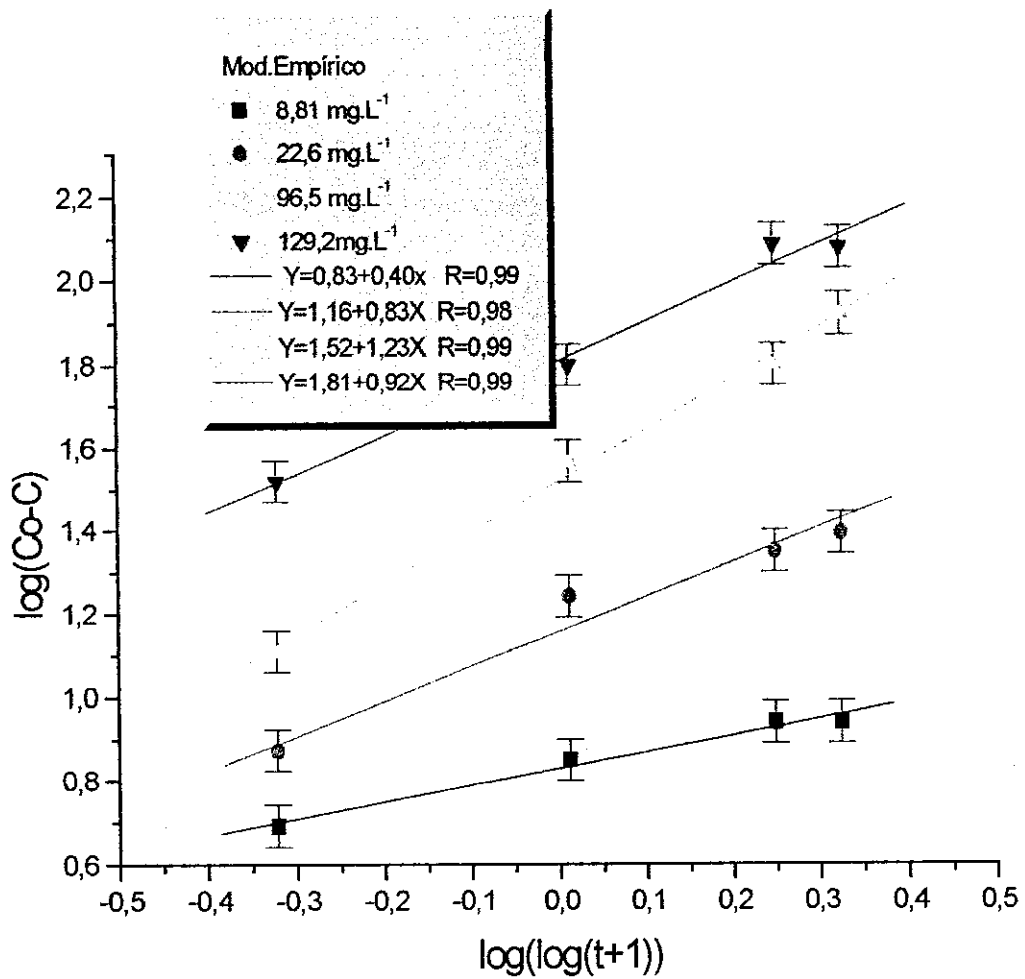


Figura 4.8: Valores de diferença de concentração pelo intervalo de tempo de agitação em sistemas de adsorção com diferentes concentrações iniciais de cobre.



Tabela 4.10 : Coeficiente angular e linear das equações de reta obtidas para os sistemas de adsorção do cobre com diferentes concentrações iniciais.

Co ( $\pm 0,02$ ) (mg.L <sup>-1</sup> )	Coef. Linear ( $\pm 0,02$ )	Coef Angular ( $\pm 0,02$ )	Coef. de Correlação ( $\pm 0,02$ )
8,81	0,83	0,40	0,99
22,60	1,16	0,83	0,98
96,50	1,52	1,23	0,99
129,20	1,81	0,92	0,99

Tabela 4.11 : Valores de K'' e A do modelo matemático calculados a partir das equações de reta e os valores obtidos para a concentração de cobre após intervalo de agitação de 120min, calculados e obtidos experimentalmente.

Co ( $\pm 0,02$ ) (mg.L <sup>-1</sup> )	K'' ( $\pm 0,002$ )	A ( $\pm 0,02$ )	C <sub>120</sub> ( $\pm 0,02$ ) (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>120Exp</sub> ( $\pm 0,02$ ) (mg.L <sup>-1</sup> )
8,81	0,148	2,50	0,26	0,19
22,60	0,069	1,20	3,98	2,60
96,50	0,030	0,81	14,85	18,00
129,20	0,016	1,08	14,79	17,50

Comparando-se os valores obtidos utilizando o modelo matemático com aqueles obtidos experimentalmente, no intervalo de agitação de 120 min para o sistema de adsorção do cobre, observa-se que o modelo matemático descreve com alguma precisão o fenômeno de adsorção do cobre e que as maiores divergências passaram a ocorrer para as maiores concentrações iniciais, Tabela 4.11.

**Tabela 4.12 : Porcentagem de remoção de íons de cobre a partir do modelo matemático e os valores obtidos experimentalmente, para o intervalo de agitação de 120 min.**

$C_0$ ( $\pm 0,02$ ) ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_0 - C_{120}$ ( $\pm 0,04$ ) ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% de Remoção calculada ( $\pm 0,04$ )	$C_0 - C_{120\text{Exp}}$ ( $\pm 0,04$ ) ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% de Remoção experimental ( $\pm 0,04$ )
8,81	8,55	97,05	8,62	97,84
22,60	18,62	82,39	20,00	88,50
96,50	81,65	84,61	78,50	81,35
129,20	114,46	88,59	111,70	86,46

Na Tabela 4.12, pode-se observar que o sistema utilizado para a adsorção do cobre apresentou elevadas taxas de remoção. Utilizando-se os valores experimentais de concentração de cobre ou ainda, daqueles obtidos por meio do modelo matemático, após 120 min de agitação, obteve-se remoção dos íons de cobre sempre acima de 80 % .

Os cálculos efetuados para o sistema de adsorção do cobre e a obtenção da equação empírica foram também executados para os outros íons metálicos, níquel, cádmio e chumbo. Estes cálculos permitiram a obtenção das concentrações dos metais após o intervalo de agitação de 120 min ( $C_{120}$ ), Tabela 4.12.

**Tabela 4.13: Valores de concentração obtidos a partir do modelo empírico para 120 min de agitação em sistemas de remoção de  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e as porcentagens de íon metálico removido.**

Elemento	$C_0(mg.L^{-1})$ ( $\pm 0,02$ )	$C_{120}(mg.L^{-1})$ ( $\pm 0,02$ )	$C_0 - C_{120}(\pm 0,04)$ ( $mg.L^{-1}$ )	% de Metal removida ( $\pm 0,05$ )
Ni	1,10	0,53	0,57	51,82
	11,3	4,40	6,90	61,06
	100,0	38,3	61,70	61,70
Cd	35,0	13,89	21,11	60,31
	180,3	38,08	142,22	78,88
	340,0	43,44	296,56	87,22

Elemento	$C_0(\text{mg.L}^{-1})$ ( $\pm 0,02$ )	$C_{120}(\text{mg.L}^{-1})$ ( $\pm 0,02$ )	$C_0 - C_{120}(\pm 0,04)$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% de Metal removida ( $\pm 0,05$ )
Pb	4,30	2,08	2,22	51,63
	12,9	5,11	7,79	60,39
	19,52	1,37	18,15	92,98
	57,8	2,20	55,60	96,20

Comparando-se os valores de porcentagem de remoção de metal pesado em 120 min de agitação para os diferentes sistemas observa-se que os sistemas apresentam condições de adsorção satisfatórias, apresentando em média, mais de 50 % de remoção de íons metálicos e que há uma maior taxa de remoção para as soluções mais concentradas do que para as mais diluídas. Observou-se também que o modelo matemático, citado em literatura, descreve com alguma precisão a taxa de remoção dos íons metálicos do processo de adsorção.

#### 4.4. ESTUDO DA VELOCIDADE DE ADSORÇÃO

Os resultados obtidos até o presente momento indicam que a magnetita apresenta condições favoráveis ao seu uso como material adsorvedor não - convencional, podendo ser aplicados alguns modelos empíricos e outros já consagrados, como os modelos de Freundlich e de Langmuir. No entanto, para melhor avaliação do comportamento do material adsorvedor é necessário o estudo da velocidade em que o processo de adsorção está ocorrendo, já que seriam inaceitáveis valores de velocidade

de adsorção muito abaixo daqueles característicos dos adsorvedores já em utilização industrial.

Para o cálculo da constante de velocidade de adsorção utilizou-se:

- A equação  $\log (q_e - q) = \log q_e - (k_{ad}/2,303) t$  (XI),
- A construção da Figura  $\log (q_e - q)$  vs  $t$  e as equações de reta,
- Os valores obtidos para o coeficiente angular =  $-k_{ad}/2,303$  e cálculo de  $k_{ad}$ .

Onde:

$t$  - Intervalo de tempo de agitação (min),

$q_e$  - Quantidade de metal retida por massa de material adsorvedor após o tempo de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$q$  - Quantidade de metal retida por massa de material adsorvedor no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$k_{ad}$  - Constante de velocidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{t}^{-1}$ ).

Os estudos cinéticos de adsorção dos íons metálicos  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em suspensão foram executados variando-se as concentrações iniciais em sistemas a valor de pH 6 e temperatura de 30 °C . Os resultados obtidos permitiram a confecção da Figura 4.9. obtida para os sistemas de adsorção de chumbo em concentração inicial de 2,00  $\text{mg L}^{-1}$ ; 8,00  $\text{mg L}^{-1}$ ; 18,00  $\text{mg L}^{-1}$  e 51,80  $\text{mg L}^{-1}$ .

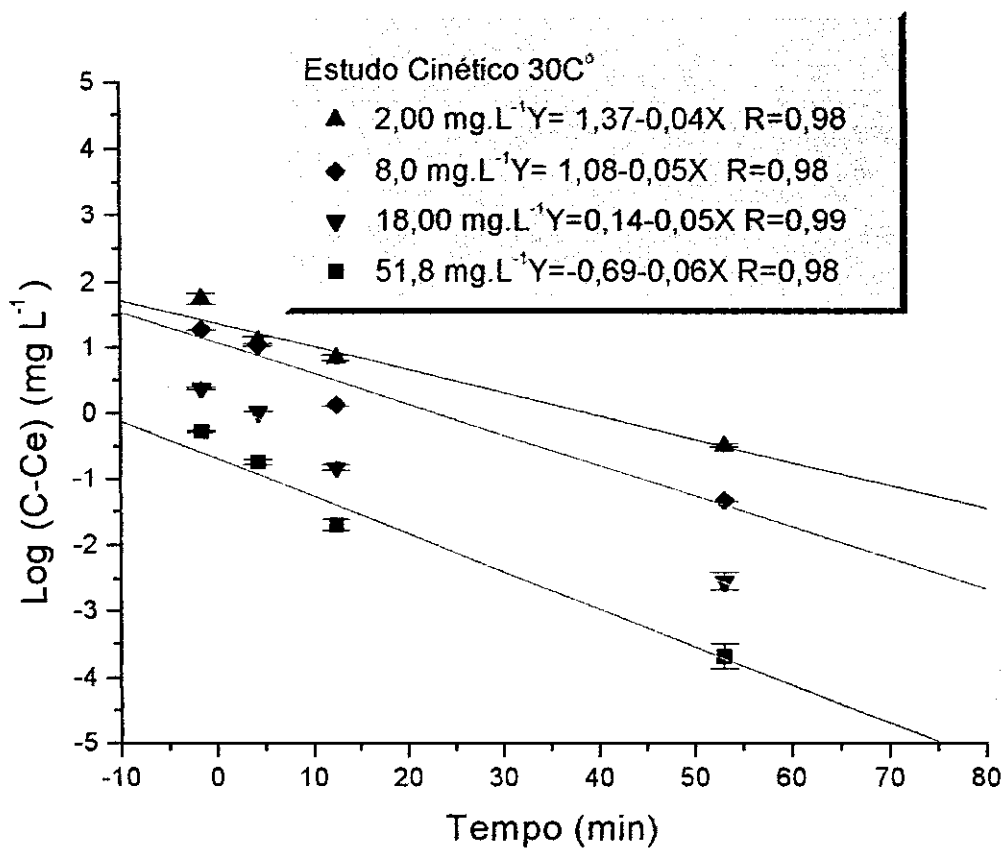


Figura 4.9: Valores de concentração de chumbo em diferentes intervalos de tempo de agitação em sistemas de adsorção com diferentes valores de concentração inicial.

Tabela 4.14 : Coeficiente angular e linear das equações de reta obtidas para o cálculo da constante de velocidade de adsorção, com diferentes valores de concentração inicial para o elemento chumbo.

Concentração inicial de Pb( $\pm 0,02$ )mg.L <sup>-1</sup> )	Coef Angular ( $\pm 0,02$ )	Coef Linear ( $\pm 0,02$ )	Coef. de Correlação ( $\pm 0,02$ )
2,00	-0,04	1,37	0,98
8,00	-0,05	1,08	0,98
18,00	-0,05	0,14	0,99
51,00	-0,06	0,69	0,98

Tabela 4.15: Valores de constante de velocidade de adsorção ( $k_{ad}$ ) calculados a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas com diferentes valores de concentração inicial para o elemento chumbo.

Concentração inicial de Pb ( $\pm 0,02$ ) mg L <sup>-1</sup>	$k_{ad} 10^{-3} (\pm 2)$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
2,00	92
8,00	115
18,00	115
51,00	138

Analisando-se a Figura 4.9 e a Tabela 4.15 observa-se que os sistemas de adsorção que utilizam concentrações de chumbo inicialmente mais elevadas apresentam valores maiores de constante de velocidade ( $k_{ad}$ ) que aqueles obtidos para as soluções mais diluídas. Este feito pode ser explicado ao considerar-se que, em suspensões mais concentradas de íons metálicos, há um maior número de choques dos íons metálicos com a superfície do material adsorvedor.

Estudos cinéticos adicionais foram executados visando determinar como a variação de temperatura do sistema de adsorção influencia os valores da constante cinética -  $k_{ad}$ . Estes cálculos foram feitos para o elemento chumbo aonde se observou que a temperatura que apresentou maior valor de  $k_{ad}$  foi obtida a 30°C, acima e abaixo deste valor o sistema apresentou menores valores de  $k_{ad}$  Figura 4.10 e Tabela 4.17.

A Figura 4.10 apresenta as equações de retas obtidas para os ensaios de adsorção de chumbo em diferentes temperaturas, os valores de coeficiente angular obtidos foram utilizados no cálculo da constante de velocidade  $k_{ad}$ . Este tipo de gráfico foi também obtido para os outros metais em estudo, os valores de  $k_{ad}$  podem ser observados na Tabela 4.18.



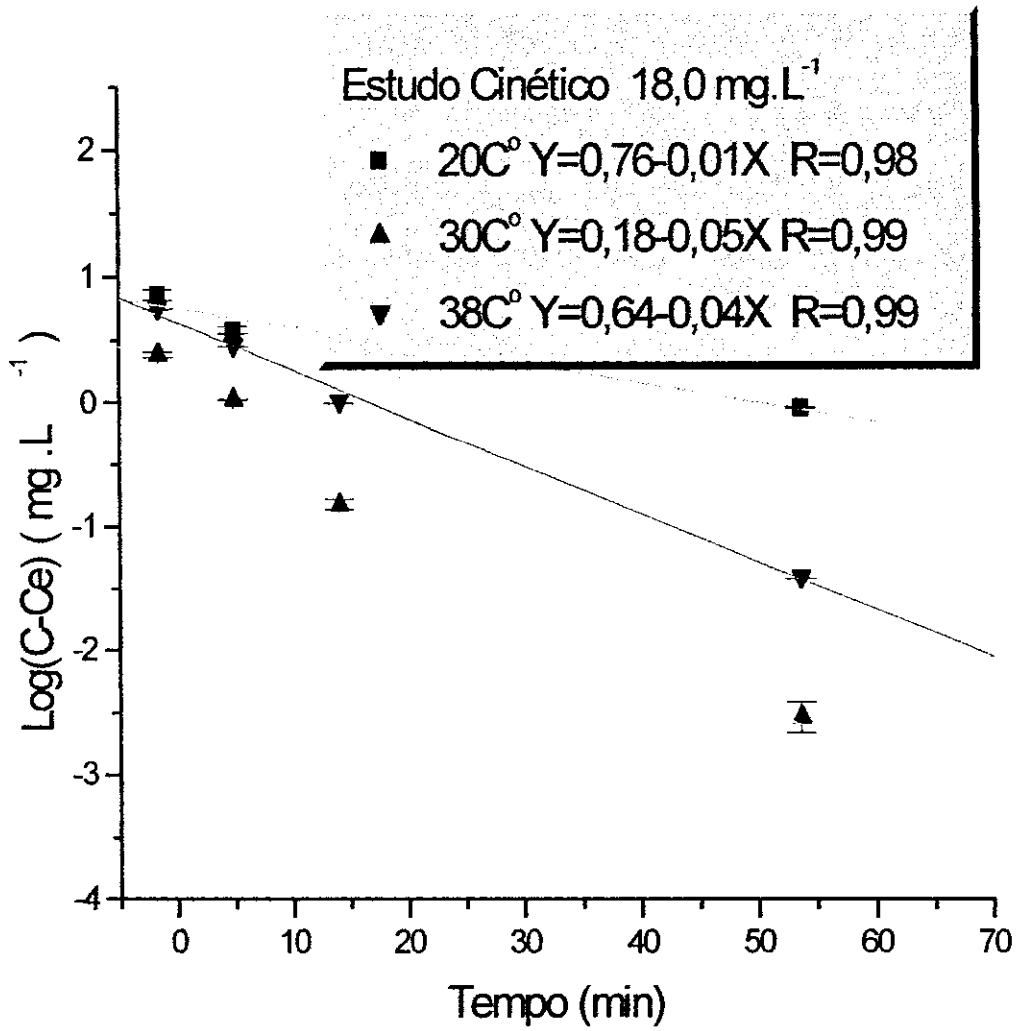


Figura 4.10: Valores de concentração por tempo de agitação em sistemas de adsorção de chumbo com mesma concentração inicial a pH 6,00 em diferentes temperaturas ( 20 °C, 30 °C e 38 °C ).

Tabela 4.16: Coeficiente angular e linear das equações de reta obtidas para a adsorção de chumbo, para um mesmo valor de concentração inicial em sistemas de adsorção a diferentes temperaturas.

Temperatura do sistema (°C)	Coef Angular ( $\pm 0,02$ )	Coef Linear ( $\pm 0,02$ )	Coef de Correlação
20	-0,01	0,76	0,98
30	-0,05	0,18	0,99
38	-0,04	0,64	0,99

Tabela 4.17 : Valores de  $k_{ad}$  calculados a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas, para um mesmo valor de concentração em sistemas de adsorção a diferentes temperaturas.

Temperatura do sistema (°C)	$k_{ad} 10^{-3} (\pm 2)$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
20	23
30	115
38	92

Tabela 4.18 : Valores de  $k_{ad}$  calculados a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas para o processo de adsorção de  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  com mesmo valor de concentração inicial em sistemas a diferentes temperaturas.

Metal adsorvido	Temperatura do sistema (°C)	Coef Angular	$k_{ad} 10^{-3} (\pm 0,02)$ ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ )
Ni	20	$-(1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	2,30
	30	$-(1,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	3,90
	38	$-(0,64 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	1,47
Cu	20	$-(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	35,0
	30	$-(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	41,0
	38	$-(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	25,0
Cd	20	$-0,02 \pm 0,02$	46,1
	30	$-0,04 \pm 0,02$	92,1
	38	$-0,04 \pm 0,02$	89,8

Os sistemas de adsorção de níquel, cádmio e chumbo também apresentam os maiores valores de velocidade em sistemas com temperatura de 30°C. Da mesma forma que observado para os modelos de Freundlich e de Langmuir, o aumento de temperatura além de 30°C não contribuiu para o processo de adsorção, resultando em diminuição da velocidade de adsorção. Este efeito pode ser atribuído ao aumento da taxa de

dissolução da magnetita, observado também em outras condições adversas, como em suspensões muito ácidas ou muito alcalinas.

As constantes de velocidade obtidas para os diversos sistemas em estudo são da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas para outros materiais adsorvedores não convencionais descritos em literatura, Tabela 2.4.

#### 4.5. ESTUDOS TERMODINÂMICOS

Os resultados obtidos para os diferentes sistemas de adsorção analisados forneceram informações quanto ao comportamento termodinâmico do sistema. Para este estudo utilizou-se:

- A equação  $\log K_c = \Delta S^\circ / 2,303 R - \Delta H^\circ / 2,303 R T$  (XIII) onde  $K_c = C_{ac} / C_e$ ,
- A equação  $\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_c$ ,
- A Figura 4.11. obtendo-se a equação de reta onde o coeficiente angular =  $-\Delta H^\circ / 2,303 R$  e o coeficiente linear =  $\Delta S^\circ / 2,303 R$  e  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (80).

Aonde:

$\Delta S^\circ$  – Variação de Entropia padrão,

$\Delta H^\circ$  - Variação de Entalpia padrão,

$K_c$  - Constante de equilíbrio termodinâmico,

$C_{3c}$  - Concentração de metal retido no adsorvedor nas condições de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),

$\Delta G^\circ$  - Variação de Energia livre de Gibbs.

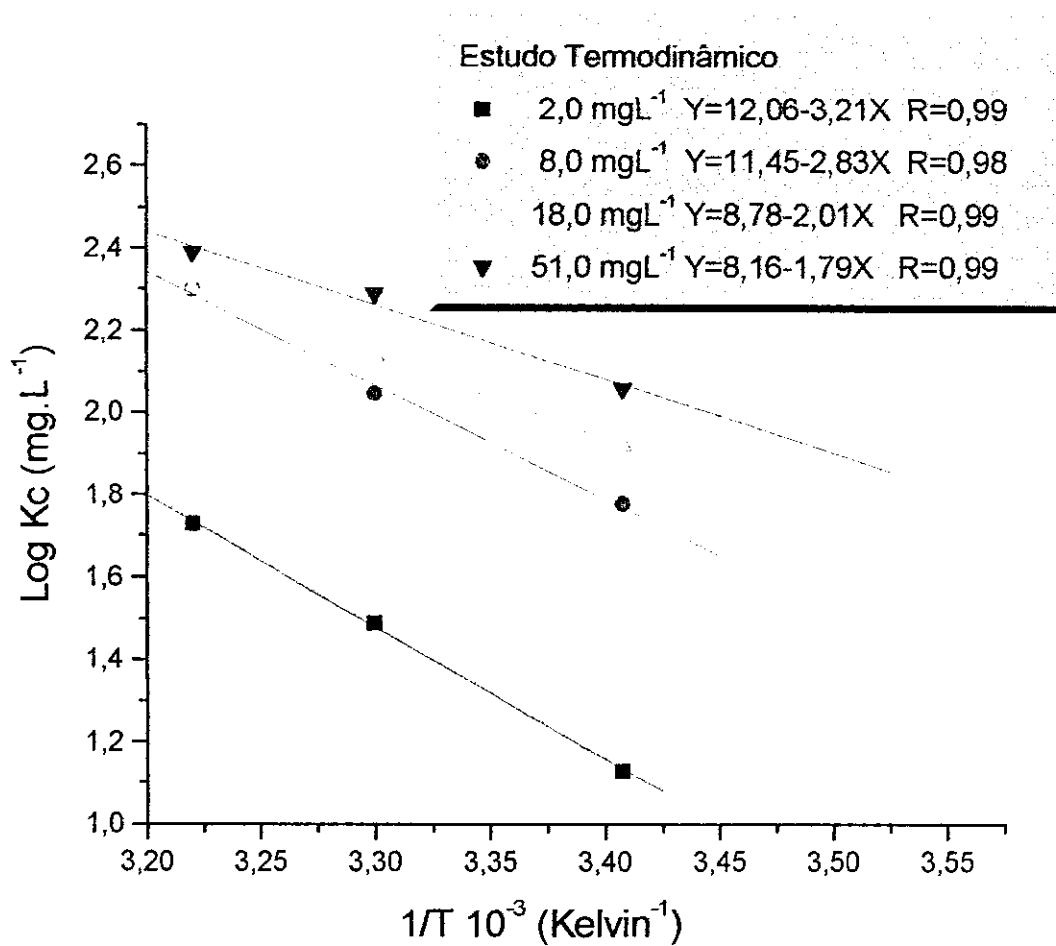


Figura 4.11: Valores de constantes termodinâmicas em função da temperatura do sistema de adsorção de chumbo em diferentes valores de concentração inicial.

Comparando-se o comportamento da Figura 4.11 com a Tabela 4.19 e a Tabela 4.7, para o modelo matemático. Observa-se que, de um modo geral, o processo de adsorção ocorre com maior desenvolvimento em soluções mais concentradas. No entanto, em sistemas de concentração inicial maior resfriados pode-se observar menor taxa de remoção. Os sistemas mais concentrados são mais susceptíveis a variação de temperatura.

**Tabela 4.19: Coeficiente linear e angular das equações de reta obtidas para sistemas de adsorção de Pb com diferentes valores de concentração inicial em diferentes temperaturas.**

Concentração inicial de Pb (mg L <sup>-1</sup> ) (±0,02)	Coef Angular (±0,02)	Coef Linear (±0,02)	Coef de Correlação (±0,02)
2,00	-3,21	12,06	0,99
8,00	-2,83	11,45	0,98
18,0	-2,01	8,78	0,99
51,0	-1,79	8,16	0,99

Os valores obtidos para  $\Delta H^\circ > 0$  e de  $\Delta G^\circ$  indicam que o processo de adsorção é endotérmico em adsorção ativada. O comportamento da adsorção ativada é

característico de adsorção com características químicas e físicas, quando em predomínio das características de adsorção química o aumento de temperatura aumenta a entropia do sistema, facilitando o contato entre as moléculas e o processo de adsorção. Este efeito ficou evidente no intervalo de 20°C a 30°C. No entanto, pôde-se observar que em temperaturas acima de 30°C o sistema de adsorção apresenta menor desenvolvimento. Este efeito pode ser explicado pelo aumento das características de adsorção física, onde o aquecimento dificulta o processo de adsorção, ou ainda, pelo aumento da dissolução do material adsorvedor.

Tabela 4.20 : Valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  calculados a partir do coeficiente angular e linear das equações de reta obtidas para sistemas de adsorção de Pb com diferentes valores de concentração inicial, calculo do  $\Delta G^\circ$  em diferentes temperaturas (20 °C, 30 °C e 38 °C).

Concentração inicial de Pb (mg L <sup>-1</sup> ) (±0,02)	$\Delta H$ (±0,05) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Temperatura do sistema (°C)	log K <sub>c</sub> (±0,02)	$\Delta G$ (±0,02) (kJ mol <sup>-1</sup> )
2,00	61,46	20	1,13	-6,34
		30	1,49	-8,64
		38	0,88	-5,24
8,00	54,19	20	0,33	-1,85
		30	2,29	-13,29
		38	2,39	-14,23

Concentração inicial de Pb (mg L <sup>-1</sup> ) (±0,02)	ΔH (±0,05) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Temperatura do sistema (°C)	log K <sub>c</sub> (±0,02)	ΔG (±0,02) (kJ mol <sup>-1</sup> )
18,0	40,21	20	1,78	-9,99
		30	2,18	-12,65
		38	1,99	-11,85
51,0	34,27	20	2,17	-12,17
		30	2,14	-12,42
		38	2,30	-13,70

Os valores obtidos para a energia livre de Gibbs nas diferentes concentrações iniciais do sistema de adsorção de chumbo indica que o íon metálico se liga a superfície do adsorvedor por adsorção ativada, de 5 a 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Estes íons adsorvidos permaneceram mais firmemente presos à superfície do material adsorvedor em soluções inicialmente mais concentradas que em soluções inicialmente mais diluídas, Tabela 4.20.

O estudo termodinâmico do processo de adsorção foi realizado para a adsorção dos íons metálicos Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> utilizando-se as equações de reta obtidas na Figura 4.12. pode-se calcular a entalpia e a energia livre de Gibbs. Os resultados permitem a comparação entre os sistemas de adsorção utilizando a magnetita como material adsorvedor de metais com diferentes raios de hidratação



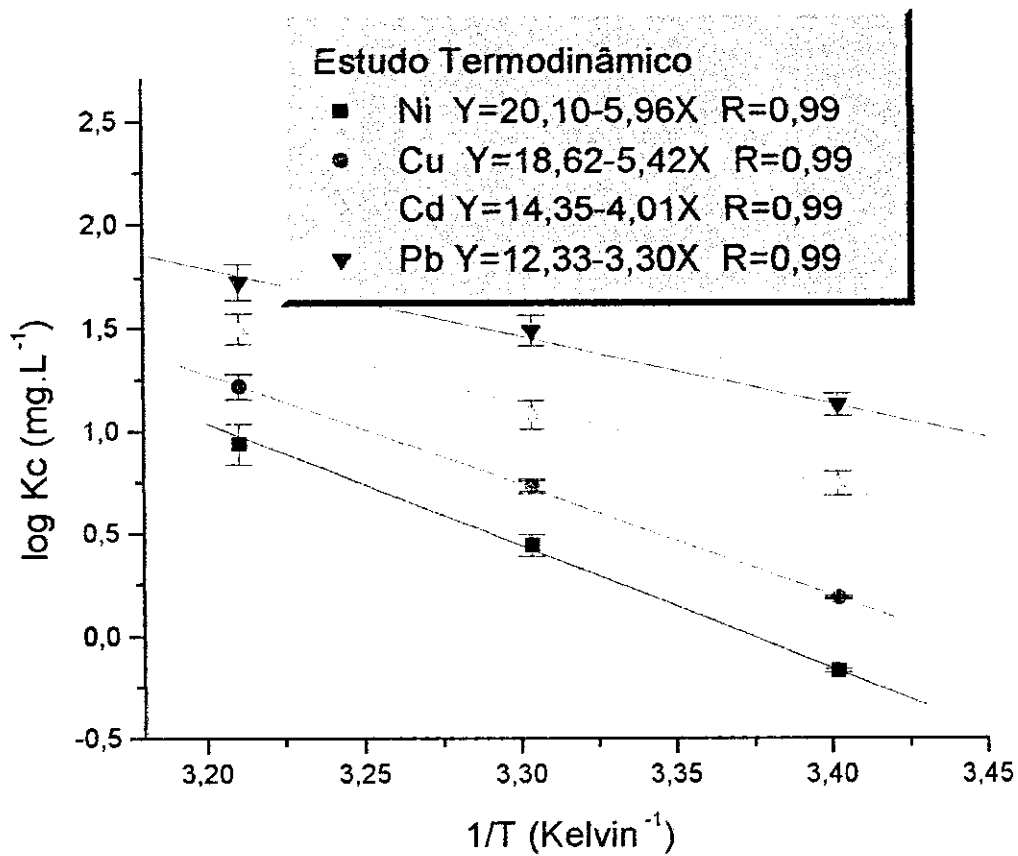


Figura 4.12: Valores de constantes termodinâmicas para a adsorção dos íons metálicos Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em função da temperatura do processo de adsorção em pH 6,00 com as mesmas concentrações iniciais.

Tabela 4.21 : Coeficiente angular e linear das equações de reta obtidas para os sistemas de adsorção dos diferentes íons metálicos em concentração inicial de  $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$

Elementos	Coef Angular ( $\pm 0,02$ )	Coef Linear ( $\pm 0,02$ )	Coef. de Correlação ( $\pm 0,02$ )
Ni	-5,96	20,10	0,99
Cu	-5,42	18,62	0,99
Cd	-4,01	14,35	0,99
Pb	-3,30	12,33	0,99

Comparando-se os valores de energia livre de Gibbs obtidos por meio da Figura 4.12, e as Tabelas 4.21 e 4.22 observa-se que os outros íons metálicos também estão ligados à superfície do material adsorvedor em ligação de caráter intermediário, com características predominantes de adsorção química de carácter endotérmico, onde o aquecimento até  $30^\circ\text{C}$  favorece a reação de adsorção.

Os valores obtidos de energia livre de Gibbs para os elementos chumbo e cádmio indicam a adsorção ativada com predominância química e que os elementos

com maior massa molar apresentam tendência a se ligar com maior energia à superfície do material adsorvedor, Tabela 4.22.

**Tabela 4.22 : Valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  (a  $30^\circ\text{C}$ ) calculados a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas para os diferentes metais em concentração inicial de  $\text{Co} = 20 \text{ mg L}^{-1}$**

<b>Elementos</b>	<b><math>\Delta H</math> (<math>\pm 0,05</math>) (<math>\text{kJ mol}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\Delta G</math> a <math>30^\circ\text{C}</math> (<math>\pm 0,02</math>) (<math>\text{kJ mol}^{-1}</math>)</b>
Ni	114,12	-7,54
Cu	103,78	-7,54
Cd	76,78	-9,40
Pb	63,19	-12,42

Os resultados obtidos para a entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e para a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) concordam com os sistemas de adsorção citados em literatura, e comprovam que o processo de adsorção ativada é facilitado com aumento de temperatura, como ocorre em sistemas endotérmicos, com valores de  $\Delta H^\circ > 0$ . Os valores obtidos de entropia e a energia livre de Gibbs  $\Delta G^\circ < 0$  são característicos de sistemas espontâneos, Tabela 2.6.

## DISCUSSÃO

A indústria siderúrgica de grande porte produz cerca de 17 toneladas diárias do resíduo lama de aciaria. Amostras deste resíduo foram coletadas e caracterizadas, os resultados indicaram tratar-se de um material constituído predominantemente por magnetita em partículas de dimensão muito reduzida. Estes resultados foram importantes para o direcionamento da possível aplicação do resíduo no processo produtivo, na utilização em processos onde é fundamental grande área específica, como no caso de materiais adsorvedores.

No presente trabalho foram estudados diversos sistemas de adsorção com o resíduo siderúrgico rico em magnetita como material adsorvedor de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em solução. Foi estudado o comportamento da magnetita em sistemas aquosos ácidos, a quantidade de metal removida da solução, o mecanismo do processo de adsorção, a concordância com os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich, o cálculo da velocidade de adsorção e das constantes termodinâmicas, entalpia e energia livre de Gibbs. Estes valores obtidos são muito importantes no estudo do comportamento do material

adsorvedor e da possibilidade de sua utilização em processos de tratamento de efluentes industriais.

### 5.1. O ESTUDO DE VARIAÇÃO DE pH

O estudo do sistema resíduo e solução de ácido sulfúrico forneceu importante informação quanto ao comportamento da magnetita em meio aquoso. No início, ocorre o processo de dispersão e a medida em que aumentam os intervalos de agitação em meios ácidos observa-se também o aumento dos valores de pH do sistema. Este comportamento é resultante da dissolução da magnetita e é observado em sistemas ácidos, com valor inicial de  $\text{pH} < 5,50$ , Figura 4.1.

O estudo da variação dos valores de pH em sistemas de adsorção resíduo +  $\text{Cd}^{2+}$  em suspensão aquosa ácida permitiu observar o mecanismo de adsorção, nos intervalos iniciais de tempo de agitação, o metal é adsorvido e há a liberação de íons  $\text{H}^+$ , com resultante abaixamento do valor de pH. Este efeito está de acordo com o mecanismo de adsorção do óxido de ferro (hematita) descrito em literatura, Figura 4.2 e Equações I, II, III e IV.

O estudo do sistema resíduo e solução de ácido sulfúrico e do sistema resíduo +  $\text{Cd}^{2+}$  em suspensão ácida, indica que o processo de adsorção ocorre em maior extensão nos primeiros 60 min. de agitação e que a partir deste intervalo de tempo passará também a ocorrer maior desenvolvimento do processo de dissolução da magnetita. Observado por meio do aumento de valores de pH. Após 120 min de agitação o sistema entrar em equilíbrio e os valores de pH atingem patamar de 6,5 a 7,0.

O processo de dissolução passa a ocorrer em maior extensão , após intervalos de tempo de agitação maiores que 60 min, em meios ácidos e sob aquecimento, Tabela 4.1. Foi observado que o sistema, mesmo nas condições mais adversas, como a valor de pH 1,00 e com agitação de 120 min, apresenta concentração de ferro de  $8,45 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$  em solução, Tabela 4.1. Este valor de concentração se encontra dentro do limite permitido para descarte de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ (80).

Os materiais sólidos quando em sistemas aquosos apresentam diversos fenômenos de interação sólido - líquido, são observados processos de adsorção, inchamento, dispersão, flotação, sedimentação e ainda de dissolução. Os sistemas aquosos apresentarão em maior extensão um ou outro fenômeno conforme a natureza das espécies envolvidas, em meios aquosos muito ácidos é de se esperar que muitos adsorvedores apresentem certo grau de

dissolução(39). O material em estudo não apresenta comportamento diferente do esperado, ou seja, em meios ácidos apresenta certo grau de dissolução. Este processo de dissolução poderá, no entanto, ser contornado por meio de controle das variáveis do processo.

## **5.2. MODELOS DE ADSORÇÃO - ISOTERMAS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH**

Os valores obtidos de  $n$  e  $RL$  indicam que o processo de adsorção é favorável para todos os elementos estudados. Conforme se pôde observar, quanto maior a massa molar do elemento, maior o valor de  $n$  e de  $RL$ , Tabela 5.1 e Tabela 5.2. Este fato refletirá também sobre a porcentagem de remoção, pois quanto maior a massa molar e o raio hidratado maior será a porcentagem de remoção do metal em suspensão, após o sistema ter atingido a condição de equilíbrio. No entanto, mesmo em condições desfavoráveis, a taxa de remoção será sempre superior a 50%.

**Tabela 5.1: Valores de raio iônico hidratado, massa molar, porcentagem de remoção, energia livre de Gibbs e velocidade de adsorção dos elementos níquel, cobre, cádmio e chumbo.**

Elementos	Massa Molar	Raio iônico hidratado	Porcentagem de remoção (%)	$\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$k_{ad} \cdot 10^3$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
níquel	58,71	0,44	61,08	-7,54	3,90
cobre	63,54	0,57	82,39	-7,54	41,0
cádmio	112,40	0,70	78,88	-9,40	92,1
chumbo	207,19	0,78	92,98	-12,7	115

Os sistemas de adsorção estudados apresentam concordância com os modelos de Langmuir e Freundlich, considerando retenção do metal em monocamada, em superfície homogênea, em um número fixo de sítios ativos com a mesma energia, e com distribuição exponencial de calor de adsorção. Os processos de adsorção que seguem estes dois modelos teóricos, usualmente apresentam também reversibilidade, ou seja, o metal retido pode ser desorvido. Este efeito poderá ser aproveitado em processos de recuperação do metal e do material adsorvedor.



Os modelos de adsorção de Frumkin, Temkin e de Nikitas não foram considerados em maior profundidade. Eles são modelos de adsorção sólido - líquido com elevado grau de detalhamento em escala microscópica sendo aplicáveis a sistemas eletroquímicos de espécies com elevada pureza. Estes modelos consideram a superfície adsorvedora com sítios ativos de diferente energia, a interação de atração e de repulsão entre as moléculas adsorvidas e a presença das moléculas de solvente.

A magnetita em estudo apresenta características não recomendáveis para a aplicação destes modelos detalhados, devido a presença de algumas impurezas. Estas impurezas não alteram substancialmente o processo de adsorção, mas não podem existir nos estudos dos modelos de elevado detalhamento.

**Tabela 5.2: Valores de obtidos de RL e n nos processos de adsorção de Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>.**

Elemento	Langmuir		Freundlich	
	RL processo de adsorção favorável	RL obtido	n processo de adsorção favorável	n obtido
Ni	0<RL<1	0,57	2<n<10	2,94
Cu	0<RL<1	0,88	2<n<10	4,76
Cd	0<RL<1	0,94	2<n<10	5,26
Pb	0<RL<1	0,94	2<n<10	9,00

### 5.3. A CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ADSORÇÃO ( $k_{ad}$ )

Os valores obtidos de  $k_{ad}$  indicam que a velocidade de adsorção aumenta para metais com maior massa molecular e raio iônico hidratado, Tabela 5.1. Estes metais formam íons hidratados maiores com menor mobilidade, mais fáceis de serem adsorvidos, representando também os maiores teores de remoção.

O valor de  $k_{ad} = 115 \cdot 10^{-3} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , para o sistema de adsorção do chumbo, significa que 1 kg de resíduo siderúrgico úmido, agitado durante 60 min, remove cerca de 7 g de chumbo presente na solução. Este valor removido pode, em muitos casos, representar a adequação do efluente tratado aos teores exigidos pela legislação, que, no caso do níquel, onde a concentração de  $3,65 \text{ mg L}^{-1}$  pode ser reduzida para  $2,05 \text{ mg L}^{-1}$ , e este teor se encontra dentro dos limites de descarte permitidos pela legislação.

Os valores de  $k_{ad}$  dos sistemas de adsorção utilizando o resíduo como material adsorvedor estão dentro dos intervalos observados para outros adsorvedores citados em literatura, Tabela 2.7. Estes valores indicam que o resíduo siderúrgico apresenta velocidade de adsorção favorável à sua utilização como adsorvedor para remoção de cádmio, níquel, cobre e chumbo de soluções.

#### 5.4. A ENTALPIA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Os valores de entalpia obtidos são maiores que zero, o que demonstra que os processos de adsorção em estudo são edotérmicos em adsorção ativada com características predominantes de adsorção química onde o aquecimento favorece a adsorção. Os valores de entropia e de energia livre de Gibbs indicam que também se trata de sistemas espontâneos.

Os valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) estão todos entre  $-7,00$  e  $-13,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que caracteriza o fenômeno como de adsorção ativada, de caráter intermediário entre a adsorção química e a adsorção física. Esta adsorção apresenta caráter predominante de adsorção química, com alguma localização do metal na superfície do sólido adsorvedor. Este comportamento é diferente do que é esperado para a adsorção física não localizada com  $\Delta G^\circ$  entre  $0$  e  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  onde o aquecimento não favorece o processo de adsorção.

Os valores obtidos de energia livre e o caráter de adsorção ativada das interações superficiais sugerem a possibilidade de dessorção e possível aproveitamento do metal retido.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos e as informações levantadas indicam que a magnetita obtida como produto secundário da etapa de conversão do ferro gusa em aço no processo siderúrgico apresenta características favoráveis ao seu uso como adsorvedor dos metais: níquel, cobre, cádmio e chumbo em soluções e que os valores de constante de velocidade de adsorção ( $k_{ad}$ ) e da porcentagem de remoção de metal, colocam o resíduo nas mesmas condições operacionais que aquelas reportadas para os adsorvedores não – convencionais citados em literatura.

O estudo do processo de adsorção em diversos valores de concentração inicial de metal, de pH e de temperatura do sistema demonstrou concordância com os modelos teóricos de Langmuir e de Freundlich, que apresenta adsorção em monocamada. Os valores das constantes de Langmuir e de Freundlich obtidos se encontram no intervalo esperado para sistemas de adsorção favoráveis, apresentando maior eficiência na remoção dos íons em soluções concentradas de metais, com valor de pH 6,00 e em sistemas de adsorção a temperatura de 30°C.

Os resultados experimentais obtidos indicam que o processo de adsorção que utiliza o adsorvedor não - convencional em estudo concorre com o processo de dissolução. Este efeito de dissolução é também observado para outros materiais adsorvedores, e pode ser contornado por meio do controle das variáveis do processo de adsorção, como a utilização em meios aquosos próximos das condições de maior adsorção, a valor de pH 6,00 , em soluções concentradas de metais e temperatura de 30°C.

Os valores das constantes termodinâmicas e de energia livre de Gibbs demonstraram que o processo de adsorção em estudo é endotérmico, espontâneo, característico de adsorção ativada predominantemente química e de carácter parcialmente localizado. Esta propriedade é muito útil em processos de dessorção e de recuperação dos metais retidos.

## TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho confirma que o resíduo em estudo pode ser utilizado como material adsorvedor de íons metálicos em solução, com desempenho comparável a adsorvedores não convencionais já utilizados. Este trabalho pode ser complementado com a execução de ensaios de remoção de íons metálicos de efluentes industriais nas melhores condições de adsorção determinadas.

Estudos adicionais podem ser realizados objetivando maior estabilização química do material adsorvedor. A realização de estudos visando aumentar a estabilidade do adsorvedor em meios agressivos, como a baixos valores de pH ou ainda em sistemas aquecidos permite que o material em estudo possa ser utilizado para o tratamento de maior quantidade de efluentes industriais.

O estudo da magnetita sob a atuação de campo magnético fornece importantes informações quando a variação da capacidade adsortiva com a aplicação de campo magnético e a possibilidade da utilização de equipamentos de separação magnética para a remoção do

material adsorvedor saturado do meio de adsorção. Esta última propriedade pode permitir ainda a utilização de leitos adsorvedores de magnetita em processos de remediação de solos contaminados.

## REFERÊNCIAS

- 1 BIDDLE, D. Recycling for profit: The new green business frontier. *Harvard Bussines Review*, 71:145-156, 1993.
- 2 LAMAS, V.P.; MINES, C.R.C., JUNQUEIRA, S.A. E FORMIGA, R.G. Aproveitamento da lama de aciaria na sinterização da Belgo - Mineira via misturador In: Associação Brasileira de Metais e Metalurgia. Anais do 49º Congresso internacional de tecnologia metalúrgica e de materiais. Anhembi , São Paulo, p.537-541, 1994.
- 3 RACHNER, I.H.G. Steel plant waste treatment In : ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS E METALURGIA. Anais do 49º Congresso Internacional de tecnologia metalúrgica e de materiais. Anhembi, São Paulo, p. 473-549, 1994.
- 4 KRUGER, P.V. Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia. *Metalurgia & materiais*, 4:116-119, 1995.
- 5 MAY, P. H Economia ecológica - aplicações no Brasil. 1 Ed Campus p 179, 1995.



- 6 MORPER, M.R. Combination therapy tackles wastewater toxins *Chem. Enginee* 15: 66-70, 1999.
- 7 COMMITTEE ON LONG RANGE SOIL AND WATER CONSERVATION Soil and water quality an agenda for agriculture v 10, Salts and Trace Elements Ed National Academy of Science, p. 377-397, 1993.
- 8 ABRÃO, A.; LUGÃO, A.B.; LAINETTI, P.E.O.; MINDRISZ, A.C.; FLUES, M.S.M.; ORTIZ, N.; CAMILO, R.L.; ROCHA, S.M.R. Report on pollution and remediation in Brazil – United Nations Industrial Development Organization –UNIDO and IPEN/CNEN-SP. Relatório Técnico, São Paulo, 78 p, 1999.
- 9 KRUGER, P V Reciclagem na indústria siderúrgica In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS E METALURGIA : Anais do 49º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, Anhembi, São Paulo, p. 461-471, 1994.
- 10 MCINNES, R., JAMESON, K. AND AUSTIN, D. Scrubbing toxic *Chem Enginee* 4:32-33, 1992.
- 11 METALS AND ORES In: Materials and Technology, Longmans ,London, England, p. 151-187, 1970.
- 12 STEEL MANUFACTURE In: Enciclopedia of Science and Technology, v 9, Longmans, England, p. 89-102, 1960.

- 13 DYDA, M., STEVULA, L., MADEJ, J., FRATALOVA, D. AND KRISTIN, J. Melanites in ceramic products from the waste brown mud. *Mineralia slovacca* 26:197-205, 1994.
- 14 BRONKALA, W.J. Purification Do it with magnets *Chem.Eng*,14 :133-138, 1988.
- 15 KLEIN, C AND HURLBUT, C.S. Manual of mineralogy revised, Longmans, 21<sup>st</sup> Ed. 374-375, 1993.
- 16 SANTOS, P.S. Ciência e tecnologia de argilas, v2, 2<sup>a</sup>Ed, Edgard Blucher, p 853, 1992.
- 17 LEINZ, V. e AMARAL, S.E. Minerais e rochas. In: Geologia geral, Ed. Nacional, 33-52, 1989.
- 18 SILVA, M.J., BERNADOU, J.P. E GARCIA, A. Purificação do ferro e sua caracterização através de propriedades magnéticas. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS E METALURGIA . Anais do 49<sup>o</sup> Congresso internacional de tecnologia metalúrgica e de materiais, Anhembi São Paulo 21-27, 1994.
- 19 ADAMSON, A.W. Physical chemistry of surfaces. Intersciences publishers, 397-421, 1967.
- 20 VAN VLACK, L.H.- Princípios de ciência e tecnologia dos materiais 4<sup>a</sup>. Edição Campus, São Paulo, 322-325, 1988.

- 21 DANA, J.D. Manual de Mineralogia, Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro, 326-333, 1981.
- 22 AOKI, T. AND MUNEMORI, M. Recovery of chromium VI from wastewater with iron III hydroxides-Adsorption mechanism of chromium VI on iron III hydroxide. *Wat. Research* 16:793-796, 1982.
- 23 SINGLEY, J.E. AND SULLIVAN, J.J.H. Reaction of metal ions in dilute solution: Recalculation of hydrolysis of iron III data. *J. Am Wks. Ass.* 61:190-192, 1990.
- 24 SINGLEY, J.E. AND BLACK, A.P. Hydrolysis products of iron III. *J. Am. Wks.* 59:1549-1564, 1990.
- 25 BENJAMIN, M.M. Adsorption and surface precipitation of metals on amorphous iron oxyhydroxide. *Envirom. Scis Tech* 17:686-692, 1983.
- 26 PARKS, G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems *Chem.Rev* 68:177-1988, 1965.
- 27 MUSIC, S. AND RISTIC, M. Adsorption of zinc II on hydrous iron oxides *J.Radio.Nucl.Chem.* 162, 2:351-362, 1992.

- 28 VALERY, W., EVELIN, S.S. E OLIVEIRA, R.N. Comparação de técnicas de análise granulométrica de partículas finas e ultrafinas. In: ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Coordenação Kahn H. Anais do Congresso de caracterização tecnológica na engenharia e indústria mineral, Editora da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo 179-209, 1990.
- 29 ALLOWAY, B.J. AND AYRES, D.C. Chemical principles of environmental pollution In: Analysis and monitoring of pollutants- Chapman & Hall Boundary Row - Londres - Inglaterra 59-105, 1993.
- 30 FERREIRA, N.S. AND VEIGA, M.M. Control of mercury bioavailability by sediments adsorption . In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL. Proceedings of Eco Urbs 95. .Rio de Janeiro 53-65, 1995.
- 31 HAGER, F.D.V AND CASARINI, D.C.P. Tecnologias de remediação de locais contaminados: Métodos físicos e químicos. Bombeamento contenção e torres de aeração In: Microbiologia e prevenção da poluição de águas subterrâneas . Publicação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo N° 12, 1998.
- 32 NAVRATIL, J.D., TODD, T.A. AND VAN VLIET, J.A. Chemical separation activities in environmental management. Publicação do INEEL- Idaho National Engineering and Environmental Laboratory N° 80, 1997.
- 33 IDAHO NATIONAL ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL LABORATORY NAVRATIL, J.D. *Removal of radioactive materials and heavy metals from water using magnetic resin*. US Patent 5.595.666 Aug 21. 1997.

- 34 LEE, J.D. Química Inorgânica 3<sup>a</sup>.Ed. Edgard Blucher 194-19, 1980.
- 35 PAPACHRISTOU, P., HARALAMBOUS, K.L., LOIZIDOU, M. E SPYRELLIS, N. - Studies on the nickel removal from aqueous solutions *J. Environ Sci Health - Environ Sci* 28:135-138, 1993.
- 36 BARAÚNA, O.S. Estudo do efeito de três fatores no poder descorante de uma argila esmectita através de um planejamento fatorial *Cerâmica* 42:49-53, 1996.
- 37 STEPHEN, B. W. Hydrophobic zeolite adsorbent a proven advancement in solvent separation-*Environ. Progr* 12, 3: 225-226, 1993.
- 38 KESRAOUL-OUKI S., CHEESEMAN, C. AND PERRY, R. Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal . *Environ. Sci Technol* 27, 6 :1108-1109, 1993.
- 39 CASARINI, D.C.P. AND DIAS, C.L. Caracterização do solo em suas propriedades físicas, químicas e biológicas In: Microbiologia e prevenção da poluição das águas subterrâneas. Publicação do Instituto de Geociências USP 20-37, 1998.
- 40 EDWARDS, M. AND BENJAMIM, M.M. Regeneration and reuse of iron hydroxide adsorbents in treatment of metal bearing wastes. *J. Wat. Pol. Cont. Fed* 61:481-490, 1989.

- 41 GREEGG, S.J. The surface chemistry of solids, 3<sup>o</sup>Ed Chapman & Hall Ltda, p 453, 1951.
- 42 TODOROVIC, M., MILONJIC, S.K., COMOR, J.J. AND GAL, I.J. Adsorption of radioactive ions Cs 137 (+), Sr 85 (2+) and Co 60 (2+) on natural magnetite and hematite. *Sep.Sci and Tech* (27) 5:671-679, 1992.
- 43 PARIDA, K.M., GORAI, B., D.A.S, N.N. AND RAO, S.B. Studies on ferric oxide hydroxide III Adsorption of selenite on different forms of iron oxyhydroxides *J.Coll and Inter* 185:355-362,1997.
- 44 MAEDA, S., OHKI, A.; SAIKOJI, S. AND NAKA, K. Iron III hydroxide loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic III and arsenic V *Sep. Sci and Tech* (27) 5:681:689, 1992.
- 45 LANOUILLE, K.H. Heavy metals removal. Chemical engineering deskbook issue. v 17 73-80, 1977.
- 46 SCHAKE, A.R., AVENS, L.R., PADILLA, D.D., ROMERO, D.A. AND WORL, L.A. Magnetic separation for environmental metals remediation. In: Separation of Elements. K.L. Nash 157-169, 1987.
- 47 AMERICAN PUBLIC HEALTH Heavy metals. In: Standard methods for the examination of water and wastewater 7<sup>a</sup>. Ed 157-164., 1994.

- 48 ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. 3a.Ed Springer - Verlag p 300 , 1986.
- 49 FURTADO, M. - Troca iônica elimina metais dos efluentes . *Química e Derivados* 382:45-46, 2000.
- 50 LATOUR, C. Seeding principles of high gradient magnétic separator . *J. Am. Wat. Wks Ass.* 68 :443-446, 1976.
- 51 LATOUR, C. HGMS: Economics, applications and seed re-use. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 68:498-500, 1976.
- 52 LATOUR, C. High gradient magnetic separation a water treatment alternative. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 68: 325-327,1976.
- 53 ANDERSON, N.J., KOLARIKL, O. AND SWINTON, E.A. Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles III Immobilized metal hydroxide gels. *Wat. res.* 16: 1327-1334, 1982.
- 54 ANDERSON, N.J., ELDRIDGE, R.J., KOLARIK, L.O. AND SWEMTON, E. A. Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles II Coagulation with magnetic polymer composites *Wat.Res* 14 : 959-973, 1980.

- 55 METCALF, D AND EDDY, N. Wastewater engineering treatment disposal re-use. In: Advanced Wastewater Treatment. Mc. Graw Hill 2<sup>a</sup> Ed , 301-756, 1979.
- 56 CHAO, A. C. AND KEINATH, T.M. Destabilization of biological solids with ferric chloride *Wat. Res* 16 :23-30, 1982.
- 57 VEIGA, M.M., MEECH, J.A. AND HYPOLITO, R. Educational measures to adress mercury pollution from gold-mining activities in the Amazon *Ambio* 24:216-220, 1995.
- 58 VEIGA, M.M. AND MEECH, J.A. HgEx A heuristic system on mercury pollution in the Amazon. *Wat Air, and Soil Pol* 12: 123-132, 1995.
- 59 HEILSTORN, E.D. Removing VOC's from contaminated water. *Chem. Enginee.* 20:40-44, 1992.
- 60 TCHOBANOGLOUS, G. Design of facilities for physical chemical treatment of wastewater In: Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse.3<sup>o</sup> Ed 316-357, 1991.
- 61 ALLOWAY, B.J. AND AYRES, D.V. Inorganic pollutants - Heavy metals. Chapman &Hall. Boundary row Londres, Inglaterra 140-165, 1993.



- 62 NUNES, J.R. Tratamento de efluentes da indústria de tratamento superficial de metais. In: Programa de controle de poluição. CETESB p 30, 1990.
- 63 FLEET, B. AND MAY, I.L. Effluent control and chromium recovery for electroplating plants In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS E METALURGIA 49º Congresso Internacional de tecnologia metalúrgica e de Materiais. Anais do ...483-491, 1994.
- 64 CRISTIENSEN, E.R. AND DELWICHE, J.T Removal of heavy metals from electroplating rinse waters by precipitation, flocculation and ultrafiltration. *Wat. Res.* 16: 729-737, 1982.
- 65 ABRAO, A. Operações de troca iônica. In: Apostila do Instituto de Energia Atômica Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN 136 p, 1972.
- 66 PERRY, R. H. CHILTON, C. H. Manual de engenharia Química p. 16-4 16-10, 1980.
- 67 SHAW, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies Ed. Edgard Bucher p 200, 1975.
- 68 SUITS, C.G. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. In: The collected works of Irving Langmuir, v 9 Surface phenomena 2ª Ed Pergamon Press , 75-118., 1961.

- 69 CASTELLAN, G.W. Adsorção sobre sólidos: In Fenômenos de superfície. Físico-Química, Livros Técnicos e Científicos Editora 3ª Ed 452-463,1978.
- 70 ORTEGA, F.S., PANDOFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A. AND SOUZA, D.P.F. Mecanismos de estabilidade eletroestática e estérica. In: Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. *Cerâmica* 40:43-55, 1997.
- 71 CHOI, S., CALMANO, W. AND FORSTNER, U. Studies for separation of heavy-metals from wastewater with freshly precipitated magnetite *Acta Hydro et Hydro* (22) 6:254-260, 1994.
- 72 STUMM, W. AND MORGAN, J. J. Chemical aspects of coagulation. *J. Am Wat. Wks Ass* 54 :1-994. 1997.
- 73 BREY, W.S. Physical chemistry and its biological applications. Academic Press, England 338-429,1978.
- 74 GUERASIMOV, Y.A., DREVING, V., ERIOMIN, E. KISELIOV, A., LEBEDEV, V., PANCHENKOV, G., SHILIGUIN, A. Fenomenos superficiales- Adsorcion In: Curso de Quimica fisica Traduzido por Gabriel Esteban Guerrero, Editora Mir 441-454, 1977.
- 75 PIERCE, M. L. AND MOORE, C. B. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxyde from dilute aqueous solution *Env. Scie. Tech.* 14: 214-216, 1980.

- 76 NAMASIVAM, C. AND RANGANETHAN, K. Waste FeIII / CrIII hydroxide as adsorbent for the removal of Cr VI from aqueous solution on chromium plating industry wastewater. *Environmental Pollution*, 82: 255-261, 1993.
- 77 MCKAY, G., OTTERBURN, M.S. AND SWEENEY, A.G. The removal of colour from effluent using various adsorbents. IV Silica: Equilibria and column studies. *Wat. Res.* 14 :21-25, 1980.
- 78 PETRONI, S.L.G. Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidades de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN 100 p, 1999.
- 79 WEBB, P.A. AND ORR, C. Chemical adsorption. In: Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instruments Catalog 218-269, 1997.
- 80 MCKAY, G., OTTERBURN, M.S. AND SWEENEY, A.G. The removal of colour from effluent using various adsorbents. .III Silica: Rate process. *Wat. Res.* 14 : 15-20, 1980.
- 81 RAMAKRISHINA, K. R. AND VIRARAGHVAN, T. Use of slag for dye removal *Waste Managem.* 17, 8: 483-488, 1997.

- 82 NAMASIVAYAM, C. AND RANGANATHAN, K. Waste Fe(III) / Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solution an chromium plating industry waste water. *Environmental Pollution*, 82 :255-261, 1993.
- 83 NAMASIVAYAM, C.,THAMARAISELVI, K. AND YAMUNA, R.T. Removal of paraquat by adsorption on waste Fe(III) / Cr(III) hydroxide: Adsorption rates and equilibrium studies - *Pesticide Science*,41: 7-12, 1994.
- 84 BOCKRIS, J.O.M. AND KHAN, S.V.M. Surface electrochemistry. A molecular level approach. Plenum Press 199-210,1993.
- 85 NIKITAS, P. AND PAPPALOUISE, A. Thermodynamic and modelistic study of surface solutions. Aqueous solutions containing 2-Butanol. *J. Phys. Chem.* 94:361-370, 1990.
- 86 KIPLING, J.J. Adsorption from solutions of non-electrolytes. Academic Press 230-500, 1965.
- 87 PIERCE, M. L. AND MOORE, C. B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxyde. *Wat. Res* 16:1247-1253, 1982.
- 88 TAMURA, H. AND FURUICHI, R. Adsorption affinity of divalent heavy metal ions for metal oxides evaluated by modeling with the Frumkin isotherm. *J. Coll Inter. Science* 241-249, 1997.

- 89 MATIJEVIC, E. SAPRESKO, R.S. AND MELVILLE, J. B. Ferric hydrous oxide sols. *J. Coll Int. Science* 30:454-560, 1975.
- 90 FELTRE, R. E YOSHINAGA, S -Termoquímica In: *Físico-química* .3: 245-300, 1974.
- 91 GLASSTONE, S. Adsorption and surface phenomena In: *Physical chemistry* 2nd Edition D.Van Nostrand 1194-1228,1956.
- 92 STUMM, W. AND O'MELIA, C.R. Stoichiometry of coagulation *J. Am Wat. Wks Ass* 60:514-538, 1968.
- 93 PRAKASH, O., MELROTRA, I. AND KUMAR, P. Removal of cadmium from water by water hyacinth. *J. Environ. Engin.*113 :352-365, 1987.
- 94 SAFARITE, I. AND SAFARIKOVA, M. Cooper phythalocyanine dye immobilized on magnetite particles : An efficient adsorbent for rapid removal of polycyclic aromatic compounds from water solutions and suspensions. *Sep. Sci and Tech* (32) 14:2385-2392, 1997.
- 95 AVERY, H.E. AND SHAW, D.J. *Advanced physical chemistry calculations.* Butterworth &Co, 72-105, 1971.

- 96 KARGER, J. AND KUTHVEN, D.M. Diffusion in zeolites and other microporous solids John Wiley & Sons 230-282, 1992.
- 97 KHARE, S.K., KAMALA, K.P., SRIVASTAVA, R.M. AND SINGH, V.N. Removal of victoria blue from aqueous solution by fly ash *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 38:99-104, 1987.
- 98 SINGH, A.K., SINGH, D.P., PANDAY, K.K. AND SINGH, V.N. Wollastonite as adsorbent for removal of Fe II from water *J. Chem. Tech. Biotechnol*. 42:39-49, 1988.
- 99 MCKAY, G., OTTERBURN, M.S. AND SWEENEY, A.G. Adsorption of Dyes on Chintin I Equilibrium Studies. *Wat. Res.* 27:3043-3057, 1982.
- 100 PAPIER, E., WALTER, E. ; VIDAL, A. AND SIFFERT, B. Adsorption of stearic acid and diethylhexyl phosphate on magnetic metallic iron pigments - Electrical surface charging and adsorption competition. *J. Coll Int. Scien.* 187:529-538, 1997.
- 101 SILVA, D.L. AND LIMA, W. N. Utilização de materiais geológicos como agentes depuradores de águas residuárias. Parte 1- Caracterização química mineralógica. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA Anais do Congresso brasileiro de... 48:46-52. 1999.



M22025

**ipen**



**GOVERNO  
FEDERAL**

*instituto de pesquisas energéticas e nucleares*  
Travessa "R", nº 400 - Cidade Universitária - Butantã São  
Paulo - CEP.: 05508-900  
Tel.: (011) 3816-9000 - Fax.: (011) 212-3546  
<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.