

## **II-228 – TRATAMENTO DE FLUIDOS DE METALURGIA ATRAVÉS DO USO DE ADSORVENTES ALTERNATIVOS**

**Sara Vasconcelos dos Santos** <sup>(1)</sup>

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (SMARH/UFMG).

**Nathália Tavares Costa** <sup>(2)</sup>

Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Estudante de Engenharia Civil pela Universidade Federal de Minas Gerais.

**Luiza Notini de Andrade** <sup>(3)</sup>

Estudante de Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais.

**Camila Costa de Amorim** <sup>(4)</sup>

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (PPSMARH/UFMG). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

**Mônica Maria Diniz Leão** <sup>(5)</sup>

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutorado em Génie de Lantipollution - Institut National des Sciences Appliquées. Professora associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

**Endereço** <sup>(4)</sup>: Av. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha – Belo Horizonte – MG – CEP 31270-901 – Brasil – Tel. (31) 3409-3677 – e-mail: [camila@desa.ufmg.br](mailto:camila@desa.ufmg.br)

### **RESUMO**

Os fluidos de metalurgia são emulsões oleosas formadas pela dissolução de óleos lubrificantes minerais em água, sendo amplamente utilizados para proteger peças metálicas e aumentar a vida útil de máquinas e equipamentos, nas operações que envolvem elevado desgaste e aquecimento por atrito. Os efluentes contaminados por esses fluidos, ou por emulsões oleosas, apresentam elevada carga orgânica recalcitrante, removida de forma insuficiente pelos processos de tratamento convencionais. A utilização de resíduos siderúrgicos para o tratamento desse tipo de efluente é promissora devido à rica composição em óxidos de ferro e carbono, que lhes conferem propriedades favoráveis à remoção de frações orgânicas. O tratamento de emulsão oleosa sintética (1% v/v), a base de óleo lubrificante emulsionável, foi realizada utilizando resíduos siderúrgicos oriundos da lavagem úmida dos gases do alto-forno e aciaria. As lamas de alto-forno e aciaria, como são chamados esses resíduos, foram caracterizados físico-química e morfológicamente, apresentando predomínio de diferentes elementos e fases em suas composições. A lama de alto-forno apresentou uma composição bem distribuída de FeT (37,9%) em formas mais oxidadas, C (26,1%), e baixas concentrações de metais diversos, já na lama de aciaria houve predominância de fases reduzidas de ferro, FeT (55,4%), baixa concentração de C (1,4%), e elevadas concentrações de metais. Em processo de adsorção realizado pelo contato do efluente com os resíduos por 24 horas, sob agitação constante e pH = 3, nas concentrações de 60g/L de cada resíduo, foram obtidas elevadas eficiências de remoção de COT, DQO e turbidez, da ordem de 98%, 98% e 99%, respectivamente. A regeneração térmica da lama de alto-forno, em atmosfera oxidante e inerte e em diferentes temperaturas, foi estudada. Os resíduos regenerados a 800°C, em ambas as atmosferas, mantiveram a porcentagem de remoção de DQO em aproximadamente 98%, até o 3º ciclo de utilização. A união do tratamento de efluentes à utilização de resíduos siderúrgicos alia a reciclagem e a minimização do uso de aterros, às tecnologias de tratamento inovadoras e de maior eficiência.

**PALAVRAS CHAVE:** Tratamento de efluentes oleosos, emulsões oleosas, adsorventes alternativos, resíduos siderúrgicos, reuso de resíduos industriais.

## INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por efluentes oleosos pode alastrar-se facilmente em corpos hídricos, podendo acarretar a redução das trocas gasosas, da zona fótica, do oxigênio dissolvido, além do aumento da turbidez e toxicidade, e diminuição do potencial de autodepuração desses ambientes aquáticos. No Brasil, de acordo com Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), o padrão de emissão de óleo mineral em efluentes tratados não deve exceder 20 mg.L<sup>-1</sup>.

Os fluidos de metalurgia/usinagem são emulsões oleosas formadas pela dissolução de óleos lubrificantes minerais em água, para proteger peças metálicas e aumentar a vida útil de máquinas e equipamentos em operações de corte, fresamento, rosqueamento, usinagem, torneamento, laminação, entre outras. O tratamento desses fluidos de metalurgia usados tem apresentado inúmeras dificuldades devido às características de elevada carga orgânica recalcitrante (> 50.000 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> de DQO) e composição diversificada podendo conter até 60 diferentes componentes incluindo emulsionantes (álcoois graxos ou álcoois aminados), inibidores de corrosão (ácidos graxos, aminas e boratos), inibidores de formação de espuma e biocidas (MOSCOSO *et al.*, 2012). Outra importante característica desses fluidos é a elevada estabilidade conferida pelas gotas de óleo finamente dispersas e em baixas concentrações (HU *et al.* 2002), o que pode demandar grandes quantidades de reagentes em sistemas físico-químicos de tratamento (HONG *et al.*, 2002). Atualmente, uma técnica usualmente utilizada por muitas indústrias é a incineração ou o co-processamento desses fluidos elevando os custos com o tratamento e repercutindo em um maior impacto ambiental associado.

A busca por técnicas de tratamento eficazes, econômicas e sustentáveis, e que possibilitem o reuso da água dentro das indústrias, impulsionaram o aumento na criação de tecnologias alternativas de tratamento para os fluidos de usinagem usados, como desestabilização por minerais naturais (zeólita, diatomita, bentonita e solo natural) (YUAN *et al.*, 2011), uso de membranas modificadas com TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YI *et al.*, 2011), adsorção em resíduos de palma modificada após a fabricação do óleo de palma (SIDIK *et al.*, 2012), biorreator com *Pseudomonas stutzeri* (MOSCOSO *et al.*, 2012), plantas de tratamento compostas por diferentes arranjos de processos diversos, como ultrafiltração e nanofiltração seguida por biorreator e microfiltração e polimento por adsorção em carvão ativado (HILAL *et al.*, 2005), reagente Fenton seguido por tratamento biológico (JAGADEVAN *et al.*, 2011; JAGADEVAN *et al.*, 2012), adsorção e fotocatalise em rejeitos de drenagem ácida de mina (FLORES, 2012), Fenton homogêneo (SALAZAR, 2008), tratamento físico-químico seguido por Fenton (FONSECA, 2007) e adsorção em resíduos siderúrgicos como pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto-forno (ANDRADE *et al.*, 2012b; ANDRADE, 2012) e lamas de alto-forno e aciaria (SANTOS *et al.*, 2012).

O uso de resíduos siderúrgicos como adsorventes no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas tem despertado grande interesse devido às elevadas quantidades geradas desses resíduos nas indústrias siderúrgicas ainda sem reaproveitamento direto, além de apresentar em sua composição elevadas concentrações de óxido de ferro e carbono. A predominância desses elementos nas partículas dos resíduos favorece a ocorrência de ligações químicas, troca de ligantes e interações eletrostáticas e hidrofóbicas (STUMM, 1992; WU *et al.*, 2008), possivelmente responsáveis pela remoção do óleo.

Dessa forma, o presente trabalho propõe o uso dos resíduos siderúrgicos, lama de alto forno (LAF) e lama de aciaria (LA), como adsorventes de baixo custo no tratamento de emulsão oleosa sintética obtida a partir de óleo lubrificante emulsionável.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As lamas de alto-forno (LAF) e aciaria (LA) foram cedidas por uma usina siderúrgica integrada com uso de coque, sendo geradas nos sistemas de tratamento úmidos dos gases em cada uma das etapas de produção do aço. As lamas foram previamente secas em estufa a 60 °C durante 2 horas, e caracterizadas por fluorescência de raios -X (Philips PW2400/ Laboratório de Fluorescência de Raios - X do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG), análise química elementar CHN (Truspec/LECO/ Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL, MG), área BET e granulometria (Quantachrome Nova Win 2 - versão 9.0; Cilas 1064 Líquido / Laboratório de Hidrometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG), caracterização química por abertura ácida úmida (Procedimento Operacional Padrão 054-002 de “Dosagem gravimétrica de silício” do Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia

Metalúrgica e de Materiais da UFMG), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) (microscópio FEI - MLA 650F, com amostras fixadas em fita de carbono, sem magnetização prévia/ Centro de Microscopia da UFMG), e pH no ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) determinado segundo Utrilla (2001).

As soluções de fluidos de usinagem foram preparadas através da solubilização de um óleo emulsionável, vendido comercialmente para este fim (colocar a empresa), em água destilada e deionizada, na concentração de 1% v/v, e sua remoção monitorada por análise de COT, turbidez e DQO. Os ensaios foram realizados em *jar test*, com agitação de  $150 \pm 2$  rpm, por 24h, sob proteção da luz, utilizando NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N para regulação de pH. Foram investigadas a influência da concentração de adsorvente e do pH no processo de adsorção e a lixiviação de metais nas soluções de emulsão tratada por análise de absorção atômica (AAnalyst 300 Perkin Elmer). Para os ensaios realizados em pH = 3 e concentração de resíduos de 60 g.L<sup>-1</sup>, foi realizado o estudo cinético da reação e o ajuste para os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

## RESULTADOS

### Caracterização dos resíduos siderúrgicos

Os resultados preliminares das análises físico-químicas das lamas siderúrgicas, apresentados na Tabela 1, revelam uma maior área superficial apresentada pela lama de aciaria (LA), apesar de relativamente pequena quando comparada a adsorventes comerciais, como carvão ativado (710 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e adsorvente carbonáceo (380 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) (BHATNAGAR, 2007). Em geral, podem ser considerados pós bastante finos, de elevada densidade e com predominância de mesoporos.

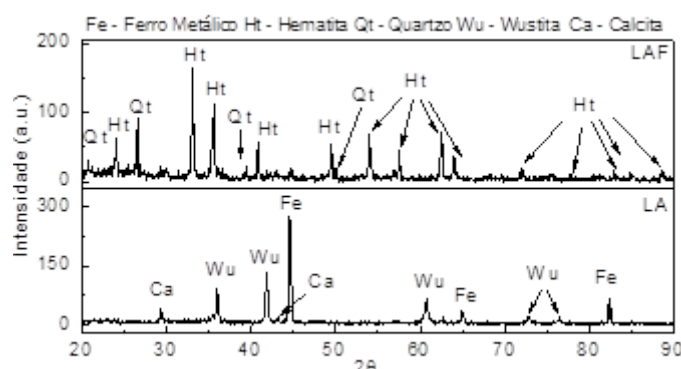
**Tabela 1 - Caracterização físico-química das lamas siderúrgicas.**

Resíduo	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Granulometria (90%)	Volume de poros	pH pcz
LAF	6,0	3,1	< 16 µm	Mesoporos	9,0
LA	13,0	3,5	< 15 µm	Mesoporos	12,0

LA – Lama de aciaria; LAF – Lama de alto-forno

O elevado valor da pH<sub>pcz</sub> dos adsorventes pode estar associado à presença de metais alcalinos oriundos da utilização de fundentes nos fornos. O pH<sub>pcz</sub> indica o valor de pH em que as partículas apresentam carga de superfície neutra e permite verificar a influência do pH sobre o processo de adsorção (WU *et al.*, 2008). Assim em valores de pH da solução abaixo do pH<sub>pcz</sub>, as partículas dos resíduos encontram-se carregadas positivamente, facilitando a adsorção de espécies aniônicas, e em valores de pH maiores do que a pH<sub>pcz</sub>, as partículas dos adsorventes terão afinidade por espécies catiônicas (MALIK, 2004). Resultados preliminares mostraram eficientes remoções de emulsão oleosa por adsorção em outro tipo de resíduo do alto-forno em pH = 3, com valores de pH<sub>pcz</sub> próximos aos encontrados para os resíduos em estudo (AMORIM *et al.*, 2007; ANDRADE *et al.*, 2012a; ANDRADE *et al.*, 2012b).

No difratograma de raios – X (Figura 1) foi verificada predominância de hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) além da presença de quartzo (SiO<sub>2</sub>) na lama de alto-forno. Na lama de aciaria observou-se a presença de óxidos em formas reduzidas como wustita (FeO) e ferro metálico (α-Fe), que se devem as reações de redução que ocorrem com o minério de ferro no alto-forno e a temperatura de resfriamento dos gases coletados na aciaria podendo levar a formação de wustita, há também a presença de zinco e calcita.



**Figura.1- Difratoograma de raios X das lamas LA e LAF brutas.**

Na identificação dos elementos através da fluorescência de raios – X (Tabela 2) há evidência de altos teores de Fe e O, indicando a presença de óxidos de ferro, comprovados pelas análises de DXR. A presença de metais pesados nas lamas evidencia a necessidade de análises quantitativas desses contaminantes, após a adsorção, visando o atendimento às concentrações máximas permitidas pela CONAMA nº 430/2011 (CONAMA, 2011). Ainda na mesma tabela, de acordo com os resultados da análise de porcentagem de carbono, é possível verificar que a lama proveniente do alto-forno apresenta elevadas quantidades de carbono, devido à alimentação do alto-forno com coque. A menor quantidade de carbono na lama de aciaria se deve ao processo de refino do aço, que para alcançar a porcentagem ideal da liga ferro-carbono (2 a 3%), elimina o carbono presente no ferro gusa através da oxidação no convertedor LD.

**Tabela 2: Resultados das análises de caracterização química para as lamas siderúrgicas.**

Teor dos Elementos	LAF	LA
<b>Alto*</b>	Fe, O	Fe, O
<b>Baixo*</b>	Si, Al	Mg
<b>Traço*</b>	Mg, P, Cl, S, Zn, Pb, Mn, Cr, V, Tr,	Si, Al, P, Cl, S, K, Cr, Ti, Ca, Mn,
	Ca, K	Zn, Pb
<b>% (m/m) Carbono**</b>	30	4
<b>% (m/m) Cálcio***</b>	4	8
<b>% (m/m) Ferro***</b>	38	55

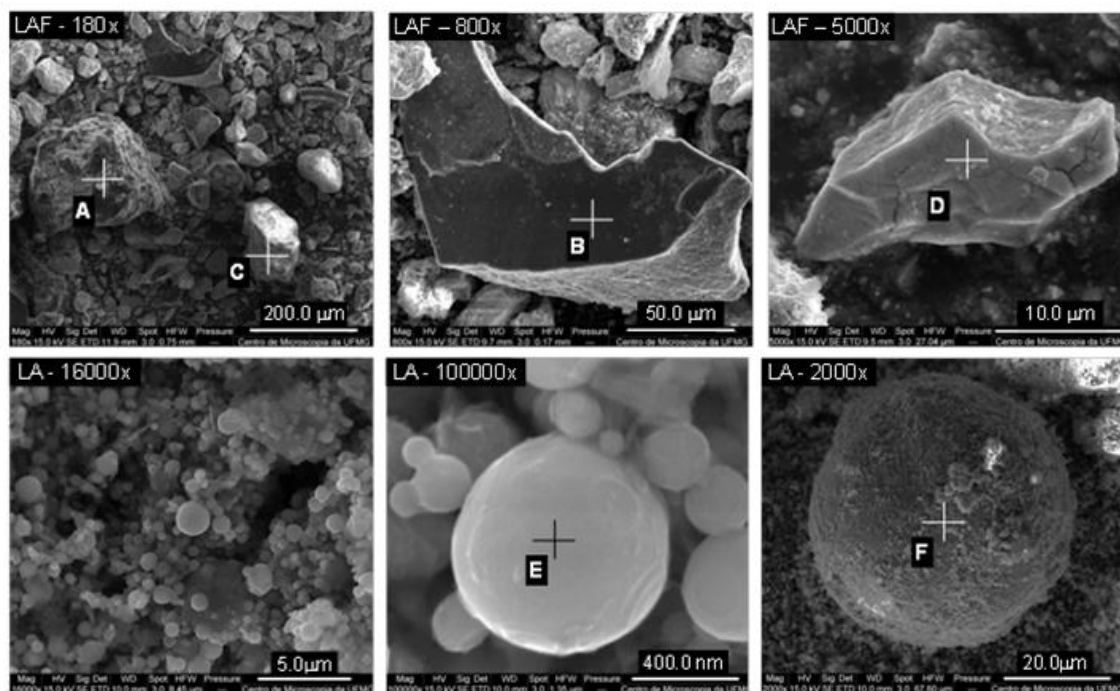
\* Resultados obtidos pela análise de fluorescência de raios – X, \*\* CHN, \*\*\* Absorção atômica.

No difratograma de raios – X (dados não apresentados) foi verificada predominância de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) além da presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) na lama de alto-forno. Na lama de aciaria observou-se a presença de óxidos em formas reduzidas como wustita ( $\text{FeO}$ ) e ferro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ), que se devem às reações de redução que ocorrem com o minério de ferro no alto-forno e a temperatura de resfriamento dos gases coletados na aciaria podendo levar a formação de wustita, há também a presença de zinco e calcita.

Através da espectroscopia Mossbauer (dados não apresentados) observou-se em ambas as amostras a presença de magnetita e  $\text{Fe}^{3+}$  (não associado à fase de hematita) que não foram identificados na análise de difração de raios - X. As porcentagens de  $\text{Fe}^{3+}$  encontradas podem estar relacionadas a formações de estruturas férricas com outros elementos presentes nas amostras como alumínio, sílica e cálcio.

Através das análises de MEV e EDS (dados não apresentados) constatou-se diferença na morfologia apresentada pelas partículas de LA e LAF. Na Figura 2, são apresentadas imagens de partículas de LAF em diferentes aumentos, e os respectivos gráficos da análise de EDS com porcentagens semiquantitativas da composição química das partículas destacadas. As partículas identificadas como “A” e “C” apresentam predominantemente o carbono como principal componente, apesar de compostas por menores quantidades de outros elementos secundários. Na partícula identificada com a letra B observa-se a predominância de Si e O (silicato), e na partícula “D”, Fe e O (óxido de ferro). A análise das imagens permite constatar que a morfologia das partículas da LAF, possui uma distribuição heterogênea com formas irregulares e diferentes tamanhos de partículas. Ao contrário da lama de alto-forno, a lama de aciaria apresentou maior uniformidade geométrica das partículas, com dimensões variadas, e predomínio de partículas esféricas compostas basicamente por ferro

como pode ser observado pelos espectros da análise semiquantitativa de EDS dos pontos destacados (Figura 2).



**Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura da lama de alto-forno (LAF) e da lama de aciaria (LA).**

### *Tratamento dos fluidos de metalurgia*

Com relação aos resultados do tratamento da emulsão oleosa pela adsorção em resíduos siderúrgicos, apesar da baixa área superficial das lamas, foram obtidas elevadas eficiências de remoção de COT, turbidez e DQO para os ensaios realizados em pH 3, para ambos os resíduos.

De acordo com a Tabela 3 percebe-se a elevada recalcitrância do fluido de usinagem bruto à 1% v/v, com destaque para os elevados valores de DQO e COT e elevada turbidez.

**Tabela 3 - Caracterização físico-química do fluido de usinagem 1% (v/v).**

Parâmetros	Resultados
pH	8,0 – 8,5
DQO (mg/L)	28.000 ± 2.000
COT (mg/L)	9.000 ± 1.000
DBO (mg/L)	530 ± 100
Turbidez (UNT)	403*
Densidade (g/mL)	0,943

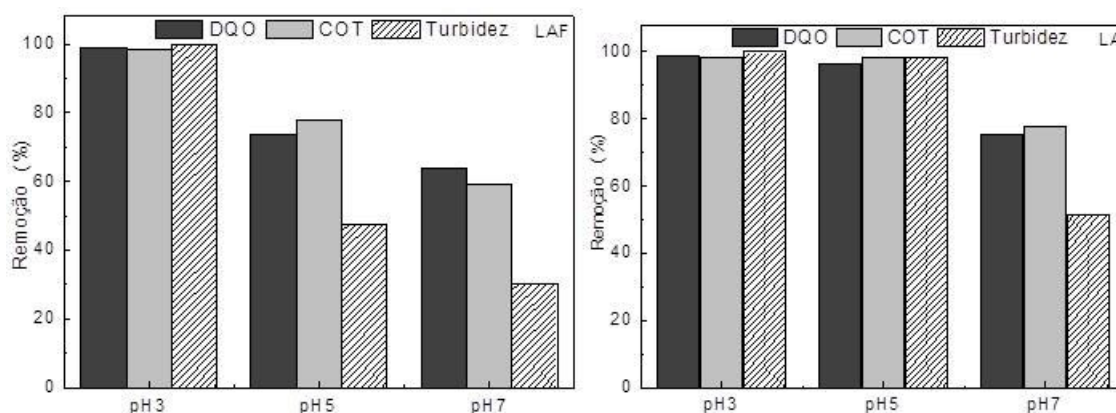
\*- Valor da amostra diluída 30x.

Para diferentes dosagens das lamas (Tabela 4), observou-se que o aumento da concentração do adsorvente proporcionou maior eficiência na remoção de COT. Esse comportamento pode ser explicado pela maior quantidade de sítios disponíveis, permanecendo insaturados devido a elevada quantidade de adsorvente no meio reacional. Para menores dosagens de adsorvente, ocorre a saturação dos sítios de adsorção, porém grande parte do soluto permanece na solução, resultando em baixa remoção de COT.

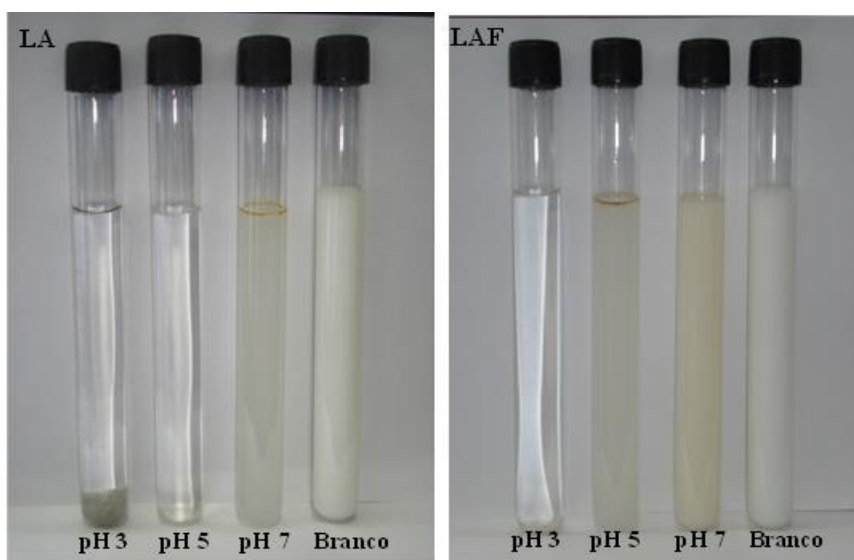
**Tabela 4 - Porcentagem de remoção de COT para as concentrações de 1, 10, 60 e 120 g.L<sup>-1</sup> das lamas siderúrgicas.**

Resíduo	% Remoção de COT			
	1 g/L	10 g/L	60 g/L	120 g/L
LAF	0	31	96	97
LA	0	19	97	98

Os ensaios para verificação da influência do pH no processo de adsorção evidenciaram maiores remoções de COT, turbidez e DQO (Figura 3), em pH 3, sendo obtido para LAF e LA cerca de 87% e 97% de remoção de COT e turbidez, respectivamente. Para lama de aciaria, observa-se que em pH 5 a eficiência de remoção é quase a mesma obtida em pH 3, o que possibilita a otimização do tratamento ocasionando menor consumo de reagentes. As imagens referentes às remoções de turbidez (Figura 3) confirmam os resultados observados na Figura 4.



**Figura 3 - Influência do pH na adsorção de emulsão oleosa 1% v/v, por contato com 60 g.L<sup>-1</sup> de resíduo siderúrgico (LAF e LA).**



**Figura 4 - Imagens da remoção de turbidez da emulsão oleosa após contato com os resíduos LA e LAF.**

A maior eficiência de remoção para valores menores de pH, pode estar relacionada a atração eletrostática exercida pela superfície carregada positivamente das partículas de resíduo, estando o pH do meio bastante abaixo do pH<sub>pcz</sub> (LA - pH<sub>pcz</sub> 11,9 e LAF - pH<sub>pcz</sub> 9,1) dos resíduos. Resultados semelhantes foram obtidos em

diversos estudos com o uso de materiais ricos em óxidos de ferro como adsorventes (MALL *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2008; ANDRADE *et al.*, 2012a).

Com o intuito de investigar a lixiviação de metais para os efluentes tratados visando a adequação aos padrões de lançamento de efluentes, foram realizadas análises de metais nas soluções após o tratamento por adsorção em ambos os resíduos, Tabela 5.

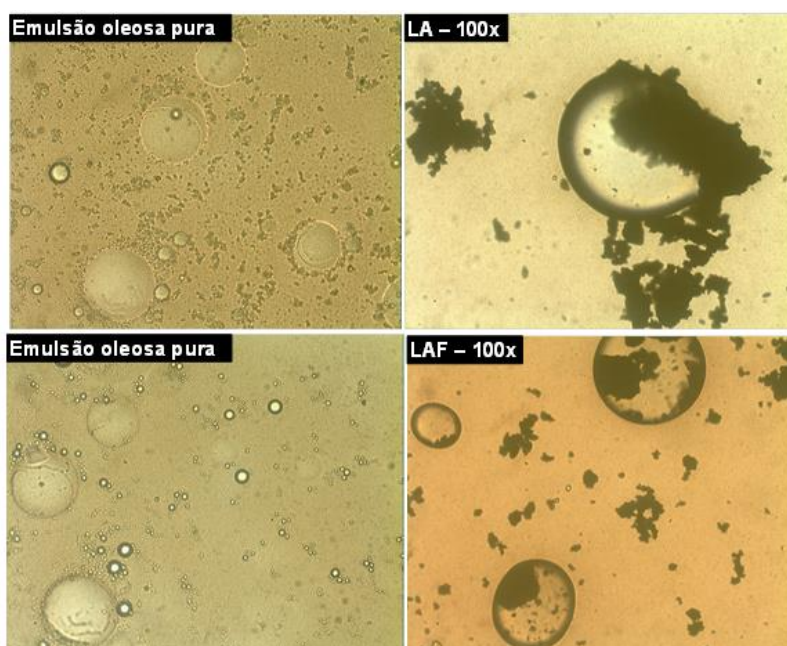
**Tabela 5- Concentração de metais da emulsão bruta e das soluções tratadas com LA e LAF antes e depois de neutralização.**

Metais	Emulsão bruta	LA			LAF			Limites de lançamento (mg/L)*
		pH 3	pH 5	pH 8	pH 3	pH 5	pH 8	
CuT	<0,04	0,05	0,04	<0,04	0,04	0,03	<0,04	1
FeT	<0,08	17,94	0,53	1,37	38,17	2,61	0,57	15
MnT	<0,04	4,82	0,28	2,97	20,2	10,81	4,96	1
CdT	<0,01	<0,02	<0,02	<0,02	1,14	0,22	0,06	0,2
PbT	0,02	0,13	0,15	0,11	2,97	5,25	0,1	0,5
NiT	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	2
ZnT	<0,01	2,9	0,1	0,03	109,44	36,43	0,36	5
Ca	0,15	261,52	328,54	231,64	671,73	320,37	231,64	-
MgT	0	69,52	46,46	74,07	31,14	21,58	11,88	-
CrT	<0,04	0,02	0	<0,04	0	0,08	<0,04	1,0 <sup>(3+)</sup> /0,1 <sup>(6+)</sup>
AlT	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	31,11	3,34	<0,80	-
TiT	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	-

\*(BRASIL, 2011)

De acordo com as concentrações limites para lançamento de efluente estabelecidas pela Resolução CONAMA 430 de 2011 (BRASIL, 2011), a solução tratada por adsorção em LAF, em pH = 3 não apresentou adequação à norma para os metais Fe, Mn, Cd, Pb e Zn, e em pH = 5 para os metais Mn, Cd, Pb e Zn. A neutralização da solução para pH = 8, após tratamento realizado em pH = 3, promoveu a adequação dos metais à norma, sendo porém insuficiente para adequação do Mn. Nas amostras após tratamento em LA, em pH = 3,0 houve adequação às normas de lançamento para a maioria dos metais analisados, exceto pelo Mn e Fe, sendo que após neutralização para pH = 8, todas as concentrações de metais atenderam ao limite de lançamento. Para adsorção em pH = 5 verificou-se adequação de todos os metais analisados sem necessidade de alteração do pH da solução após o tratamento.

Na Figura 5, imagens de microscopia ótica da emulsão após o contato com a lama de aciaria e de alto-forno, permitem verificar grande aderência entre as finas partículas de resíduo e bolhas de óleo.



**Figura 5 – Imagens de microscopia ótica com aumento de 100x da emulsão oleosa bruta e da aderência do óleo aos resíduos LA e LAF.**

O contato entre os resíduos e o óleo levou ao aprisionamento do óleo às partículas dos resíduos de diferentes formas. Esse comportamento pode estar relacionado ao grau de afinidade entre moléculas semelhantes (polar/polar, apolar/apolar) presentes nos resíduos e na emulsão. Nesse caso entende-se que o resíduo com maior teor carbonáceo, LAF, apresentou maior interação com as cadeias orgânicas do óleo mineral e do surfactante, presentes na composição do óleo emulsionável, caracterizadas como a fração apolar desses compostos, levando supostamente ao encapsulamento das partículas de resíduo no interior das micelas da emulsão. Enquanto que a LA pode ter apresentado maior interação com as frações polares, formadas pelas extremidades iônicas dos surfactantes presentes na emulsão.

O estudo cinético para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens foi realizado no pH 3, para ambos os resíduos na concentração de 60 g.L<sup>-1</sup>. De acordo com os resultados (Tabela 6) verificou-se o ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de pseudossegunda ordem para ambos os resíduos.

**Tabela 6 - Coeficientes cinéticos obtidos segundo os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens para adsorção em LA e LAF.**

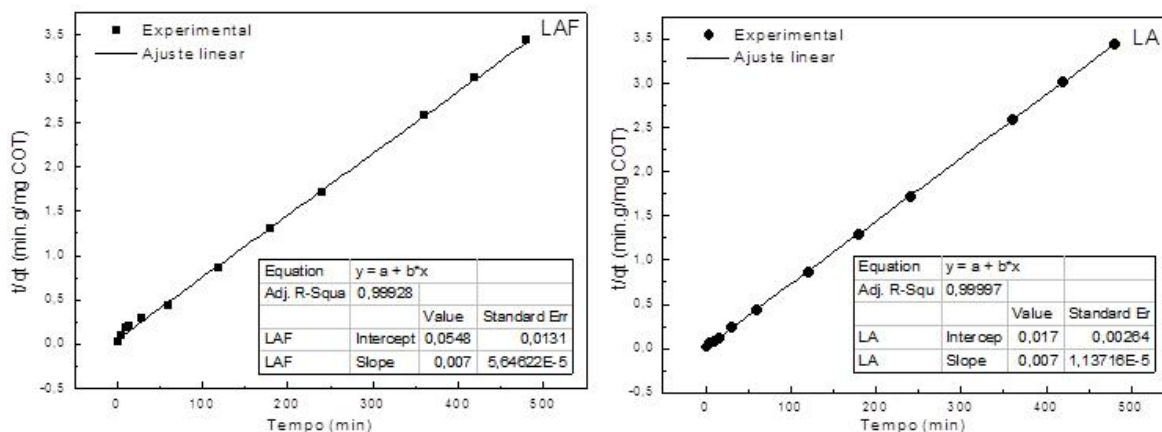
Resíduo	$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)*}$	Modelo cinético					
		Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
		$k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$q_{e \text{ calc}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)*}$	$r^2$	$k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	$q_{e \text{ calc}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)*}$	$r^2$
LA	139,6	0,0147	19,8	0,75	0,0029	140,4	0,999
LAF	139,9	0,0203	35,3	0,81	0,0009	142,9	0,999

\*resultados em mg de COT/ g de adsorvente.

A adequação dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudossegunda ordem, foi verificado pelos elevados valores de coeficientes de linearidade encontrados para ambos os resíduos e a maior proximidade entre os valores de  $q_e$  obtidos experimentalmente e  $q_e$  calculado segundo este modelo (capacidade de adsorção no equilíbrio). Os coeficientes  $k_2$  obtidos para os resíduos indicam uma velocidade inicial de adsorção 3 vezes maior para o uso de LA em relação a LAF.

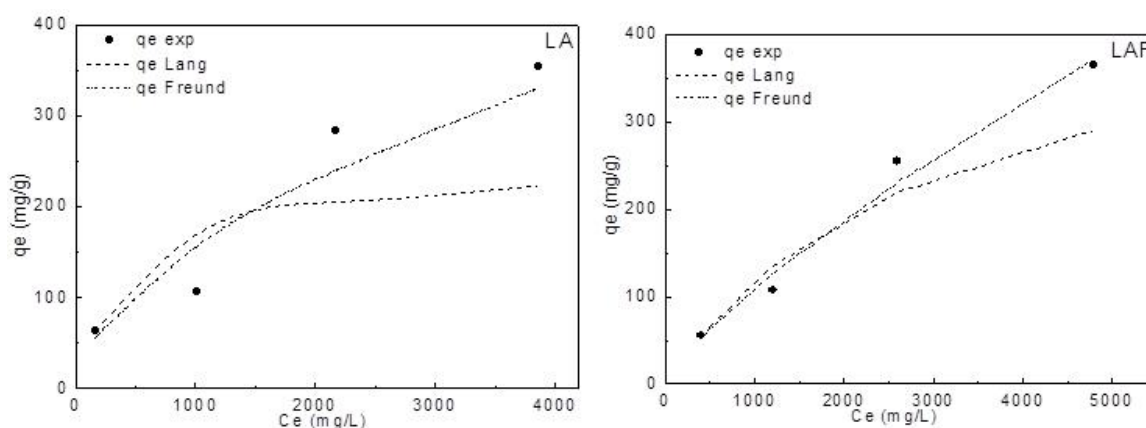
A capacidades de adsorção de óleo obtida para ambos os resíduos foi de cerca de 140 mg de COT para cada g de resíduo, o que confirma a similaridade entre as eficiências de remoção de COT encontradas pelo uso dos resíduos. Apesar da elevada eficiência alcançada no processo de adsorção, verifica-se a necessidade de elevadas dosagens de resíduo. Entretanto, ressalta-se a elevada geração desses resíduos no processo industrial

siderúrgico e a falta de aplicabilidade para os mesmos, a facilidade de obtenção do material, e sua utilização em estado bruto, além disso trata-se de resíduos com densidades elevadas o que implica em uma redução de volume de resíduos a ser utilizada, quando comparado com adsorventes carbonáceos. A Figura 6 apresenta os gráficos obtidos pelo ajuste cinético dos dados ao modelo de pseudossegunda ordem para os resíduos LAF e LA.



**Figura 6 - Ajuste cinético segundo o modelo de Pseudossegunda ordem para adsorção de emulsão oleosa em LAF e LA.**

As isotermas de adsorção são usadas para descrever o fenômeno de equilíbrio dinâmico da quantidade adsorvida que permanece em solução de uma dada substância a uma temperatura e pH constantes (KUMAR *et al.*, 2010). Diferentes modelos de isotermas foram formulados baseados em diferentes abordagens, como considerações cinéticas e termodinâmicas (FOO e HAMEED, 2010), em que seus parâmetros físico-químicos fornecem uma visão sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície, bem como o grau de afinidade dos adsorventes (BULUT *et al.*, 2008). As isotermas de Langmuir e Freundlich foram testadas com os dados experimentais de adsorção para ambos os resíduos, Figura 7. As constantes experimentais obtidas para os modelos de adsorção são apresentadas na Tabela 7, onde observa-se, para ambos os resíduos, o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.



**Figura 7 - Ajuste dos dados de adsorção em LA e LAF para os modelos de Langmuir e Freundlich.**

**Tabela 7 - Valores das constantes experimentais para as isotermas de Langmuir e Freundlich, aplicadas para adsorção de emulsão oleosa 1% v/v nos resíduos LA e LAF.**

Modelo	LA	LAF
<b>Langmuir</b>	$b = 0,004 \text{ L.mg}^{-1}$ $q_m = 251,4 \text{ mg.g}^{-1}$ $r^2 = 0,845$	$b = 0,002 \text{ L.mg}^{-1}$ $q_m = 416,8 \text{ mg.g}^{-1}$ $r^2 = 0,946$
<b>Freundlich</b>	$K = 3,31$ $n = 1,79$ $r^2 = 0,902$	$K = 0,50$ $n = 1,29$ $r^2 = 0,963$

Segundo Flores (2012) no modelo empírico de Freundlich, a constante experimental  $n$  situada no intervalo de 1 a 10 representa condições favoráveis de adsorção, já Ayranci e Hoda (2005) afirmam que a constante na forma de  $1/n$  está relacionada ao grau de heterogeneidade do adsorvente, em que quanto mais próximo de 0, mais heterogêneo é o adsorvente. De acordo com esses autores, ambos os resíduos apresentaram condições favoráveis para adsorção do óleo, e heterogeneidade mediana para LA ( $1/n = 0,56$ ) e menos acentuada para LAF ( $1/n = 0,77$ ).

As elevadas eficiências de remoção de COT, turbidez e DQO obtidas pelo uso das lamas de alto-forno e aciaria evidenciam sua aplicabilidade no tratamento de emulsões oleosas como adsorventes de baixo custo. A reutilização do resíduo após regeneração térmica à 800°C em ar e N<sub>2</sub>, para novos ciclos de adsorção, mostrou-se capaz de manter a porcentagem de remoção de DQO de 98% por no mínimo 3 ciclos de adsorção. Após exaurida a capacidade adsorptiva dos resíduos ciclicamente regenerados, a reutilização do resíduo no alto-forno siderúrgico, através da pelletização ou sinterização, pode ser uma alternativa para a reutilização desses resíduos e aproveitamento do poder calorífico atribuído ao óleo, implicando em uma forma de destinação sustentável dos resíduos após o uso.

## CONCLUSÕES

O presente trabalho comprova a elevada eficiência da aplicação de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de fluidos de usinagem e efluentes oleosos emulsionados, presentes em diversos efluentes industriais. O suposto processo de adsorção do óleo nas lamas mostrou-se altamente dependente concentração do adsorvente e do pH, sendo favorecido por valores de pH igual a 3 e elevadas dosagens de resíduo, condições que proporcionaram remoções de carga orgânica maiores que 98% para ambos os resíduos estudados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, ao CNPQ e à Pro Reitoria de Pesquisa da UFMG, pelas bolsas e financiamento da pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FLORES, R. G.; FONSECA, M. A. D. S. Remoção de corantes têxteis através da adsorção em resíduo do alto forno da indústria siderúrgica. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 2007.
- ANDRADE, L. N.; TEIXEIRA, I. F.; LEÃO, M. M. D.; LAGO, R. M.; AMORIM, C. C. Investigação da capacidade de adsorção/regeneração de resíduo siderúrgico para tratamento de efluentes oleosos. In: Anais do 9º EBA IBA - Encontro Brasileiro sobre Adsorção & 1 Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção, Recife 2012a.
- ANDRADE, L. N.; TEIXEIRA, I. F.; VALENTE, G. M. B.; LEÃO, M. D.; AMORIM, C. C. Obtenção de adsorventes a partir de resíduos siderúrgicos para tratamento de emulsões oleosas em efluentes industriais In: Anais do XV Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental Belo Horizonte. 2012b.
- ANDRADE, L. N. T., I. F. ; LEÃO, M. M. D. ; LAGO, R. M. ; AMORIM, C. C. . Investigação da capacidade de adsorção/regeneração de resíduo siderúrgico para tratamento de efluentes oleosos. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção & 1 Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção, Recife, 2012.

5. AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere*, v. 60, p. 1600-1607, 2005.
6. BHATNAGAR, A. Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, p. 93-102, 2007.
7. BRASIL. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, *Resolução CONAMA n° 430*: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, 2011.
8. BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, p. 234-246, 2008.
9. CONAMA. *430/2011*: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n 357, de 17 de março de 2005
10. Brasil, 2011.
11. FLORES, R. G. *Catalisadores e adsorventes produzidos a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos*. (2012). 182 f. (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
12. FONSECA, M. A. D. S. *Redução da carga orgânica de efluentes industriais contaminados com óleo, pela ação do reagente de Fenton*. (2007). (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
13. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 2010.
14. HILAL, N.; BUSCA, G.; ROZADA, F.; HANKINS, N. Use of activated carbon to polish effluent from metalworking treatment plant: comparison of different streams. *Desalination*, v. 185, p. 297-306, 2005.
15. HONG, A. C.; FANE, A. G.; BURFORD, R. P. The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions. *Desalination*, v. 144, p. 185-191, 2002.
16. JAGADEVAN, S.; DOBSON, P.; THOMPSON, I. P. Harmonisation of chemical and biological process in development of a hybrid technology for treatment of recalcitrant metalworking fluid. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8783-8789, 2011.
17. JAGADEVAN, S.; JAYAMURTHY, M.; DOBSON, P.; THOMPSON, I. P. A novel hybrid nano zerovalent iron initiated oxidation - Biological degradation approach for remediation of recalcitrant waste metalworking fluids. *Water Research*, v. 46, p. 2395-2404, 2012.
18. KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, v. 261, p. 52-60, 2010.
19. MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, p. 81-88, 2004.
20. MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 264, p. 17-28, 2005.
21. MOSCOSO, F.; DEIVE, F. J.; VILLAR, P.; PENA, R.; HERRERO, L.; LONGO, M. A.; SANROMÁN, M. A. Assessment of a process to degrade metal working fluids using *Pseudomonas stutzeri* CECT 930 and indigenous microbial consortia. *Chemosphere*, v. 86, p. 420-426, 2012.
22. SALAZAR, F. N. P. *Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluente oleoso industrial por processo oxidativo avançado*. (2008). 82 f. (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
23. SANTOS, S. V.; CALIXTO, N. C. Z.; ANDRADE, L. N.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Aplicação de adsorventes de baixo custo para remoção de compostos recalcitrantes. In: *Anais do 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção & 1º Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção*, Recife 2012.
24. SIDIK, S. M.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; ADAM, S. H.; SATAR, M. A. H.; HAMEED, B. H. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 9-18, 2012.
25. STUMM, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. New York: Wiley-Interscience, 1992.
26. UTRILLA, J. R. I. T., BAUTISTA M. A. FERRO GRACÍA AND A. MORENO CASTILLA. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical of Technology and Biotechnology*, v. 76, p. 1209-1215, 2001.
27. WU, H.; LIN, Y.; WU, J.; ZENG, L.; ZENG, D.; DU, J. Surface Adsorption of Iron Oxide Minerals for Phenol and Dissolved Organic Matter. *Earth Science Frontiers*, v. 15, p. 133-141, 2008.

28. YI, X. S.; YU, S. L.; SHI, W. X.; SUN, N.; JIN, L. M.; WANG, S.; ZHANG, B.; MA, C.; SUN, L. P. The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Desalination*, v. 281, p. 179-184, 2011.
29. YUAN, S.; TONG, M.; WU, G. Destabilization of emulsions by natural minerals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 1882-1885, 2011.