

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS
COMO ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO
EMULSÕES OLEOSAS

Sara Vasconcelos dos Santos

Belo Horizonte

2013

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO
ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO
EMULSÕES OLEOSAS**

Sara Vasconcelos dos Santos

Sara Vasconcelos dos Santos

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO
ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO
EMULSÕES OLEOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição industrial.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2013

S237u Santos, Sara Vasconcelos dos
Utilização de resíduos siderúrgicos no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas [manuscrito] / Sara Vasconcelos dos Santos. -- 2013.
85 f., enc. : il.

Orientadora: Camila Costa de Amorim.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 78-85.

1. Meio ambiente – Teses. 2. Controle de poluição – Indústria – Teses. 3. Efluente – Qualidade – Teses. I. Amorim, Camila da Costa. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628.3 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

http://www.smarh.eng.ufmg.br

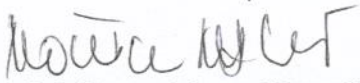
FOLHA DE APROVAÇÃO

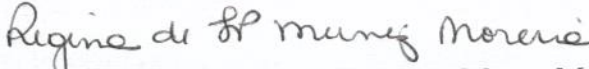
Utilização de Resíduos Siderúrgicos no Tratamento de Efluentes
Contendo Emulsões Oleosas

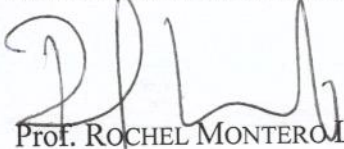
SARA VASCONCELOS DOS SANTOS

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:


Profa CAMILA COSTA DE AMORIM


Profa MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO


Profa REGINA DE FATIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA


Prof. ROCHEL MONTERO LAGO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Juliana Calábria de Araújo
Coordenadora

Profª. Camila Costa de Amorim
Orientadora

Belo Horizonte, 08 de março de 2013.

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, por sua luta engajada em defesa do meio ambiente, e por me ensinar que a grandiosidade está no Servir.

AGRADECIMENTOS

À Deus que me capacitou e me concedeu o entendimento necessário.

Aos meus pais, pelo amor e apoio incondicionais, e por me instruírem a fé e a perseverança.

Aos meus irmãos e sobrinha pelo apoio, incentivo e torcida.

Ao meu namorado Pedro, pelo amor e compreensão.

À Camila Amorim pela orientação e transmissão do conhecimento. Pela compreensão, paciência e valorização do diálogo. Sobretudo pela amizade, alegria “irritante”, e inúmeros momentos de descontração.

Aos professores do DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental pelos ensinamentos passados.

Aos estudantes que participaram do desenvolvimento do trabalho, Luiza, Igor, Fabrícia, Natália Costa, Rafaella, Pedro, Saulo e Lucas, pelo empenho e dedicação.

Aos amigos do DESA, pela agradável e divertida convivência, pelo apoio pessoal, aprendizado e companhia.

Às amigas, Danusa, Fernanda, Renata e Thalissa pela amizade e apoio nos momentos difíceis.

À colaboração dos Departamentos e Instituições parceiras: DESA, DEMET - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, DQ – Departamento de Química da UFMG, DEMIN - Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear /CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear /SENAN - Serviço de Nanotecnologia e Materiais Nucleares, UNIFAL – Universidade Federal de Alfenas, CME – Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG, e aos que possibilitaram a realização das análises, dispondo de seus conhecimentos diferenciados, Prof. Emilio, Prof. José Domingos, Prof. Fabiano, Prof. Rochel, Bárbara, Júlia, Guilherme, Cláudia, Isabel, Andréia, Hilda, Alexandra, Lílian, Ana Paula, Weverson, Ivo, Natália, Isadora, Marcelo, Lucilaine, Olivia.

Aos meus queridos amigos de Viçosa, Ipatinga e companheiras de república, pelo carinho, apoio e amizade incomparáveis, em todos os momentos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa.

A empresa siderúrgica pela doação dos resíduos.

RESUMO

As emulsões oleosas em geral são formadas pela dissolução de óleos lubrificantes minerais em água, amplamente utilizados para proteger peças metálicas e aumentar a vida útil de máquinas e equipamentos, utilizados em operações que envolvem elevado desgaste e aquecimento por atrito. Os efluentes contaminados por essas emulsões apresentam elevada carga orgânica recalcitrante, removida de forma insuficiente pelos processos de tratamento convencionais. O tratamento de contaminantes orgânicos e químicos persistentes por adsorção tem se mostrado efetivo e vem sendo amplamente utilizado, devido à flexibilidade, simplicidade de operação e modelagem do sistema, e a resistência à contaminantes tóxicos. Entretanto, para maior difusão da técnica é desejável o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo e elevada capacidade adsorptiva. A utilização de resíduos siderúrgicos para este fim é promissora devido à rica composição em óxidos de ferro e carbono, que lhes conferem propriedades favoráveis a adsorção de frações orgânicas. O tratamento de emulsão oleosa sintética (1% v/v), a base de óleo lubrificante emulsionável, foi realizada por adsorção em 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 morfologicamente, 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 tratamento a pH = 3, e 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, para ambos os resíduos. Os mecanismos de adsorção apresentaram diferentes comportamentos, possivelmente relacionados às diferentes propriedades dos resíduos, como polaridade, e de interações dominantes. Após a adsorção, a lama de Alto-Forno foi regenerada termicamente, em atmosfera oxidante e inerte e em diferentes temperaturas. Os resíduos regenerados a 800°C, em ambas as atmosferas, mantiveram a porcentagem de remoção de DQO de aproximadamente 98%, para o 2º e 3º ciclos de adsorção. A união do tratamento de efluentes à utilização de resíduos siderúrgicos alia a reciclagem e a minimização do uso de aterros, à tecnologias de tratamento inovadoras e de maior eficiência.

PALAVRAS CHAVE: adsorção, emulsões oleosas, resíduos siderúrgicos, regeneração térmica.

ABSTRACT

The oily emulsions in general are formed by dissolution of mineral lubricants in water, widely used to protect metallic pieces and extend the life of machines and equipment, utilized in operations involving high wearing and frictional heating. The effluents contaminated by emulsions containing a large amount of recalcitrant organic compounds, insufficiently removed by conventional treatment processes. The treatment of organic contaminants and persistent chemicals by adsorption has proven effective and has been widely used. Flexibility and simplicity in operation and modeling of the system and insensitivity to toxic contaminants are characteristics of this process. However, a development of low cost adsorbents and of high adsorptive capacity for organic pollutants is desirable for greater diffusion of the technique. The use of steel waste for this purpose is promising due to rich composition in iron oxides and carbon, which impart favorable properties of organic fractions adsorption. The treatment of synthetic oily emulsions (1% v/v), based of emulsifiable lubricant, was realized by adsorption in steel wastes from wet-cleaning of gases of blast furnace and steelworks. The Blast Furnace Sludge and Blast Oxygen Furnace Sludge, as are called, were physically, chemically and morphologically characterized, presenting predominance of different elements and phases in their compositions. The Blast Furnace Sludge presented a distributed composition of FeT (37,9%) in more oxidized forms, C (26,1%), SiO₂ (11,2%) e CaCO₃ (8,8%), and low concentrations of various metals, already in BOFS there was predominance of reduced phases of iron, FeT (55,4%), CaCO₃ (18,5%), C (1,4%), SiO₂ (1,2%) and elevated concentration in metals. In the treatment pH = 3, and concentrations of 60g/L of each waste, high removal efficiency was obtained for COT, DQO and turbidity, from the order of 98%, 98% and 99%, respectively, for both wastes. The adsorption mechanisms presented different behaviors, possibly related to different properties, like polarity and dominant interactions. After the adsorption, the Blast Furnace sludge was regenerated thermally, in oxidizing and inert atmosphere and in different temperatures. The wastes regenerated at 800°C, in both atmospheres, maintained the removal percentage of DQO of approximately 98%, for the second and third cycle of adsorption. The union of wastewater treatment and use of waste steel, alia the reuse of these materials to the minimization of the use of landfills, to innovative treatment technologies and increased efficiency.

KEY WORD: adsorption, oily emulsions, steel waste, thermic regeneration.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	EFLUENTES CONTENDO EMULSÕES OLEOSAS	4
3.2	RESÍDUOS SIDERÚRGICOS	8
3.3	ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO	14
3.4	ADSORÇÃO DE EFLUENTES OLEOSOS EM COMPOSTOS RICOS EM ÓXIDOS DE FERRO	15
3.4.1	<i>Isotermas de adsorção</i>	19
3.4.2	<i>Cinética de adsorção</i>	21
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1	MATERIAIS.....	23
4.2	MÉTODOS ANALÍTICOS	23
4.2.1	<i>Fluorescência de raios - X</i>	24
4.2.2	<i>Difração de raios - X</i>	24
4.2.3	<i>Composição química</i>	25
4.2.4	<i>Área superficial BET e Granulometria</i>	25
4.2.5	<i>Espectroscopia Mossbauer</i>	26
4.2.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>	26
4.2.7	<i>pH no ponto de carga zero</i>	26
4.2.8	<i>Termogravimetria</i>	26
4.2.9	<i>Regeneração térmica</i>	27
4.2.10	<i>Espectroscopia no infravermelho médio</i>	27
4.2.11	<i>Microscopia ótica</i>	27
4.3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	27
4.3.1	<i>Influência do pH</i>	27
4.3.2	<i>Influência da dosagem</i>	28
4.3.3	<i>Estudo cinético</i>	28
4.3.4	<i>Isotermas</i>	28
4.3.5	<i>Novos ciclos de adsorção</i>	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SIDERÚRGICOS	30
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO	38
5.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	40
5.3.1	<i>Influência da dosagem e da granulometria dos adsorventes</i>	40
5.3.2	<i>Influência do pH</i>	41
5.3.3	<i>Cinética e Isotermas de adsorção</i>	43
5.3.4	<i>Caracterização dos resíduos após a adsorção</i>	49
5.3.5	<i>Caracterização da emulsão oleosa tratada</i>	58
5.3.6	<i>Proposição dos mecanismos de adsorção</i>	62
5.3.7	<i>Regeneração dos adsorventes</i>	66
6	CONCLUSÃO	73
7	RECOMENDAÇÕES.....	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fluxograma do processo siderúrgico típicos de usinas integradas. Adaptado de (IAB, 2012).....	8
Figura 3.2 – Fluxograma da etapa de redução do processo siderúrgico de uma usina integrada.	9
Figura 3.3 - Fluxograma da etapa de refino do aço do processo siderúrgico.....	10
Figura 3.4 - Interações entre ácidos graxos e superfícies de Hg (apolar) e Al ₂ O ₃ (polar). Adaptado de (STUMM, 1992).....	18
Figura 3.5 – Estrutura química do surfactante aniônico (x: 5-7, y~9). Adaptado de (CAMBIELLA <i>et al.</i> , 2007).....	18
Figura 4.1. Esquema geral da metodologia proposta, com reciclagem dos resíduos siderúrgicos para novos ciclos de adsorção.....	29
Figura 5.1- Difrátogramas de raios - X das lamas siderúrgicas.	31
Figura 5.2 - Espectros de Mossbauer das lamas siderúrgicas.	32
Figura 5.3 - Percentuais das fases de ferro das lamas siderúrgicas identificadas pela espectroscopia Mossbauer.....	32
Figura 5.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes partículas da lama de Alto-Forno.	35
Figura 5.5 - Espectros da análise de EDS das partículas A, B, C e D, das imagens obtidas por MEV, da lama de Alto-Forno.....	36
Figura 5.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes partículas da lama de Aciaria.	37
Figura 5.7 – Espectros da análise de EDS das partículas A, B, C e D, das imagens obtidas por MEV, da lama de Aciaria.....	38
Figura 5.8 – Emulsão oleosa 1% v/v e óleo lubrificante emulsionável puro.....	39
Figura 5.9 - Microscopia ótica do fluido de usinagem à 1%v/v, com aumento de 100x.....	39
Figura 5.10 - Influência do pH no processo de adsorção, para 60 g.L ⁻¹	41
Figura 5.11 - Imagens da remoção de turbidez por adsorção nos resíduos LA (esquerda) e LAF (direita).....	42
Figura 5.12 – Comportamento da remoção de COT ao longo do tempo em relação à variação do pH no processo de adsorção, para 60 g.L ⁻¹	43
Figura 5.13 - Ajuste cinético segundo o modelo de Pseudossegunda ordem para adsorção de emulsão oleosa em LA.	45

Figura 5.14 - Ajuste cinético segundo o modelo de Pseudosegunda ordem para adsorção de emulsão oleosa em LAF.....	45
Figura 5.15 - Ajuste dos dados de adsorção em LA e LAF para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	46
Figura 5.16 - Isotermas de adsorção da emulsão oleosa em LA e LAF, baseadas em análises de COT.....	48
Figura 5.17 - Espectro de absorção no infravermelho para a LAF bruta, após a adsorção e para o óleo lubrificante puro.....	50
Figura 5.18 – Espectro de absorção no infravermelho para a LA bruta, após a adsorção e para o óleo lubrificante puro.....	50
Figura 5.19 – Análise de TG-MS da LA bruta, com identificação dos sinais m/z dos compostos liberados.....	52
Figura 5.20 - Análise de TG-MS da LAF bruta, com identificação dos sinais m/z dos compostos liberados.....	53
Figura 5.21 - Análise de TG-MS da LA após adsorção com identificação da massa atômica dos compostos liberados.....	54
Figura 5.22 - Análise de TG-MS da LAF após adsorção com identificação da massa atômica dos compostos liberados.....	54
Figura 5.23 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante, do óleo puro.....	55
Figura 5.24 - Gráficos das análises termogravimétricas, em atmosfera oxidante, das lamas LA e LAF antes e depois da adsorção.....	56
Figura 5.25 - Gráficos das análises termogravimétricas, em atmosfera inerte, das lamas LA e LAF antes e depois da adsorção.....	56
Figura 5.26 – Balanço de massa do processo de adsorção da emulsão oleosa em LAF e LA. EB – Emulsão Bruta.....	58
Figura 5.27 – Parâmetros obtidos por análise de biodegradabilidade das soluções tratadas por LA e LAF.....	60
Figura 5.28 - Parâmetros obtidos por análise de biodegradabilidade para a emulsão oleosa a 1%v/v.....	61
Figura 5.29 - Microscopia ótica com aumento de 100x da ocorrência da adsorção em LA e LAF.....	63
Figura 5.30 – Mecanismo de adsorção proposto para LA: inversão de polaridade da superfície da LA e a posterior interação hidrofóbica com o óleo.....	65

Figura 5.31 - Mecanismo de adsorção proposto para LAF: encapsulamento no interior das micelas por interação hidrofóbica entre o óleo e a superfície da LAF.	66
Figura 5.32 - Porcentagens de remoção de DQO para 3 ciclos de adsorção em LAF bruta, após 1ª e 2ª regeneração em diferentes temperaturas e em atmosfera oxidante.	68
Figura 5.33 – Porcentagens de remoção de DQO para 3 ciclos de adsorção em LAF bruta, após 1ª e 2ª regeneração em diferentes temperaturas e em atmosfera inerte.	68
Figura 5.34 – TG da LAF bruta, após 1ª e 2ª regenerações e após 1º, 2º e 3º ciclos de adsorção, em atmosfera inerte.	70
Figura 5.35 - Difratoogramas de raios – X da LAF após 1ª e 2ª regenerações e 2º e 3º ciclos de adsorção, em atmosfera oxidante.	71
Figura 5.36 - Difratoogramas de raios – X da LAF após 1ª e 2ª regenerações e 2º e 3º ciclos de adsorção, em atmosfera inerte.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tecnologias de tratamento de fluidos de usinagem e emulsões oleosas segundo a literatura referenciada.....	7
Tabela 3.2 – Dados de produção de aço bruto no Brasil e no Mundo, entre 2009 e 2011, e de geração de resíduos e coprodutos das empresas associadas ao IAB, para o mesmo período. .	11
Tabela 3.3 - Principais constituintes de lamas de Alto-Forno de diferentes plantas siderúrgicas.....	12
Tabela 3.4 – Principais constituintes de lamas de Aciaria de diferentes plantas siderúrgicas.	12
Tabela 3.5 – Estudos do uso de resíduos siderúrgicos no tratamento de efluentes, realizados na UFMG.....	14
Tabela 4.1 – Identificação dos método de análise segundo APHA (2005).....	24
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química das lamas siderúrgicas.	30
Tabela 5.2 - Resultados da análise de fluorescência de raios – X das lamas siderúrgicas brutas.....	31
Tabela 5.3 - Composição química das lamas siderúrgicas. Resultados obtidos pela análise de absorção atômica após abertura ácida à úmido, associados aos resultados de difração de raios - X e espectroscopia Mossbauer.	33
Tabela 5.4 - Composições químicas dos respectivos espectros da análise de EDS, da lama de Alto-Forno.....	36
Tabela 5.5 - Composições químicas dos respectivos espectros da análise de EDS, da lama de Aciaria.....	38
Tabela 5.6 - - Caracterização físico-química do fluido de usinagem 1% (v/v).....	40
Tabela 5.7 - Porcentagem de remoção de COT para as concentrações de 1, 10, 60 e 120 g.L ⁻¹ das lamas siderúrgicas.....	40
Tabela 5.8 - Coeficientes cinéticos obtidos segundo os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens para adsorção em LA e LAF.	44
Tabela 5.9 - 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.	46
Tabela 5.10 - Resultados da análise de fluorescência de raios – X e cromatografia líquida dos resíduos LAF e LA após a adsorção de emulsão oleosa.	51
Tabela 5.11 - Concentração de metais da emulsão bruta e das soluções tratadas com LA e LAF antes e depois de neutralização.....	59

Tabela 5.12 – Valores dos parâmetros pH, DQO e toxicidade para as rotas de tratamento propostas.....	62
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
CE	Comunidade Européia
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Constante de dissociação ácida
LAF	Lama de Alto-Forno
LA	Lama de Aciaria
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de SP
EMPA	<i>Eidgenössische Materialprüfungs-und Forschungsanstalt</i>
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
P.A.	Padrão Analítico
CHNS	Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
NBR	Norma Brasileira
pH_{pcz}	Potencial Hidrogeniônico no ponto de carga zero
LD	Linz-Donawitz
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
v/v	Volume por volume
IAB	Instituto Aço Brasil
APHA	<i>American Public Health Association</i>

1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por efluentes oleosos merece destaque devido ao potencial de alastrarem-se facilmente pelos 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 efluentes com relação a óleo mineral não deve exceder 20 mg/L.

Os fluidos de metalurgia, ou de usinagem como também são chamados, são emulsões oleosas, formadas pela dissolução de lubrificantes minerais em água, que são utilizados para proteger peças metálicas e aumentar a vida útil de máquinas e equipamentos em operações de corte, fresamento, rosqueamento, usinagem e torneamento. Os efluentes contaminados por emulsões oleosas são gerados em grandes volumes pelas empresas produtoras de óleos lubrificantes emulsionáveis, e por indústrias e empreendimentos consumidores.

O tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas tem sido um problema enfrentado por diversas indústrias devido à remoção insuficiente da elevada carga orgânica recalcitrante ($> 50.000 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO) em estações de tratamento de efluentes convencionais. Outras dificuldades encontradas são a difícil determinação da sua composição, devido a utilização de substâncias de variado grau de pureza, e a diversidade e quantidade dos constituintes em sua formulação. A composição dos óleos lubrificantes emulsionáveis pode 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).

Cheng *et al.*, (2005), estimou o consumo mundial de óleo lubrificante emulsionáveis em aproximadamente 2.000.000 m³ por ano, sendo que a quantidade de fluidos usados gerada pode ser até dez vezes maior, devido à diluição do óleo.

Na Europa, preocupações ambientais, de saúde e segurança têm levado à maior rigidez nos regulamentos de disposição dos fluidos de metalurgia usados. A Diretiva 2000/76/CE da União Europeia (CE, 2000) abordou a questão dos resíduos provenientes da incineração e forneceu um enquadramento ainda mais rigoroso destinado a reduzir os efeitos negativos sobre o meio ambiente, estabelecendo um limite de quantidade de fluidos de metalurgia usados que podem ser eliminados por incineração (CHENG *et al.*, 2005). No Brasil, segundo

o Art. 15 da Resolução CONAMA nº 362/2005 (BRASIL, 2005), a incineração ou combustão do óleo lubrificante usado ou contaminado, não é entendida como forma de reciclagem ou de destinação adequada. Ações como essas, bem como a necessidade da reciclagem de água dentro de indústrias e a preservação ambiental, trouxeram a necessidade do desenvolvimento de alternativas ambientalmente mais sustentáveis, eficientes e econômicas.

A adsorção é uma técnica de tratamento de elevada eficiência e amplamente utilizada para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos e contaminantes químicos em efluentes de difícil degradação biológica. Suas principais vantagens são flexibilidade e simplicidade de modelagem e operação do sistema, resistência à contaminantes tóxicos, fácil separação e possibilidade de aplicação de adsorventes alternativos. Atualmente, diversas pesquisas têm estudado o desenvolvimento de adsorventes efetivos e de baixo custo com elevadas capacidades de adsorção na remoção de poluentes orgânicos. Esses adsorventes, geralmente são produzidos a partir de compostos residuais abundantes e sem valor econômico significativo, como a utilização de resíduos de pneus (FRANCO *et al.*, 2011; TORRADO *et al.*, 2011), esterco bovino (ZHANG, 2011) e casca de arroz (MANIQUE *et al.*, 2012).

Resíduos siderúrgicos tem despertado grande interesse para esta aplicação devido às elevadas quantidades geradas 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 adsorção possibilitando a ocorrência de diferentes mecanismos de adsorção, como ligações químicas, troca de ligantes e interações eletrostáticas e hidrofóbicas (STUMM, 1992).

Na indústria siderúrgica são gerados diversos tipos de resíduos sólidos como carepa, escória, particulados finos, lamas e sucatas. Os resíduos siderúrgicos propostos como adsorventes neste trabalho são pós bastante finos, removidos por processos de lavagem úmida dos gases do Alto-Forno e Aciaria, comumente chamados de lamas de Alto-Forno (LAF) e Aciaria (LA). O presente trabalho objetiva a utilização desses dois resíduos siderúrgicos, abundantes e de baixo custo como adsorventes, para o tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas, como é o caso dos fluidos de usinagem. Foram investigadas as cinéticas e isotermas de adsorção, capacidade de reuso e regeneração dos resíduos, assim como a biodegradabilidade, toxicidade e a lixiviação de metais nos efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a aplicabilidade de dois resíduos siderúrgicos, as lamas de Alto-Forno e de Aciaria, como adsorventes de baixo custo para tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas em especial fluidos de usinagem usados.

2.2 *Objetivos específicos*

- caracterizar físico-química e morfológicamente os resíduos siderúrgicos;
- investigar a capacidade de adsorção dos resíduos siderúrgicos para o tratamento de efluentes contaminados por fluidos de usinagem – efluentes oleosos;
- investigar a influência da dosagem dos resíduos e do pH na capacidade de adsorção dos dos efluentes oleosos;
- estudar o comportamento da adsorção pelo ajuste às as isothermas de adsorção;
- estudar a cinética de adsorção dos resíduos siderúrgicos para o tratamento dos efluentes oleosos;
- estudar a capacidade de reuso e regeneração dos resíduos siderúrgicos após adsorção de efluentes oleosos;
- investigar as alterações químicas, de biodegradabilidade, toxicidade e lixiviação de metais, após o tratamento proposto no efluente contaminado por fluidos de usinagem, visando a adequação ao lançamento de acordo com as normas ambientais vigentes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Efluentes contendo Emulsões Oleosas

Emulsões oleosas são sistemas heterogêneos onde um líquido imiscível está intimamente disperso em outro líquido sob a forma de partículas que se mantêm estabilizadas pela atuação de agentes tensoativos (SHAW, 1975). Estes agentes tensoativos, ou surfactantes, são constituídos por moléculas anfipáticas, que apresentam em sua estrutura regiões polares e apolares, capazes de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Quando presentes em uma mistura de líquidos imiscíveis, como água e óleo, essas moléculas atuam na interface de separação dos líquidos e se orientam de maneira a manter os grupos hidrofílicos na fase aquosa e as cadeias carbônicas lipofílicas na fase oleosa.

A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces de modo que a partir de uma concentração denominada concentração micelar crítica (c.m.c.) tem-se a saturação do meio e a formação de pequenos agregados esféricos e organizados, pelos íons das substâncias tensoativas, chamados micelas, onde as cadeias carbônicas se orientam para o interior da micela, deixando assim os grupos polares em contato com o meio aquoso (SHAW, 1975). A micela é a configuração mais estável das moléculas de surfactantes na solução, e ocorre devido a diminuição da tensão interfacial, em que o trabalho necessário para trazer uma molécula de surfactante para a interface é menor do que aquele relativo a uma molécula de água (SANTOS *et al.*, 2007).

As emulsões podem ser classificadas em relação à sua estabilidade de acordo com o diâmetro das micelas, em instáveis para gotas de óleo com diâmetro maior que 100 µm, e estáveis para gotas com diâmetros menores que 20 µm (HONG *et al.*, 2002). Numa emulsão onde coexistam gotas de diferentes tamanhos, as maiores apresentam maior predisposição à coalescerem e desestabilizar o sistema. Gotas de menores tamanhos tendem a se distribuírem mais uniformemente, conferindo maior estabilidade ao sistema (HU *et al.*, 2002).

Em relação à sua composição, as emulsões oleosas podem ainda ser divididas em duas categorias principais: a base de óleo e à base de água. Quando a base de óleo, estas são compostas por aproximadamente 55-80% de óleo mineral de aspecto opaco e esbranquiçado, como o leite (CHIPASA, 2011; MOSCOSO *et al.*, 2012). Quando a base de água, podem ser divididas entre óleos sintéticos, com 10-55% de óleo mineral e aparência de opaca à

transparente, e óleos semi-sintéticos, que não contém óleo mineral e são transparentes (CHIPASA, 2011).

Os fluidos de metalurgia são emulsões oleosas definidas por fórmulas quimicamente complexas constituídas basicamente por óleo (animal, vegetal, mineral, sintético, ou combinação destes), agentes emulsionantes e agentes tensoativos (sulfonato, produtos etoxilados), inibidores de corrosão (aminas, sais de ácidos graxos, boratos), agentes de redução de atrito (ésteres de ácidos graxos e amidas) e compostos diversos (hidróxido de sódio, etanolamina, cloro-alcanos de cadeia longa, enxofre, fósforo, cloro) (JAGADEVAN *et al.*, 2011). Geralmente, a concentração dos fluidos de usinagem utilizados em operações metalúrgicas, consiste da dissolução de 2 à 10% de óleo em água (CHIPASA, 2011).

Esses fluidos agem de modo a minimizar o atrito e o desgaste das peças e refrigerar o sistema durante as operações de corte e usinagem. Nessas operações, muitas vezes, o resfriamento se torna mais necessário que a ação lubrificante, o que evidencia a importância da água nessas operações e a inviabilidade do uso de óleos integrais. Entretanto, a principal limitação dos fluidos de usinagem é a perda de suas propriedades lubrificantes com o tempo, devido à constante exposição a altas temperaturas e pressões durante as operações mecânicas. A deterioração do fluido gera a necessidade de substituições periódicas das porções utilizadas, resultando em grandes volumes de efluentes oleosos. Segundo Cambiella *et al.*, (2007) há uma tendência de otimização da formulação desses fluidos, que mantenha o desempenho das funções lubrificantes e de resfriamento, e possibilite alternativas como regeneração, reutilização ou reciclagem da emulsão ou de seus componentes.

Efluentes contaminados com fluidos de usinagem são gerados em grandes quantidades por indústrias produtoras, pela lavagem de tanques de mistura, limpeza da linha de produção e pisos, e descartes laboratoriais; e por indústrias consumidoras, como de fabricação e manutenção de motores automotivos, industriais e náuticos; indústrias automotivas, metal-mecânicas, metalúrgicas e siderúrgicas. Em se tratando de efluentes oleosos em geral, tem-se uma ampliação das tipologias industriais potencialmente geradoras, como indústrias de alumínio, alimentícia, têxtil, petroquímica, de acabamento de metais, processamento de animais e peixes, curtimento, refinarias, entre outras (FLORES, 2012).

Segundo as tipologias industriais pesquisadas por Cheryan e Rajagopalan (1998), os efluentes da etapa de laminação a frio do aço, da indústria de alumínio e de processamento de alimentos

(peixes), são os de maior concentração de óleo, com concentrações máximas de 48.742 mg/L, 50.000 mg/L e 13.700 mg/L de óleo.

Em relação ao biodiesel, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores do mundo, tendo produzido cerca de 2,4 bilhões de litros em 2010. O volume de efluente gerado varia de 20 a 300 litros por 100 litros de biodiesel produzido, de acordo com as etapas de lavagem aplicado ao processo produtivo para purificação do biodiesel (MENESES *et al.*, 2012).

Segundo a NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004), os óleos lubrificantes usados são considerados resíduos perigosos por conferirem toxicidade ao efluente. A Resolução CONAMA nº 362/2005 (BRASIL, 2005) dispõe sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado, e faz diversas considerações quanto ao potencial poluidor desses fluidos, como a formação de compostos orgânicos, aromáticos polinucleares potencialmente carcinogênicos, resinas e lacas; geração de graves danos ambientais; e geração de gases residuais nocivos ao meio ambiente e à saúde pública causadas pela combustão dos óleos.

As emulsões oleosas podem apresentar características potencialmente poluidoras semelhantes à dos óleos lubrificantes que as deram origem, porém com menores concentrações de contaminantes devido à solubilização do óleo em água. O estado mais diluído das emulsões permite um tratamento mais facilitado do efluente comparado ao óleo em sua forma concentrada, porém em relação à reciclagem do óleo, a elevada quantidade de água torna o óleo presente na emulsão não rerrefinável. Dessa forma a mistura de óleos lubrificantes rerrefináveis à emulsões oleosas é indesejável e vedada pela legislação, conforme Art. 15 da Resolução CONAMA nº 362/2005 (BRASIL, 2005).

Diversas técnicas de tratamento de emulsões oleosas e fluidos de usinagem usados podem ser encontradas na literatura, como flotação por ar dissolvido (PAINMANAKUL *et al.*, 2010; BEHIN e BAHRAMI, 2012), ultrafiltração (CHAKRABARTY *et al.*, 2008; BARREDO-DAMAS *et al.*, 2012), nanofiltração (RAHIMPOUR *et al.*, 2011), microfiltração (ABADI *et al.*, 2011), eletrocoagulação (KOBAYASHI *et al.*, 2008) e adsorção em carvão ativado (ZHOU *et al.*, 2008).

No entanto, a maioria das técnicas de separação água/óleo é aplicável para emulsões instáveis, como os processos de separação físico-químicos (FLORES, 2012). Segundo HU *et al.* (2002) os métodos tradicionais não são eficientes para separar o óleo emulsionado, principalmente

quando as gotas de óleo estão finamente dispersas e em baixas concentrações. Devido à sua estabilidade, algumas emulsões podem demandar grandes quantidades de reagentes ou serem difíceis de quebrar por métodos químicos (HONG *et al.*, 2002).

Em vista dos diversos fatores que dificultam o tratamento das emulsões oleosas, tem-se observado o desenvolvimento de pesquisas inovadoras visando a determinação de tratamentos de maior eficiência como especificados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Tecnologias de tratamento de fluidos de usinagem e emulsões oleosas segundo a literatura referenciada.

Tratamento	Resultado/Remoção	Referência
Fenton seguido por tratamento biológico	92% de DQO e 86% de COT	(JAGADEVAN <i>et al.</i> , 2011)
Separação óleo/água através de membranas dopadas com $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Menor incrustação e aumento de eficiência	(YI <i>et al.</i> , 2011)
Desestabilização por zeolita, zeólita natural, diatomita, bentonita e solo natural	90% de DQO	(YUAN <i>et al.</i> , 2011)
Ultrafiltração e evaporação a vácuo, com prévia desestabilização da emulsão	50% e 70% de DQO, respect.	(GUTIÉRREZ <i>et al.</i> , 2011)
Adsorção em resíduos de palma modificados com ácido láurico	90% remoção de óleo	(SIDIK <i>et al.</i> , 2012)
Oxidação por ferro zero valente seguida por biodegradação	95% de DQO	(JAGADEVAN <i>et al.</i> , 2012)
Biorreator com <i>Pseudomonas stutzeri</i>	70% remoção de óleo	(MOSCOSO <i>et al.</i> , 2012)
Adsorção em bentonita, carvão ativado e carvão mineral	85%, 72% e 88% de remoção de óleo, respect.	(OKIEL <i>et al.</i> , 2011)
Ultrafiltração, nanofiltração, biorreator e adsorção	98% remoção de óleo	(HILAL <i>et al.</i> , 2005)
Tratamento físico-químico seguido por Fenton.	> 98%	(FONSECA, 2007)
Tratamento por Fenton homogêneo	73,9% de DQO	(SALAZAR, 2008)
Fotocatálise em rejeitos de drenagem ácida de mina	70% de COT e de 86% cor	(FLORES, 2012)

Apesar de alguns estudos listados alcançarem remoções de DQO maiores que 90%, vale ressaltar que os trabalhos mencionados tratam de emulsões oleosas com diferentes

formulações, concentrações iniciais de óleo e carga orgânica (DQO, COT, DBO), e nível de recalcitrância, o que impossibilita a comparação direta entre as eficiências alcançadas pelas diferentes metodologias. Porém ressalta-se que os métodos empregados podem ser avaliados quanto ao gasto energético, demanda de reagentes, tempo de detenção hidráulica, requisitos de área, custo de implantação e manutenção, sensibilidade à fatores externos e características do efluente, e dificuldade de operação. Diante dos aspectos levantados, a utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de efluentes contendo emulsões oleosas apresenta caráter inovador, sustentável e de elevada aplicabilidade, diante da utilização de material residual abundante e de baixo custo, sendo um resíduo industrial sem reaproveitamento atual e com elevado potencial poluidor.

3.2 Resíduos Siderúrgicos

O termo metalurgia pode ser definido como uma sequência de processos que visam obter um metal a partir de um minério correspondente. A siderurgia é um ramo da metalurgia especializada na fabricação e tratamento de ferros fundidos e aço a partir de minério de ferro.

No processo siderúrgico o minério de ferro é convertido a ferro-gusa, a partir da redução de óxidos de ferro em Altos-Fornos, e posteriormente é refinado para formar aço na Aciaria, adquirindo propriedades de resistência ao desgaste, ao impacto e à corrosão. O aço é então disposto em lingotes e na etapa de laminação é deformado mecanicamente e transformado em chapas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados e barras (Figura 3.1) (IAB, 2012).

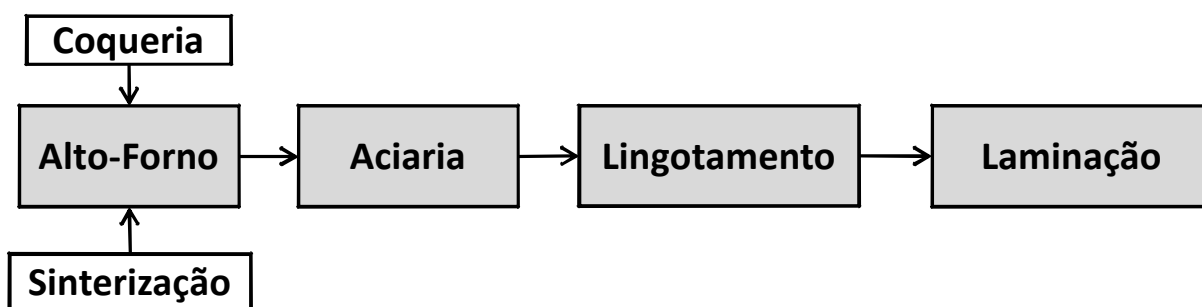


Figura 3.1 – Fluxograma do processo siderúrgico típicos de usinas integradas. Adaptado de (IAB, 2012)

Os Altos-Fornos são alimentados pelo topo em camadas intercaladas de minério de ferro (geralmente Fe_2O_3), coque ou carvão vegetal, e fundentes (CaO , MgO), em proporções apropriadas, sendo injetado através da base em contra corrente, ar ou oxigênio pré-aquecido, como observado na Figura 3.2 (JACOMINO *et al.*, 2002). Para que o oxigênio injetado flua

através da carga, o minério de ferro e o carvão devem ser previamente preparados em unidades denominadas sinterização e coqueria, respectivamente, onde partículas finas são aglomeradas através de tratamento térmico formando agregados de maior resistência e granulometria.

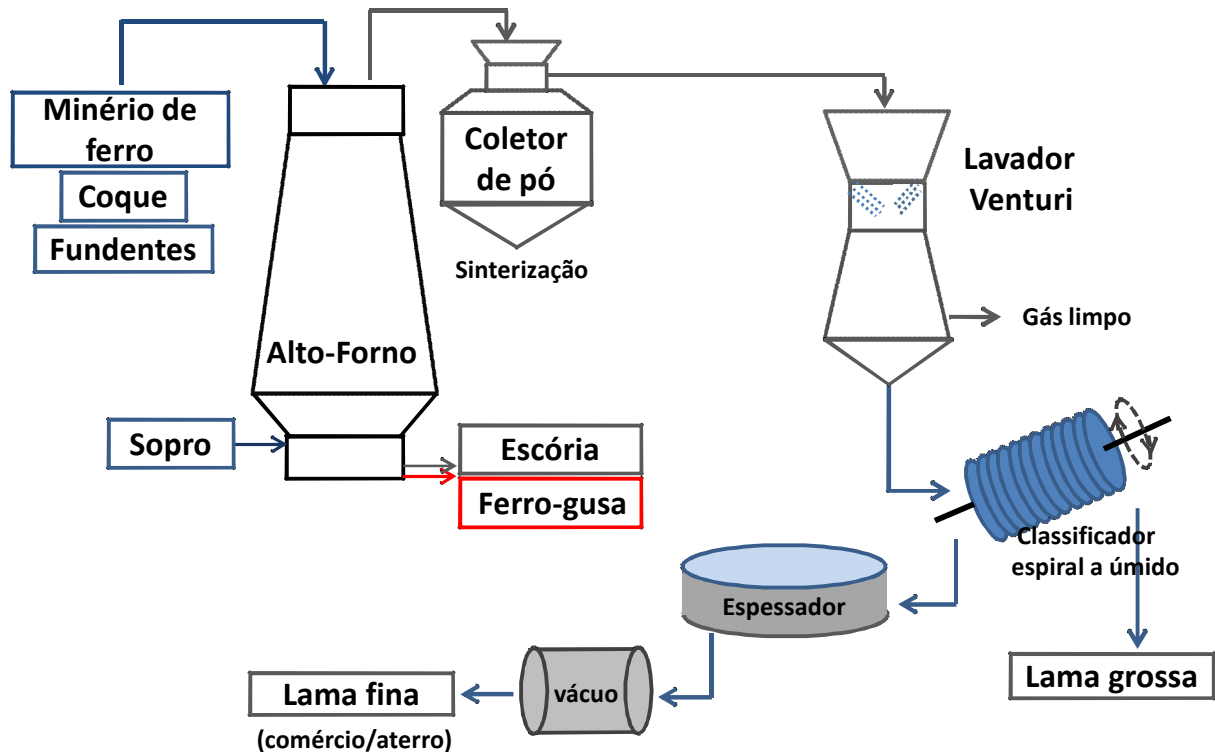


Figura 3.2 – Fluxograma da etapa de redução do processo siderúrgico de uma usina integrada.

No Alto-Forno a redução dos óxidos de ferro se processa através de uma cadeia de reações oxido-redutoras principalmente entre o carbono e o ferro. O oxigênio injetado oxida o carbono presente no coque formando CO, que agirá como agente redutor do ferro, formando o ferro-gusa. Outro produto formado no Alto-Forno é a escória, composta basicamente pela canga do minério (SiO_2 , Al_2O_3), pelos fundentes e pelas cinzas do coque ou carvão vegetal (JACOMINO *et al.*, 2002). O ferro-gusa e a escória são retirados do Alto-Forno por perfurações realizadas em sua base, podendo ser separados por densidade. As principais reações que ocorrem no Alto-Forno são representadas pelas Equações 3.1 a 3.4 (RIZZO, 2005).





A etapa de refino do aço ocorre na Aciaria, em fornos a oxigênio ou elétricos, caracterizada por reações de oxidação das impurezas do ferro, e intensa combustão do carbono, Figura 3.3. Algumas dessas reações são expressas pelas Equações 3.5 a 3.9 (ROMEIRO, 1997).

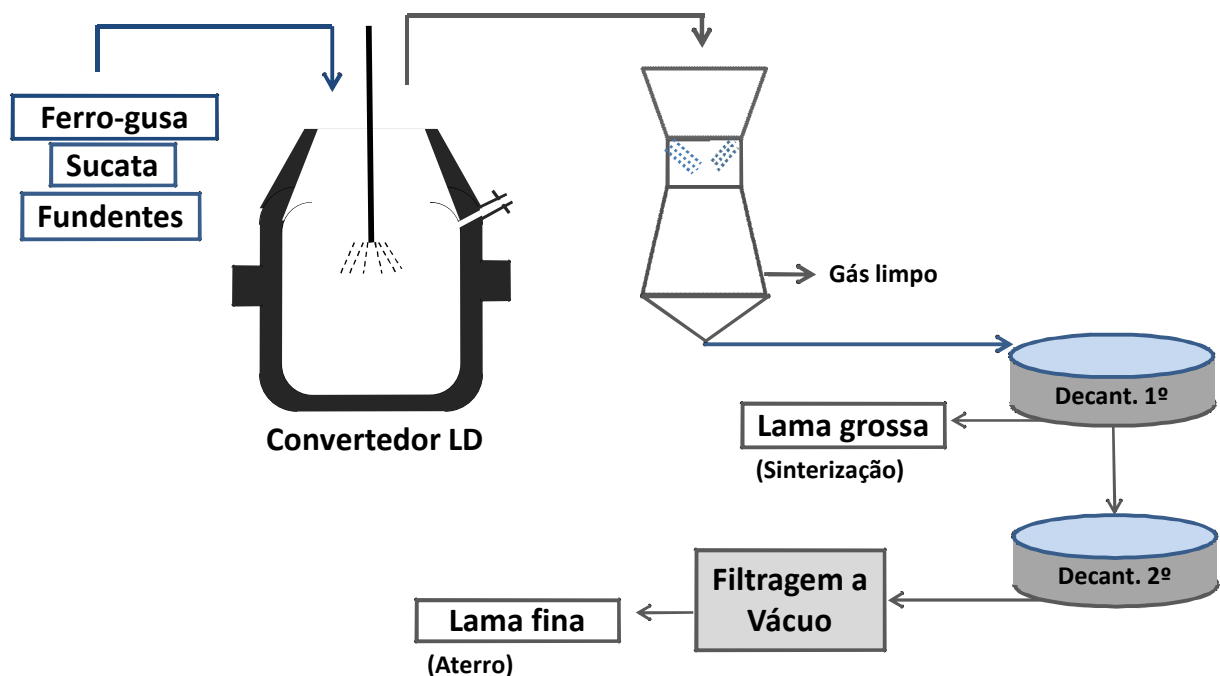


Figura 3.3 - Fluxograma da etapa de refino do aço do processo siderúrgico.

Os gases formados no Alto-Forno e na Aciaria são direcionados para sistemas de limpeza de gases, geralmente compostos por coletores de pó com selo a seco ou a úmido, ciclones, lavadores tipo Torre de Lavagem ou Venturi (JACOMINO *et al.*, 2002). As lamas de Alto-Forno e Aciaria são resíduos sólidos formados por particulados finos removidos na fase de limpeza dos gases, através desses equipamentos.

Em 2011, a geração desses resíduos por uma usina siderúrgica no Brasil, foi de aproximadamente 12,3 kg por tonelada de aço bruto produzida, de lama de Alto-Forno, e de 48,8 kg por tonelada de aço bruto produzida, de lama de Aciaria. Geralmente, em indústrias siderúrgicas integradas, a destinação desses resíduos resume-se na comercialização para indústria de cerâmica, disposição em aterro controlado e sinterização¹. Entretanto essas técnicas de reuso e reciclagem atual não conseguem absorver toda a geração desse tipo de resíduo.

Segundo dados do Instituto Aço Brasil - IAB, para cada tonelada de aço bruto produzido, são gerados mais de 600 kg de coprodutos e resíduos. Na Tabela 3.2, são relatados dados de produção de aço bruto no Brasil e no mundo, entre 2009 e 2011, e as respectivas quantidades de resíduo geradas no Brasil (IAB, 2012a).

Tabela 3.2 – Dados de produção de aço bruto no Brasil e no Mundo, entre 2009 e 2011, e de geração de resíduos e coprodutos das empresas associadas ao IAB, para o mesmo período.

Ano	Produção de Aço Bruto (10 ⁶ t)		Geração de Resíduos no Brasil* (10 ⁶ t)
	Brasil*	Mundo	
2009	26,5	1.235,7	13,9
2010	32,9	1.419,1	17,2
2011	35,2	1.512,2	19,2

*Empresas associadas ao Instituto Aço Brasil.

O aumento na produção de aço no Brasil e no mundo nesse período se deu pela recuperação da indústria da crise financeira ocorrida em 2008. Os resíduos e coprodutos gerados entre 2009 e 2011, foram caracterizados, em média, como 6% de lamas, 59% de agregados siderúrgicos, comercializados em grande parte, 16% de finos e pós, e 19% de outros.

¹ Informações cedidas pela empresa geradora das lamas.

Os resíduos classificados como lamas, podem apresentar diferente composição básica, relacionadas à alimentação e às reações predominantes nos fornos. As lamas de Alto-Forno geralmente apresentam composição rica em óxidos de ferro, carbono, sílica e cálcio, advindos do minério de ferro, coque e adição de fundentes. As lamas de Aciaria são compostas por maiores teores de ferro e cálcio, devido à adição de fundentes e remoção de diversos elementos por oxidação, considerados como impurezas. As Tabela 3.3 e Tabela 3.4 exemplificam a composição predominante das lamas de Alto-Forno e Aciaria, respectivamente, de plantas siderúrgicas estudadas por Das *et al.*, (2007), e Cantarino *et al.*, (2012).

Tabela 3.3 - Principais constituintes de lamas de Alto-Forno de diferentes plantas siderúrgicas.

Constituintes	Planta A* (%)	Planta B* (%)
C	29,9	33,62
Fe ₂ O ₃	51,1	49,5
SiO ₂	6,31	8,3
Al ₂ O ₃	5,12	2,54
CaO	4,9	1,96
MgO	0,88	1,33
Pb	0,024	0,019
Zn	0,042	0,028
MnO	0,58	0,02
K ₂ O	1,22	0,154
Na ₂ O	0,47	0,07
FeT	35,7	34,62

*(DAS *et al.*, 2007)

Tabela 3.4 – Principais constituintes de lamas de Aciaria de diferentes plantas siderúrgicas.

Constituintes	Planta C* (%)	Planta D* (%)	Planta E** (%)
FeT	64,12	61	50,65
FeO	79,58	76,93	
Fe ₂ O ₃	2,79	1,43	
CaO	8,9	10,59	4,18 (Ca)
MgO	0,38	0,38	1,49 (Mg)
SiO ₂	0,71	1,97	0,273 (Si)
Al ₂ O ₃	0,32	0,95	
P	0,101	0,126	
MnO	0,1	0,24	

*(DAS *et al.*, 2007) **(CANTARINO *et al.*, 2012)

O reaproveitamento direto das lamas no Alto-Forno é dificultado devido a presença de elementos indesejáveis como Na, K, Zn, Pb, Cd, S, e álcalis que podem causar dificuldades

operacionais nos fornos. A presença de álcalis afeta fortemente o desempenho do Alto-Forno, devido ao abaixamento da temperatura de amolecimento e fusão do minério de ferro e do sínter. O acúmulo desses outros elementos devido às reações cíclicas pode causar dificuldade em operações normais e perda da permeabilidade da carga, além de rachaduras dos tijolos refratários. Outro obstáculo para seu reuso nas plantas de sínter é o alto teor de umidade (35-40%) (DAS *et al.*, 2007).

Apesar das limitações mencionadas são encontrados na literatura diversos estudos a cerca do reuso da lama de Alto-Forno, como a lixiviação ácida para promover o aumento da reciclagem do ferro, a utilização como matéria-prima rica em zinco para indústria de metais não ferrosos, e a remoção de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} por adsorção (DAS *et al.*, 2007).

Outra aplicação proposta para esses resíduos é a utilização como material adsorvente sendo considerado efetivo e de baixo custo. Muitas pesquisas nos últimos anos aliaram o tratamento de efluentes ao reuso de resíduos apresentando resultados promissores, na remoção de corantes (JAIN *et al.*, 2003; BHATNAGAR e JAIN, 2005; AMORIM, 2007; AMORIM *et al.*, 2007b; GUPTA e SUHAS, 2009; FLORES *et al.*, 2012), pesticidas (GUPTA *et al.*, 2006), como catalisador no processo Fenton heterogêneo (AMORIM *et al.*, 2012) e Fenton modificado (AMORIM *et al.*, 2013), efluentes oleosos (SALAZAR, 2008; ANDRADE *et al.*, 2012; ANDRADE *et al.*, 2012a; FLORES, 2012; FLORES *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2012), adsorção de arsênio (III) (KUNDU e GUPTA, 2007), adsorção de metais pesados (YEHIA *et al.*, 2008; AHMARUZZAMAN, 2011), remoção de bromofenóis (BHATNAGAR, 2007), redução de Cr (VI) (AMORIM *et al.*, 2012), remoção de surfactantes aniônicos (RIOJA, 2009), e remoção de Pb (II) (NAIYA *et al.*, 2009). Os resultados de alguns desses estudos, são apresentados na Tabela 3.5. Esses trabalhos foram realizados no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, pelo grupo de pesquisa de Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição Industrial, que atua há mais de 8 anos no desenvolvimento de tecnologias inovadoras para tratamento e reaproveitamento de resíduos e efluentes industriais.

Tabela 3.5 – Estudos do uso de resíduos siderúrgicos no tratamento de efluentes, realizados na UFMG.

Tipo	Tratamento	Resultado/Remoção	Referência
PAF	Adsorção dos corantes têxteis (RR195 e RY145) em 2 ciclos sem recuperação do adsorvente (pH = 3, 120 g/L, 30 h)	100% de COT e cor (1 ^a ciclo) 40% de COT e 90% de cor (2 ^a ciclo)	(AMORIM, 2010)
PAF	Redução controlada e utilização como catalisador no Fenton heterogêneo para tratamento de corante (RR195) e redução de Cr (VI). (pH = 6,8, 2g/l, 23 h)	32% de COT 100% de cor 81% redução de Cr (VI)	(AMORIM <i>et al.</i> , 2012)
PAF	Adsorção de emulsão oleosa (pH = 3, 120 g/L, 3 h)	98% de COT (1 ^a ciclo) 99% de COT (2 ^a ciclo)	(ANDRADE <i>et al.</i> , 2012)
PAF	Uso de PAF na degradação de corantes por foto-Fenton modificado (pH = 3, 1g/L, H ₂ O ₂ = 100 mg L ⁻¹ , 3 min)	> 90% de cor	(AMORIM <i>et al.</i> , 2013)
PAF	Utilização como fonte de ferro para tratamento de emulsão oleosa por Fenton homogêneo. (20g/L, pH = 3, H ₂ O ₂ = 1000 mg/L, 2,5 h)	73,9% de DQO	(SALAZAR, 2008)
PAF	Uso do resíduo siderúrgico na adsorção de surfactante aniônico. (44g/L, pH = 3, 72h)	80% remoção de Surfac.	(RIOJA, 2009)
LA e LAF	Aplicação como adsorventes de baixo custo para remoção de corantes e emulsões oleosas. (60g/L, pH = 3, 24h)	98% de COT/DQO -LA 98%/97% de COT/DQO -LAF 100% Turbidez – LA/LAF	(SANTOS <i>et al.</i> , 2012)

PAF - Pó de desempoeiramento da ala de corrida do Alto-Forno

LA – Lama de Aciaria

LAF – Lama de Alto-Forno

3.3 Adsorventes de baixo custo

O carvão ativado é o adsorvente mais antigo de que se tem conhecimento, sendo considerado efetivo e comercialmente aplicável para a remoção de uma ampla gama de poluentes (GUPTA e SUHAS, 2009). Em vista da elevada eficiência apresentada por processos de adsorção na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes, e da necessidade de tratamento de efluentes com características cada vez mais singulares, verifica-se elevado crescimento da demanda por novos adsorventes, com elevada capacidade adsorptiva, baixo custo e propriedades interativas distintas, dada a ampla diversidade dos contaminantes presentes nos efluentes.

Essa necessidade impulsionou o desenvolvimento de várias pesquisas para obtenção de adsorventes alternativos de baixo custo, tais como a utilização de caroços de ameixa (JUANG *et al.*, 2000; MALIK, 2004; OKIEL *et al.*, 2011), miolo de coco (NAMASIVAYAM *et al.*, 2001), lama vermelha (AHMARUZZAMAN, 2011), cinzas volantes de carvão (MALL *et al.*, 2005), lodo de esgoto (LIN e JUANG, 2009), carvão de osso (EL HADDAD *et al.*, 2012), casca de amendoim (ZHU *et al.*, 2009), resíduos de fertilizantes (SRIVASTAVA *et al.*, 1989; GUPTA *et al.*, 1997), fibras de casca de coco (MOHAN e PITTMAN JR, 2006), talo de canola (HAMZEH, 2012), madeira (JAIN e JAYARAM, 2010), casca de nozes (KUMAR *et al.*, 2010), serragem (MALIK, 2004; GUPTA e BABU, 2009; PIETRZAK, 2010), resíduos de pneus (FRANCO *et al.*, 2011; TORRADO *et al.*, 2011), esterco bovino (ZHANG, 2011), casca de arroz (MANIQUE *et al.*, 2012), lignina (GUO *et al.*, 2008), e óxidos de ferro de drenagem ácida de mina (FLORES, 2012; FLORES *et al.*, 2012).

3.4 Adsorção de efluentes oleosos em compostos ricos em óxidos de ferro

A adsorção é caracterizada pelo acúmulo de uma substância em uma interface, quando duas fases imiscíveis são postas em contato. As propriedades que levam as partículas a se depositarem na superfície de outras resultam da existência de forças de atração desbalanceadas que atuam em suas moléculas ou átomos, causando certo grau de instauração. As forças entre soluto e adsorvente responsáveis por este fenômeno superficial podem ser forças físicas tais como ligações de hidrogênio, forças de interação eletrostáticas e de Van der Waals, configurando um processo reversível, ou forças químicas, que se originam do compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, formando ligações geralmente irreversíveis (CIOLA, 1981).

Segundo Liang e colaboradores (2012) o comportamento da adsorção, está intimamente relacionado com as propriedades da superfície dos adsorventes, que no caso dos óxidos de ferro sua elevada capacidade adsorptiva é justificada pela sua elevada área superficial e principalmente à afinidade química com diferentes materiais (BADRUZZAMAN *et al.*, 2004). Wu *et al.*, (2008) afirmam ainda que no caso da utilização de óxidos de ferro como adsorvente, a carga superficial do mineral, o pKa, e a polaridade dos adsorvatos podem influenciar nos mecanismos de adsorção que ocorrem na microinterface mineral/água.

Segundo Pirillo *et al.*, (2009) a capacidade de adsorção dos óxidos de ferro está relacionada a existência de grupos hidroxilas na sua superfície, formados pela dissociação de moléculas de

água que compartilham pares de elétrons desemparelhados com o ferro, podendo ocorrer também a formação de agregados. A cobertura da superfície pelos grupos hidroxila conferem propriedades anfóteras aos óxidos, e estas são as entidades quimicamente reativas na superfície do sólido (BANDARA, 2000). A mudança de pH afeta o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente (PIRILLO, 2009).

Sólidos contendo óxidos de ferro apresentam uso promissor em escala industrial de tratamento de efluentes, devido a seu baixo custo, forte capacidade de adsorção, fácil separação sólido/líquido e elevada estabilidade (FAN *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2012). Mecanismos de adsorção em óxidos de ferro incluem ligação em sítios superficiais, interação eletrostática ou troca de ânions, troca ou complexação de ligantes, interação hidrofóbica, efeito entrópico e ligação de hidrogênio (GU *et al.*, 1994; GU *et al.*, 1995; FLORES, 2012).

Segundo Wu *et al.*, (2008), a adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos pode ser dificultada pela competição com moléculas de água pela superfície polar do mineral, porém em condições ácidas, as cargas positivas dos óxidos de ferro podem contribuir com a entrada de ânions na camada superficial dos minerais, o que leva a adsorção por interação eletrostática e troca de ligantes.

Em estudos realizados por Andrade *et al.* (2012; 2012a) observou-se que a adsorção de emulsão oleosa em resíduo siderúrgico da ala de corrida do Alto-Forno apresentou elevada eficiência em valores de pH de 3 e 5, que poderia indicar a maior disponibilização de sítios pela solubilização de óxido básicos (álcalis) presentes na composição do resíduo. No entanto, ensaios realizados com pré-lavagem ácida, para solubilização desses óxidos, não levaram ao incremento na remoção, mostrando que as elevadas eficiências em pH ácidos se devem às alterações de carga do adsorvente e soluto (emulsão oleosa), levando a uma melhor afinidade entre estes. Amorim *et al.* (2007) observaram elevadas eficiências de adsorção de corantes azo aniônicos em valores de pH de 3,0 para este mesmo resíduo siderúrgico.

Flores (2012) estudou a adsorção de fluido de usinagem em óxidos de ferro oriundos da lavagem de lodo químico de drenagem ácida de mina de carvão. Em ensaio de adsorção realizado em pH = 3,9, com 20 minutos de reação foram obtidos 80% de remoção de DQO e 100% de turbidez, utilizando fluido de usinagem a 0,5% e 2,5 g/L de adsorvente. Segundo Flores (2012) a elevada capacidade de adsorção do fluido de usinagem sobre o sólido, está

relacionada a sua favorabilidade para a forma protonada (FeOH_2^+), em que atrações eletrostáticas podem ser geradas entre a forma protonada e os ânions presentes no fluido de usinagem.

Outra importante propriedade do adsorvente é a polaridade, que pode auxiliar no processo adsorptivo e determinar o mecanismo de adsorção preferencial na ocorrência da adsorção de compostos orgânicos. A adsorção de ácidos graxos com cadeias carbônicas de diferentes comprimentos, em Al_2O_3 (superfície polar) e Hg (superfície apolar), em $\text{pH} = 4$, foi estudada por Stumm (1992) para verificação dos mecanismos de adsorção predominantes em cada superfície. A adsorção dos ácidos graxos em superfície hidrofóbica apolar (Hg) foi dominada pelas propriedades hidrofóbicas, em que a extensão da adsorção aumentou com o aumento do comprimento da cadeia, Figura 3.4.

No caso da superfície do óxido de alumínio, a adsorção predominante foi de ácidos graxos de baixo peso molecular, resultante em partes por formação de complexos superficiais a partir das interações coordenadas dos grupos carboxílicos com os íons de alumínio da camada superficial (Figura 3.4). Nesse caso é possível a ocorrência da adsorção de mais de uma camada devido à formação de hemi-micelas na interface, possibilitando novas interações hidrofóbicas. Em casos de ácidos graxos com cadeias muito longas, a força de repulsão entre a superfície polar e a extensa porção hidrofóbica da cadeia, supera a força de interação coordenativa, podendo haver reversão da orientação da molécula de ácido graxo (STUMM, 1992).

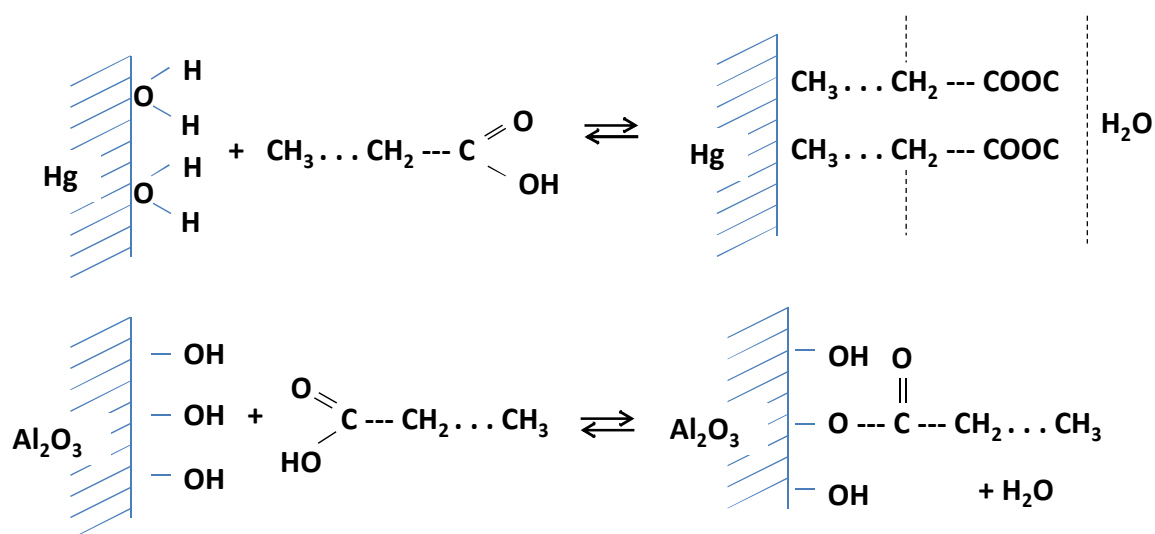


Figura 3.4 - Interações entre ácidos graxos e superfícies de Hg (apolar) e Al_2O_3 (polar).
Adaptado de (STUMM, 1992)

Uma vez que os emulsionantes aniônicos são ácidos orgânicos com um grupo carboxílico no final da cadeia de polioxietileno (Figura 3.5), acredita-se que os mecanismos de sua adsorção na superfície de óxidos de ferro podem apresentar comportamentos semelhantes aos observados por Stumm (1992).

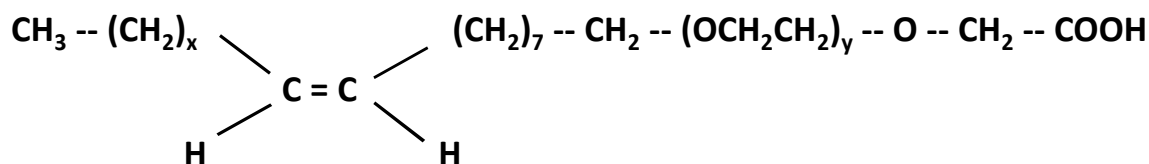


Figura 3.5 – Estrutura química do surfactante aniônico (x: 5-7, y~9). Adaptado de (CAMBIELLA *et al.*, 2007).

Tem sido relatado que o ponto de carga zero para os óxidos de ferro situa-se entre 5,2 e 6,7 (CAMBIELLA *et al.*, 2007), e em meios ácidos adquirem carga superficial positiva. Em processos de adsorção em óxidos de ferro de emulsões oleosas que contenham esse tipo de tensoativo, esta alteração na carga da superfície aumenta a adsorção de monômeros aniônicos sobre a superfície até que o ponto de carga zero seja atingido. Durante o processo de neutralização da superfície, o monômero adsorvido tem a sua cabeça hidrofílica ligada ao metal, ao passo que a cauda hidrofóbica se orienta para a solução aquosa, aumentando o carácter hidrofóbico da superfície, favorecendo a adsorção de gotículas de óleo na superfície (CAMBIELLA *et al.*, 2007).

3.4.1 Isotermas de adsorção

Em um processo de adsorção, a agitação promove maior contato entre as fases imiscíveis, e a concentração do soluto em solução irá diminuir ao longo do tempo, até que o sistema entre em equilíbrio e não haja mais variação da concentração. Após o equilíbrio, pode-se calcular a concentração residual do soluto na fase líquida (C_e) e a concentração de soluto adsorvida (q_e) (REYNOLDS e RICHARDS, 1996). A Equação 3.10 representa o balanço de massa do sistema:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (3.10)$$

Onde,

C_0 = concentração inicial do soluto na fase líquida (mg/L);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L);

V = volume da solução (L);

W = massa de adsorvente (g).

A isoterma de adsorção é uma expressão matemática que descreve a relação de equilíbrio entre a retenção ou mobilidade de uma substância, entre a interface de um sólido e o meio aquoso, a uma temperatura e pH, constantes, isto é, quando a taxa de adsorção de soluto sobre a superfície do adsorvente é a mesma que a taxa de sua dessorção a partir da superfície do adsorvente (OKIEL *et al.*, 2011). As isotermas de adsorção descrevem a interação dos poluentes com os materiais adsorventes e, são fundamentais para a otimização dos processos de adsorção, no esclarecimento dos mecanismos de adsorção, propriedades da superfície e capacidade adsorptiva dos adsorventes, bem como para modelagem de sistemas de adsorção (FOO e HAMEED, 2010).

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir parte do pressuposto que a adsorção máxima corresponde a formação de uma monocamada saturada de moléculas sobre a superfície do adsorvente (MALIK, 2004), onde há um número específico de sítios de adsorção capazes de adsorver somente uma molécula. Segundo a teoria de Langmuir, os sítios ativos da superfície do adsorvente são energeticamente equivalentes e a adsorção independe da presença ou ausência de espécies

adsorvidas na sua vizinhança, ou seja, os sítios possuem a mesma entalpia de adsorção que independe do grau de cobertura. Kummert e Emmet em 1951 identificaram que algumas hipóteses falhas da teoria de Langmuir, esclarecendo que os sítios de adsorção não são igualmente ativos nem energeticamente equivalentes, variam com a temperatura e a energia de adsorção depende do grau de cobertura (CIOLA, 1981). A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 3.11:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.11)$$

Onde,

q_e = massa de soluto por unidade de massa do adsorvente (mg/g);

q_m = massa de soluto necessária para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg/g);

C_e = concentração do soluto em solução no equilíbrio (mg/L);

K = constante de Langmuir (1/mg), relacionada à energia de adsorção.

Através da linearização da Equação 3.11, e dos dados de q_e e C_e , obtidos experimentalmente, as constantes q_m e K podem ser determinadas pela plotagem do gráfico de $1/q_e$ versus $1/C_e$.

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada quando os sistemas de sorção são considerados não ideais, envolvendo superfícies heterogêneas, bem como sorção em multicamadas, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (CIOLA, 1981; OKIEL *et al.*, 2011). As ligações entre adsorvente e adsorvato são mais fortes nos primeiros sítios ocupados e estas forças decrescem à medida que o grau de ocupação aumenta (GU *et al.*, 1994). A isoterma de Freundlich é representada pela Equação 3.12:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (3.12)$$

Onde,

q_e = massa de soluto adsorvidos por massa de adsorvente (mg.g⁻¹);

C_e = concentração do soluto em solução no equilíbrio (mg.L^{-1});

K = constante de equilíbrio de Freundlich;

n = constante de Freundlich.

O valor da constante, K , indica a capacidade de adsorção do adsorvente e, n , representa a intensidade da adsorção a partir do grau de afinidade entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. A partir dos valores de q_e e C_e , obtidos experimentalmente, pode-se calcular os valores das constantes K e n através da linearização da Equação 3.12, e plotagem do gráfico $\log q_e$ *versus* $\log C_e$.

3.4.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético da adsorção permite conhecer a dinâmica do processo, de acordo com a ordem da reação. Para isso, pode-se utilizar as equações cinéticas de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens. De acordo com o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, a equação diferencial pode ser escrita de acordo com a Equação 3.13 (MALIK, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.13)$$

Onde q_e e q_t referem-se a quantidade de corante adsorvido (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e k_1 é a constante de equilíbrio (min^{-1}) para a sorção de pseudoprimeira ordem. Integrando a Equação 3.4 para as condições de limite $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , chega-se na Equação 3.14:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.14)$$

Dessa forma os valores da constante de equilíbrio (k_1), da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e do coeficiente de correlação (r^2), foram calculados através do gráfico $\log (q_e - q_t)$ *versus* t .

Os dados cinéticos também foram tratados de acordo com o modelo de pseudossegunda ordem (MALIK, 2004), onde a equação diferencial pode ser escrita de acordo com a Equação 3.15:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.15)$$

Onde k_2 é a taxa de equilíbrio de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Integrando a Equação 3.15 para as condições de limite $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , chega-se na Equação 3.16:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.16)$$

Rearranjando a Equação 3.16 para obtermos uma forma linear temos a Equação 3.17:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.17)$$

Se a cinética de pseudossegunda ordem for adequada, o gráfico t/q_t *versus* t mostrará uma relação linear.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

A fim de se obter um resíduo com melhores características para a aplicação com adsorvente, inicialmente foram caracterizados fisicamente 4 resíduos siderúrgicos, gerados nos sistemas de tratamento a úmido dos gases das etapas de redução à ferro-gusa (Alto-Forno) e refino do aço (Convertedor LD - Aciaria). No final do sistema de tratamento, esses resíduos são separados em frações grossas e finas, a fim de favorecer a destinação ou o reaproveitamento adequado de acordo com as principais características apresentadas por cada fração. Após a separação, têm-se as lamas grossa e fina de Alto-Forno e grossa e fina de Aciaria.

Além da caracterização dos resíduos, foi realizado um ensaio de adsorção a fim de verificar o comportamento preliminar dos resíduos como adsorventes da emulsão oleosa. As frações finas das lamas de Alto-Forno e Aciaria foram então escolhidas para as análises posteriores.

Como forma representativa de efluentes contendo emulsões oleosas, e diante da problemática ambiental associada ao destino dos fluidos de usinagem usados, neste trabalho selecionou-se um óleo sintético mineral emulsionável, vendido comercialmente como óleo de corte para operações de fresamento e usinagem em geral, gentilmente cedido pela empresa FL BRASIL S/A. O óleo de corte foi então dissolvido em água destilada e deionizada na proporção de 1% (v/v) para obtenção do fluido de usinagem que foi utilizado como efluente de emulsão oleosa a ser tratado pelo processo de adsorção.

4.2 Métodos Analíticos

A emulsão oleosa bruta, e as respectivas soluções após tratamento por adsorção, foram caracterizados quanto aos parâmetros de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Turbidez, Biodegradabilidade e Toxicidade, de acordo com APHA (2005), Carbono Orgânico Total (COT) e pH.

Tabela 4.1 – Identificação dos métodos de análise segundo APHA (2005).

Parâmetro	Método/Equipamento	Referência
COT	TOC-V CPN, Shimadzu	-
DQO	Refluxo fechado/Método colorimétrico	5220 D
Turbidez	Nefelométrico/Turbidímetro	2130 B
Biodegradabilidade	Zahn Wellens	302B da EMPA
Toxicidade	*Toxicidade Aguda	L5.227 (CETESB, 2001)

* com a Bactéria Luminescente *Vibrio Fischeri*/Microtox SDI 500 Analyzer

As análises de toxicidade foram realizadas em Sistema MicrotoxTM com utilização da bactéria luminescente *Vibrio fischeri*. Nesse ensaio a emissão de luz é medida, em condições padronizadas, antes e depois da exposição da bactéria a várias concentrações do efluente, com diluição inicial de 81,9%, por um período de 15 a 30 minutos, sendo que a redução da emissão de luz entre a primeira e segunda medição é proporcional à toxicidade da amostra testada. Os resultados são expressos em CE50, Concentrações Efetivas do agente tóxico, em v/v, que causam 50% de redução na quantidade de luz emitida pelo microrganismo teste (CETESB, 2001). Neste caso, quanto menor a concentração efetiva, mais tóxica é a amostra.

Diversos métodos analíticos foram utilizados na caracterização das lamas brutas e após a adsorção, da emulsão oleosa bruta e das soluções tratadas por adsorção. Para a realização da maioria dessas análises, contou-se com a colaboração de diferentes laboratórios e instituições, como descrito a seguir.

4.2.1 Fluorescência de raios - X

As determinações de elementos maiores, menores e traços dos resíduos LAF e LA brutos, foram realizadas por fluorescência de raios - X (Philips PW2400), no Laboratório de Fluorescência de Raios – X do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

4.2.2 Difração de raios - X

As fases cristalinas presentes nos adsorventes testados foram identificadas através de difração de raios - X (Rigaku Geiger – Flex 2037, radiação de CuK α = 1.54051 Å), realizada no Laboratório de Difração de Raios – X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.2.3 Composição química

A composição química dos adsorventes brutos foi quantificada por absorção atômica (AAAnalyst 300 Perkin Elmer) após abertura ácida das amostras. A abertura ácida seguiu o Procedimento Operacional Padrão 054-002 do Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, intitulado “Dosagem gravimétrica de silício”. Foram digeridos 1g de cada amostra, com adições periódicas de ácido nítrico P.A. (Vetec) e peróxido de hidrogênio P.A. (Vetec), mantidos em chapa aquecedora entre 70°C e 100°C, por aproximadamente 10h. Para a determinação dos metais Na e K, foram utilizados béquers e balões de teflon, segundo a mesma metodologia.

O teor de carbono presente nas lamas brutas foi determinado a partir de análise elementar CHNS (Truspec/LECO), no Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL, MG.

Para a quantificação do enxofre nos resíduos brutos e após a adsorção foram realizadas análises de cromatografia líquida (HPLC - DX 500 Dionex, coluna AS14A) no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Absorção atômica

A quantificação dos metais presentes nos adsorventes brutos e após a adsorção, foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 300 Perkin Elmer), após abertura ácida das amostras segundo o item anterior, no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

A determinação das concentrações de metais presentes na emulsão oleosa bruta, nas soluções tratadas por adsorção em LA e LAF e na água após o teste de lixiviação de metais, foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian AA240 FS) no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da UFMG. Todas as amostras foram previamente digeridas em chapa aquecedora entre 70°C e 100°C, com adições periódicas de ácido nítrico P.A. (Vetec) e peróxido de hidrogênio P.A. (Vetec).

4.2.4 Área superficial BET e Granulometria

A área superficial BET das lamas brutas, LAF e LA, e a distribuição do volume de poros foram determinadas em equipamento Quantachrome Nova Win 2 - versão 9.0, e a

granulometria em equipamento Cilas 1064 Líquido, no Laboratório de Hidrometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.2.5 Espectroscopia Mossbaüer

A identificação e quantificação das fases de ferro presentes nos resíduos foram realizadas através de espectroscopia Mossbaüer, em espectrofotômetro Mossbaüer convencional (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando $\alpha\text{-Fe}$ como padrão), no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, situado no Campus da UFMG/Pampulha.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV, e as identificações pontuais dos elementos presentes nas amostras dos resíduos LAF e LA por espectroscopia de energia dispersiva - EDS, foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, em microscópio FEI - MLA 650F, com amostras fixadas em fita de carbono, sem magnetização prévia.

4.2.7 pH no ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero das lamas foi determinado segundo Utrilla (2001). Para cada resíduo foram utilizados 11 erlenmeyers com 0,15g de amostra e 50mL de solução de NaCl (Merck) 0,1M cada, calibrados para os valores de pH iniciais de 2 à 12, mantidos em agitação de 150 rpm (Incubadora de bancada com agitação orbital – Quimis) por 48h. Os valores de pH inicial e final são plotados, e o ponto de intercessão entre as curvas representa o ponto em que a variação de $\text{pH} = 0$ (pH_{pcz}). Para calibração do pH foram utilizadas soluções de NaOH (Sulfal) 1M e H_2SO_4 (Fmaia) 1M.

4.2.8 Termogravimetria

As análises termogravimétricas dos resíduos brutos e após os ciclos de adsorção e regeneração, em ar e N_2 , foram realizadas em equipamento Shimadzu, DTG-60, com fluxo de gás de 40 mL/min, temperatura de 20°C à 900°C e taxa de aquecimento de 15°C/min, no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG.

4.2.9 Regeneração térmica

As etapas de regeneração térmica ocorreram apenas para o resíduo LAF, dada a elevada similaridade de resultados observada para os resíduos. As regenerações da LAF após a 1ª adsorção (400, 600 e 800°C), e após o 2º ciclos de adsorção (600 e 800°C), foram realizadas de acordo com a atmosfera requerida (ar, N₂).

Em atmosfera inerte, foi utilizado forno tubular Sanchis, com fluxo de N₂ de 40 mL/min, e taxa de aquecimento de 15°C/min, no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG. Em atmosfera oxidante (ar), utilizou-se mufla (Hexis), de temperatura máxima de 1200°C, do Laboratório de Tratamento de Efluentes e Resíduos Industriais do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

4.2.10 Espectroscopia no infravermelho médio

As análises de infravermelho foram realizadas em equipamento Nicolet 6700, Thermo Fischer, no Laboratório de Caracterização e Análise de Materiais e Superfícies do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Utilizou-se para as amostras em pó: reflectância difusa, dispersão em KBr, faixa de absorção de 400-4000 cm⁻¹, 64 varreduras e resolução de 2 cm⁻¹; e para a amostra de óleo: reflectância atenuada em cristal de ZnSe, na faixa de 650-4000 cm⁻¹, 16 varreduras e resolução de 2 cm⁻¹.

4.2.11 Microscopia ótica

Imagens de microscopia ótica da emulsão oleosa bruta foram realizadas em microscópio ótico Olympus CX31/SC30, no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG.

4.3 Métodos experimentais

Os ensaios de adsorção foram realizados em *jar test*, com agitação de 150 ± 2 rpm, por 24h, sob proteção da luz, utilizando NaOH (Sulfal) e H₂SO₄ (Fmaia) 1M para regulação de pH. Foram investigados a influência da dosagem de adsorvente, da concentração inicial da emulsão oleosa e do pH do meio reacional, no processo de adsorção.

4.3.1 Influência do pH

O ensaio para verificação da influência do pH na adsorção, consistiu do contato da emulsão oleosa com 60 g/L dos adsorventes lama de Aciaria (LA) e lama de Alto-Forno (LAF),

mantidos nos valores de pH = 3,0, 5,0 e 7,0 durante toda a reação. Ao final dos ensaios foram realizadas análises de COT, DQO e turbidez.

4.3.2 Influência da dosagem

Para o estudo da adsorção mediante a variação da dosagem de adsorvente, foram utilizadas as concentrações de 10, 30, 60 e 120 g/L de cada adsorvente, em sistemas mantidos em pH = 3. Ao final dos experimentos os resíduos foram regenerados para estudo da viabilidade de novos ciclos de adsorção.

4.3.3 Estudo cinético

Os ensaios realizados para verificação da influência do pH foram monitorados através da retirada periódica de alíquotas, analisadas por COT, permitindo o acompanhamento da reação ao longo do tempo. O estudo cinético das reações foi realizado para a adsorção em pH = 3, sendo este o tratamento de maior eficiência.

4.3.4 Isotermas

Para os seguintes modelos de isotermas propostos, Freundlich e Langmuir, foram realizados ensaios com diferentes concentrações da emulsão oleosa (0,5; 1,0; 1,5 e 2% v/v) para uma concentração constante de resíduo de 60 g/L, mantidos em contato por 24h em pH = 3, 25°C sob agitação constante de 150 ± 2 rpm. Amostras iniciais e finais de cada ensaio foram analisadas por COT.

4.3.5 Novos ciclos de adsorção

Os novos ciclos de adsorção, após a regeneração dos resíduos, foram realizados nas condições experimentais de maior eficiência de remoção de COT, DQO e turbidez, obtidas em pH = 3 e concentração de resíduo de 60g/L, ressaltando a utilização apenas da LAF devido a similaridade apresentada pelos resíduos LA e LAF nos processos de adsorção.

Um esquema geral do processo de tratamento dos fluidos de usinagem pode ser observado na Figura 4.1.

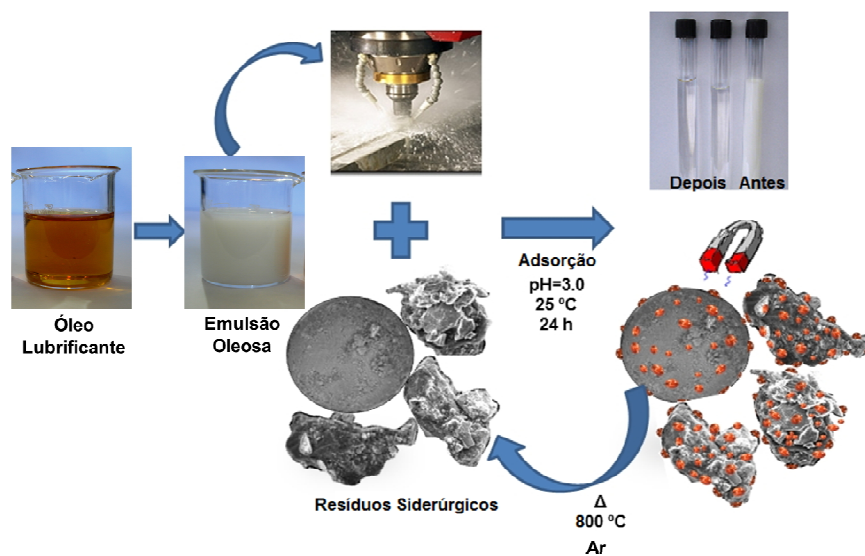


Figura 4.1. Esquema geral da metodologia proposta, com reciclagem dos resíduos siderúrgicos para novos ciclos de adsorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos resíduos siderúrgicos

Os resultados preliminares das análises físico-químicas das lamas siderúrgicas, apresentados na Tabela 5.1, revelam uma maior área superficial apresentada pela lama fina de Aciaria, apesar de relativamente pequena quando comparada aos adsorventes comerciais, como carvão ativado ($710 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e adsorvente carbonáceo ($380 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (BHATNAGAR, 2007). Em geral, os resíduos podem ser considerados pós bastante finos, de elevada densidade e com predominância de mesoporos.

Tabela 5.1- Caracterização físico-química das lamas siderúrgicas.

Resíduo	Área	BET	Densidade	Granulometria	Distrib. volume	pH pcz
LGAF	2,9		3,12	< 56 μm	Mesoporos	8,2
LFAF	5,6		3,07	< 16 μm	Mesoporos	9,1
LGA	0,7		6,73	< 17 μm	Mesoporos	10,4
LFA	13,4		3,47	< 15 μm	Mesoporos	11,9

LGAF: lama grossa de Alto-Forno, LFAF: lama fina de alto forno, LGA: lama grossa de Aciaria, LFA: lama fina de Aciaria.

O elevado valor do pH_{Hpcz} dos adsorventes (Tabela 5.1) pode estar associado à elevada presença de Ca oriundo da utilização de fundentes nos fornos, sendo que o maior valor do pH_{Hpcz} apresentado pelas lamas de Aciaria pode estar associado à segunda adição de fundentes nesta etapa. O pH_{Hpcz} 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_{Hpcz}, as partículas dos resíduos encontram-se carregadas positivamente, facilitando a adsorção de espécies aniônicas, e em valores de pH maiores do que o pH_{Hpcz}, 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_{Hpcz} próximos aos encontrados para os resíduos em estudo (AMORIM *et al.*, 2007a; ANDRADE *et al.*, 2012; ANDRADE *et al.*, 2012a).

Na identificação dos elementos através da fluorescência de raios – X (Tabela 5.2) altos teores de Fe e O confirmam a predominância de óxidos de ferro. A presença de metais pesados nas lamas evidencia a necessidade de análises quantitativas desses contaminantes, após os

tratamentos propostos, visando o atendimento às concentrações máximas permitidas pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) para lançamento dos efluentes tratados.

Tabela 5.2 - Resultados da análise de fluorescência de raios – X das lamas siderúrgicas brutas.

Teor	Elementos			
	LGAF	LFAF	LGA	LFA
Alto	Fe, O	Fe, O	Fe, O	Fe, O
Médio	-	-	-	-
Baixo	Si, Al, S, Mg	Si, Al	Si, Al	Mg
Traço	Pb, Zn, Mn, Cr,	Mg, P, Cl, S, Zn,	P, Zn, S, Cl, Mn,	Si, Al, P, Cl, S,
	Ti, Ca, K, P, Cl, Na	Pb, Mn, Cr, Ti, Ca, K	Cr, Ti, Ca, K, Na	K, Cr, Ti, Ca, Mn, Zn, Pb

LGAF: lama grossa de Alto-Forno, LFAF: lama fina de alto forno, LGA: lama grossa de Aciaria, LFA: lama fina de Aciaria.

No difratograma de raios –X (Figura 5.1) foi identificada a predominância de hematita (α -Fe₂O₃) nas lamas grossa e fina de Alto-Forno, além da presença de quartzo (SiO₂) e calcita. Na lama de Aciaria observou-se a presença de zinco, calcita e óxidos em formas reduzidas como wustita (FeO), além de ferro metálico (α -Fe) devido, provavelmente, às reações de redução que ocorrem com o minério de ferro no Alto-Forno e a temperatura de resfriamento dos gases podendo levar a formação de wustita.

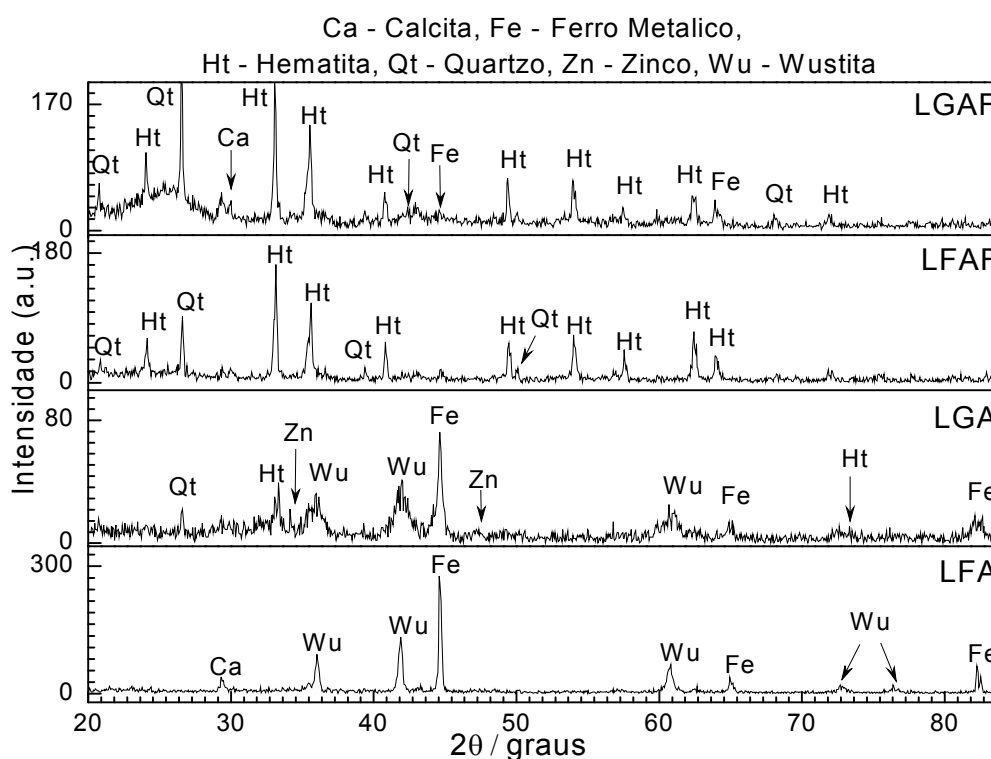


Figura 5.1- Difratogramas de raios - X das lamas siderúrgicas.

Através da espectroscopia Mossbaüer (Figura 5.2) foram observadas a presença de magnetita e Fe^{3+} , em todos os resíduos, não identificadas na análise de difração de raios - X. As respectivas porcentagens das fases identificadas são apresentadas na Figura 5.3. As porcentagens de Fe^{3+} encontradas podem estar relacionadas a formação de estruturas férricas com outros elementos presentes nas amostras como alumínio, sílica e cálcio.

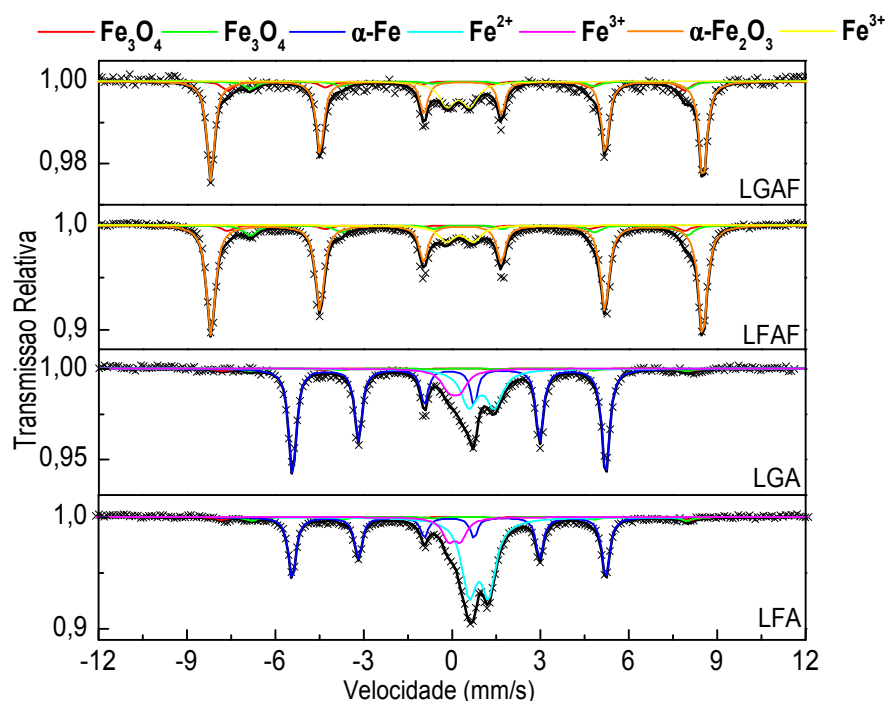


Figura 5.2 - Espectros de Mossbaüer das lamas siderúrgicas.

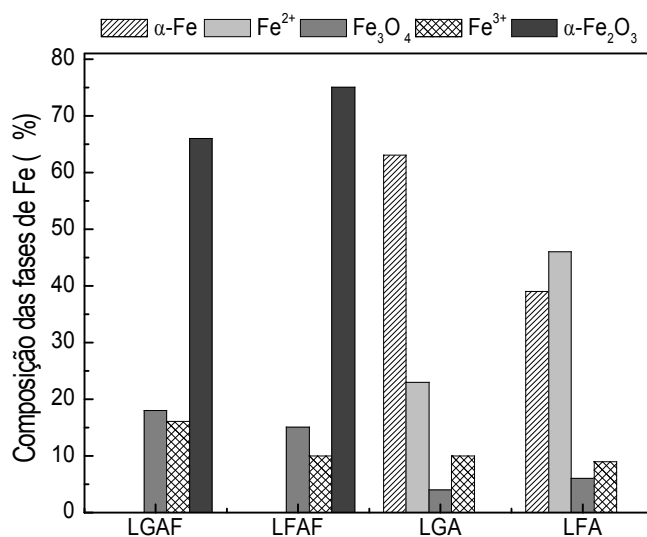


Figura 5.3 - Percentuais das fases de ferro das lamas siderúrgicas identificadas pela espectroscopia Mossbaüer.

A partir da análise conjunta das fases de Fe quantificadas pela espectroscopia Mossbauer, da difração de raios - X, e caracterização química dos elementos presentes nas lamaz, pode-se quantificar as porcentagens de cada um dos elementos e presente nas amostras (Tabela 5.3). Os elevados teores de Ca podem estar relacionados à adição de fundentes no Alto-Forno e na Aciaria, uma vez que a segunda adição de fundentes justificaria o maior teor encontrado na lama fina de Aciaria. Na Aciaria ocorre a remoção de impurezas contidas no ferro-gusa, o que pode explicar as menores quantidades de sílica encontradas nesses resíduos, sendo que os elevados percentuais obtidos para as lamaz de Alto-Forno podem estar associados às impurezas contidas no minério de ferro.

Tabela 5.3 - Composição química das lamaz siderúrgicas. Resultados obtidos pela análise de absorção atômica após abertura ácida à úmido, associados aos resultados de difração de raios - X e espectroscopia Mossbauer.

Elementos/Óxidos	Lamas Siderúrgicas			
	LGAF %(w/w)	LFAF %(w/w)	LGA %(w/w)	LFA %(w/w)
AlT	0,93	0,90	0,10	0,05
C	50,80	26,10	3,10	1,43
CaCO ₃	0,88	8,80	1,10	18,48
Cd	< 0,25	< 0,025	< 0,25	<0,025
CrT	0,01	0,01	0,03	0,03
CuT	0,00	0,00	0,01	0,02
K	0,03	0,03	0,00	0,04
MgT	0,21	0,20	0,62	2,92
MnT	0,10	0,10	0,23	1,10
Na	0,01	0,02	0,01	0,10
NiT	< 0,25	< 0,025	< 0,25	< 0,025
PbT	0,24	0,24	0,00	0,04
S	NA	0,30	NA	0,03
SiO ₂	14,57	11,23	1,52	1,16
Ti	0,05	0,05	0,07	< 2,5
VT	< 1	< 0,1	< 1	< 0,1
ZnT	0,21	0,21	0,07	1,47
FeT	28,10	37,90	81,91	55,43
α-Fe ₂ O ₃	18,55	28,40	0,00	-
α-Fe	0,00	-	51,60	21,60
Fe ²⁺	0,00	-	18,80	25,50
Fe ³⁺	4,50	3,80	8,20	5,00
Fe ₃ O ₄ tetra	2,53	1,90	1,60	1,10
Fe ₃ O ₄ octa	2,53	3,80	1,60	2,22

Ainda de acordo com a Tabela 5.2, é possível verificar que as lamas provenientes do Alto-Forno apresentam elevadas quantidades de carbono, devido à alimentação do Alto-Forno com coque. A menor quantidade de carbono encontrada nas lamas de Aciaria se deve ao processo de refino do aço, que elimina o carbono presente no ferro-gusa através da oxidação à CO_2 no convertedor LD.

A composição química predominante das LFA e LFAF foi também observada pelas análises de EDS, das imagens obtidas por MEV dos resíduos, confirmando os resultados obtidos na Tabela 5.3. Na Figura 5.4, são apresentadas imagens de partículas de LFAF em diferentes aumentos, e na Figura 5.5 os espectros da análise de EDS, e na Tabela 5.4, as porcentagens da composição química das partículas destacadas.

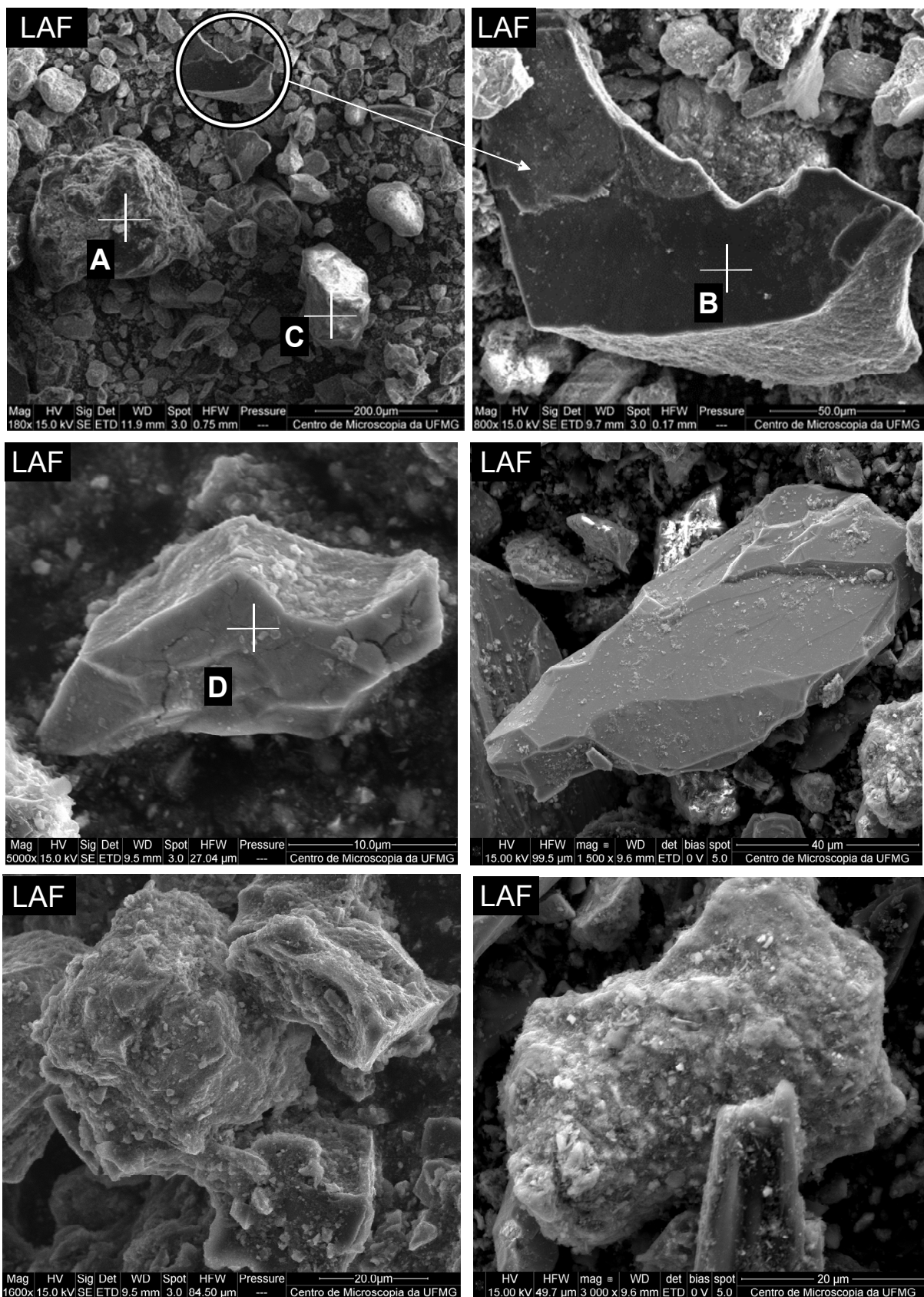


Figura 5.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes partículas da lama de Alto-Forno.

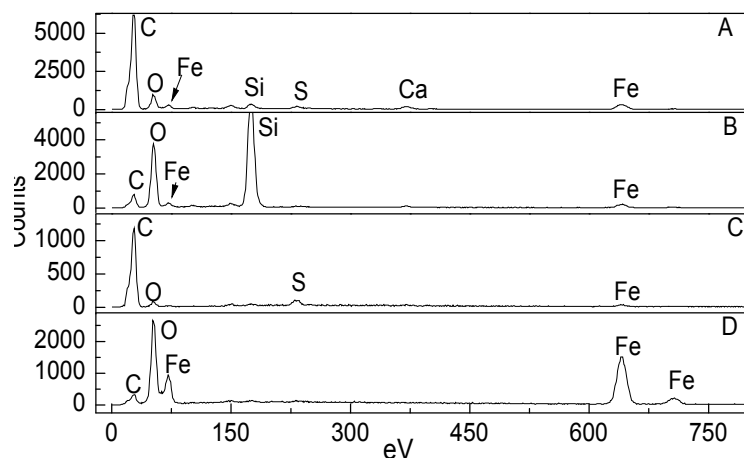


Figura 5.5 - Espectros da análise de EDS das partículas A, B, C e D, das imagens obtidas por MEV, da lama de Alto-Forno.

Tabela 5.4 - Composições químicas dos respectivos espectros da análise de EDS, da lama de Alto-Forno.

Elementos	Identificação das partículas analisadas			
	A	B	C	D
C (%)	65	5,1	77	4,3
Fe (%)	12	7	4	55,3
O (%)	10	27,2	6	38,4
Al (%)	3,2	1,4	1	0,5
Si (%)	4,3	57	3	0,5
S (%)	2,2	1,1	8	0,6
Ca (%)	3,2	0,8	0,8	0,3
Na (%)	1,1	-	-	0,1

As partículas identificadas como A e C (Figura 5.4. 5.5 e Tabela 5.4) 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 silicato, composto basicamente por Si e O e na partícula D de óxido de ferro.

A análise das imagens permite constatar que a morfologia das partículas da LFAF, possui uma distribuição heterogênea de formas irregulares e 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 (Figura 5.6). Na Figura 5.7 podem ser observados os espectros da análise de EDS dos pontos destacados e na Tabela 5.5, as quantidades identificadas por EDS dos elementos químicos.

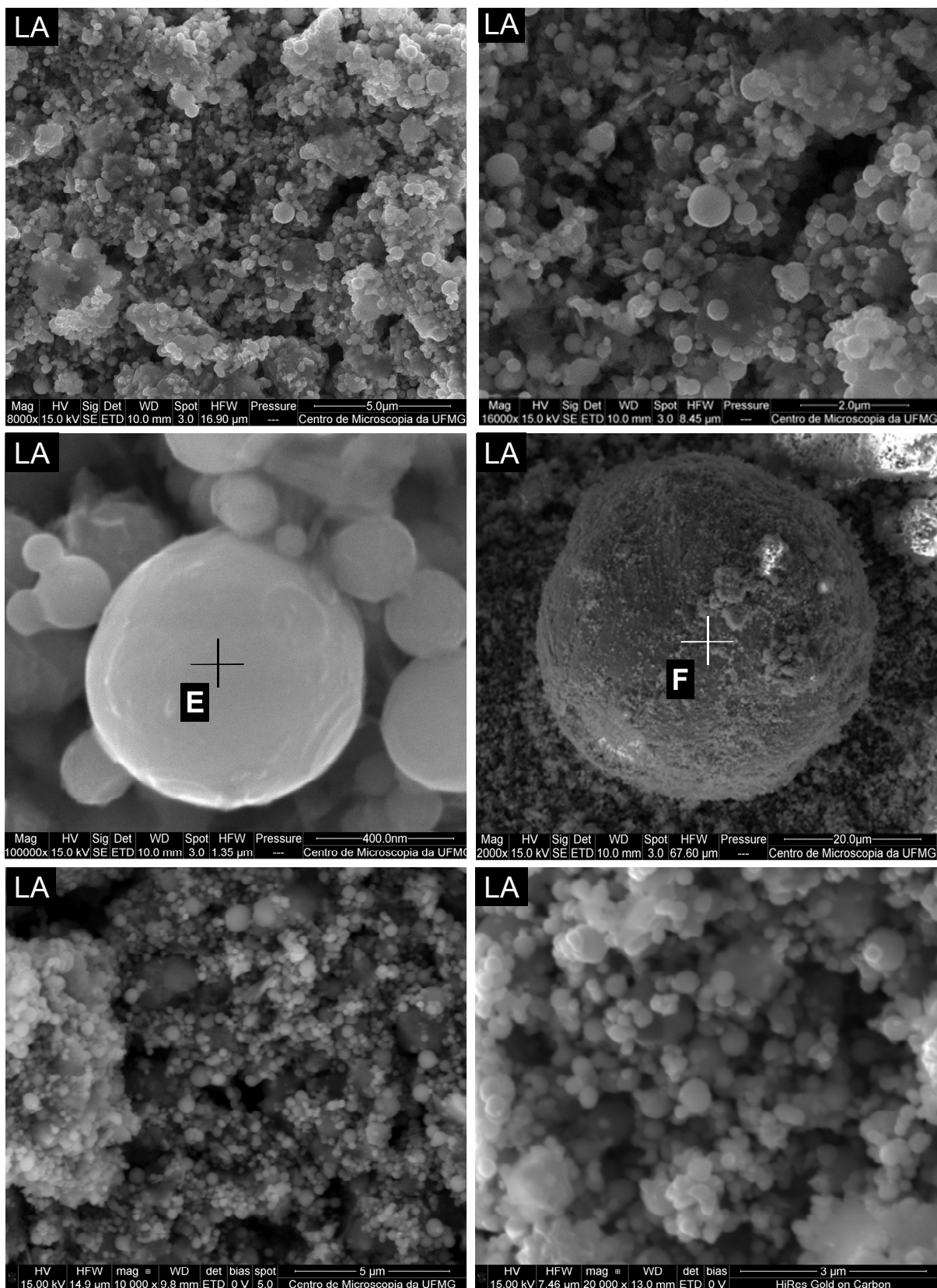


Figura 5.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes partículas da lama de Aciaria.

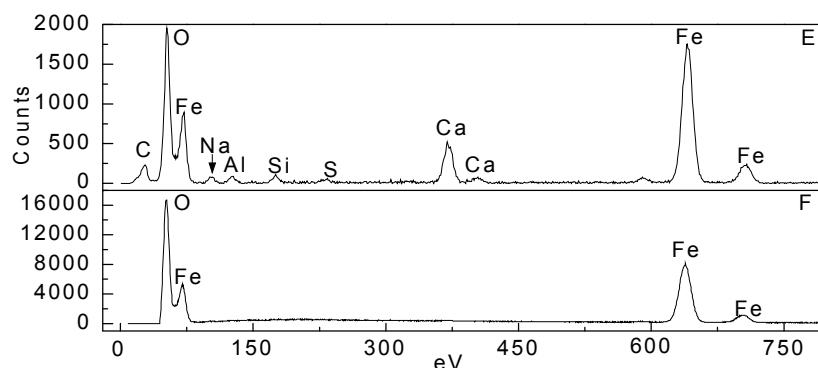


Figura 5.7 – Espectros da análise de EDS das partículas A, B, C e D, das imagens obtidas por MEV, da lama de Aciaria.

Tabela 5.5 - Composições químicas dos respectivos espectros da análise de EDS, da lama de Aciaria.

Elementos	Identificação das partículas analisadas	
	E	F
C (%)	2,8	-
Fe (%)	57,3	80,3
O (%)	26,1	19,7
Al (%)	0,1	-
Si (%)	1,3	-
S (%)	0,8	-
Ca (%)	10,5	-
Na (%)	1,1	-

5.2 Caracterização da emulsão

Emulsões em geral são típicas dispersões de um líquido em outro, estabilizadas por um surfactante. Os dois líquidos são tipicamente imiscíveis e formados basicamente por uma fase aquosa (polar) e outra orgânica (apolar), também conhecida como a fase óleo das emulsões (STUMM, 1992).

Para representar os fluidos de usinagem utilizou-se uma emulsão oleosa sintética padronizada preparada a partir da dissolução em água deionizada de um óleo lubrificante emulsionável na proporção de 1% v/v, utilizado comercialmente para preparação de fluidos de usinagem. O óleo lubrificante emulsionável utilizado nos experimentos foi cedido por uma empresa de Contagem - MG, especializada na fabricação de óleos lubrificantes inclusive para operações industriais. A formulação básica do óleo emulsionável padrão utilizado neste trabalho foi definida por Fonseca (2007) como Coray 22 (80,5%), ácido graxo de *Tall oil* (4,2%), trietanolamina (2,3%), nonil fenol etoxilado 4EO (4,2%), sulfonato de sódio (8,3%), triacid

(0,5%). Cada um desses componentes exercem importante papel na formulação final da emulsão, o Coray 22 é um óleo mineral lubrificante básico, que confere lubricidade ao produto final; o ácido graxo de *Tall Oil* é um ácido graxo de origem vegetal que reage com a trietanolamina formando uma amida de *tall oil*, que melhora a emulsão e funciona também com inibidor de corrosão; o sulfonato de sódio é um surfactante aniônico utilizado como um emulgador primário; o nonil fenol etoxilado 4EO é um tensoativo não iônico, e tem função de ajudar na formação da emulsão; e o triacid é um bactericida utilizado para evitar a proliferação de bactérias e fungos na emulsão.

Apesar de a emulsão oleosa apresentar aspecto semelhante a uma solução homogênea (Figura 5.8), em imagens de microscopia ótica (Figura 5.9) pode-se observar a composição da mistura formada por inúmeras microbolhas de óleo na água. A elevada dispersão das bolhas de óleo demonstra a elevada solubilidade do fluido e a baixa coalescência do óleo devido aos aditivos como os surfactantes.



Figura 5.8 – Emulsão oleosa 1% v/v e óleo lubrificante emulsionável puro.

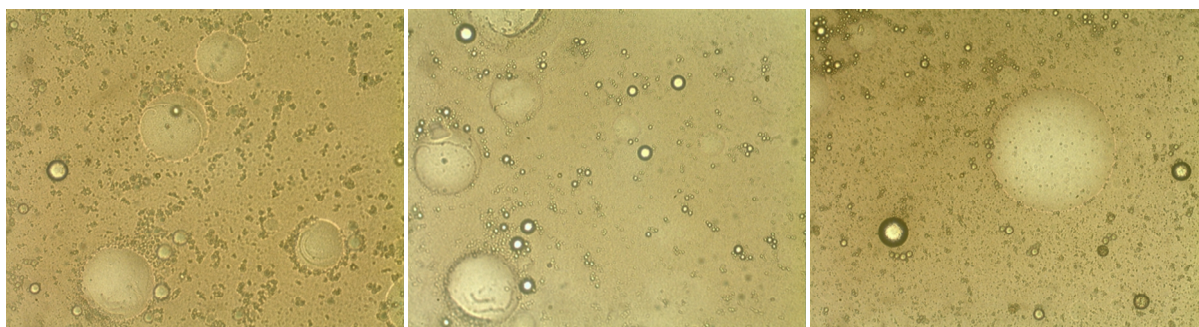


Figura 5.9 - Microscopia ótica do fluido de usinagem à 1%v/v, com aumento de 100x.

Tabela 5.6 - 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.

De acordo com a Tabela 5.6 percebe-se a elevada recalcitrância do fluido de usinagem, com destaque para os elevados valores de DQO e COT e elevada turbidez.

5.3 Ensaios de adsorção

5.3.1 Influência da dosagem e da granulometria dos adsorventes

Ensaios preliminares de adsorção foram realizados para os quatro resíduos siderúrgicos em emulsão oleosa 1% v/v, pH = 3,0 em diferentes dosagens (1, 10, 60 e 120 g.L⁻¹) de cada um dos resíduos testados (LGAF, LFAF, LGA e LFA). Os resultados preliminares indicaram elevadas eficiências de remoção de COT para todos os resíduos testados, com maior eficiência para as frações finas das lamas de Alto-Forno e de Aciaria nas concentrações de 60 e 120 g.L⁻¹, como pode ser observado na Tabela 5.7. O baixo incremento na remoção de COT com o dobro da dosagem dos resíduos, indicou maior eficiência da concentração de 60 g.L⁻¹.

Tabela 5.7 - Porcentagem de remoção de COT para as concentrações de 1, 10, 60 e 120 g.L⁻¹ das lamas siderúrgicas.

Resíduo	% Remoção de COT			
	1 g/L	10 g/L	60 g/L	120 g/L
LGAF	2	14	97	97
LFAF	0	31	96	97
LGA	2	9	77	83
LFA	0	19	97	98

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.

Diante dos resultados apresentados de eficiências de remoção de COT para diferentes granulometrias, optou-se pelo estudo das frações finas das lamas siderúrgicas. Desse modo, adotou-se por convenção a denominação de **LA** para **lama fina de Aciaria** e **LAF** para **lama fina de Alto-Forno**.

5.3.2 Influência do pH

Os ensaios para verificação da influência do pH no processo evidenciaram maiores remoções de DQO, COT e turbidez (Figura 5.10) para os ensaios em pH = 3, para ambos os resíduos. Para LA observa-se que em pH = 5 a eficiência de remoção é quase a mesma obtida em pH = 3, o que pode indicar a otimização do tratamento ocasionando menor consumo de reagentes. Para a LAF em pH = 5, comportamento similar foi observado, ocorrendo porém um possível estágio de dessorção da emulsão nas últimas duas horas de ensaio.

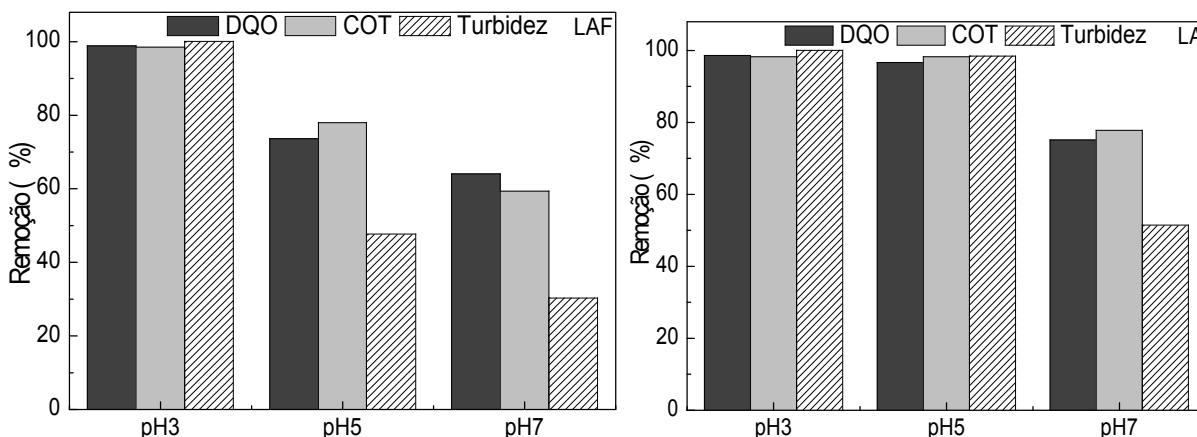


Figura 5.10 - Influência do pH no processo de adsorção, para 60 g.L⁻¹.

O comportamento da remoção de COT ao longo do tempo para os diferentes valores de pH estudados pode ser observado na Figura 5.12. Em apenas 10 minutos de reação, a adsorção com LA em pH = 3 e 5 remove respectivamente 79% e 49% da emulsão oleosa em solução. Já a LAF remove 39% e 65% para os mesmos valores de pH. Apesar dessa maior eficiência inicial percebe-se que para ambos os resíduos o comportamento para os valores de pH = 3 e 5 são bastante similares, alcançando em 1h remoções de 96% e 93% para LA e 98% e 96% para LAF, em valores de pH = 3 e 5 respectivamente, e concentrações de COT finais em torno de

145 mg.L⁻¹ e 350 mg O₂.L⁻¹ de DQO, o que atende o limite para lançamento de efluentes considerando a eficiência de remoção obtida (BRASIL, 2011).

A maior eficiência de remoção para menores valores de pH, pode estar relacionada a atração eletrostática exercida pela superfície carregada positivamente das partículas do resíduo, estando o pH do meio reacional abaixo do pH_{Hpcz} dos resíduos (LA - pH_{Hpcz} 11,9 e LAF - pH_{Hpcz} 9,1). 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.*, 2012; ANDRADE *et al.*, 2012a). Apesar das imagens referentes às remoções de turbidez (Figura 5.11) ilustrarem apenas os resultados finais observados, o monitoramento da remoção de COT ao longo do tempo permitiu observar a similaridade na eficiência alcançada pela adsorção realizada em valores de pH iguais a 3,0 e 5,0, para a LAF, até 22h de experimento (Figura 5.12). O aumento dos parâmetros, COT, DQO e turbidez, no final do experimento (24 horas) pode estar relacionado à ocorrência do fenômeno de dessorção.

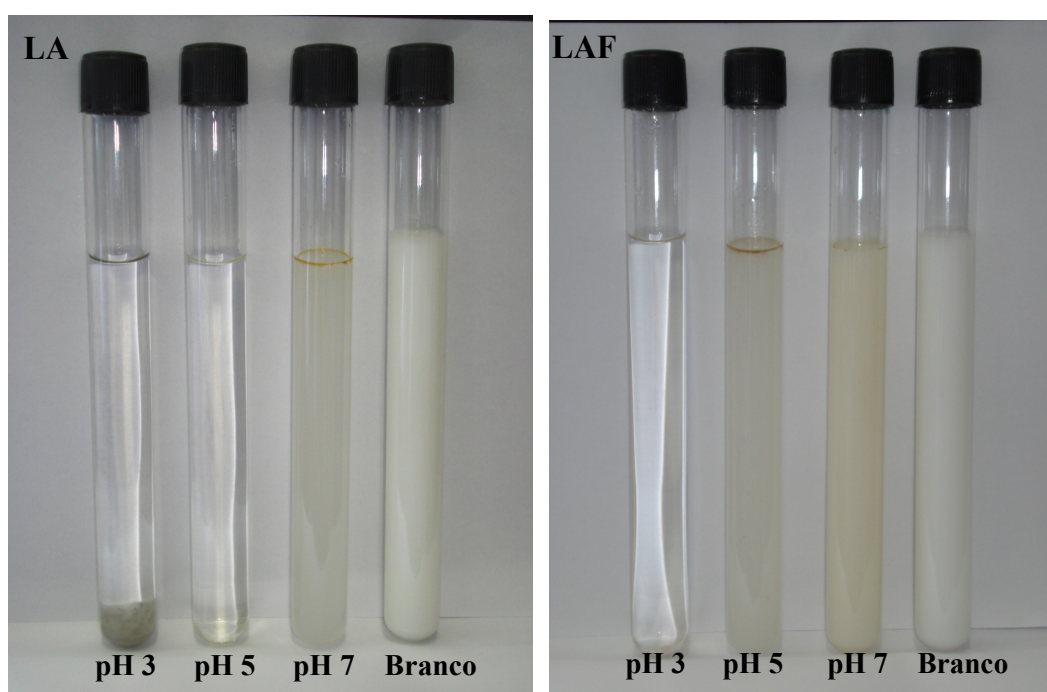


Figura 5.11 - Imagens da remoção de turbidez por adsorção nos resíduos LA (esquerda) e LAF (direita).

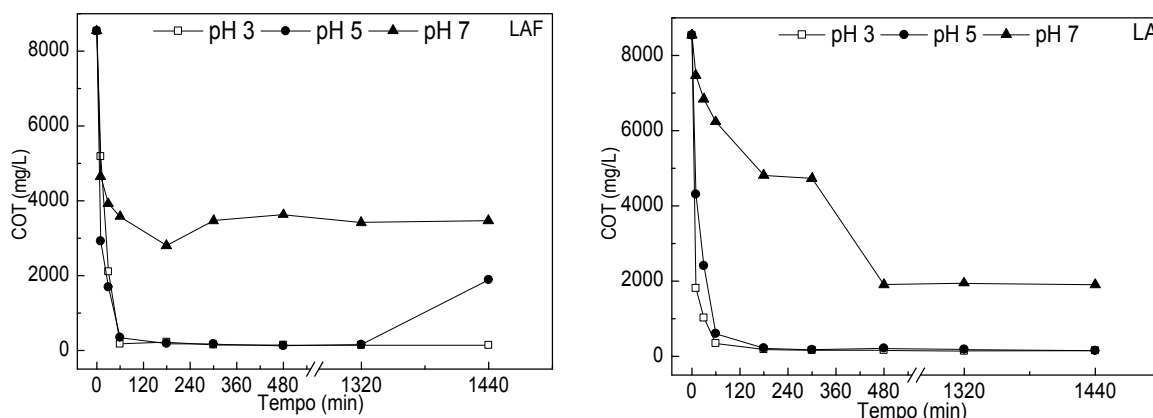


Figura 5.12 – Comportamento da remoção de COT ao longo do tempo em relação à variação do pH no processo de adsorção, para 60 g.L⁻¹.

Na Figura 5.11 pode-se observar ainda a precipitação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), identificada por DXR (dados não apresentados), no fundo do tubo com solução tratada por LA em pH 3. Sua formação se deve à reação do cálcio, presente no resíduo em elevadas concentrações, com o sulfato presente no ácido sulfúrico utilizado em para acidificação do meio reacional.

Dentre as concentrações e valores de pH testados, verificou-se maiores eficiências de remoção de COT, DQO e turbidez, para a concentração dos resíduos de 60 g.L⁻¹, e valor de pH = 3. Desse modo, escolheu-se essas condições experimentais (60 g.L⁻¹; pH = 3) para realização dos testes subsequentes.

5.3.3 Cinética e Isotermas de adsorção

O estudo cinético foi realizado para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, para ambos os resíduos na concentração e pH de maior eficiência (60 g.L⁻¹, pH = 3). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.8, verificou-se o ajuste para o modelo cinético de pseudossegunda ordem para ambos os resíduos.

O modelo cinético de pseudossegunda ordem é um modelo empírico e não apresenta significado físico no processo adsorptivo, sendo seu emprego reportado na literatura para adsorventes a base de óxidos de ferro (AMORIM *et al.*, 2007a; ANDRADE, 2012; FLORES *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2012).

Tabela 5.8 - Coeficientes cinéticos obtidos segundo os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens para adsorção em LA e LAF.

Resíduo	$q_{e \text{ exp}}$ (mg.g ⁻¹)*	Modelo cinético					
		Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
		k_1 (h ⁻¹)	$q_{e \text{ calc}}$ (mg.g ⁻¹)*	r^2	k_2 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	$q_{e \text{ calc}}$ (mg.g ⁻¹)*	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, como observado nos primeiros 10 minutos de reação.

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.

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os gráficos obtidos pelo ajuste cinético dos dados ao modelo de pseudossegunda ordem para ambos os resíduos.

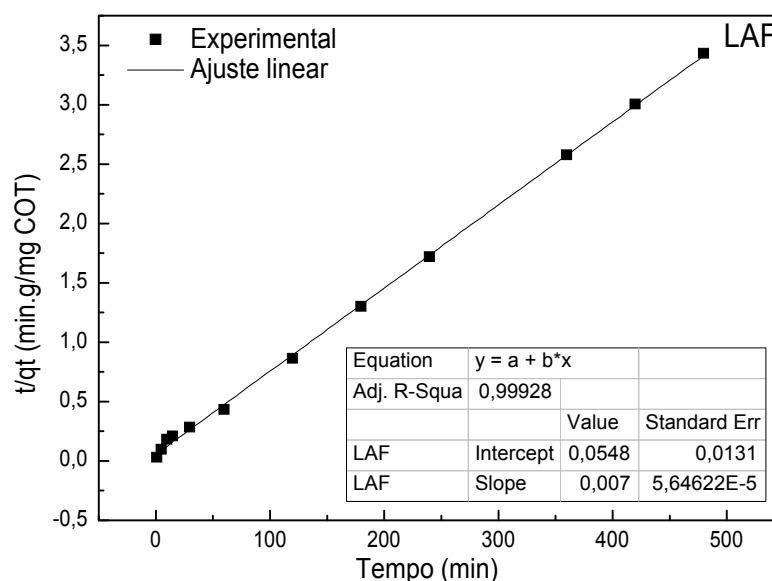


Figura 5.13 - Ajuste cinético segundo o modelo de Pseudosegunda ordem para adsorção de emulsão oleosa em LA.

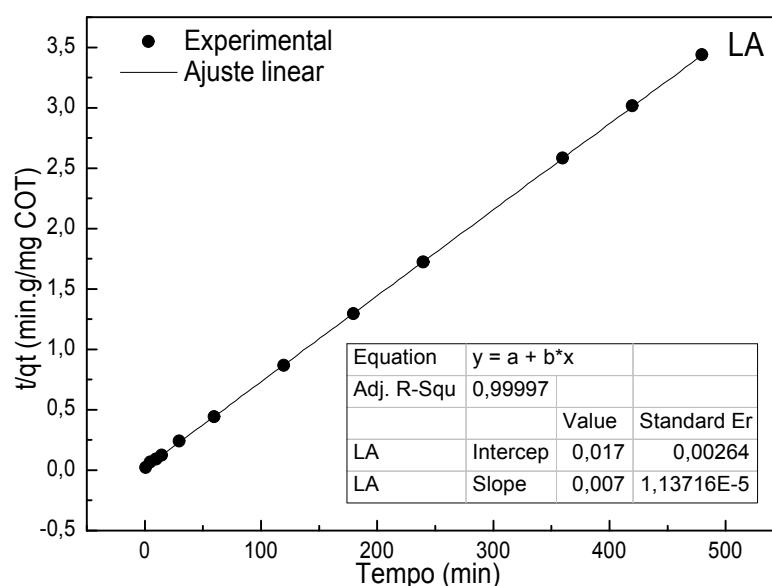


Figura 5.14 - Ajuste cinético segundo o modelo de Pseudosegunda ordem para adsorção de emulsão oleosa em LAF.

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 5.15. As constantes experimentais obtidas para os modelos de adsorção são apresentadas na Tabela 5.9, onde observa-se, para ambos os resíduos, o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.

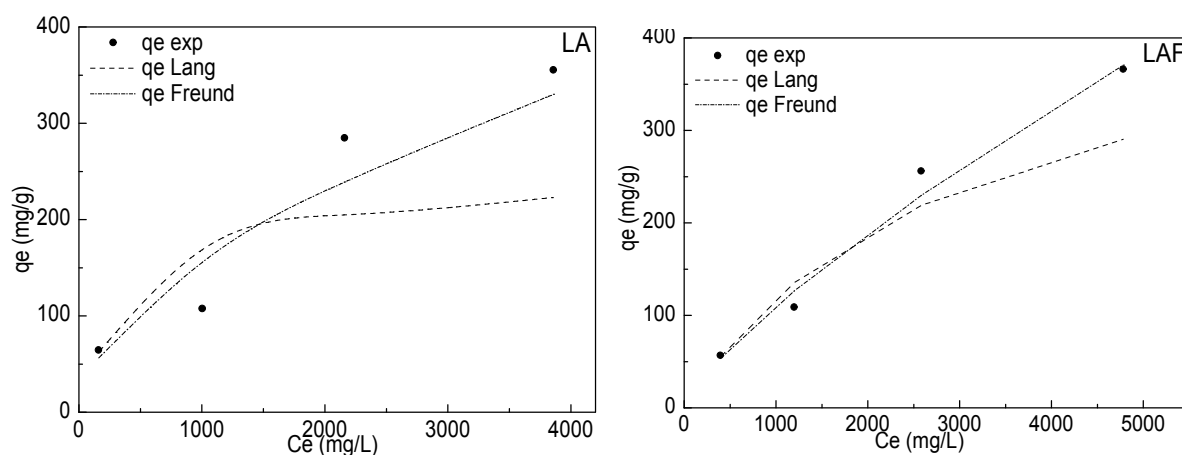


Figura 5.15 - Ajuste dos dados de adsorção em LA e LAF para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 5.9 - 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
Langmuir	$b = 0,004 \text{ L.mg}^{-1}$	$b = 0,002 \text{ L.mg}^{-1}$
	$q_m = 251,4 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_m = 416,8 \text{ mg.g}^{-1}$
	$r^2 = 0,845$	$r^2 = 0,946$
Freundlich	$K = 3,31$	$K = 0,50$
	$n = 1,79$	$n = 1,29$
	$r^2 = 0,902$	$r^2 = 0,963$

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 ($1/n = 0,77$).

Em processo de adsorção de emulsão oleosa semelhante, foram obtidos valores de q_m de 421,9 mg de COT/g para adsorção em óxidos de ferro de drenagem ácida de mina, em 24 h de reação (FLORES, 2012). No entanto, a comparação direta dos dados é impossibilitada pelas diferentes condições experimentais, como concentração da emulsão, velocidade de agitação e características dos adsorventes.

O formato apresentado pelas curvas das isothermas de adsorção permite sua classificação entre os 4 tipos de isothermas mais comumente observados, podendo auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de adsorção (FLORES, 2012). Essas isothermas são descritas por Limousin *et al.*, (2007), como isothermas do tipo “C”, isoterma lineares que apresentam razão constante entre a concentração do composto em solução e adsorvido, em qualquer concentração; isothermas do tipo “L”, em que a razão entre a concentração do composto em solução e adsorvido diminui quando se aumenta a concentração de soluto, proporcionando uma curva côncava; isothermas do tipo “H”, que são apenas um caso particular das isothermas do tipo “L”, onde a inclinação inicial é muito elevada, devido a existência de grande afinidade entre adsorvato/adsorvente; e as isothermas do tipo “S”, descrita por uma curva sigmoideal com um ponto de inflexão.

As isothermas do tipo “S” são sempre resultantes de pelo menos dois mecanismos de adsorção opostos, fenômeno chamado de “adsorção cooperativa” e também observado para tensoativos. Os compostos orgânicos apolares são um caso típico desse comportamento: possuem baixa afinidade por argilas, mas logo que a superfície da argila é coberta por esses compostos, outras moléculas orgânicas são facilmente adsorvidas. O ponto de inflexão ilustra a concentração na qual a adsorção supera a complexação (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Cabe ressaltar a grande semelhança entre o comportamento apresentado pelas isothermas de adsorção da emulsão nos resíduos LA e LAF (Figura 5.16) e a isoterma sigmoideal de adsorção do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio em alumina, descritos por Somasundaran e colaboradores (2006).

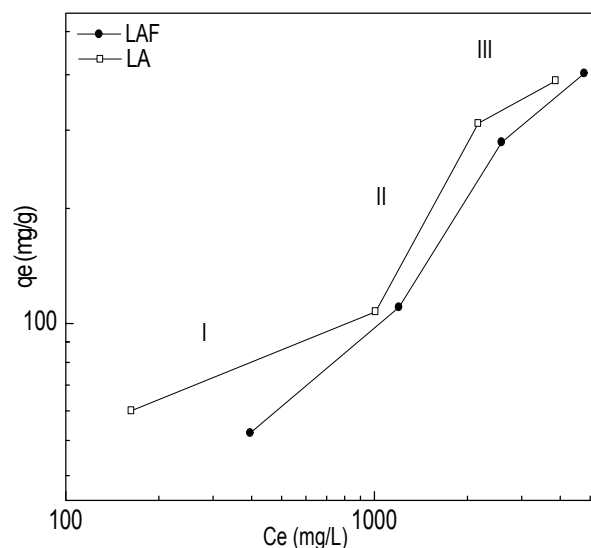


Figura 5.16 - Isotermas de adsorção da emulsão oleosa em LA e LAF, baseadas em análises de COT.

Segundo Somasundaran e colaboradores (2006), a isoterma de adsorção do surfactante aniônico, também presente na composição da emulsão oleosa utilizada nesta pesquisa, apresenta um comportamento que pode ser dividido em 4 partes:

1. A inclinação da Região I indica que o surfactante aniônico foi adsorvido por interação eletrostática entre sua “cabeça” iônica e a superfície do adsorvente carregada positivamente, como é o caso dos óxidos de ferro presentes na LAF e LA em solução ácida.
2. O crescimento acentuado da adsorção na Região II é resultante da interação das cadeias hidrofóbicas dos surfactantes com os previamente adsorvidos. Esta agregação de grupos hidrofóbicos ocorre em concentrações muito abaixo da concentração micelar crítica do agente tensoativo e há formação de microestruturas chamadas hemi-micelas. Nesta região a adsorção é devida à atração eletrostática entre os sítios da superfície e as espécies com cargas opostas dos surfactantes, e às interações hidrofóbicas entre as cadeias de hidrocarbonetos pareadas. No final da Região II, a superfície está eletricamente neutra.
3. O declive da Região III pode ser atribuído à diminuição da atração dos surfactantes devido a neutralização da superfície.

4. Acima da concentração micelar crítica do surfactante na Região IV (não representada na Figura 5.16), a formação de um platô constante pode corresponder, ou à cobertura completa da superfície, ou à atividade constante de monômeros, resultantes da micelização.

A etapa do processo de adsorção referente à Região IV, como descrito por Somasundaran e colaboradores (2006), não pôde ser observada na adsorção da emulsão oleosa nos resíduos LAF e LA (Figura 5.16), possivelmente devido às concentrações de resíduo analisadas, não terem sido suficientes para a ocorrência da saturação da superfície dos resíduos.

5.3.4 Caracterização dos resíduos após a adsorção

Infravermelho

A aderência do óleo às partículas de resíduos pode ser comprovada por análises de infravermelho (Figura 5.17 e Figura 5.18), em que nos espectros obtidos para as lamelas após a adsorção, observa-se o surgimento de bandas de absorção também identificadas no espectro infravermelho do óleo.

De acordo com as Figura 5.17 e Figura 5.18, as bandas de adsorção formadas entre 1000 e 1200 cm^{-1} indicam a presença de fenóis, éteres e lactonas (STACHIW, 2008), entre 1300 e 1400 cm^{-1} indicam a presença de aromáticos e álcoois (HOLLER *et al.*, 2009), entre 1500 e 1700 cm^{-1} à adsorção de grupos carbonatos, e entre 2897 e 2890 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligações C-H indicativas de alcanos e alcenos (STACHIW, 2008). Desse modo é possível constatar a evidência da presença do óleo adsorvido na LAF e LA.

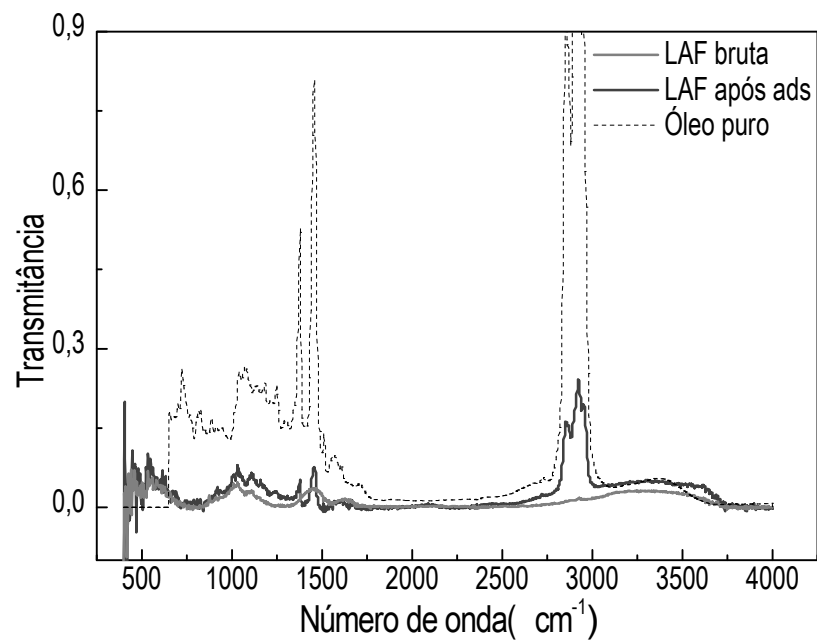


Figura 5.17 - Espectro de absorção no infravermelho para a LAF bruta, após a adsorção e para o óleo lubrificante puro.

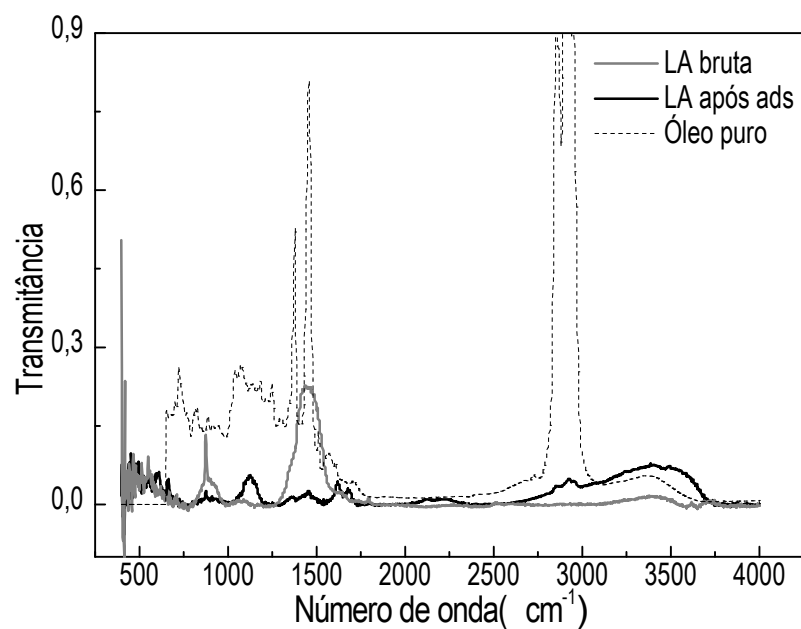


Figura 5.18 – Espectro de absorção no infravermelho para a LA bruta, após a adsorção e para o óleo lubrificante puro.

Fluorescência de raios – X e Teor de Carbono

Visando verificar a ocorrência de modificação na composição química dos resíduos após a adsorção, e a incorporação de carbono sobre a superfície das partículas, foram realizadas análises de fluorescência de raios – X, para as lamas LAF e LA após a adsorção. Os

elementos apresentados na Tabela 5.10 permitem observar que não houve mudança significativa na composição dos resíduos qualitativamente. Para a LAF foi observado o aumento do teor de enxofre que pode estar relacionado ao uso de ácido sulfúrico na regulação do pH durante a adsorção, e o desaparecimento do cloro. Para LA verificou-se o desaparecimento dos elementos cloro e titânio, e o surgimento de sódio em teor traço. No entanto, as modificações observadas para os elementos em teores traço podem estar relacionada à heterogeneidade do resíduo.

Tabela 5.10 - Resultados da análise de fluorescência de raios – X e cromatografia líquida dos resíduos LAF e LA após a adsorção de emulsão oleosa.

Teor	Elementos	
	LAF	LA
Alto	Fe, O	Fe, O
Médio	-	-
Baixo	Si, Al, S	Mg
Traço	Mg, P, Zn, Pb, Mn, Cr, Ti, Ca, K	Si, Al, Na, P, S, K, Cr, Ca, Mn, Zn, Pb
C (%)*	32,2	11,2

*Análise realizada por CHNS.

Em relação ao teor de carbono, observou-se para LA um aumento de 9,8% na porcentagem de carbono em relação a LA bruta, e para LAF um aumento de 6% em relação a LAF bruta. A proximidade dos resultados de associação de carbono aos resíduos após a adsorção, considerando a heterogeneidade dos resíduos, é condizente com as similares eficiências de remoção de óleo obtidas para LA e LAF.

Análises Termogravimétricas

A fim de estudar a viabilidade da regeneração térmica, foram realizadas análises termogravimétricas acopladas à ICP-MS (TG-MS) nas lammas brutas e após a adsorção, em atmosfera inerte (argônio). Essa análise possibilita a identificação de sinais referentes à relação m/z (massa por carga) de íons atômicos ou moleculares liberados pela amostra com o aumento da temperatura, que podem ser abreviados para o termo “massa”, com unidade de u.m.a. (unidade de massa atômica) (HOLLER *et al.*, 2009). É importante ressaltar que esses sinais podem identificar compostos de mesma massa formados por diferentes moléculas e elementos, como CO₂ (44 u.m.a.) e propano C₃H₈ (44 u.m.a.); e CO (28 u.m.a.) e os compostos N₂, CH₂N, C₂H₄ (28 u.m.a.) (HOLLER *et al.*, 2009). Em razão da dificuldade em

identificar precisamente as moléculas referentes aos sinais observados, optou-se pela análise dos dados de forma não específica.

Observou-se para a LA e LAF brutas a presença de sinais $m = 28$ u.m.a. e $m = 18$ u.m.a., provavelmente referentes à perda de monóxido de carbono e água respectivamente (Figura 5.19 e Figura 5.20). As perdas de massa iniciais de CO possivelmente se devem à perda de grupos funcionais superficiais, já as perdas de massa em temperaturas mais elevadas podem ser devido à pirólise do carbono e reestruturação das ligações na formação da grafita.

A significativa perda de água da LA ao longo da análise evidencia o forte potencial hidrofílico do resíduo na adsorção da água, bem como pode representar o produto liberado por reações diversas, Figura 5.19. A menor capacidade da LAF em reter moléculas de água em sua estrutura, sugere o predomínio de propriedades apolares ou hidrofóbicas na superfície das partículas, Figura 5.20.

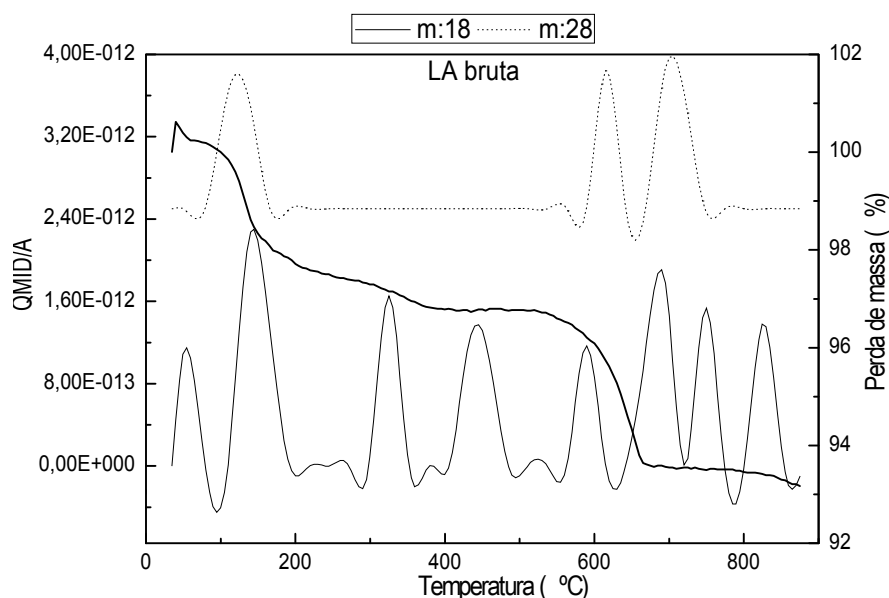


Figura 5.19 – Análise de TG-MS da LA bruta, com identificação dos sinais m/z dos compostos liberados.

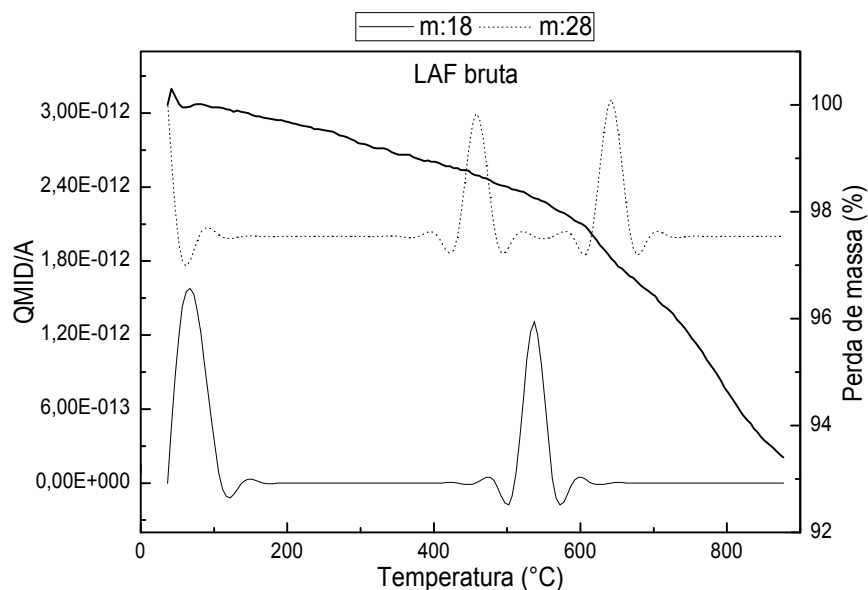


Figura 5.20 - Análise de TG-MS da LAF bruta, com identificação dos sinais m/z dos compostos liberados.

Após a adsorção, verificou-se uma maior perda de massa para ambos os resíduos, possivelmente referente à perda de compostos presentes no óleo adsorvido. Nas Figuras 5.21 e 5.22, observa-se a liberação de compostos com diferentes massas, que supostamente se devem às cadeias carbônicas do óleo adsorvido, com diferentes extensões, complexidade de ligações e grupos funcionais, ou ao desprendimento de moléculas, rompimento de estruturas e quebra de ligações.

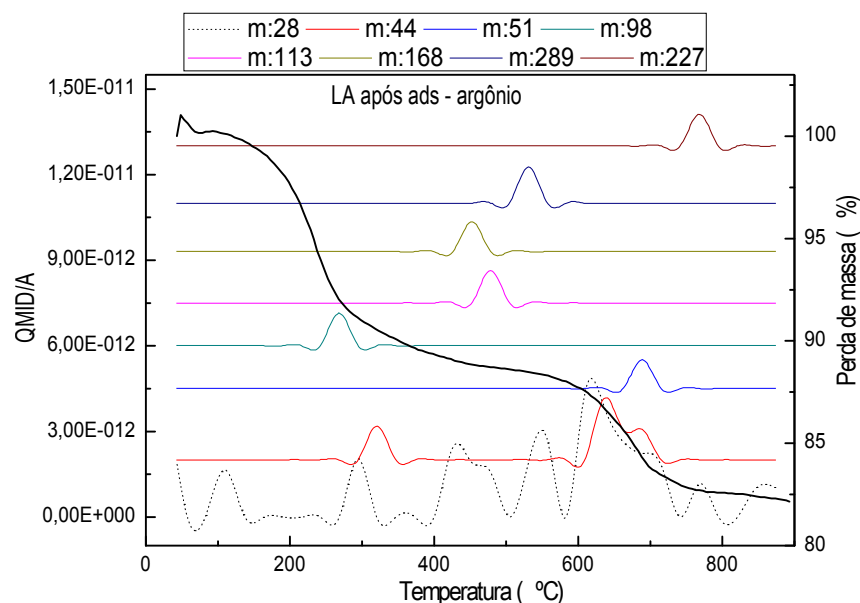


Figura 5.21 - Análise de TG-MS da LA após adsorção com identificação da massa atômica dos compostos liberados.

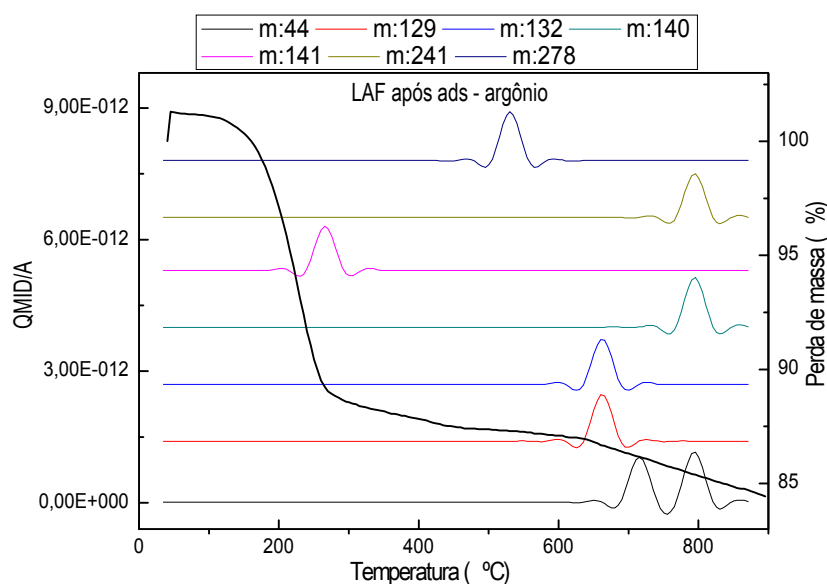


Figura 5.22 - Análise de TG-MS da LAF após adsorção com identificação da massa atômica dos compostos liberados.

Uma vez que esses resultados indicaram a capacidade de remoção do óleo adsorvido pela regeneração térmica, realizou-se a comparação entre as perdas de massa ocorridas antes e depois da regeneração, a fim de estimar a massa de óleo realmente removida pela adsorção.

Para isso foi necessário conhecer a faixa de temperatura em que ocorre a completa combustão do óleo. Sua queima foi monitorada por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante, como apresentado na Figura 5.23, indicando a queima de 92% da massa de óleo à temperatura aproximada de 300°C.

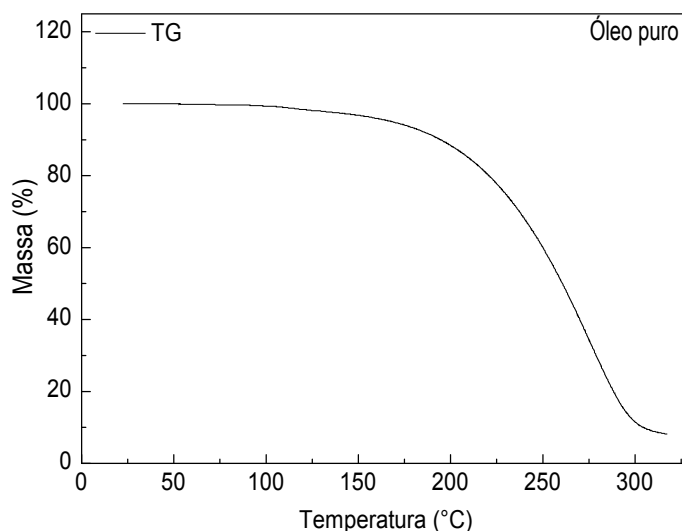


Figura 5.23 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante, do óleo puro.

Na Figura 5.25, em atmosfera oxidante, a LA apresentou uma perda de massa de 12,5% até uma temperatura em torno de 350°C, provavelmente devido à oxidação do óleo, e um ganho de massa entre 400°C e 500°C, possivelmente devido à oxidação de ferro metálico. Em aproximadamente 600°C tem-se perdas de massa supostamente devido à oxidação do carbono e calcinação do CaCO_3 , presente em elevadas concentrações neste resíduo.

Para LAF, em atmosfera oxidante, estimou-se uma perda de massa de 21% até a temperatura de 350°C, provavelmente devido a queima do óleo presente no resíduo e elevada presença de água, onde o elevado declínio observado em torno dos 600°C pode estar relacionado à perda de massa pela oxidação do carbono e liberação de compostos voláteis, grupos funcionais e desprendimento de moléculas pela quebra de ligações (Figura 5.25). As curvas mais acentuadas apresentadas pelas amostras de LAF se devem à maior quantidade de carbono presente nesse resíduo.

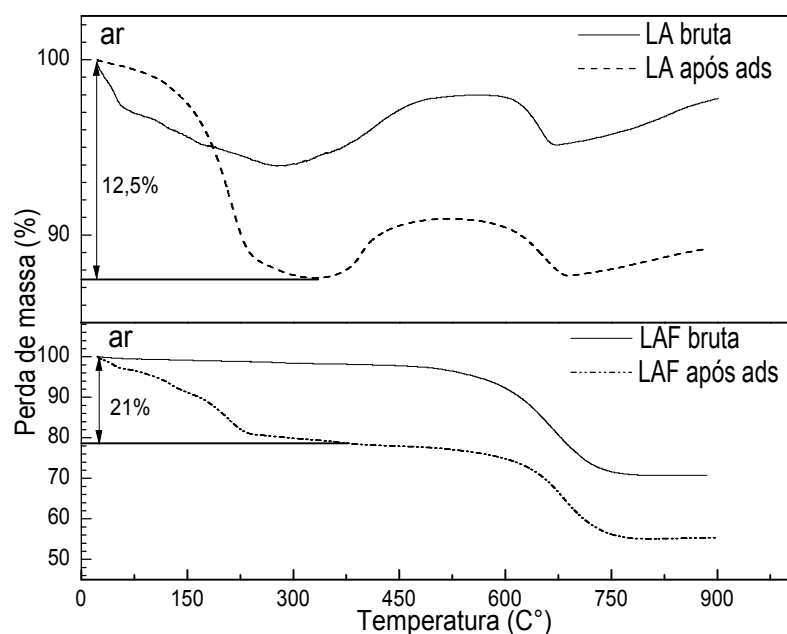


Figura 5.24 - Gráficos das análises termogravimétricas, em atmosfera oxidante, das lamas LA e LAF antes e depois da adsorção.

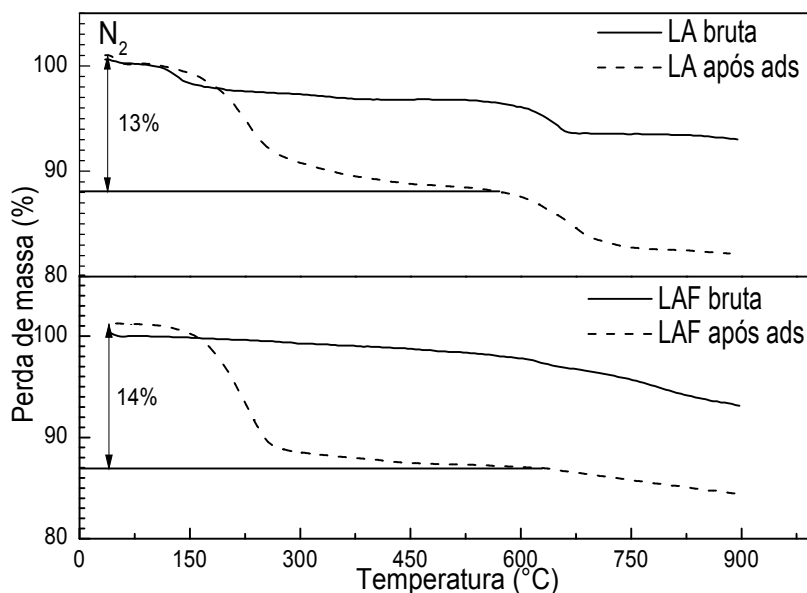


Figura 5.25 - Gráficos das análises termogravimétricas, em atmosfera inerte, das lamas LA e LAF antes e depois da adsorção.

Nas análises realizadas em atmosfera inerte o óleo é carbonizado na superfície das partículas, havendo perda de massa pela reestruturação dos átomos de carbono a uma forma mais estável, convertendo-se em grafita. Nesse processo, ocorre provavelmente a liberação de compostos voláteis, gás hidrogênio, água, grupos funcionais e quebra de ligações com desprendimento de moléculas. Verifica-se portanto a ocorrência da carbonização do óleo em faixas de temperaturas semelhantes à sua oxidação (350°C), segundo o comportamento apresentado

pelos gráficos da Figura 5.25, em atmosfera inerte. Dessa forma, supõe-se que o distanciamento das curvas das lamas brutas e após a adsorção, estejam relacionadas às modificações proporcionadas pela presença do óleo nos resíduos, através da carbonização. Nesse caso, a porcentagem de óleo adsorvida nos resíduos, carbonizada sobre suas superfícies, seria de 14% em LAF e 13% em LA (Figura 5.25).

Em atmosfera inerte para LA (Figura 5.26), o óleo adsorvido carbonizado, é posteriormente grafitado juntamente com o carbono da estrutura dos resíduos, representados pela perda de massa em torno de 600°C. A perda de massa dessa região pode estar relacionada ainda à calcinação do CaCO_3 para as curvas de LA.

Em relação às atmosferas testadas, observou-se maior perda de massa das lamas após adsorção pelo aquecimento em atmosfera oxidante do que em atmosfera inerte. Esse comportamento está relacionado à oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos, além da queima do carbono do óleo à CO_2 .

Através do balanço de massa apresentado na Figura 5.26 elaborado a partir das eficiências de remoção de COT obtidas para ambas as lamas, e da massa inicial de óleo presente no fluido de usinagem (1% v/v) de 9,44g, obteve-se 9,29g de óleo removido pela adsorção em LAF, e 9,30g, em LA. Nesse caso, a massa de óleo removida por adsorção (9,3 g) representa aproximadamente 13% da massa total dos resíduos após a adsorção, que estão coerentes com os percentuais encontrados nas análises termogravimétricas para a perda do óleo.

A Figura 5.26 permite observar ainda os diferentes aspectos apresentados pelas lamas siderúrgicas após a adsorção. A aparência da LAF após a adsorção, similar à uma borra oleosa, pode estar relacionada à maior hidrofobicidade da LAF que gera o encapsulamento das partículas do resíduo por micelas de óleo.

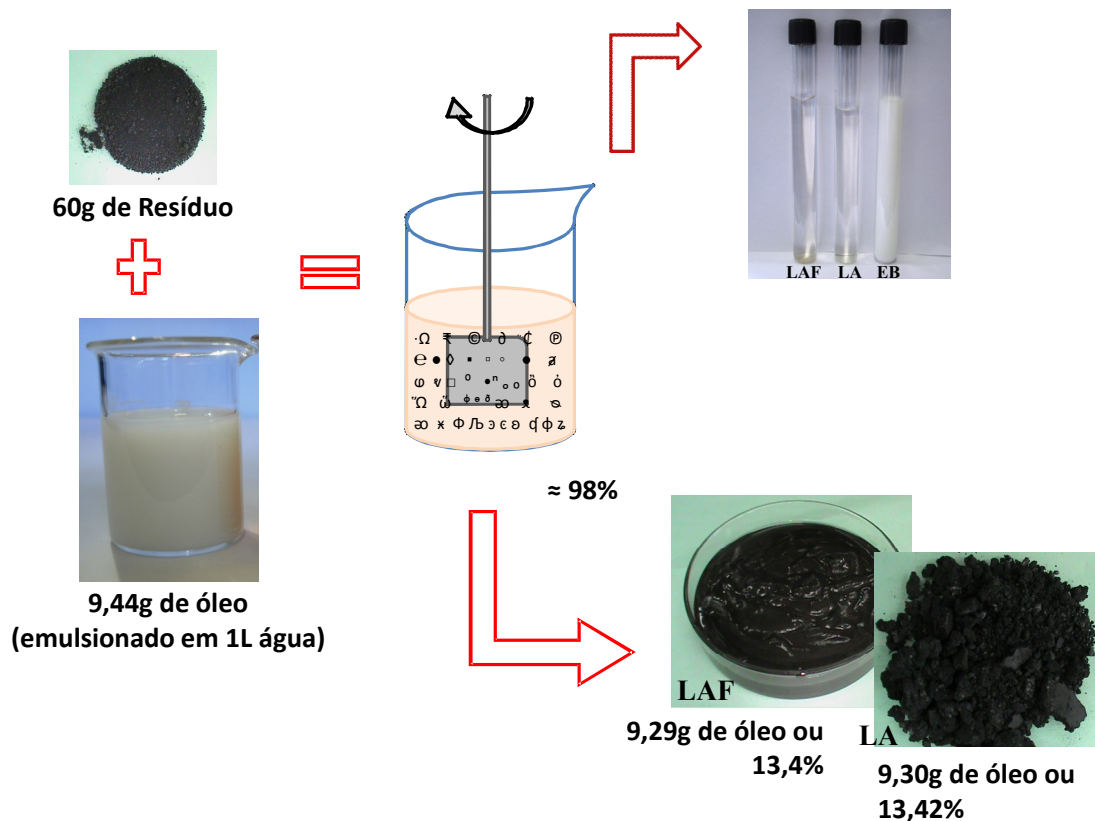


Figura 5.26 – Balanço de massa do processo de adsorção da emulsão oleosa em LAF e LA.
EB – Emulsão Bruta

5.3.5 Caracterização da emulsão oleosa tratada

Lixiviação de metais

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 de emulsão tratadas nas condições de 60 gL^{-1} de LAF e LA em $\text{pH} = 3,0$; $5,0$ e amostras adsorvidas em $\text{pH} = 3$ após neutralização para $\text{pH} = 8$.

Tabela 5.11 - 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(³⁺)/0,1(⁶⁺)
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, a solução tratada por adsorção em LAF apresentou adequação à norma sem a necessidade de neutralização para a maioria dos metais analisados, exceto para o Fe e Mn. A neutralização da solução para pH = 8, reduziu a concentração do Fe e Zn à valores bastante abaixo dos exigidos pela norma, porém foi insuficiente para adequação do Mn.

Para LA as amostras após tratamento em pH = 3,0 houve adequação às normas de lançamento para os metais Cu, Cd, Pb, Ni, Zn e Cr, e não atendimento ao limite legal pelo Mn. Após neutralização para pH = 8, todas as concentrações de metais atenderam ao limite de lançamento. Entretanto, para adsorção em pH = 5 verificou-se adequação de todos os metais analisados sem necessidade de adequação do pH.

Biodegradabilidade

Os ensaios de biodegradabilidade foram utilizados com intuito de simular o tratamento biológico do fluido de usinagem além de verificar o aumento da biodegradabilidade das soluções tratadas por adsorção nas lamas siderúrgicas. O tratamento biológico foi baseado em reatores aeróbios projetados segundo a metodologia proposta por Zanh Wellens, utilizando-se como inóculo lodo de recirculação de sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados.

Na Figura 5.27 são apresentados os resultados de DQO dos ensaios de biodegradabilidade para as soluções tratadas por LA e LAF, já subtraída da concentração de DQO dos nutrientes.

A semelhança entre as curvas referentes ao padrão de glicose e às soluções tratadas por LAF e LA, demonstram que os organismos apresentaram boa aclimação e capacidade de degradação para as soluções tratadas por LAF e LA, uma vez que seguiram o mesmo comportamento de degradação da glicose.

O rápido decaimento das concentrações de DQO no primeiro dia pode estar relacionado à origem do lodo, tratando-se de organismos de elevada capacidade de degradação. Ao final do experimento obteve-se concentrações finais de DQO de 25 mg O₂/L e 27 mg O₂/L, para as soluções tratadas por LAF e LA, respectivamente, indicando aplicabilidade do tratamento biológico após ao tratamento por adsorção.

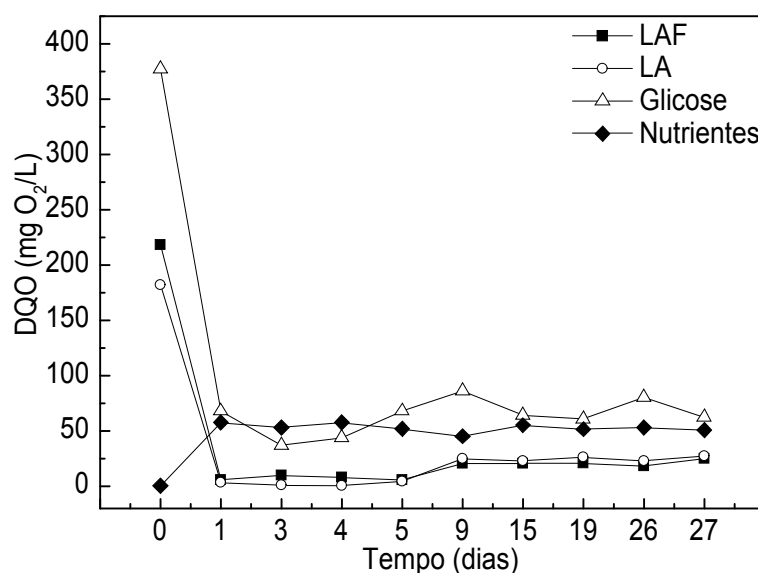


Figura 5.27 – Parâmetros obtidos por análise de biodegradabilidade das soluções tratadas por LA e LAF.

Para a emulsão oleosa bruta (1% v/v), apesar do rápido decaimento inicial, não houve redução satisfatória de DQO, apresentando ao final do ensaio uma DQO de 3274 mg O₂/L, o que condiz com a insuficiência de remoção de carga orgânica por tratamentos biológicos reportada na literatura para esse efluente em questão (Figura 5.28). Ao analisarmos as Figuras 5.27 e 5.28) percebe-se o aumento da biodegradabilidade do efluente de fluido de usinagem após tratamento por adsorção nas lamas siderúrgicas.

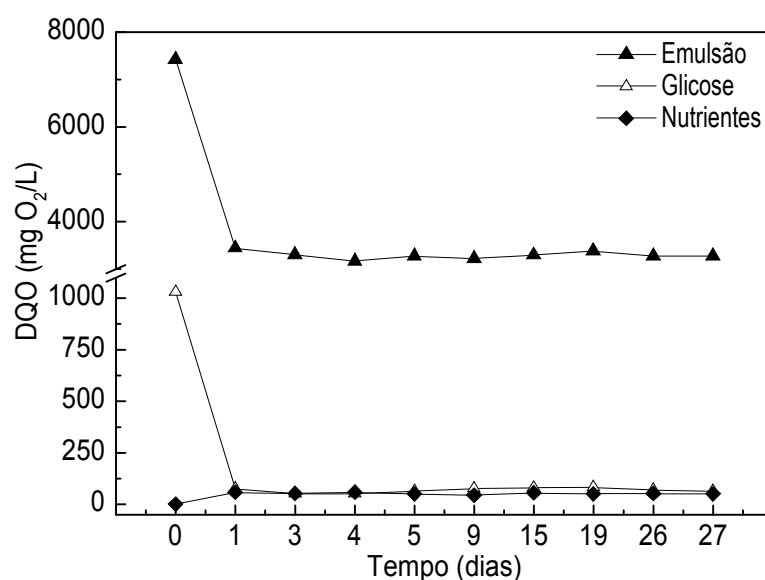


Figura 5.28 - Parâmetros obtidos por análise de biodegradabilidade para a emulsão oleosa a 1%v/v.

De acordo com os ensaios realizados foram propostas 4 rotas de tratamento para as emulsões oleosas, como descrito a seguir.

- Tratamento por adsorção em 60 g/L de LA e LAF, em pH = 3;
- Tratamento por adsorção em 60 g/L de LA e LAF, em pH = 3, seguido por neutralização do efluente tratado a pH = 8, com remoção do precipitado por filtração;
- Tratamento por adsorção em 60 g/L de LA e LAF, em pH = 3, seguido por tratamento biológico aerado;
- Tratamento biológico.

A Tabela 5.12 apresenta os resultados obtidos para as rotas de tratamento propostas para os parâmetros pH, DQO e toxicidade.

Tabela 5.12 – Valores dos parâmetros pH, DQO e toxicidade para as rotas de tratamento propostas.

Processos de tratamento		Parâmetros		
		pH	DQO (mg O ₂ /L)	Toxicidade (CE50 15 min)
LA	Emulsão Bruta	8,0	28000,0	0,7
	Adsorção	3,0	392,0	2,7
	Adsorção + Neutralização	8,0	392,0	138,7
	Adsorção + Trat. Biológico	6,8 - 7,2	27,0	38,1
LAF	Adsorção	3,0	333,0	1,0
	Adsorção + Neutralização	8,0	333,0	74,1
	Adsorção + Trat. Biológico	6,8 - 7,2	25,0	39,6
	Trat. Biológico	6,8 - 7,2	3274,6	14,1

A análise dos dados permite constatar a influência da presença dos metais lixiviados para o efluente nos resultados de toxicidade, onde a precipitação dos metais após a etapa de neutralização resultou em menores efeitos de toxicidade aguda.

A emulsão bruta após tratamento biológico e sem nenhum tipo de tratamento, e os efluentes dos tratamentos resultantes apenas do processo de adsorção em pH = 3 (sem neutralização), podem ser considerados altamente tóxicos. Para a emulsão bruta esses valores se devem possivelmente à elevada carga orgânica recalcitrante além da presença de compostos tóxicos presentes na formulação do óleo emulsionável, como biocidas. Para as soluções tratadas por adsorção, as concentrações de metais presentes podem ser responsáveis pela elevada toxicidade.

As rotas em que o efluente após adsorção passa por tratamento biológico apresentaram significativa redução de DQO, porém com características potencialmente tóxicas. Entretanto, a degradação biológica e a bioacumulação dos metais pelos microrganismos podem ter ocasionado uma redução na toxicidade desses efluentes em relação aos que passaram apenas pela adsorção.

5.3.6 Proposição dos mecanismos de adsorção

A interação entre os resíduos e o efluente de fluido de usinagem pode ser observada na Figura 5.29, pelas imagens de microscopia ótica após o contato com as lamas de LAF e LA, em que verifica-se a coalescência das microbolhas formando bolhas maiores, onde é possível verificar a elevada afinidade entre os resíduos e o óleo.

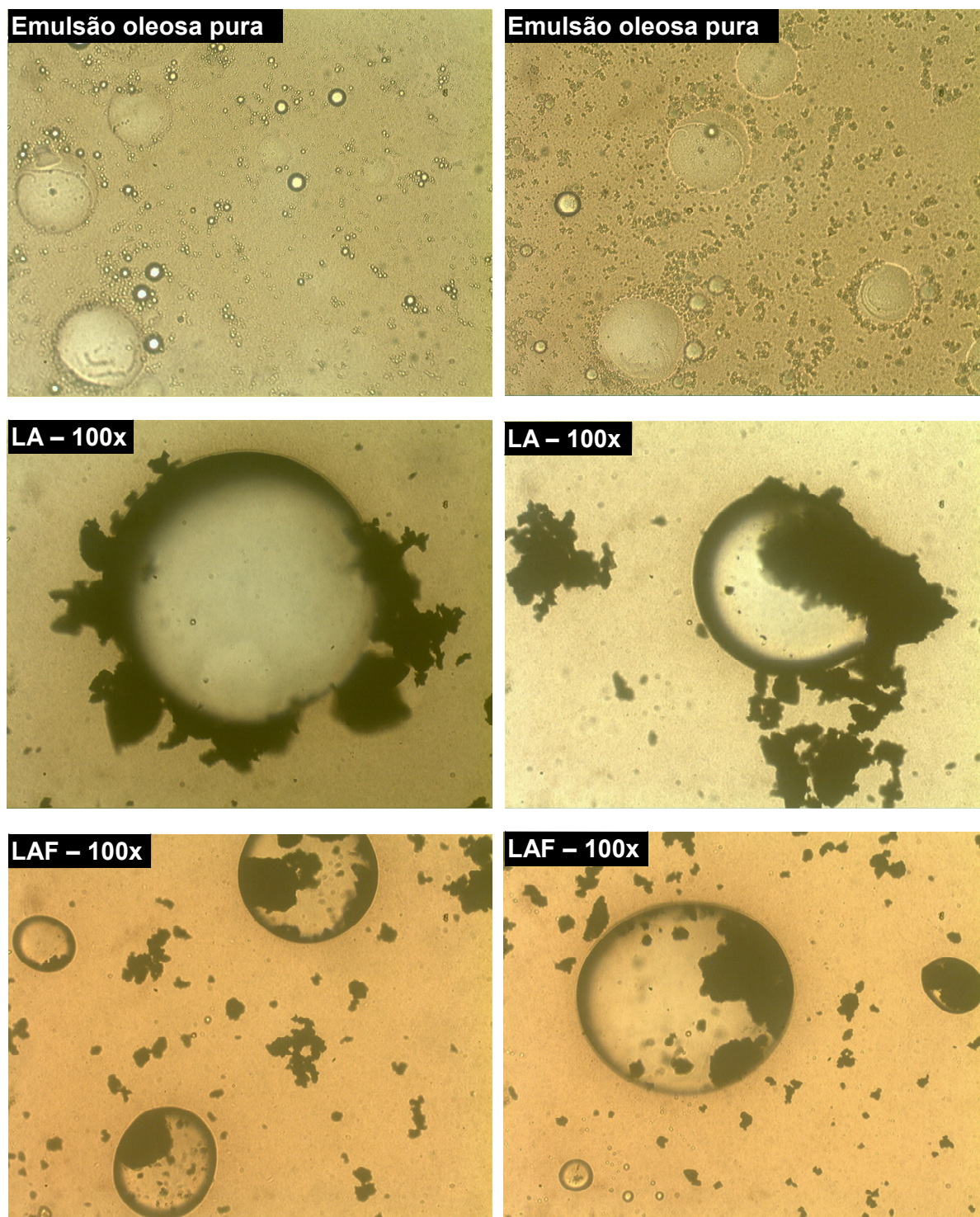


Figura 5.29 - Microscopia ótica com aumento de 100x da ocorrência da adsorção em LA e LAF.

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 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 mecanismo de adsorção proposto pode ser explicado pela presença de surfactante aniônico contido na formulação do óleo emulsionável, e devido às propriedades dos óxidos de ferro, como aquisição de cargas superficiais positivas em meio ácido, e elevada capacidade adsortiva por interações iônicas, polares, entre outras.

Baseado em Somasundaran *et al.*, (2006) e Stumm (1992) utilizou-se como premissa a ocorrência de uma etapa de pré-adsorção do surfactante nas partículas dos resíduos, de formas singulares, de modo a permitir a quebra da emulsão, liberando o óleo contido no interior das micelas.

Para a adsorção da emulsão oleosa na LA, sugere-se que as interações eletrostáticas entre a fração polar das moléculas do surfactante e a superfície do resíduo tenham ocorrido em função da maior composição de espécies férricas e de metais diversos. Sendo assim, as cargas presentes na superfície, podem estar induzindo o favorecimento da aproximação de espécies iônicas ou polares das moléculas de surfactante, quebrando as formações micélicas e levando a coalescência do óleo. A cobertura da superfície da LA pelos surfactantes levaria à uma inversão da polaridade do resíduo, através da formação de hemi-micelas, devido à predominância de cadeias carbônicas em sua superfície (Figura 5.30). Após essa inversão de polaridade, a superfície da LA apresentaria características apolares favorecendo a ocorrência de interações hidrofóbicas com cadeias as carbônicas do óleo, permitindo assim a sua adsorção.

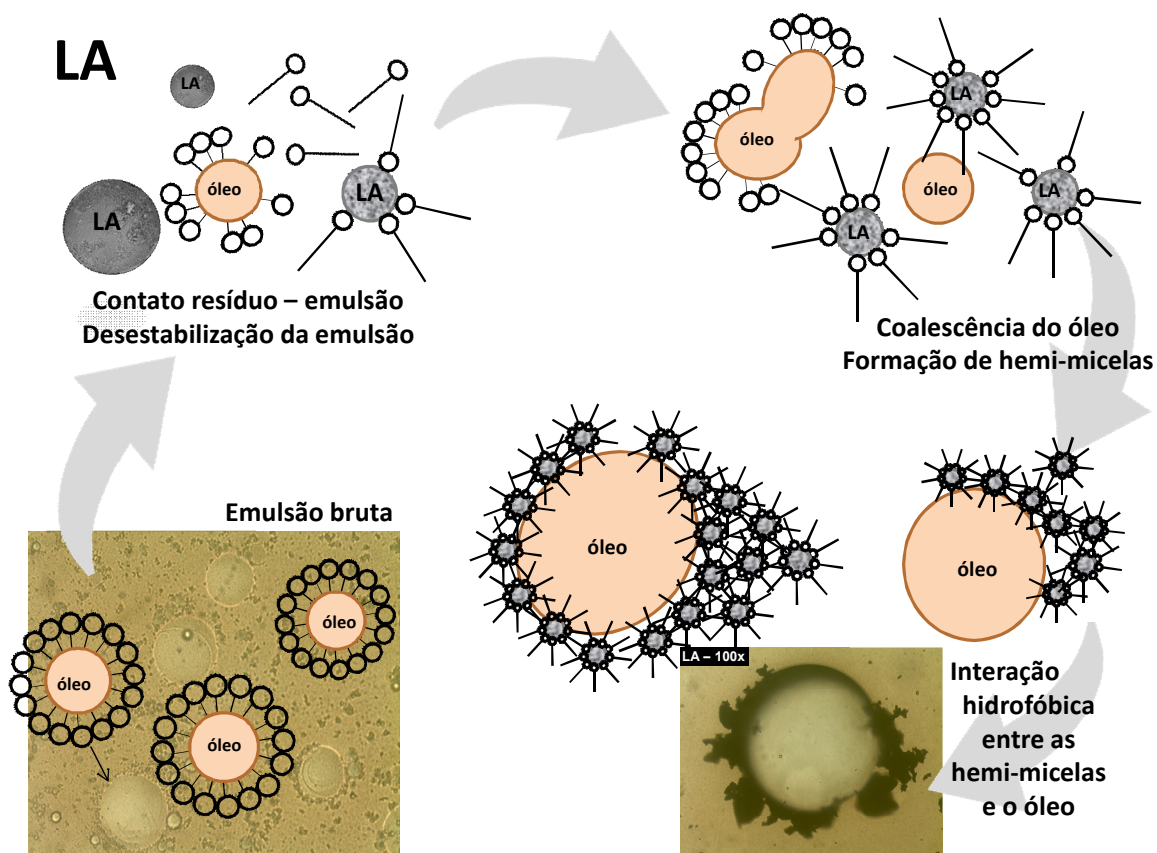


Figura 5.30 – Mecanismo de adsorção proposto para LA: inversão de polaridade da superfície da LA e a posterior interação hidrofóbica com o óleo.

No caso da LAF, sua composição balanceada em ferro (mais oxidado) e carbono ($\text{FeT} = 37,9\%$, $\text{C} = 26,1\%$), sua elevada porcentagem de silício ($11,2\%$) e seu menor teor dos demais metais, pode ter minimizado suas características polares e conferido-lhe propriedades mais apolares. Dessa forma, sugere-se a ocorrência de interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas dos surfactantes pela superfície da LAF (Figura 5.31). Acredita-se que a força dessas interações não tenha sido suficientemente forte para migração dos surfactantes das micelas para a superfície da LAF e quebra total das micelas. Através da agitação do sistema, o contato do óleo em processo de coalescência, ou das micelas “enfraquecidas”, com as partículas do resíduo pode ter facilitado a ocorrência de interações mais fortes entre a superfície do resíduo e as cadeias carbônicas do óleo e do surfactante ainda organizado em forma micelar, e as fortes interações hidrofóbicas no interior desse sistema pode ter favorecido o encapsulamento do resíduo no interior da micela (Figura 5.31).

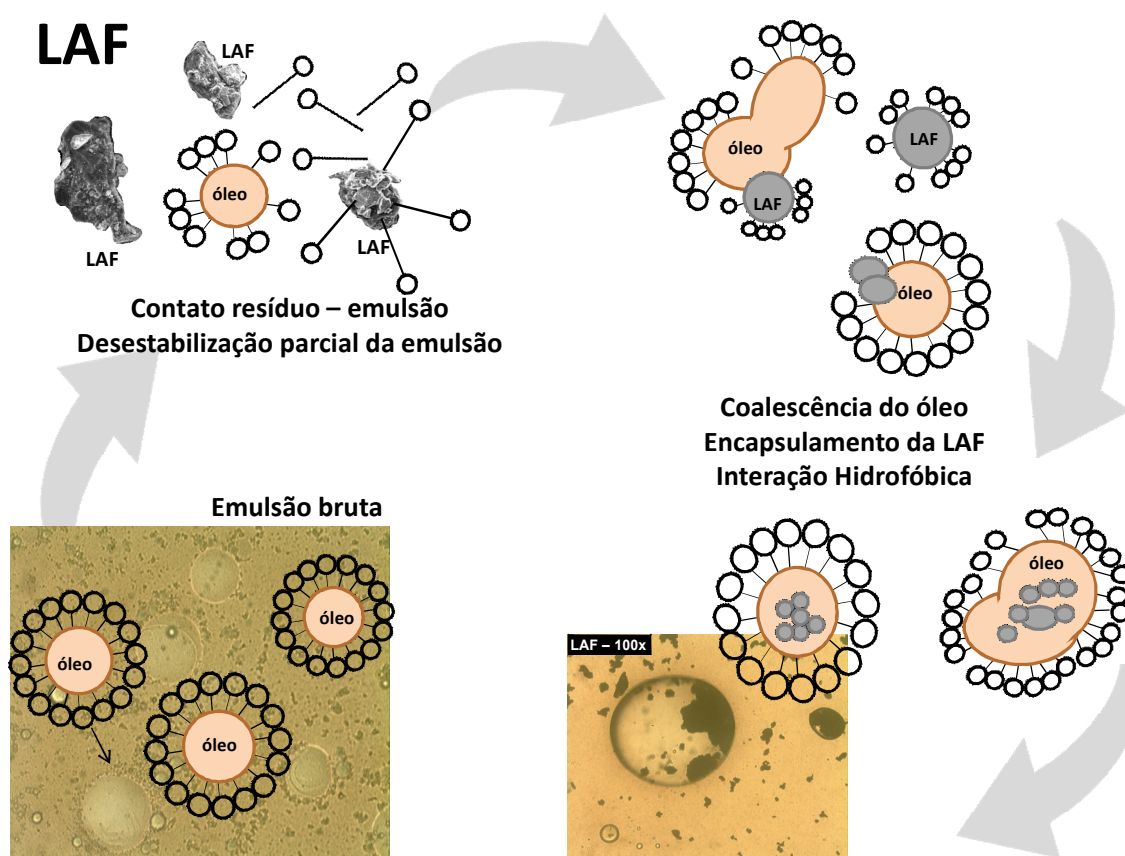


Figura 5.31 - Mecanismo de adsorção proposto para LAF: encapsulamento no interior das micelas por interação hidrofóbica entre o óleo e a superfície da LAF.

Devido a elevada heterogeneidade dos resíduos testados os mecanismos de adsorção apresentados necessitam de estudos mais aprofundados para que sejam validados.

5.3.7 Regeneração dos adsorventes

As elevadas eficiências de remoção de COT, turbidez e DQO obtidas pela comprovada aderência do óleo às lamas de Alto-Forno e Aciaria evidenciam sua aplicabilidade como adsorventes de baixo custo.

Entretanto a elevada quantidade de resíduo utilizada para obtenção de tais eficiências pode caracterizar um problema futuro de disposição desses resíduos recobertos por óleo. A reutilização desses resíduos após regeneração térmica, para novos ciclos de adsorção, foi investigada a fim de minimizar os impactos da deposição e elevar a eficiência do uso dos resíduos siderúrgicos como adsorventes. Após exaurida a capacidade adsortiva, a pelotização ou sinterização dos resíduos recobertos por óleo podem configurar uma alternativa à

deposição do material, bem como viabilizar a recuperação do ferro presente nos resíduos e aproveitamento do poder calorífico atribuído ao óleo.

Foram investigadas três temperaturas de regeneração (400°C, 600°C e 800°C), em atmosferas oxidante e inerte (Figuras 5.32 e 5.33), visando alcançar condições de maior eficiência. Foi avaliada após cada regeneração, a eficiência obtida pelo resíduo regenerado em um novo ciclo de adsorção, visando encontrar o mecanismo de regeneração que mantenha a eficiência da adsorção por novos ciclos.

Devido aos semelhantes comportamentos apresentados pelos resíduos LAF e LA, como eficiências de remoção de COT, DQO, turbidez e capacidade de regeneração, optou-se pela continuidade das análises de regeneração, em ar e N₂, e subsequentes ciclos de adsorção apenas com a LAF.

Após a regeneração da LAF em 400°C, nas atmosferas oxidante (Figura 5.32) e inerte (Figura 5.33), obteve-se 54,8% e 31,6% de remoção de DQO, verificando-se diminuição da eficiência alcançada na primeira adsorção, Figura 5.33. As baixas porcentagens de remoção de DQO obtidas podem estar relacionadas a queima incompleta do óleo durante a etapa de regeneração dos resíduos.

O 2º ciclo de adsorção, com LAF regenerada à 600°C, apresentou remoção de DQO de 98% e 91% para regeneração em ar e N₂, respectivamente. Em atmosfera oxidante, possivelmente houve remoção completa do óleo adsorvido por oxidação à CO₂. Em atmosfera de N₂, a carbonização do óleo pode não ter alcançado a formação completa da grafita durante a primeira regeneração, minimizando a força das interações hidrofóbicas com o óleo no 2º ciclo de adsorção. No 3º ciclo de adsorção com LAF regenerado pela segunda vez a 600°C em ar, houve uma queda na eficiência de remoção de DQO para 77% (Figura 5.32), ocasionado pelas constantes etapas de queimas do carbono e provavelmente modificações das fases de óxidos de ferro formadas.

Após a regeneração à 800°C, a 2ª adsorção em LAF alcançou remoção de 98% de DQO para ambas as atmosferas de regeneração. E após a segunda regeneração à 800°C, obteve-se para o 3º ciclo de adsorção, resultados semelhantes aos do 2º ciclo, 99% e 98% em ar e N₂, respectivamente (Figura 5.32 e Figura 5.33). Este comportamento pode estar associado às modificações ocorridas na estrutura do resíduo após as sucessivas regenerações, como a formação de material carbonáceo sobre a superfície das partículas de resíduo, pela

grafitização do carbono presente. Em atmosfera inerte essa cobertura de carbono possui maior espessura devido à agregação do óleo.

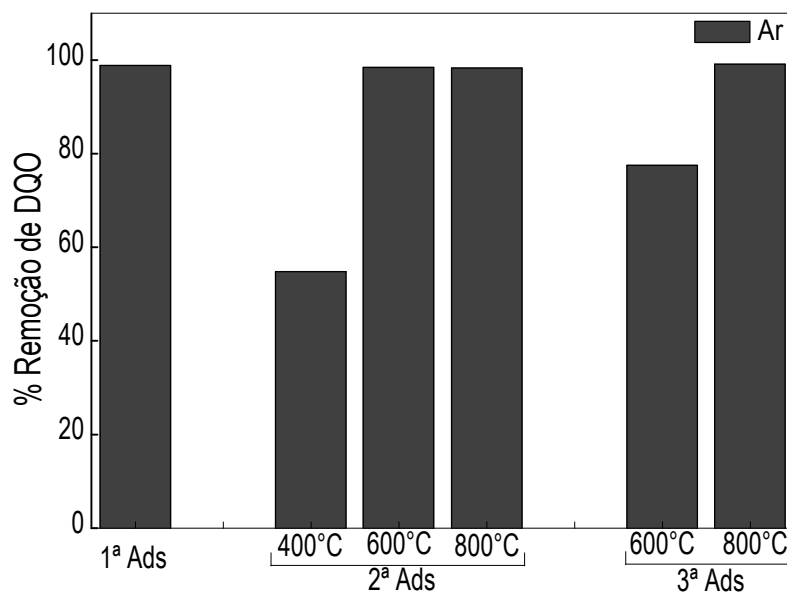


Figura 5.32 - Porcentagens de remoção de DQO para 3 ciclos de adsorção em LAF bruta, após 1ª e 2ª regeneração em diferentes temperaturas e em atmosfera oxidante.

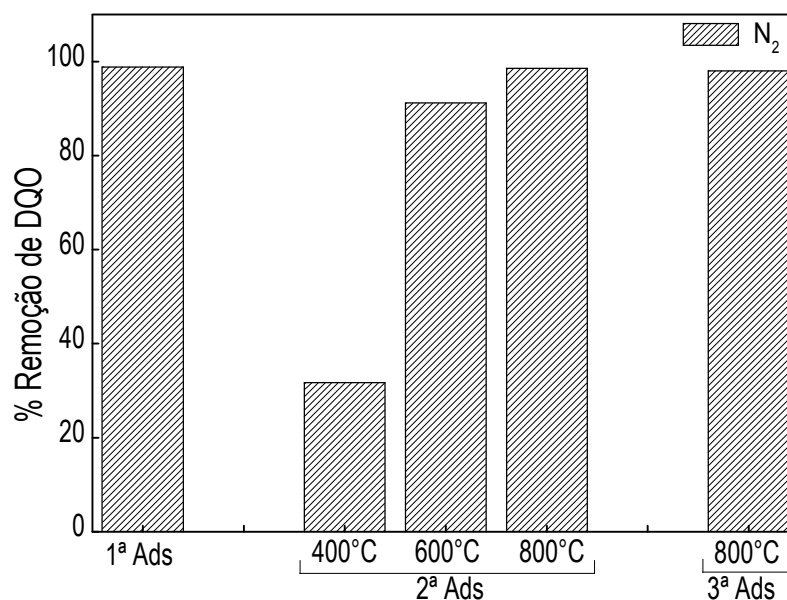


Figura 5.33 – Porcentagens de remoção de DQO para 3 ciclos de adsorção em LAF bruta, após 1ª e 2ª regeneração em diferentes temperaturas e em atmosfera inerte.

Análises termogravimétricas dos resíduos após os 3 ciclos de adsorção de maior eficiência e as respectivas 1ª e 2ª regenerações à 800°C foram realizadas para verificação da capacidade da regeneração térmica na remoção completa do óleo adsorvido (Figura 5.34).

O comportamento constante das curvas abaixo de 100°C pode estar relacionado às características apolares do resíduo que minimiza a adsorção de água na superfície. Os decaimentos iniciais apresentados pelas curvas após os 3 ciclos de adsorção provavelmente se deve a carbonização do óleo adsorvido, onde a proximidade entre as curvas evidencia a semelhança das eficiências obtidas. A constante perda de massa entre as temperaturas 300°C e 600°C supostamente se deve à perda de grupos funcionais, moléculas desprendidas, gás hidrogênio e formação de diversos compostos liberados pelo rearranjo das moléculas de carbono. Na curva da primeira adsorção, observa-se um suave declínio após os 600°C, devido a pirólise do carbono previamente carbonizado e do carbono presente no resíduo. Na curva da 2ª adsorção a perda de massa devido a pirólise do carvão é ligeiramente mais acentuada devido ao acúmulo do carbono remanescente da primeira adsorção devido à interrupção do processo térmico em 900°C (Figura 5.34).

Era esperado que na terceira adsorção, todo o material carbonáceo da superfície do resíduo já estivesse sob a forma de grafita, porém esse resultado não pode ser observado devido à ocorrência de erro experimental, onde a significativa perda de massa apresentada pela curva de 3ª adsorção, após os 600°C, se deve a entrada de ar no sistema, comprovado pelo pico exotérmico da DTA (Figura 5.34).

O rearranjo estrutural dos carbonos na formação da grafita pode ter conferido a este composto elevada estabilidade e propriedades apolares. Dessa forma, a formação de grafita a cada regeneração pode ter levado à formação de uma camada carbonácea estável sobre a superfície do resíduo, favorecendo a adsorção do óleo por interações hidrofóbicas. Esse comportamento permite supor que os resíduos comportariam um número de ciclos de adsorção muito maior do que estudado até o momento.

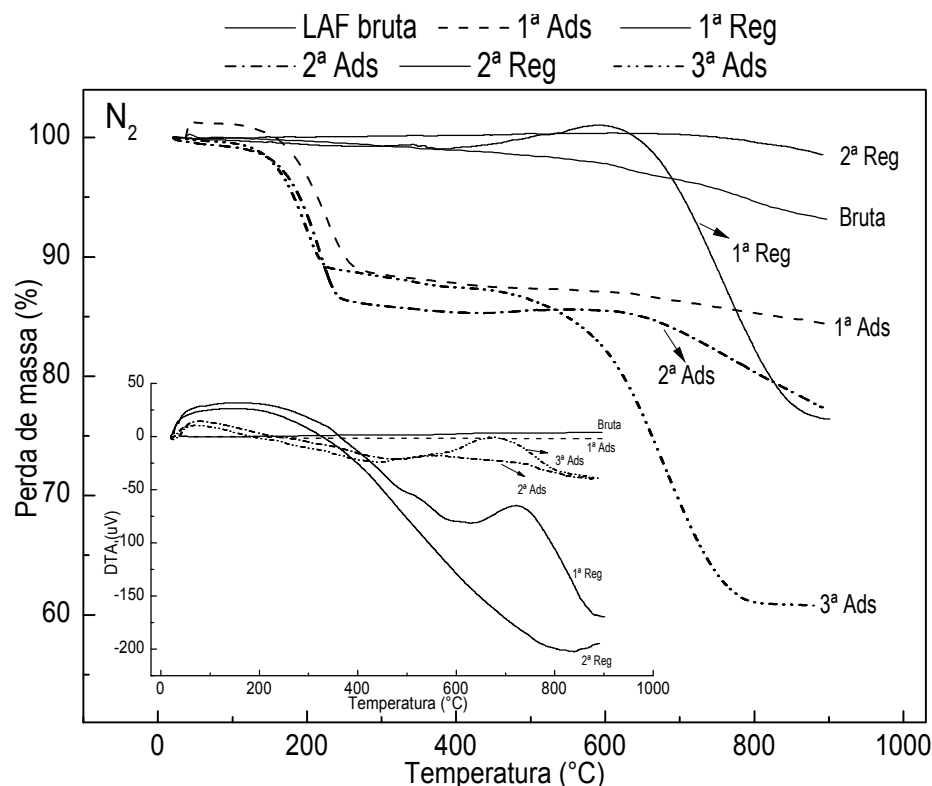


Figura 5.34 – TG da LAF bruta, após 1ª e 2ª regenerações e após 1º, 2º e 3º ciclos de adsorção, em atmosfera inerte.

A fim de investigar a ocorrência de possíveis modificações nas estruturas superficiais dos resíduos após as etapas de regeneração foram realizadas análises de difração de raios – X das amostras após a 1ª e 2ª regenerações e 2º e 3º ciclos de adsorção.

Segundo Cornell e Schwertmann (2003) em um tratamento térmico, o aumento da temperatura confere mudanças de fase dos óxidos de ferro, havendo maior tendência à formação de hematita que é a fase mais estável nessas condições. Esse comportamento foi verificado por Flores (2012), onde o aumento da temperatura de 100°C para 700°C para tratamento térmico de óxidos de ferro de lodo lavado de drenagem ácida de mina levou a maior formação de hematita e aumento na cristalinidade dos óxidos.

No caso da regeneração dos resíduos estudados, a presença do óleo adsorvido e do carbono presente na estrutura do resíduo, levou a ocorrência da redução dos óxidos de ferro dos resíduos em ambas as atmosferas.

Em atmosfera oxidante (Figura 5.35), após as 1ª e 2ª regenerações do resíduo, verificou-se a presença de óxidos de ferro com características oxidadas, e o surgimento de duas fases reduzidas, magnetita e goetita. Para os ciclos de adsorção sucessivos a cada regeneração, não

tendo a amostra passado por processo térmico, observa-se a manutenção das características observadas anteriormente, com possíveis diferenças devido ao processo amostral.

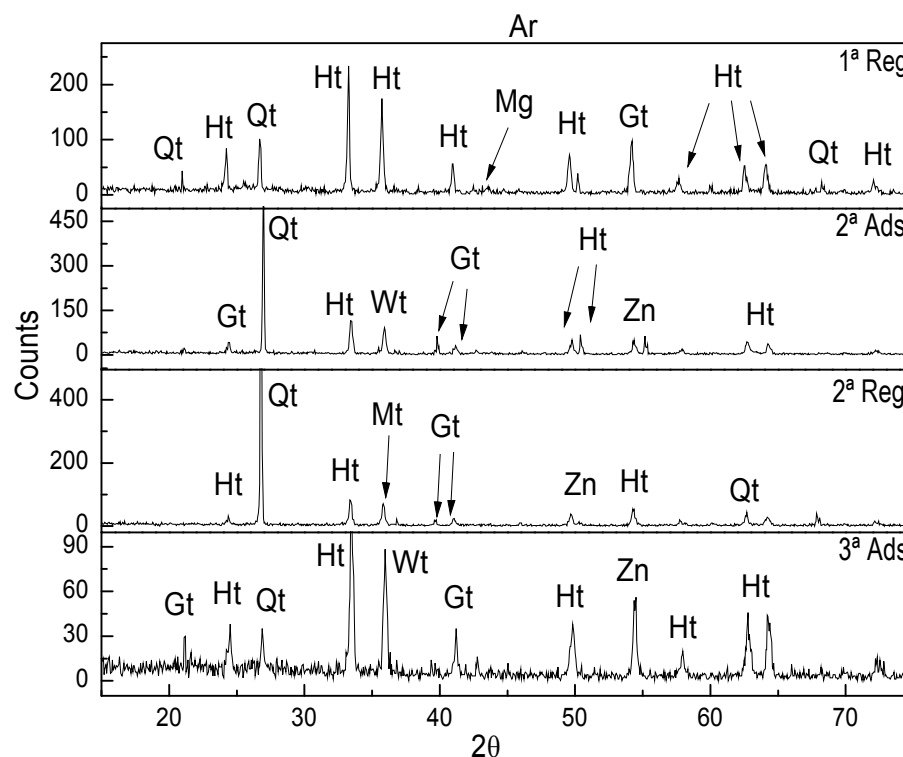


Figura 5.35 - Difratomogramas de raios – X da LAF após 1ª e 2ª regenerações e 2º e 3º ciclos de adsorção, em atmosfera oxidante.

Em atmosfera inerte, a redução dos resíduos ocorreu de forma mais acentuada, possivelmente devido a utilização dos átomos de oxigênio presentes na estrutura dos óxidos de ferro para oxidação de parte do carbono. Na Figura 5.36, observa-se para a 1ª regeneração e 2ª adsorção, a presença predominante das fases reduzidas, wustita, magnetita, e ferro metálico. Para a 2ª regeneração e 3ª adsorção, a presença de espécies oxidadas na forma de hematita, se deve provavelmente devido à erro experimental, causado pela entrada de ar no sistema no momento da regeneração.

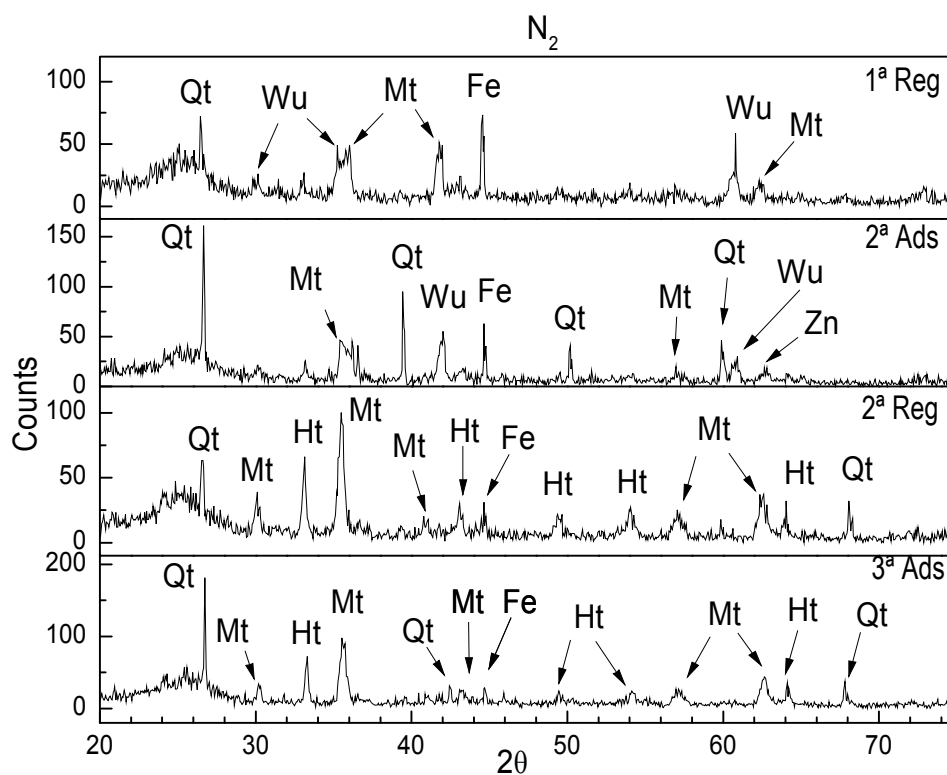


Figura 5.36 - Difratoigramas de raios – X da LAF após 1ª e 2ª regenerações e 2º e 3º ciclos de adsorção, em atmosfera inerte.

6 CONCLUSÃO

O uso de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo apresentou elevado potencial de aplicação no tratamento de efluentes oleosos emulsionados presentes em diversos efluentes industriais. A adsorção do óleo nas lamas de Alto-Forno e Aciaria mostrou-se altamente dependente concentração do adsorvente e do pH, sendo favorecida para valores de pH = 3 e dosagens de 60 g.L⁻¹ de resíduo, condições que proporcionaram remoções de carga orgânica maiores que 98% para ambos os resíduos estudados. Semelhantes resultados foram observados para valor de pH = 5, até 22h de reação.

As características de biodegradabilidade, toxicidade e lixiviação de metais no efluente tratado demonstraram que após o processo de adsorção o efluente apresenta boas condições de biodegradação, em que a carga orgânica remanescente pode ser reduzida pelo processo de autodepuração dos corpos hídricos. A toxicidade das amostras mostrou-se intimamente ligada a maior lixiviação de metais dos resíduos em meios ácidos, onde neutralização da solução apresentou-se como uma alternativa satisfatória para diminuição da toxicidade a níveis não tóxicos ou muito próximos à estes.

Os resíduos LA e LAF apresentaram diferentes mecanismos de adsorção, supostamente relacionados aos elementos e fases predominantes na composição química de cada resíduo. Os maiores teores de ferro em fases reduzidas, e metais diversos, conferiram à LA maior caráter hidrofílico responsável por sua interação predominante com as cabeças polares dos surfactantes. A rica composição em carbono da LAF favoreceu a ocorrência de interações dominantes por afinidade hidrofóbica entre o resíduo e o óleo.

Os processos de regeneração térmica mostraram-se aplicáveis para recuperação do LAF, em atmosfera inerte e oxidante. A cada regeneração, a modificação da estrutura do resíduo, conferiu maior estabilidade, aumento das propriedades apolares e de interação com o óleo, permitindo supor uma capacidade adsortiva constante por um maior número de ciclos de adsorção que os testados nesta pesquisa.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para a presente pesquisa:

- o estudo mais aprofundado dos mecanismos de adsorção da emulsão oleosa sobre os resíduos LA e LAF;
- a realização de análises de Ramam para verificação da real formação da cobertura carbonácea sobre a superfície dos resíduos após as regenerações;
- a utilização de efluente real para as condições experimentais de maior eficiência;
- a investigação do número máximo de ciclos de adsorção o resíduo é capaz de realizar mantendo elevadas eficiências de remoção de carga orgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination*, v. 265, p. 222-228, 2011.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, *NBR 10.004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://www.abnt.org.br/>>. Acesso em: 01 de outubro de 2012.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 36-59, 2011.
- AMORIM, C. C. *Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na decolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados*. (2007). (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- AMORIM, C. C. *Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes*. (2010). 170 f. (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- AMORIM, C. C.; DUTRA, P. R.; LEÃO, M. D.; PEREIRA, M. C.; HENRIQUES, A. B.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Controlled Reduction of Steel Waste to Produce Active Iron Phases for Environmental Applications. *Chemical Engineering Journal*, 2012.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of Blast Furnace Waste for Azo Dye Degradation Through Photo-Fenton-Like Processes. *Chemical Engineering Journal*, 2013.
- 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: *Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Belo Horizonte 2007a.
- 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 & I Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção*. Recife 2012.
- 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 2012a.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington: APHA, 2005.

- AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere*, v. 60, p. 1600-1607, 2005.
- BADRUZZAMAN, M.; WESTERHOFF, P.; KNAPPE, D. R. U. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, v. 38, p. 4002-4012, 2004.
- BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; IBORRA-CLAR, M. I.; MENDOZA-ROCA, J. A. Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, p. 211-218, 2012.
- BEHIN, J.; BAHRAMI, S. Modeling an industrial dissolved air flotation tank used for separating oil from wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2012.
- BHATNAGAR, A. Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, p. 93-102, 2007.
- BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, p. 49-55, 2005.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, *Resolução CONAMA nº 362*: Dispõe sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado. Diário Oficial da União, 2005.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, *Resolução CONAMA nº 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.
- 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.
- CAMBIELLA, Æ. N.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J. Interfacial properties of oil-in-water emulsions designed to be used as metalworking fluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 305, p. 112-119, 2007.
- CANTARINO, M. V.; DE CARVALHO FILHO, C.; BORGES MANSUR, M. Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges. *Hydrometallurgy*, v. 111-112, p. 124-128, 2012.
- CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, *Norma Técnica L5.227*: Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*: método de ensaio. São Paulo, 2001.
- CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 325, p. 427-437, 2008.

CHENG, C.; PHIPPS, D.; ALKHADDAR, R. M. Treatment of spent metalworking fluids. *Water Research*, v. 39, p. 4051-4063, 2005.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science*, v. 151, p. 13-28, 1998.

CHIPASA, K. Best practice guide for the disposal of water-mix metalworking fluids. *United kingdom lubricants association*, 2011.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. Edusp - Editora Moderna. São Paulo, 1981.

CE - COMUNIDADE EUROPÉIA. PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO, DIRETTIVA 2000/76/CE: Sull'incenerimento dei rifiuti. Gazzetta ufficiale delle Comunità europee, 2000. Disponível em: <http://www.sghn.org/Normativa_ambiental/Residuos/Directiva_2000_76_CE_Incineracion_residuos.pdf>. Acesso em: 11 de dezembro de 2012.

DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, P. S. R.; MISRA, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, p. 40-57, 2007.

EL HADDAD, M.; MAMOUNI, R.; SAFFAJ, N.; LAZAR, S. Removal of a cationic dye - Basic Red 12 - from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 2012.

FAN, F.-L.; QIN, Z.; BAI, J.; RONG, W.-D.; FAN, F.-Y.; TIAN, W.; WU, X.-L.; WANG, Y.; ZHAO, L. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄/SiO₂ composite particles. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 106, p. 40-46, 2012.

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.

FLORES, R. G.; ANDERSEN, S. L. F.; MAIA, L. K. K.; JOÃO, H. J.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst. *Journal of Environmental Management*, v. 111, p. 53-60, 2012.

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.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 2010.

FRANCO, M. A.; GONZÁLEZ, C. F.; DOMÍNGUEZ, M. A.; SERRANO, V. G. Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2193-2200, 2011.

- GU, B.; SCHMITT, J.; CHEN, Z.; LIANG, L.; MCCARTHY, J. F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, v. 28, p. 38-46, 1994.
- GU, B.; SCHMITT, J. R.; CHEN, Z.; LIANG, L.; MCCARTHY, J. F. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 219-229, 1995.
- GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X.-Q. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 134-142, 2008.
- GUPTA, S.; BABU, B. V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 352-365, 2009.
- GUPTA, V. K.; ALI, I.; SUHAS; SAINI, V. K. Adsorption of 2,4 - D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 556-563, 2006.
- GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste Management*, v. 17, p. 517-522, 1997.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
- GUTIÉRREZ, G.; LOBO, A.; BENITO, J. M.; COCA, J.; PAZOS, C. Treatment of a waste oil-in-water emulsion from a copper-rolling process by ultrafiltration and vacuum evaporation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 1569-1574, 2011.
- 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.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- 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.
- HU, X.; BEKASSY-MOLNAR, E.; VATAI, G. Study of ultrafiltration behaviour of emulsified metalworking fluids. *Desalination*, v. 149, p. 191-197, 2002.
- IAB. Instituto Aço Brasil e Companhia Nacional da Indústria, *A indústria do aço no Brasil - Encontro da indústria para a sustentabilidade*. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/index.asp>>. Acesso em: 11 de dezembro de 2012.

IAB. INSTITUTO AÇO BRASIL, Relatório de sustentabilidade 2012. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/index.asp>>. Acesso em: 05 de novembro de 2012.

JACOMINO, V. M. F.; CASTRO, L. F. A.; RIBEIRO, E. D. L.; LEÃO, M. M. D.; SOUZA, C. M.; GOMES, A. M.; ALMEIDA, M. L. B.; LOPES, L. E. F. *Controle Ambiental das Indústrias de Produção de Ferro-Gusa em Altos-Fornos a Carvão Vegetal*. Belo Horizonte, 2002.

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.

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.

JAIN, A. K.; GUPTA, V. K.; BHATNAGAR, A.; SUHAS. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 101, p. 31-42, 2003.

JAIN, S.; JAYARAM, R. V. Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*). *Desalination*, v. 250, p. 921-927, 2010.

JUANG, R.-S.; WU, F.-C.; TSENG, R.-L. Mechanism of Adsorption of Dyes and Phenols from Water Using Activated Carbons Prepared from Plum Kernels. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 227, p. 437-444, 2000.

KOBYA, M.; CIFTCI, C.; BAYRAMOGLU, M.; SENSOY, M. T. Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, v. 60, p. 285-291, 2008.

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.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Adsorption characteristics of As(III) from aqueous solution on iron oxide coated cement (IOCC). *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, p. 97-104, 2007.

LIANG, X.; ZHONG, Y.; HE, H.; YUAN, P.; ZHU, J.; ZHU, S.; JIANG, Z. The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 177-184, 2012.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249-275, 2007.

LIN, S.-H.; JUANG, R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 1336-1349, 2009.

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.

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.

MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, v. 92, p. 56-61, 2012.

MENESES, J. M. D.; VASCONCELOS, R. D. F.; FERNANDES, T. D. F.; ARAÚJO, G. T. D. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. *Química Nova*, v. 35, p. 235-240, 2012.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 762-811, 2006.

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.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, S. K. Clarified sludge (basic oxygen furnace sludge) - an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions - kinetics, thermodynamics and desorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 252-262, 2009.

NAMASIVAYAM, C.; RADHIKA, R.; SUBA, S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: Coir pith. *Waste Management*, v. 21, p. 381-387, 2001.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 20, p. 9-15, 2011.

PAINMANAKUL, P.; SASTARAVET, P.; LERSJINTANAKARN, S.; KHAODHIAR, S. Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, p. 693-702, 2010.

PIETRZAK, R. Sawdust pellets from coniferous species as adsorbents for NO₂ removal. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 907-913, 2010.

PIRILLO, S.; FERREIRA, M. A. L. N.; RUEDA, E. H. The effect of pH in the adsorption of Alizarin and Eriochrome Blue Black R onto iron oxides. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 168-178, 2009.

RAHIMPOUR, A.; RAJAEIAN, B.; HOSIENZADEH, A.; MADAENI, S. S.; GHOREISHI, F. Treatment of oily wastewater produced by washing of gasoline reserving tanks using self-made and commercial nanofiltration membranes. *Desalination*, v. 265, p. 190-198, 2011.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. *Unit Operations and Process in Environmental Engineering*. Boston: PWS Publishing, 1996.

RIOJA, J. D. C. C. *Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico*. (2009). 91 f. (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RIZZO, E. M. D. S. *Introdução aos processos siderúrgicos*. 150p. Ed. ABM. São Paulo, 2005.

ROMEIRO, S. B. B. *Química na siderurgia*. Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1997.

SALAZAR, F. N. P. *Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluente oleoso industrial por processo oxidativo avançado*. (2008). 82f. (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; DUTRA JR, T. V.; NETO, E. L. B. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. In: *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás*, Campinas, São Paulo, 2007.

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.

SHAW, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo: Blücher, 1975.

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.

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 52, p. 198-212, 2006.

SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R.; PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Research*, v. 23, p. 1161-1165, 1989.

STACHIW, R. *Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó*. (2008). 237 f. (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

STUMM, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. New York: Wiley-Interscience, 1992.

TORRADO, C. T.; FRANCO, M. A.; GONZÁLEZ, C. F.; DOMÍNGUEZ, M. A.; SERRANO, V. G. Development of adsorbents from used tire rubber: Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 206-212, 2011.

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.

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.

XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LAI, C.; WEI, Z.; HUANG, C.; XIE, G. X.; LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*, v. 424, p. 1-10, 2012.

YEHIA, A.; EL-RAHIEM, A.; EL-TAWEEL, R. S. Removal of heavy metals from aqueous solutions by unburned carbon separated from blast furnace flue dust. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*, v. 117, p. 205-208(4), 2008.

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.

YUAN, S.; TONG, M.; WU, G. Destabilization of emulsions by natural minerals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 1882-1885, 2011.

ZHANG, M. Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 361-368, 2011.

ZHOU, Y.-B.; TANG, X.-Y.; HU, X.-M.; FRITSCHI, S.; LU, J. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. *Separation and Purification Technology*, v. 63, p. 400-406, 2008.

ZHU, C.-S.; WANG, L.-P.; CHEN, W.-B. Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 739-746, 2009.