

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE FERRO FUNDIDO MODIFICADO NA RETENÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

José Maria de Souza Carvalho (*)

Mestre em Saneamento e Meio Ambiente e Recursos Hídricos (2003)

Consultor na Área de Gerenciamento e Controle Ambiental



Lisete Celina Lange

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG

Gustavo Ferreira Simões

Departamento de Engenharia de Transportes e Geotecnia da UFMG

Endereço para correspondência

Profa. Lisete Celina Lange

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Escola de Engenharia da UFMG

Av. Contorno, 842 / 7º Andar – Centro – CEP: 30110-060 – Belo Horizonte – MG – Brasil

tel.: 5531 32381039 / fax: 5531 32381879 – email: lisete@desa.ufmg.br

RESUMO

Os contaminantes lançados no solo ou em corpos d'água, como resultado do rápido avanço tecnológico e pelas mudanças comportamentais da sociedade, podem se tornar persistentes no meio ambiente ou se combinar com outros elementos, sendo retirados e carreados a outros sítios por processos naturais. A forma livre ou iônica é especialmente indesejada pela possibilidade de ser incorporada à cadeia alimentar por via das fontes de consumo humano, daí a importância de sua contenção e mesmo eliminação. Entre esses, os chamados metais pesados são largamente utilizados pela indústria nos processos de proteção e acabamento especial de manufaturados em geral, nas indústrias automobilística, de eletrodomésticos, de objetos de adorno e de latas em geral.

A sua maior ou menor mobilidade dependerá do meio onde se encontram, se sólido ou aquoso; se mais ou menos poroso; se superficial ou subterrâneo; se orgânico ou não; e do seu nível de alcalinidade ou acidez. Dependerá, ainda, do potencial de atividade eletrônica, como também da forma como ocorrem, como se combinam ou se em presença de outros compostos. Esta série de fatores e suas variáveis exigem o estudo de cada caso, sua forma de ocorrência para se estabelecer o método mais adequado de controle.

Alguns materiais sólidos se prestam de maneira eficaz à função de conter metais em solução. Segundo pesquisas desenvolvidas, o ferro foi identificado por possuir características físico-químicas adequadas, transformando os contaminantes em compostos potencialmente não perigosos, além de ser de fácil aquisição e de existir sob a forma de resíduo.

O presente trabalho avaliou a eficiência do aproveitamento de um resíduo sólido originado em processo industrial de acabamento de peças produzidas em ferro fundido, na retenção de metais pesados, para o tratamento preliminar de águas residuárias industriais. Os resultados obtidos sugerem que o resíduo estudado apresenta efetiva capacidade de retenção de concentrações tão elevadas quanto 1000mg/L de zinco e 100mg/L de cromo, chumbo e cádmio, em taxas de aplicação de 13,4mg de Pb/g do material e, simultaneamente 15,4mg de Cr/g, 6,6mg de Zn/g e 2,7mg de Cd/g.

PALAVRAS-CHAVES

Águas residuárias, contaminantes, ferro fundido, metais pesados, resíduos sólidos.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e meios aquosos por metais pesados, que vem se ampliando com o desenvolvimento da atividade industrial, tem possibilitado, como consequência, o interesse e a necessidade de um amplo universo de estudos científicos com vistas ao seu controle.

Os metais pesados, entre os mais comumente encontrados no meio ambiente, como o chumbo, cromo, zinco e o cádmio, ocorrem na forma livre e também combinados de forma orgânica e inorgânica, sendo mais freqüentemente identificados nos solos e cursos d'água. Uma vez lançados no meio ambiente demandam recursos para sua contenção, visando evitar sua transferência às fontes naturais de consumo humano e, em última análise, às cadeias alimentares. Episódios de caráter negativo, como o da contaminação da fauna marinha, e por sua vez de habitantes da baía de Miramata, no Japão, por mercúrio, e da doença denominada de *Itai-itai*, surgida na região de Toyama, também naquele país asiático (Sharma e Sharma, 1997), em que o cádmio foi absorvido pela ingestão de arroz plantado em solo contaminado por uma mineração, contribuíram para que os cuidados com contaminantes dessa natureza se ampliassem.

Como características destacadas de alguns metais mais comuns que ocorrem no meio ambiente, citam-se:

O *cromo*, quando na forma hexavalente, é um elemento considerado carcinogênico ao ser humano, embora esteja associado ao metabolismo da glucose dos mamíferos (Sharma e Sharma, 1997). O *chumbo* é um dos grandes elementos tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente, tendo elevada capacidade de se instalar no organismo e causar potenciais níveis de distúrbio clínico, afetando o metabolismo do cálcio, inibindo sistemas enzimáticos. A maior consequência causada é afetar o cérebro, especialmente os mais jovens.

O *zinco* é um elemento considerado essencial a plantas e animais pelo papel nos processos metabólicos dos carboidratos, ácidos nucleicos e lipídeos, na ativação de enzimas e na síntese de proteínas. Em concentrações acima de 3mg/mL causa efeitos de adstringência e coloração empalidecida à água potável. Entretanto, não se registraram efeitos nocivos à saúde dos seres vivos, exceto por ingestão excessiva, sendo recomendável a quantidade diária de 15-22mg/L para adultos (WHO, 1996b).

O *cádmio* é um elemento considerado altamente tóxico, facilmente absorvido no sistema solo-planta, afetando o crescimento destas, estando geralmente associado ao zinco nos processos geoquímicos (Sharma e Sharma, 1997). Seus efeitos nos seres humanos estão ligados à disfunção renal, enfisema pulmonar e, embora menos aceita, a ocorrência de osteoporose. Já o *ferro* é um nutriente considerado essencial como componente da hemoglobina, não sendo apontado como tóxico às plantas e animais. Quando em concentração superior a 0,3mg/L na água de abastecimento, causa danos por oxidação em roupas e aparelhos sanitários (WHO, 1996a).

A maior ou menor mobilidade destes elementos dependerá do meio onde se encontram, como também da forma como ocorrem, como se combinam, se em presença de outros compostos, sua concentração e mesmo de fatores físico-químicos do meio. Esta série de fatores e suas variáveis exigem o estudo de cada caso, sua forma de ocorrência para se estabelecer o método mais adequado de controle.

Vários fatores tornam os metais mais ou menos móveis, daí a importância de serem contidos em sua origem. Enquanto no solo, a contaminação por despejos poderia ser considerada menos preocupante, não fossem os fatores geológicos envolvidos. Os lixiviamentos e espalhamentos provocados por efeitos atmosféricos e hidrológicos desencadeiam toda uma série de efeitos prejudiciais ao ambiente. O grau de atenuação dependerá das propriedades do solo, em particular a área superficial das partículas, sua natureza, se argiloso ou orgânico, como da presença de hidróxidos e do grau de acidez.

Quando em meio aquoso os contaminantes encontram condições mais favoráveis à associação por estarem sujeitos a determinados processos químicos e bioquímicos, como os de ácido-base, oxi-redução, precipitação-dissolução, hidrólise e biodegradação, além dos fenômenos de natureza física, como dispersão e transporte por advecção.

Dentre os setores da produção industrial que, de alguma forma, se enquadram na categoria aqui descrita como geradores de resíduos e efluentes contaminantes, identificou-se o da produção de metais revestidos, notadamente os processos reunidos no que comumente se denomina por galvanoplastia, que se constitui na aplicação, por meios

eletrolíticos, de zinco, níquel, cobre, cromo, prata, ouro, entre diversos metais e suas ligas, além de métodos tradicionais químicos. Com o estabelecimento, pelos órgãos ambientais, de medidas restritivas quanto ao lançamento de efluentes líquidos no ambiente, é fundamental que também se criem mecanismos voltados para a proteção dos recursos naturais.

Nesse sentido é que se buscou estudar, neste projeto, um processo econômico e de fácil utilização para possibilitar o tratamento de efluentes líquidos industriais, permitindo a remoção de metais pesados com o aproveitamento de resíduos sólidos originados em acabamento de peças produzidas em ferro fundido. Procurou-se, ainda, estabelecer um processo limpo, que contribuísse com o não consumo de produtos químicos e a não geração de novos resíduos, sem utilização posterior, como as lamas produzidas em mecanismos tradicionais.

2. O USO DO FERRO NA TRANSFORMAÇÃO DE COMPOSTOS

A partir da década de 1980, em função da necessidade de se desenvolver formas mais práticas e econômicas para tratamento *in-situ* de águas subterrâneas contaminadas, pesquisadores no Canadá e EUA desenvolveram estudos com o uso de metais zero-valentes na redução dos compostos inorgânicos e organoclorados.

Eary & Rai (1988) pesquisaram a eficiência na remoção do Cr(VI) pelo íon Fe(II) em diversas condições de pH e presença de alguns ânions. As concentrações finais de Cr(III) total apresentaram resultados aquém dos limites estabelecidos para a água potável nos EUA, cerca de 10^{-6} M. No Brasil, destaca-se o trabalho de Gusmão (1999), que estudou a degradação de organoclorados por meio de barreiras reativas formadas por ferro zero-valente – Fe⁰.

Pelo princípio da transferência eletrônica nas reações de oxi-redução procurou-se identificar elementos mais ou menos suscetíveis àquelas e que aliassem os fatores: i) facilidade de obtenção e utilização; ii) custo reduzido; iii) além de não serem, evidentemente, solúveis no meio de forma a se tornarem novas fontes de contaminação.

De uma forma geral, observa-se o reduzido número de estudos referentes à utilização do ferro na sorção de compostos inorgânicos, notadamente os metais pesados. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência de um sistema formado por resíduos ferrosos originados em indústria metalúrgica de acabamento de peças em ferro fundido, na contenção de baixas concentrações de metais pesados livres em efluentes líquidos de processos industriais (Carvalho, 2003).

Especificamente, teve-se também como objetivos:

- aproveitar resíduos ferrosos provenientes de atividades industriais;
- estabelecer um processo limpo, prático e econômico que possa ser adotado por indústrias de pequeno porte, no sentido de contribuir com o controle dos metais pesados nos efluentes lançados na rede sanitária municipal;
- contribuir para substituição das formas tradicionais de tratamento químico, eliminando a geração de lodos.

3. METODOLOGIA

3.1 O RESÍDUO SÓLIDO FERROSO UTILIZADO

Os resíduos sólidos ferrosos utilizados como adsorventes foram coletados aleatoriamente em indústrias metalúrgicas de ferro e aço. Os resíduos escolhidos foram cavacos de serragem de tubos de aço, ferro em pó de processo de esmerilhamento de peças fundidas para móveis de jardim, grades e tampas de bueiro, além de finos de minério de ferro obtidos em pátio de empresa mineradora.

Os primeiros resultados dos experimentos demonstraram que o ferro era capaz de reter os metais Cr e Zn das soluções, porém de forma não tão eficaz como se desejava, em função da elevada concentração do metal Zn presente na amostra de efluente obtida em indústria de galvanoplastia, da ordem de 820mg/L. A retenção obtida para os metais era da ordem de 50 a 60% da concentração inicial. Decidiu-se identificar um outro tipo de resíduo, eficaz na retenção dos metais e ao mesmo tempo viável economicamente. Com base em literatura pesquisada (Smith, 1996),

foi verificado que o resíduo de ferro fundido apresentava melhores características de retenção que os materiais experimentados até então.

Depois de classificados em peneiras da série Tyler, os resíduos foram analisados por difratometria de Raios-X para sua determinação qualitativa, e também por microscopia eletrônica de varredura de Raios-X – MEV e espectrometria de energia dispersiva de Raios-X – EDS, tendo sido classificado como um tipo modificado de ferro fundido.

3.2 OS METAIS PESADOS ANALISADOS

Para realização dos experimentos foram escolhidos os seguintes metais pesados: Cr, Zn, Pb, e Cd. O zinco, pelo elevado teor normalmente encontrado nos efluentes líquidos industriais, já que se procurou estudar os efeitos dos efluentes das indústrias de metais revestidos. Já os demais metais, por serem elementos nocivos ao ser humano e eventualmente ocorrerem associados no tipo de efluente estudado.

Como referência, a análise de um efluente da indústria de galvanoplastia apresentou os seguintes teores: 820mg/L para o Zn; 38,7 mg/L para o Cr; 7,5mg/L para o Pb e 0,24mg/L para o Cd.

3.3 OS ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Na fase inicial foram realizados quatro ensaios de contato de soluções preparadas a partir de sais padrões de íons cromo e zinco e somente zinco, para onde inicialmente se voltou o interesse maior da pesquisa, com resíduos de minério de ferro, limalha de aço e ferro molecular em pó ou ferro para análises de laboratório. A amostra de efluente líquido obtida em indústria de galvanoplastia serviu de parâmetro no preparo das soluções.

Admitiu-se, como premissa inicial, que o princípio da adsorção pudesse explicar e representar o fenômeno que se pretendia pesquisar. Procedeu-se à realização de uma série de ensaios de equilíbrio em lote, tomando-se por referência a norma ASTM D4319-93 e também conforme ensaios de adsorção realizados pela USEPA (1999), o que permitiu um gradual ajuste dos valores de concentração em relação à massa de resíduo.

Assim, foram variadas não só as concentrações como os metais e as massas de resíduos, até que se obtivessem resultados considerados satisfatórios. Esses foram expressos em curvas denominadas isotermas, obtidas à temperatura ambiente, e analisados pelas relações de Langmuir e Freundlich. Por meio das referidas curvas verificou-se como ocorreu a distribuição dos metais pesados livres que se desejava imobilizar, entre o sólido adsorvente e os remanescentes na própria solução lixiviadora, representada pelo efluente contaminado. As verificações gráficas e de regressão com os resultados obtidos permitiram verificar qual método ofereceu a melhor aproximação e definir parâmetros como a retenção máxima e a específica, medida pela massa de soluto retido por unidade de massa de sólido utilizado.

As condições de realização dos experimentos foram variadas, ou seja, as concentrações de metais na solução, o tipo e a massa de sólido, como também fatores como o tempo de contato. Fez-se uma tentativa de variar o pH, mas como as soluções utilizadas apresentavam nível elevado de acidez, próximo de 1, a elevação artificial do pH somente favoreceu a precipitação dos metais, invalidando o experimento, razão pela qual não foi considerada.

Desta forma tornou-se possível determinar, ainda, o tempo de residência necessário, chegando-se às conclusões sobre a eficácia do sistema, as possíveis combinações do meio reativo, volumes, vida útil, bem como a viabilidade prática de sua aplicação.

Os estudos de equilíbrio em lote foram feitos sempre em duplicata. Na etapa final, quando se definiu pela utilização do resíduo de ferro fundido, utilizou-se o material de granulometria #270/325 Tyler (de dimensões 0,053/0,043mm), com o uso de soluções em concentrações variáveis e sempre com a mesma massa de resíduo sólido.

Os metais foram ensaiados em três etapas distintas, a primeira individualmente, com uma alíquota do mesmo resíduo ferroso e o efluente nas seguintes concentrações máximas: 400mg/L para o Cd, 600mg/L para o Cr, 500mg/L para o Pb e 660mg/L para o Zn. Foram utilizados oito valores diferentes de concentração no ensaio individual, variando-se desde um mínimo, o que permitiu traçar as isotermas. As soluções, preparadas a partir de sais padrões e num volume de 20mL, permaneceram em contato com uma massa de 0,25g de resíduo ferroso em frascos de 250mL, em agitador mecânico, por um período de 12h, que permitiu que ocorresse a saturação nas condições de concentração e massa do experimento.

Os valores de pH de início e fim foram anotados por meio de pH-metro de par duplo, a fim de se avaliar como aquele variou durante o experimento. Esses foram realizados sempre à temperatura ambiente, tendo sido também registrada pelo termômetro incorporado ao pH-metro.

Para se estabelecer um controle dos efeitos de variações espontâneas sobre a eventual precipitação natural do soluto, em cada fase do experimento foram também analisadas uma solução isenta de contato com o sólido e outra deste com apenas água deionizada.

Em seguida à fase de contato as soluções foram filtradas em papel, em laboratório, e analisadas pela espectrofotometria de absorção atômica – EAA (Perkin-Elmer, modelo 3300) para determinação dos teores finais e também iniciais de metais. As soluções foram recebidas em 1mL de HNO₃ concentrado, para se evitar precipitação, conforme estabelece o item 3010B do *Standard Methods*, 18^a edição, de 1992. A eventual influência do papel de filtro na retenção dos metais que se desejava analisar, a qual não foi constatada, foi verificada por meio de comparação de soluções filtradas e não filtradas. Foi observado, ainda, se os resultados obtidos em duplicata não apresentavam variação superior a 5% entre si. Embora este percentual não seja fixado em norma, Smith (1996) adotou este percentual em suas pesquisas.

Em seguida aos ensaios individuais procedeu-se à etapa dos ensaios de contato conjunto dos metais com o resíduo ferroso, em condições semelhantes às do ensaio individual, para se retratar a situação mais próxima da condição prática real. Os metais foram ensaiados conjuntamente nas seguintes concentrações máximas: 250mg/L para o Cd, 232mg/L para o Cr, 240mg/L para o Pb e 243mg/L para o Zn. Os metais – cádmio, cromo, chumbo e o zinco – foram ensaiados conjuntamente com a mesma alíquota do resíduo ferroso. Procurou-se equiparar as concentrações de cada metal a fim de se avaliar como se daria uma eventual competição entre os mesmos.

A solução preparada a partir de sais padronizados foi colocada em contato com 0,30g de sólido ferroso na granulometria #270/325 Tyler, em frascos de 250mL. O sal de cromo utilizado foi o nitrato crômico para não haver formação de precipitado com o chumbo como quando o íon cromato está presente.

O volume de solução em cada um foi de 20mL, usando-se cinco frascos com concentrações que variaram desde 39mg/L a 243mg/L para o zinco, de 37mg/L a 232mg/L para o cromo, de 40mg/L a 250mg/L para o cádmio e de 38mg/L a 240mg/L para o chumbo. Estas faixas também foram definidas em função das experiências adquiridas em ensaios anteriores.

Por fim, em função dos resultados dos experimentos realizados, decidiu-se ensaiar o princípio estudado em bancada, buscando reproduzir uma aplicação prática. Foi, então, montado um aparato simples, que constou de um recipiente contendo o resíduo ferroso, alimentado sucessivamente com uma solução contendo os metais Cd, Cr, Pb e Zn. Buscava-se determinar que massa de sólido era capaz de receber determinadas cargas sucessivas de efluente, antes de sua saturação.

Foram escolhidas taxas de aplicação específicas, com base nos experimentos individuais e conjuntos realizados, e que mantivessem o efluente dentro dos limites permitidos pelo órgão ambiental do Estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa Copam 010/86, que foi inspirada na Resolução Conama 020/86 e um pouco mais restritiva que esta, para lançamento em corpos d'água. Por se tratar apenas de uma aproximação para posterior comprovação prática, foi adotada a massa inicial de 160g de resíduo ferroso para reter até 1000mg de Zn e 100mg de cada um dos demais metais, Cd, Pb e Cr, em função do efluente industrial obtido no início dos experimentos.

Inicialmente, a solução contendo os metais foi alimentada por um período de 12h, esgotada e novamente aplicada. As soluções recolhidas foram analisadas em EAA para se verificar como as concentrações dos metais se

comportavam. Em função dos resultados, uma segunda série de experimentos foi tentada, controlando-se, não o tempo de contato da solução, mas o seu pH, por se demonstrar mais prático e um melhor indicador de que a remoção dos metais teria ocorrido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo ferroso, tanto o utilizado nos ensaios de equilíbrio em lote, como nos de bancada, embora pertencesse à mesma amostra, alterando-se apenas a granulometria, foi submetido a diversas análises de caracterização. O de granulometria mais fina, #270/325 Tyler, cuja dimensão média teórica das partículas é de 0,048mm e utilizado nos ensaios de equilíbrio em lote, teve a área superficial específica determinada (método de adsorção por técnica BET), tendo apresentado o valor médio de **1,02m²/g**, muito baixa, portanto, por se tratar de um material de elevado peso específico, 5,54g/cm³.

O resíduo ferroso foi submetido à análise qualitativa por difratometria de Raios-X antes do experimento de bancada, que o caracterizou como uma liga de ferro-carbono-silício (Rothery, 1968) modificada pelo processo de esmerilhamento a que foi submetida na origem, isto é, na fábrica onde as peças fundidas foram produzidas. O material mostrou a presença predominante de sílica e magnetita, um óxido férrico (Fe₃O₄). Também foi feita uma análise quantitativa geral e outra qualitativa de uma alíquota da mesma amostra de resíduo ferroso antes e após o contato com a solução de metais pesados, realizadas em aparelhos de MEV e EDS acoplados (Jeol, modelo JSM 5410).

A comparação entre as concentrações na solução de contato, no início e no fim do experimento, permitiu a construção das chamadas isotermas, que representam graficamente a retenção dos metais pelo resíduo ferroso. Salienta-se que o cromo se comportou melhor segundo a relação de Freundlich, enquanto os demais metais o fizeram pela relação de Langmuir. Considerando-se as soluções individuais dos metais analisados, o Pb apresentou o melhor resultado de retenção, seguido do Zn, Cr e do Cd.

A seguir são apresentadas isotermas de retenção pelo resíduo ferroso (Figuras 1 a 4) ensaiado individualmente com cada um dos metais:

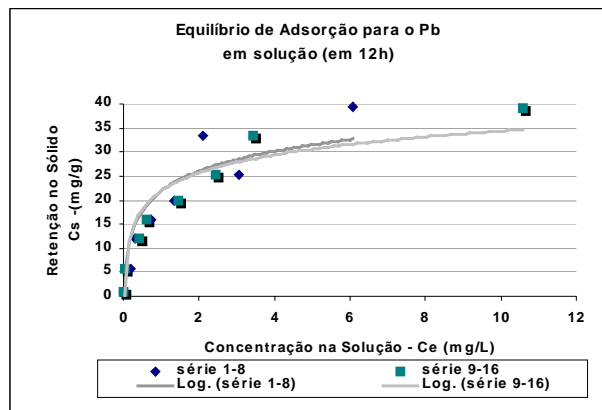


Figura 1 – Isoterma não linear da adsorção do chumbo pelo resíduo ferroso

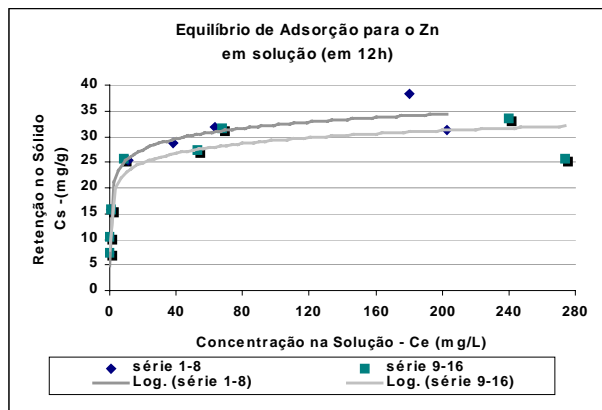


Figura 2 – Isoterma não linear da adsorção do zinco pelo resíduo ferroso

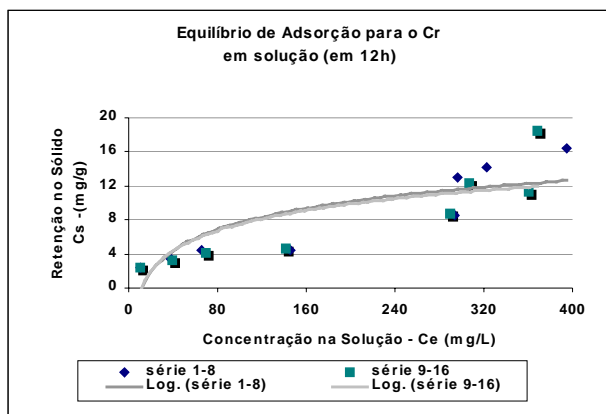


Figura 3 – Isoterma não linear da adsorção do cromo pelo resíduo ferroso

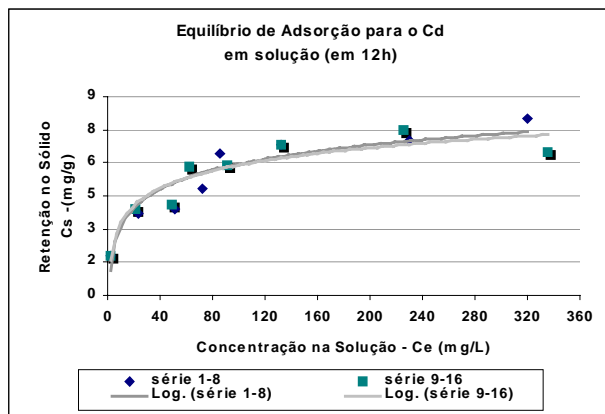


Figura 4 – Isoterma não linear da adsorção do cádmio pelo resíduo ferroso

Verificou-se na literatura pesquisada alguns valores comparativos obtidos para algumas argilas (Tabela 1), tradicionalmente conhecidas por sua considerável capacidade de reter metais pesados, não só por geralmente se apresentarem com elevada área superficial específica, superior a 40m²/g no caso da *Glauconita*, como também pela capacidade de troca catiônica. Pelos resultados obtidos nos experimentos individuais do presente trabalho e mostrados na Tabela 2, verifica-se que o resíduo ferroso utilizado atingiu valores máximos de adsorção em níveis superiores aos obtidos para as argilas, principalmente para o Pb e o Zn.

Tabela 1 – Valores máximos experimentais de adsorção de metais por argilas (em mg/g)

Metal	Glauconita ¹	Ilita	Smectita	Montmorilonita
Zn	2,5	0,61	2,92	2,42
Cd	13,5	0,39	4,35	4,03
Pb	21,1	4,75	15,72	15,96

Fonte: Rybicka *et al.*, 1995, adapt.

¹Fonte: Smith *et al.*, 1996, adapt.

Tabela 2 – Valores máximos experimentais de adsorção de metais por resíduo ferroso (em mg/g) pela relação de Langmuir

Metal	β (mg/g) ²	Conc. inicial (C ₀ em mg/L)	Conc. equilíbrio (C _e em mg/L)
Zn	34,30	660	240
Cd	8,52	400	335
Cr	22,68	600	395
Pb	43,5	500	10,6

² β : capacidade máxima de adsorção do sólido

Já os resultados do experimento conjunto indicaram que houve uma alteração no comportamento do cromo. Em presença de outros metais foi o que apresentou melhor afinidade e, portanto, maior capacidade de ser retido. O chumbo continuou apresentando bons resultados, seguido do zinco, enquanto o cádmio ainda não se comportou satisfatoriamente em relação ao resíduo utilizado.

Outra observação importante refere-se ao aspecto das curvas de adsorção, que não se enquadraram em nenhuma das formas tradicionais de isotermas estudadas e aqui abordadas. O mesmo se pode dizer dos parâmetros das relações de Freundlich e Langmuir, que diferiram sensivelmente dos valores obtidos nos experimentos individuais, não se permitindo afirmar que a retenção de qualquer dos quatro metais, quando em solução conjunta, tenha se comportado categoricamente dentro dos padrões conhecidos pelo estudo do princípio da adsorção. Esse fato permite supor a ocorrência de fenômenos combinados de formação de óxidos e hidróxidos, e ainda a oxi-redução e precipitação superficial na forma de oxi-hidróxidos. Esta asserção pôde ser fundamentada em fato comprovado por outros estudiosos (Pratt *et al.*, 1997; Eary & Rai, 1988), já referidos neste trabalho, de que ocorrem reações diversas entre o sólido e os metais e não apenas o efeito da adsorção.

Cabe ressaltar que os estudos desenvolvidos pelos princípios da adsorção não se invalidaram diante da eventual constatação de que outros mecanismos de retenção dos metais tiveram lugar. Os mesmos foram importantes nas etapas iniciais para que houvesse um balizamento quanto aos volumes, concentrações de solução e massa de resíduo

ferroso capazes de produzir os resultados desejados e os experimentos pudessem progredir até o ensaio denominado de bancada.

Analisando-se o comportamento do ferro nas soluções sobrenadantes dos ensaios de equilíbrio em lote, verificou-se que o íon se solubilizou em níveis muito superiores aos dos próprios metais ensaiados, alcançando concentrações de 2000-3000mg/L. Ainda que não se desejasse a inserção de um novo elemento no meio, o ferro é menos prejudicial que os demais metais estudados, mas demanda, em outra etapa dos experimentos, a escolha de um processo para sua eliminação.

Os resultados dos ensaios dos metais em conjunto indicaram que um grama do resíduo ferroso, na granulometria #270/325 Tyler, foi capaz de reter 6,6mg de Zn, 15,4mg de Cr, 13,4mg de Pb e 2,7mg de Cd, mantendo o efluente dentro dos padrões de lançamento da Resolução Conama 020/86. Equivale dizer que a presença de outros metais reduz a retenção específica individual de cada metal, contudo é importante frisar que em lugar de apenas um, outros três metais são ao mesmo tempo retidos pela mesma massa de resíduo ferroso.

Já os resultados do primeiro ensaio de bancada indicaram que o resíduo ferroso efetivamente reduziu as concentrações dos metais ensaiados, porém em níveis inferiores ao que se esperava, e que o tempo de 12h, nas condições totalmente estáticas do experimento, não era suficiente para a máxima retenção dos metais. Os níveis de redução dos metais tenderam a se uniformizar após a sexta aplicação sucessiva, em valores próximos a 470mg/L para o Zn, 4,77mg/L para o Pb, 34,5mg/L para o Cd e 2,63mg/L para o Cr, a partir de uma concentração inicial de 1000mg/L para o Zn e de 100mg/L para os demais metais.

Na segunda série dos ensaios de bancada, passou-se a controlar o pH até que esse atingisse o valor de 5, que demonstrou ser o ponto ideal para troca da solução de contato, embora os tempos de contato se elevassem acima de 30h. Após a terceira aplicação sucessiva os valores encontrados foram de 160mg/L para o Zn, 11,2mg/L para o Pb, 62,8mg/L para o Cd e 9,8mg/L para o Cr, para as mesmas concentrações iniciais adotadas no primeiro ensaio de bancada. Como o objetivo desta etapa dos experimentos era verificar o ponto de saturação do resíduo ferroso nas condições estáticas estabelecidas, não foram construídos gráficos da retenção obtida, uma vez que se pôde verificar que esta ocorreu de fato, ainda que em níveis inferiores ao esperado, pela comentada condição estática empregada, indicando que a utilização prática irá requerer aprimoramentos.

O resíduo ferroso, ou o ferro fundido modificado utilizado no experimento de bancada, foi também submetido às análises de microscopia, espectrometria e difratometria de Raios-X. A figura 5 mostra uma imagem de um grão, ampliada 350 vezes, tomada aleatoriamente, onde se observa a formação de um tipo de óxido que o reveste parcialmente, não devidamente caracterizado pelas análises.

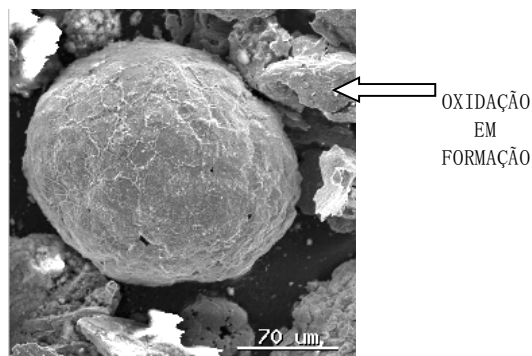


Figura 5 – Imagem ampliada (350 vezes) do resíduo ferroso após contato com solução de metais

Considerando-se ainda a imagem da figura 5, obtida após uma sequência de sete contatos de soluções contendo metais pesados com uma mesma massa de resíduo ferroso, verifica-se que o estágio de formação de um composto (pontos claros), possivelmente um oxi-hidróxido metálico, é ainda incipiente, o que pode significar que grande parte da área superficial remanescente pode eventualmente reagir com os metais, ajudando a retê-los. As áreas de maiores dimensões, com brilho intenso, significam distorções de imagem por efeitos de maior emissão de elétrons no ensaio de MEV, devendo ser desconsideradas.

Já a figura 6 mostra uma alíquota do resíduo ferroso utilizado, antes do contato com a solução de metais pesados, onde se observam os grãos de ferro isentos de ataque, salvo por uma formação natural de óxido de ferro.

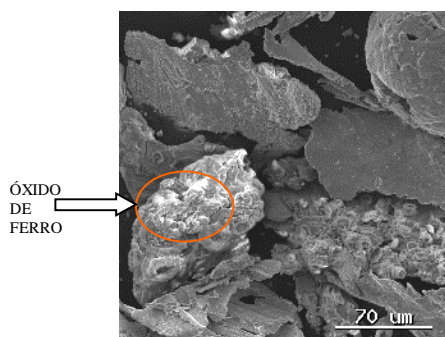


Figura 6 – Imagem ampliada (350 vezes) do resíduo ferroso isento de contato com solução de metais pesados

5. CONCLUSÕES

O trabalho apresentou os resultados de um programa experimental, que objetivou avaliar a viabilidade de utilização de resíduos ferrosos de acabamento de peças em ferro fundido na retenção de metais pesados presentes em efluentes líquidos industriais. O ferro fundido modificado mostrou-se efetivamente capaz de reter os metais pesados ensaiados: Cd, Cr, Pb e Zn, ainda que o Cd em menor proporção.

Os resultados indicam que um grama do resíduo ferroso foi capaz de reter 6,6mg de Zn, 15,4mg de Cr, 13,4mg de Pb e 2,7mg de Cd, mantendo o efluente dentro dos padrões de lançamento em cursos d'água no Brasil, pela Resolução 020/86 do Conama. Pode-se considerar que o método se mostrou eficiente diante de valores elevados de concentração de metais pesados, da ordem de 1000mg/L para o Zn e 100mg/L para os demais metais, além de viável em função da massa requerida de resíduo ferroso. Aproximadamente 160g de um material na granulometria Tyler #270/325, em média de 0,043 a 0,053mm, foram capazes de tratar um volume superior a 1,1L de solução em sucessivas aplicações, embora requeira aprimoramentos no processo, não só para aumento da eficiência, como para a eliminação do ferro solubilizado.

Os experimentos permitem ainda concluir pelo estabelecimento de um processo limpo, prático e econômico, visto que não demanda o uso de produtos químicos, além de aproveitar rejeitos para formação do mecanismo de retenção dos metais. Outro aspecto importante é que o resíduo gerado não se transforma num lodo inservível, mas potencialmente aproveitável se retornado aos processos metalúrgicos.

Por fim, verificou-se que, em alguns aspectos, é possível e necessário o aperfeiçoamento do processo pesquisado, visando um melhor aproveitamento do sistema, especialmente para tratamento de efluentes em processos contínuos industriais, o que se pretende com a continuidade dos estudos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th edition. Washington, DC. 1992.
- American Society for Testing and Materials – ASTM. D4319-93. *Standard Test Method for Distribution Ratios by the Short-Term Batch Method*. Philadelphia: ago. 1993.
- Carvalho, J.M.S. *Estudo da Retenção de Metais Pesados Presentes em Efluentes Industriais Utilizando Resíduos Ferrosos*. Dissertação de Mestrado. PPG-SMARH. Belo Horizonte: UFMG. 2003.
- Comissão de Política Ambiental – COPAM. *Deliberação Normativa Copam nº 10 de 16 dez. 1986*. http://www.feam.br/Normas_Ambientais/Deliberacoes_Normativas/1986/dn_copam10-86.PDF. [acesso em 25 fev. 2003].
- Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. *Resolução Conama nº 20 de 18 jun. 1986*. http://www.feam.br/Normas_Ambientais/resolucoes_conama/1986/RES_CONAMA_20_-86.pdf [acesso em 1 ago. 2003].
- Eary, L. E; Rai, D.. Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ion. *Environmental Science and Technology*. Washington, DC: ACS. Vol. 22, nº 8, p. 972- 977. 1988.
- Gusmão, A. D.. *Uso de Barreiras Reativas na Remediação de Aquíferos Contaminados*. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil. Rio de Janeiro: PUC-Rio. 1999.
- Pratt, A. R. *et al.* Products of Chromate Reduction on Proposed Subsurface Remediation Material. *Environmental Science & Technology*. Washington, DC: ACS. Vol. 31, nº 9, p. 2492-2498. 1997.

- Rothery, W. H. *Estruturas das Ligas de Ferro – Introdução elementar*. Traduzido do original “The structures of alloys of iron”. São Paulo: Edgar Blücher. 1968.
- Rybicka, E. H.; et al.. Heavy Metals Sorption/Desorption on Competing Clay Minerals; an experimental study. *Applied Clay Science* 9. UK: Elsevier Science. p. 369- 381. 1995.
- Sharma, A. M.; Sharma, Y. M.. Metallic Pollution of Soil–Sources, Impact and Management. In: Cheremisinoff, P. N.. *Ecological Issues and Environmental Impact Assessment – Advances in Environmental Control – Technology Series*. Houston: Gulf Publishing Co., 1997;
- Smith, E. H. Uptake of Heavy Metals in Batch Systems by a Recycled Iron-Bearing Material. *Water Resources*. UK: Elsevier Science. N° 10, Vol. 30, p. 2424-2434. 1996.
- Smith, E. H. *et al.*. Sorption of Heavy Metals by Lithuanian Glauconite. *Water Resources*. UK: Elsevier Science. N° 12, Vol. 30, p. 2883-2892. 1996.
- United States Environmental Protection Agency – USEPA. *Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values. Volume I: The K_d Model Measurement and Application of Chemical Reaction Codes*. Washington, DC: ago. 1999.
- World Health Organization – WHO. *Health Criteria and Other Supporting Information*. 2nd ed., vol. 2. Geneva: WHO. p. 948. 1996a.
- _____. *Health Criteria and Other Supporting Information*. 2nd ed., vol. 2. Geneva: WHO. p. 382-385. 1996b.