

---

**NOTA TÉCNICA:****ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM PÓ COLETADO NO SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES ATMOSFÉRICOS GERADOS EM INDÚSTRIA SIDERÚRGICA**

Antonio Teixeira de Matos<sup>1</sup>, André M. Costa Neto<sup>2</sup>, Márcio Arêdes Martins<sup>3</sup>, Mateus Pimentel de Matos<sup>4</sup>

**RESUMO**

O pó coletado no sistema de tratamento dos efluentes atmosféricos do alto-forno é considerado um resíduo de difícil disposição final, em decorrência das grandes quantidades produzidas e de seu potencial poluente para o meio ambiente. Objetivou-se, com a realização deste trabalho, caracterizar física, química e mineralogicamente o pó coletado no sistema de tratamento dos efluentes atmosféricos de alto-forno em indústria siderúrgica, avaliar sua capacidade em adsorver fósforo, e obter a isoterma de adsorção que melhor ajuste proporcionar aos dados obtidos. A concentração total de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, K e P foi obtida após digestão nítrico-perclórico da amostra e quantificação da concentração em solução utilizando-se espectrometria de absorção atômica. A análise mineralógica foi feita utilizando-se um Difrátometro de raio X. O resíduo apresentou altos teores de Fe, Ca, Cr e Mg, além de alto pH, sendo constituído predominantemente por hematita e magnetita, além de grande capacidade de adsorção de fósforo. Os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram razoavelmente bem aos dados para representar a isoterma de adsorção.

**Palavras-chave:** resíduos sólidos, reciclagem, remoção de fósforo, fosfatos.

**ABSTRACT****SORPTION ISOTHERM OF PHOSPHORUS POWDER COLLECTED IN EXHAUST TREATMENT SYSTEM OF STEEL INDUSTRY**

The dust collected in the exhaust treatment system of blast furnace has disposal problems due to large quantities and potential environmental pollution. This study was done to determine the physical, chemical and mineralogical characteristics of the dust collected in the balloon used to treat the exhaust from the blast furnace of a steel plant and assess its ability to adsorb phosphorus to determine the adsorption isotherm that best fit the data. The total concentration of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, K and P was determined using atomic absorption spectrophotometry after nitric-perchloric digestion of the sample. The mineralogical analysis was done with the help of a X-ray diffractometer. The residue predominantly consisted of hematite and magnetite containing high levels of Fe, Ca, Cr and Mg, and had high pH, and high phosphorus adsorption capacity. The Langmuir and Freundlich models fitted the data reasonably well to represent the adsorption isotherm.

**Keywords:** solid wastes, recycling, phosphorus removal, phosphate.

---

**Recebido para publicação em 01/09/2010. Aprovado em 09/04/2012.**

1- Engenheiro Agrícola, Professor do Departamento de Engenharia Agrícola / UFV, Viçosa-MG, e-mail: atmatos@ufv.br

2- Estudante de Engenharia Agrícola e Ambiental / UFV, Viçosa-MG, e-mail: andre.neto@ufv.br

3- Engenheiro Químico, Professor do Departamento de Engenharia Agrícola /UFV, Viçosa-MG, e-mail: aredes@ufv.br

4- Engenheiro Agrícola e Ambiental, mestrando em Engenharia Agrícola / UFV, Viçosa-MG, e-mail: mateus.matos@ufv.br

## INTRODUÇÃO

A destinação inadequada dos resíduos sólidos, além da falta de políticas e diretrizes para o seu gerenciamento, tem sido um dos principais problemas ambientais com o qual o setor siderúrgico tem se deparado, nos últimos tempos.

A coleta do pó em sistemas de tratamento dos efluentes atmosféricos do alto-forno (resíduo Charco) é, geralmente, feita a seco. Em razão da grande quantidade de material particulado que é captada nesses sistemas que, segundo o Projeto Minas Ambiente (1998), está entre 28 e 45 kg t<sup>-1</sup> de gusa produzido, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias para sua reciclagem, utilização ou destinação final adequada. Atualmente o pó coletado tem sido conduzido a aterros industriais, concorrendo para diminuição de sua vida útil.

Oliveira e Martins (2003), analisando a constituição química do pó coletado no sistema de tratamento de efluentes atmosféricos de alto-forno, encontraram 57% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20% de carvão vegetal, 12% de SiO<sub>2</sub>, 3,0% de CaO e 2,0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sabe-se que alguns minerais presentes no solo ou mesmo em resíduos, tais como óxidos de ferro e alumínio, apresentam significativa capacidade de adsorção de contaminantes iônicos (NOVAIS *et al.*, 2007). O pó de minério de ferro, da mesma forma como grande parte dos solos brasileiros, é um resíduo rico em óxidos de ferro e, como tal, possuidor de características físico-químicas que possibilitam a adsorção de poluentes, dentre eles fósforo (NOVAIS *et al.*, 2007) e metais pesados (MATOS *et al.*, 1999).

Em sistemas de tratamento de águas residuárias, muitas vezes a remoção de fósforo é difícil e onerosa, por isso, o desenvolvimento de técnicas alternativas para sua remoção torna-se recomendável. O resíduo sólido captado nos sistemas de controle de poluição atmosférica em indústrias siderúrgicas (Charco) pode ser usado para este fim, tendo em vista suas características mineralógicas (rico em óxidos de ferro) e químicas, que indicam a possibilidade de eficiente remoção, por adsorção, do fósforo presente na água residuária.

A adsorção de fósforo é um fenômeno pelo qual formas solúveis de P tornam-se insolúveis, por meio de ligações eletrostáticas ou covalentes, tornando-se

não disponíveis para serem absorvidos pelas plantas (NOVAIS *et al.*, 2007) ou serem lixiviadas até águas subterrâneas. A magnitude deste fenômeno depende da natureza e da quantidade de sítios disponíveis na superfície dos minerais e, de acordo com Hernandez e Meurer (1998), quanto menor o grau de cristalinidade do mineral maior sua reatividade química com os fosfatos. O grau de cristalinidade dos colóides afeta diretamente a capacidade sortiva de óxidos de Fe e Al, atribuindo-se aos óxidos amorfo, por possuírem uma maior superfície específica e, por conseguinte, maior quantidade de sítios de adsorção, grande importância na adsorção de P (MOREIRA *et al.*, 2006).

Isotermas são equações matemáticas utilizadas para descrever as relações entre o teor de determinado elemento químico adsorvido e sua concentração remanescente na solução de equilíbrio (DIAS *et al.*, 2001; MOREIRA *et al.*, 2009), com o objetivo de proporcionar estimativas das quantidades adsorvidas no material sólido. Para se determinar os parâmetros dos modelos de isotermas, faz-se necessária a realização de ensaios, nos quais soluções contendo diferentes concentrações do íon ou substância em estudo são adicionadas ao material sólido, permanecendo em agitação por períodos maiores que 8 horas.

O modelo de isoterma de Langmuir baseia-se, por exemplo, na hipótese de que a sorção se resume a uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas (COSTA, 2002). A relação entre a concentração da substância sorvida e a concentração de equilíbrio da mesma na solução é fundamentada no equilíbrio estabelecido entre as velocidades de sorção e de dessorção (FONTES *et al.*, 2000).

As isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir têm sido frequentemente utilizadas em estudos de adsorção de nutrientes no solo, porém, em estudos de mobilidade de solutos, as equações linear, potencial (Freundlich) e logarítmica (Temkin) têm sido mais empregadas, haja vista a maior simplicidade quando da solução analítica das equações diferenciais (FONTES *et al.*, 2000).

A isoterma de Freundlich é descrita utilizando-se o modelo:

$$\log C_s = N \times \log C_e + \log K \quad (1)$$

ou,

$$C_s = K \times C_e^N \quad (2)$$

em que

$C_s$  = massa de substância sorvida na fase sólida por unidade de massa seca de sólidos do meio poroso ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração do soluto na solução de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K$  e  $N$  = são coeficientes que dependem do soluto, natureza do meio poroso e condições do ambiente.

A expressão matemática correspondente à isoterma de Langmuir é da forma (CIOLA, 1981):

$$C_s = \frac{CE \times Q \times KI}{(1 + CE \times KI)} \quad (3)$$

em que

$KI$  = é uma constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_s$  = concentração de equilíbrio sorvida pelo sólido ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração de equilíbrio da substância em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$Q$  = capacidade de sorção do solo em relação à substância de interesse ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Muitos são os trabalhos na literatura que utilizam isotermas de adsorção para estudar o fenômeno de adsorção de P nos mais variados tipos de solos (ROLIM NETO *et al.*, 2004; MOREIRA *et al.*, 2006), porém, em poucos há referência à adsorção em resíduos sólidos. Em vista disso, pouco se sabe sobre a capacidade de materiais ricos em óxidos de ferro, tal como o pó coletado em sistemas de tratamento dos efluentes atmosféricos da produção do gusa, na remoção de fósforo. Esta informação pode se tornar importante caso se queira remover fósforo de água ou águas residuárias de processos industriais ou de atividades agropecuárias.

O objetivo com a realização deste trabalho foi caracterizar física, química e mineralogicamente e avaliar a capacidade do pó coletado no sistema

de tratamento do efluente atmosférico de alto-forno de indústria siderúrgica em adsorver fósforo, obtendo-se a isoterma de adsorção que melhor ajuste proporcionar aos dados obtidos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Solo e Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa.

O resíduo sólido ferroso utilizado como adsorvente foi coletado da GERDAU AÇOMINAS, siderúrgica situada no município de Rio Branco-MG. Para caracterização do resíduo (pó de alto-forno) foi feita uma análise mineralógica, utilizando-se um Difrátômetro de raio X, tubo de Cobalto (comprimento de onda de  $1,7889 \text{ \AA}$ ), marca Panalytical, modelo XPERT-PRO.

A análise física resumiu-se na obtenção da massa específica do material, determinada com a pesagem de um volume conhecido do material seco.

A análise química foi constituída pela medição do pH em água (1:2,5) e quantificação da concentração total de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, K e P, obtida por meio de digestão nítrico-perclórico (proporção 3:1) da amostra e quantificação da concentração em solução utilizando-se espectrofotometria de absorção atômica.

Para obtenção das isotermas de adsorção, adicionou-se a 2,5 g do resíduo 20 mL das soluções de fósforo (10, 20, 50, 100, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 475, 500, 800 e 1200  $\text{mg L}^{-1}$  de P), preparadas com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dissolvido em solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01  $\text{mol L}^{-1}$ , conforme recomendado por Alvarez, V. (1982) para análise de fósforo remanescente em solos. Entretanto, possivelmente em razão da precipitação do fósforo com o cálcio colocado em solução, o que interferiu nas determinações, optou-se, neste trabalho, em utilizar água destilada, ao invés de  $\text{CaCl}_2$ , no preparo das soluções de P.

As suspensões foram colocadas em agitador vertical, por 8 horas, e posteriormente centrifugadas a 3000 rpm, por 10 minutos. O sobrenadante foi coletado para quantificação da concentração de fósforo na solução de equilíbrio. Foram obtidas 4 repetições das suspensões preparadas com a adição das referidas soluções de P.

A concentração de P no sobrenadante foi obtida pelo método fosfo-molibdílico e medição da cor em espectrofotômetro (EMBRAPA, 1997). A quantidade de fósforo adsorvida no pó de minério de ferro foi considerada como sendo a diferença entre as concentrações iniciais e na solução de equilíbrio.

As equações relativas aos modelos matemáticos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin foram ajustadas aos dados experimentais. Com base nos coeficientes de determinação, avaliou-se o ajuste dos modelos aos dados obtidos.

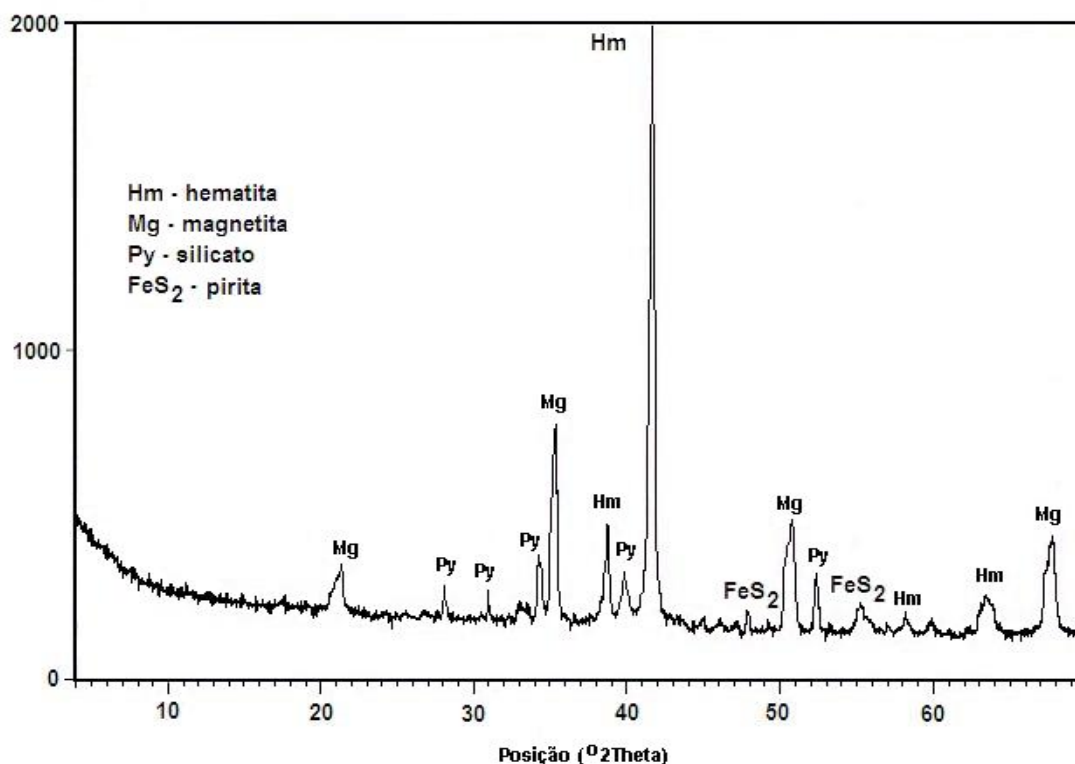
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diagrama relativo à caracterização mineralógica do pó coletado no sistema de tratamento de efluentes atmosféricos do alto-forno de siderúrgica

está apresentado na Figura 1. Com base no que consta neste diagrama, pode-se verificar que o resíduo é constituído, em termos mineralógicos, por hematita (maior parte), magnetita, pirita e silicatos. À exceção dos últimos, os outros minerais têm o ferro como constituinte básico.

A hematita, magnetita são provenientes do minério de ferro, enquanto a pirita é proveniente do coque (carvão mineral), podendo a sílica ser proveniente tanto do minério de ferro, como do coque como do calcário, insumos utilizados na produção do gusa.

A caracterização física e química do resíduo está apresentada no Quadro 1. A massa específica do material, em razão da condição de pó, se aproxima à do solo, ficando bem abaixo da normalmente encontrada em hematita e magnetita, que está entre 4,1 e 5,2 g cm<sup>-3</sup> (MATOS, 2009).



**Figura 1.** Diagrama do Difratorômetro de Raio X obtido na análise mineralógica do pó coletado no sistema de tratamento de efluentes atmosféricos do alto-forno de indústria siderúrgica.

**Quadro 1.** Caracterização física e química (concentração total) do pó coletado no sistema de tratamento dos efluentes atmosféricos do alto-forno da indústria siderúrgica

$\rho$	pH	P	K	Ca	Mg	Fe	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Al
g cm <sup>-3</sup>		g kg <sup>-1</sup>												
1,10	11,13	0,52	2,53	52,76	16,03	182,29	N.D.	21,89	0,59	4,40	0,47	0,05	0,27	0,67

$\rho$  – massa específica do resíduo

Avaliando-se os resultados obtidos na análise química do resíduo, pode-se verificar que se trata de um material de caráter básico, possivelmente em decorrência da presença de CaO na mistura. Além disso, verifica-se que possui altas concentrações de Fe, Ca, Cr e Mg. Embora existam concentrações relativamente altas de metais pesados, há de se considerar que estas se referem aos totais, não estando esses metais, na sua maior parte, facilmente disponíveis.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de isotermas de adsorção (Figura 2), verificou-se grande afinidade entre o fósforo e os sítios de adsorção existentes na superfície do resíduo, o que pode ser explicado pela reconhecida capacidade de minerais de ferro (hematita e magnetita), presentes em altas concentrações no resíduo, em adsorver fósforo com alta energia.

Na avaliação dos coeficientes de determinação das equações das isotermas, verificou-se que os melhores ajustes aos dados foram obtidos quando utilizados os modelos de Freundlich e Langmuir, estando as equações ajustadas e seus coeficientes de determinação apresentados abaixo:

Freundlich:

$$C_s = 4,77621 \times C_e^{0,219408}$$

$$R^2 = 0,6907 \quad (4)$$

Langmuir:

$$C_s = \frac{C_e \times 7,10617 \times 18,98374}{(1 + C_e \times 18,98374)}$$

$$R^2 = 0,7161 \quad (5)$$

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,7161 indicou ajustamento razoável da isoterma de Langmuir aos dados, mas como, no caso do fósforo, tem sido o modelo matemático mais utilizado, optou-se por apresentar apenas essa curva na Figura 2.

O parâmetro ajustado  $KI$ , que é a constante relacionada com a energia de adsorção do P no resíduo, foi de  $18,98 \text{ L mg}^{-1}$  e  $Q$ , que é a capacidade de sorção do mesmo em adsorver P foi de  $7,11 \text{ mg g}^{-1}$ .

A capacidade máxima de sorção ( $Q$ ) de P no resíduo pode ser considerada alta. Em alguns Latossolos de cerrado, ricos em óxidos de ferro, a capacidade máxima de adsorção de P pode superar a  $2 \text{ mg cm}^{-3}$  de P (KER, 1995). Fazendo-se uma comparação entre as capacidades de sorção dos óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) no resíduo, que é de 26%, conforme cálculo efetuado com base na concentração de ferro apresentada no Quadro 1, e o valor de  $2 \text{ mg cm}^{-3}$ , citado como referência para latossolos contendo 15 % de óxidos de ferro, verifica-se que a capacidade de sorção dos primeiros é cerca de o dobro da referida para o latossolo (considerando-se massa específica próxima de 1,0).

A capacidade de adsorção de P pelo pó coletado no sistema de tratamento de efluentes atmosféricos de indústria siderúrgica é importante indicativo de sua potencial utilização na remoção deste poluente em, por exemplo, águas residuárias ou águas superficiais eutrofizadas, tendo em vista que poderão ser utilizadas como resinas trocadoras de íons ou filtros adsorptivos na remoção deste poluente.

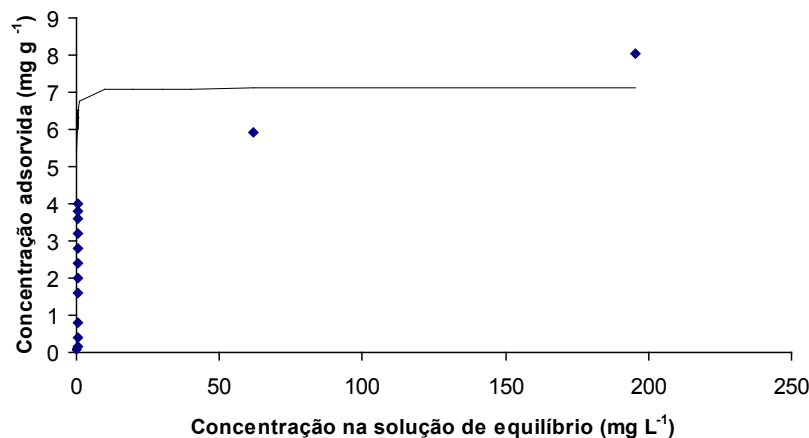


Figura 2. Curva isoterma de adsorção de fósforo ajustada - modelo de Langmuir.

**CONCLUSÕES**

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O pó coletado no sistema de tratamento dos efluentes atmosféricos de indústria siderúrgica apresentam altos teores de Fe, Ca, Cr e Mg, além de alto pH;
- A constituição mineralógica predominante é a hematita e a magnetita;
- Os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram razoavelmente bem aos dados para representar a isoterma de adsorção de fósforo no resíduo coletado no sistema de tratamento dos efluentes atmosféricos do alto-forno; e
- O resíduo apresentou alta capacidade de adsorção de fósforo, podendo ter potencial utilização em sistemas de remoção de fósforo de águas residuárias.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ALVAREZ V., V.H. **Efecto de los factores cantidad, intensidad y capacidad amortiguadora de fosfato en la evaluación del fósforo disponible, de suelos derivados de cenizas volcánicas de la Meseta Tarasca.** 1982. 300f. Tese de Doutorado - Colegio de Postgraduados, Chapingo, México, 1982.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** Editora da USP, 1ª ed., São Paulo, 1981. 377p.
- COSTA, P.O.S. **Avaliação em laboratório do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe-BA,** 2002. 171f. Dissertação de Mestrado - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2002.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L. R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.5, n.2., p.229-234, 2001.
- EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; COSTA, L.M. da; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, London, v.31, p.2939-2958, 2000.
- HERNÁNDEZ, J.; MEURER, E.J. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.22, p.223-230, 1998.
- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil.** 1995. 181f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.
- MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, M.A. Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of zinc, cadmium, copper and lead in soils from Viçosa-MG, Brazil, **Transactions of ASAE**, St. Joseph, v.42, n.4, p.903-910, 1999.
- MATOS, A.T. **Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos.** Viçosa: AEAGRI, 2009. 133p. (Caderno didático, 37)
- MOREIRA, D.A.; MARTINEZ, M.A.; SOUZA, J.A.R. de; MATOS, A.T.; BATISTA, R.O. Adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em resíduo sólido urbano. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v.17, n.5, p.346-352, 2009.
- MOREIRA, L.F.L.M.; MOTA, F.O.B.; CLEMENTE, C.A.; AZEVEDO, B.M.; BOMFIM, G.V. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. **R. Ci. Agron.**, Fortaleza, v.37, p.7-12, 2006.
- NOVAIS, R.F. et al. **Fertilidade do Solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do

Solo, 2007. 1017p.

OLIVEIRA, M.R.C.; MARTINS, J. Caracterização e classificação do resíduo sólido “pó do balão”, gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: estudo de um caso na região de Sete Lagoas/MG. **Quim. Nova**, São Paulo, v.26, n.1, p.5-9, 2003

PROJETO MINAS AMBIENTE **Pesquisa Tecnológica para Controle Ambiental em**

**Unidades Independentes de Produção de Ferro-Gusa: Diagnóstico**, CDTN/CETEC/FEAM/UFMG, Belo Horizonte, 1998. snp.

ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; COSTA, L.M.; CORRÊA, M.M.; FERNANDES FILHO, E.I.; IBRAIMO, M.M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.28, p.953-964, 2004.