

Adsorción de metales pesados sobre cascarilla de laminación<sup>(\*)</sup>

F.A. López\*, M.I. Martín\*, C. Pérez\*, A. López-Delgado\* y F.J. Alguacil\*

**Resumen** Una gran cantidad de industrias son responsables de contaminar el medio ambiente, a través de los metales pesados contenidos en sus aguas residuales; metales que tanto por motivos económicos como medioambientales interesa recuperar. Se ha estudiado la utilización de cascarilla de laminación, procedente del proceso de laminación en caliente de los aceros, como adsorbente para la eliminación de metales pesados contenidos en efluentes líquidos. La adsorción de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ , sobre la cascarilla de laminación se determina mediante la obtención de las isoterms de adsorción, variando la concentración de las soluciones metálicas y analizando la influencia del tiempo y de la temperatura de equilibrio en la capacidad de adsorción de la cascarilla. Para describir el proceso de adsorción se consideraron las teorías de Langmuir y Freundlich. Se estudió también el proceso de desorción de los metales de cascarillas cargadas utilizando distintos desorbentes y diferentes condiciones experimentales. Se ha demostrado que la cascarilla es un adsorbente efectivo para los cationes estudiados en solución acuosa, en el rango de concentraciones empleado.

**Palabras clave** Cascarilla de laminación. Adsorción. Metales pesados. Isoterms de adsorción. Recuperación.

## Heavy metals adsorption on rolling mill scale

**Abstract** A great quantity of industries are responsible for contaminating the environment with the heavy metals which are containing in their wastewaters. The recovery of these metals is both from an environmental and economical points of view of the upmost interest. A study is made of the use of mill scale –originating in the hot rolling of steel– as an adsorbent for the removal of heavy metals from liquid effluents. The adsorption of  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  on the rolling mill scale was investigated by determination of adsorption isotherms. The effect of time, equilibrium temperature and concentration of metal solution on mill scale adsorption efficiency was evaluated. The adsorption process was analysed using the theories of Langmuir and Freundlich. Desorption process of metals from loaded mill scales was also studied using several desorbent at different experimental conditions. It has been proved that the mill scale is an effective adsorbent for the cations studied in aqueous solutions within the range of the working concentrations.

**Keywords** Rolling mill scale. Adsorption. Heavy metals. Adsorption isotherms. Recovery.

## 1. INTRODUCCIÓN

La cascarilla de laminación es un subproducto siderúrgico procedente del proceso de laminación en caliente del acero que está constituido, fundamentalmente, por hierro y óxidos de hierro y con contenidos variables de grasas y aceites<sup>[1 y 2]</sup>. La cascarilla está formada por partículas de naturaleza escamosa, con un tamaño de partícula generalmente menor de 5,0 mm. La distribución de tamaño depende del punto del proceso en el que se ge-

nere. Su producción específica es de unos 35-40 Kg/t de acero<sup>[1]</sup>. En España se generan alrededor de 0,044 Mt/a de cascarilla<sup>[1 y 2]</sup>.

La cascarilla gruesa se recicla prácticamente al 100 %, vía planta de sinterización y la cascarilla más fina o lodo de cascarilla, que está más contaminada de aceites, acaba en el vertedero. Se considera reutilizable al sinter sin pretratamiento la cascarilla con tamaño de partícula entre 0,5 y 5 mm y un contenido en aceites menor del 1 %. La

(\*) Trabajo recibido el día 15 de julio de 2002 y aceptado en su forma final el día 13 de enero de 2003.

(\*) Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid (España)

cascarilla con un contenido en aceites mayor del 3 % debe de ser tratada previamente, ya que este contenido de aceites puede producir incremento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y dioxinas y problemas en los sistemas de purificación de gases residuales. El lodo de cascarilla no puede ser reutilizado vía sinter ya que las partículas finas contienen aceites en un alto grado (5-20 %) y, normalmente, es tratado como residuo siendo depositado en vertedero. Si se reciclara este lodo, el coste del tratamiento sería elevado y podría superar el valor de los materiales convencionales a los que reemplazaría, haciendo inviable desde el punto de vista económico dicho tratamiento<sup>[2-4]</sup>.

Una gran cantidad de industrias (producción de hierro y acero, industria de metales no-ferrosos, minería, manufactura de pigmentos, etc.) son responsables de contaminar el medio ambiente a través de los metales pesados contenidos en sus aguas residuales<sup>[5]</sup>. Por lo tanto, se necesita eliminar las sustancias tóxicas y los metales procedentes de las distintas industrias contenidos en estos efluentes. Los metales son contaminantes no-biodegradables y se pueden acumular en los tejidos vivos. Muchos metales tienen efectos nocivos sobre los seres vivos. Algunos de los metales más contaminantes son, entre otros, el cadmio, cinc y el plomo, metales tratados en este trabajo.

Existen numerosas técnicas para la purificación del agua y eliminación de metales contenidos en efluentes acuosos. La adsorción utilizando como adsorbente carbón activado y las resinas de cambio iónico, son opciones claramente utilizadas para eliminar metales pesados de efluentes industriales, debido a su eficiencia y capacidad de eliminación. La utilización del carbón activado presenta la desventaja de un alto coste operacional por la preparación y regeneración del adsorbente y la utilización de las resinas de cambio iónico presenta un alto coste operacional y la desventaja de un rango de pH limitado<sup>[6]</sup>. Otras técnicas que se han empleado para el tratamiento de efluentes contaminados de metales pesados son la precipitación y la ósmosis inversa. La precipitación es una de las más aplicables y se considera la más económica, pero produce una gran cantidad de lodo precipitado que requiere tratamiento adicional. La ósmosis inversa presenta la desventaja de tener un alto coste operacional<sup>[6]</sup>. Debido a la necesidad de minimizar los costes de los procesos, diversos investigadores han estudiado el empleo de otros adsorbentes de bajo coste (carbones bituminosos<sup>[7]</sup>, lignito<sup>[8]</sup>, cauchos de neumáticos<sup>[9]</sup>, residuos sólidos de la industria

del aceite de oliva<sup>[10]</sup>, etc.). La utilización de residuos industriales como materiales adsorbentes en procesos de retención o eliminación de metales en efluentes acuosos ha empezado a desarrollarse recientemente, con objeto de buscar rutas alternativas para el reciclado de los residuos y materiales baratos que puedan reemplazar, en determinados estadios, a materiales adsorbentes convencionales y de mayor coste económico<sup>[11-17]</sup>. La utilización de residuos siderúrgicos, como materiales adsorbentes de determinados iones metálicos en solución acuosa, se ha estudiado anteriormente. Algunos de estos adsorbentes de bajo coste se utilizan para recuperar metales con un único uso seguido de su destrucción<sup>[18-24]</sup>.

En este trabajo se realiza un estudio acerca de la capacidad que tiene la cascarilla de laminación para retener ciertos iones metálicos ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ ), debido a la capacidad de adsorción de metales que presentan los óxidos de hierro contenidos en este material metálico.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

La cascarilla utilizada en este trabajo procede del tren de laminación en caliente de una acería eléctrica del norte de España. La cascarilla se secó a 80 °C durante 24 h. La humedad inicial fue de un 5 %. Se realizó una distribución granulométrica de la cascarilla, pasando posteriormente ésta por un tamiz y eligiendo para los ensayos realizados en este trabajo la fracción menor de 0,5 mm, por ser ésta no reutilizable al sinter sin pretratamiento.

La composición química de la cascarilla se determinó mediante análisis por fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX) en un espectrómetro Philips PW-1404. Posteriormente se realizó un análisis de los principales elementos contenidos en la muestra de cascarilla (fracción < 0,5 mm), por espectrofotometría de absorción atómica (EAA), en un espectrofotómetro Varian SpectrAA-220FS. La muestra de cascarilla se disolvió previamente en una mezcla de ácidos  $HNO_3$ - $HCl$  y  $HClO_4$  (por ser base hierro). Los análisis de carbono y azufre se realizaron mediante combustión en un horno Leco CS-244 y detección por infrarrojos.

La determinación del hierro contenido en la cascarilla, en sus diferentes estados de oxidación ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^0$ ), se ha realizado valorando con  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N (disolución patrón), utilizando difenilamina-sulfonato de bario ( $(CH_{12}H_{10}NO_3S)_2 Ba$ ) como indicador<sup>[25 y 26]</sup>. Para la determinación de

$\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}_{\text{total}}$  se disolvió la muestra de cascarilla en una mezcla de ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HClO}_4$ ). El hierro metálico se determinó separándose previamente del  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , disolviendo la muestra de cascarilla en una disolución de bromo-metanol, durante 1 h con agitación suave. El hierro metálico disuelto se separa por filtración. La filtración se ha realizado mediante crisoles con placa filtrante de 20 mm.

La composición en fases mineralógicas se determinó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractor D-5000 (radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ). La tensión y corriente del generador fueron 40 kV y 30 mA respectivamente.

Se determinó la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-77\text{ K}$  en una muestra de cascarilla previamente desgasificada a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y  $10^{-5}$  torr durante 120 min, utilizando un equipo Coulter SA-3100. A partir de los datos de la isoterma se determinó el valor de la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ).

El análisis morfológico de la cascarilla se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio Jeol JXA-840. Las muestras se prepararon embutiendo la cascarilla en una resina polimérica puliendo posteriormente su superficie y metalizándola con grafito.

Para los ensayos de adsorción, las soluciones de cada metal se prepararon a partir de la disolución del nitrato correspondiente y  $\text{NaNO}_3$  en agua destilada (0,85 g  $\text{NaNO}_3$  por litro de agua destilada, para ajustar la fuerza iónica de la disolución).

Se adicionaron a una cantidad fija de cascarilla (10 g), 100 ml de solución del metal correspondiente, cuya concentración varió entre 15 y  $3 \cdot 10^3$  mg/l. Se realizaron para cada catión ensayos de adsorción a diferentes temperaturas (20, 40, 60 y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) a un tiempo de equilibrio de 5 h. Previamente se hicieron ensayos con diferentes tiempos de reacción, para determinar el tiempo de equilibrio. El proceso se realizó manteniendo las suspensiones en continua agitación mediante un agitador termostático Lauda MS-20. Las suspensiones resultantes se filtraron y se analizaron las soluciones mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA), en un espectrofotómetro Varian SpectrAA-220FS. La cantidad de ión metálico adsorbido sobre la cascarilla se determinó por diferencia entre la concentración inicial y la concentración en el equilibrio.

El estudio de la dependencia de la capacidad de adsorción de la cascarilla con la concentración de los cationes metálicos en el equilibrio, se llevó a cabo empleando la ecuaciones de Langmuir y Freundlich [27-30].

$$C/X = 1/X_m b + C/X_m \quad (1)$$

$$\log X = \log a + (1/n) \log C \quad (2)$$

donde  $C$  es la concentración del catión en el equilibrio,  $X$  es la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de cascarilla,  $a$  y  $X_m$  indican la capacidad de adsorción de la cascarilla, y  $b$  y  $n$  son constantes relacionadas con la intensidad de adsorción.

El proceso estudiado en este trabajo puede representar una técnica alternativa al tratamiento de efluentes que contengan metales en solución, por ejemplo, extracción con disolventes<sup>[31]</sup> o los procesos de separación mediante membranas<sup>[32]</sup>.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de la cascarilla

La cascarilla de laminación utilizada en este estudio es un material de morfología laminar y baja superficie específica ( $S_{\text{BET}} = 0,43\text{ m}^2/\text{g}$ ). Está constituida, principalmente, por una mezcla de óxidos de hierro: wustita ( $\text{FeO}$ ), hematites ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hierro metálico. El contenido de Fe es del 68,8 % ( $\text{Fe}^{2+} = 51,4\%$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 10,2\%$  y  $\text{Fe}^0 = 7,2\%$ ). También contiene pequeñas cantidades de otros elementos: Cu (0,54 %), Mn (0,47 %), Zn (0,01 %) y Pb ( $< 0,005\%$ ), así como 0,19 % de C y 0,026 % de S. En la cascarilla existe un 2 %, aproximadamente, de aceites y grasas procedentes de la lubricación de la laminación.

La apariencia morfológica de la cascarilla se puede observar en la figura 1, mostrándose una superficie heterogénea en tamaño de grano y aspecto, formada fundamentalmente por una matriz de óxidos de hierro.

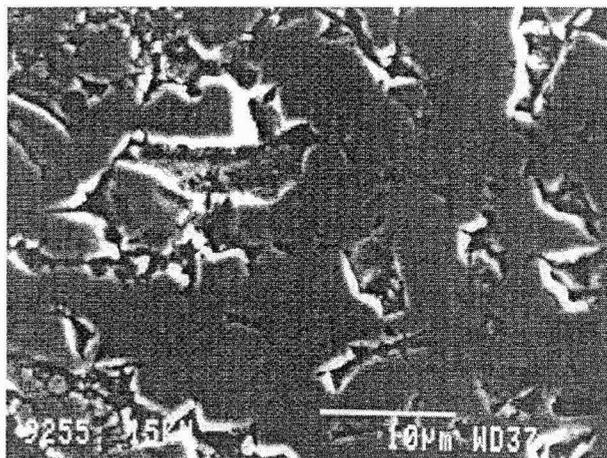
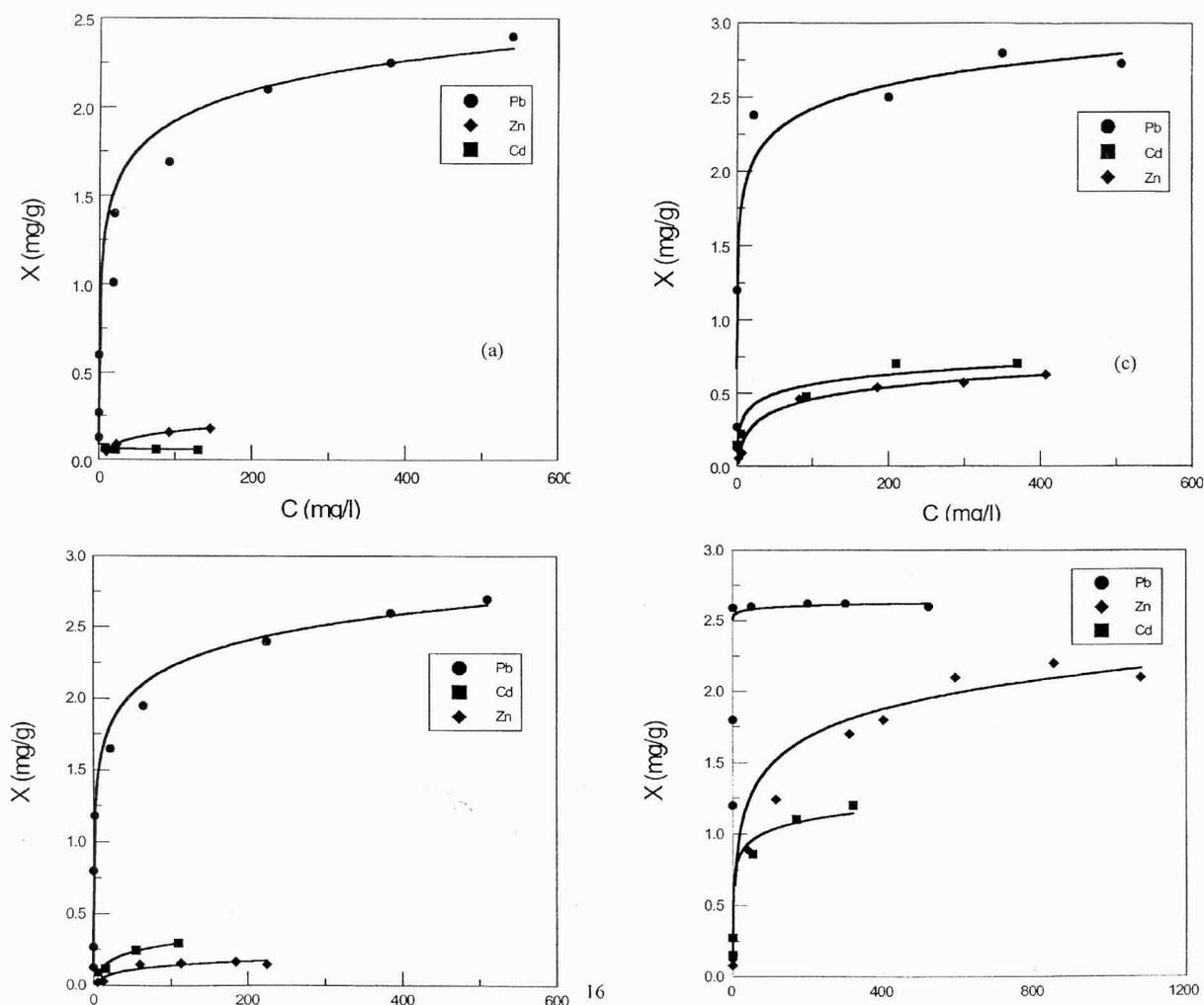


Figura 1. Imagen de electrones secundarios de la cascarilla.

Figure 1. Secondary electron image of the mill scale.



**Figura 2.** Masa de los iones metálicos adsorbidos por unidad de masa de cascarilla ( $X$ ) en función de las concentraciones de los cationes en el equilibrio ( $C$ ). Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/l; (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.

*Figure 2.* Mass of metal ions adsorbed per unit of mass of mill scale ( $X$ ) as a function of the equilibrium concentrations of the cations ( $C$ ). Equilibrium time 5 h, mill scale concentration 100 g/l; (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.

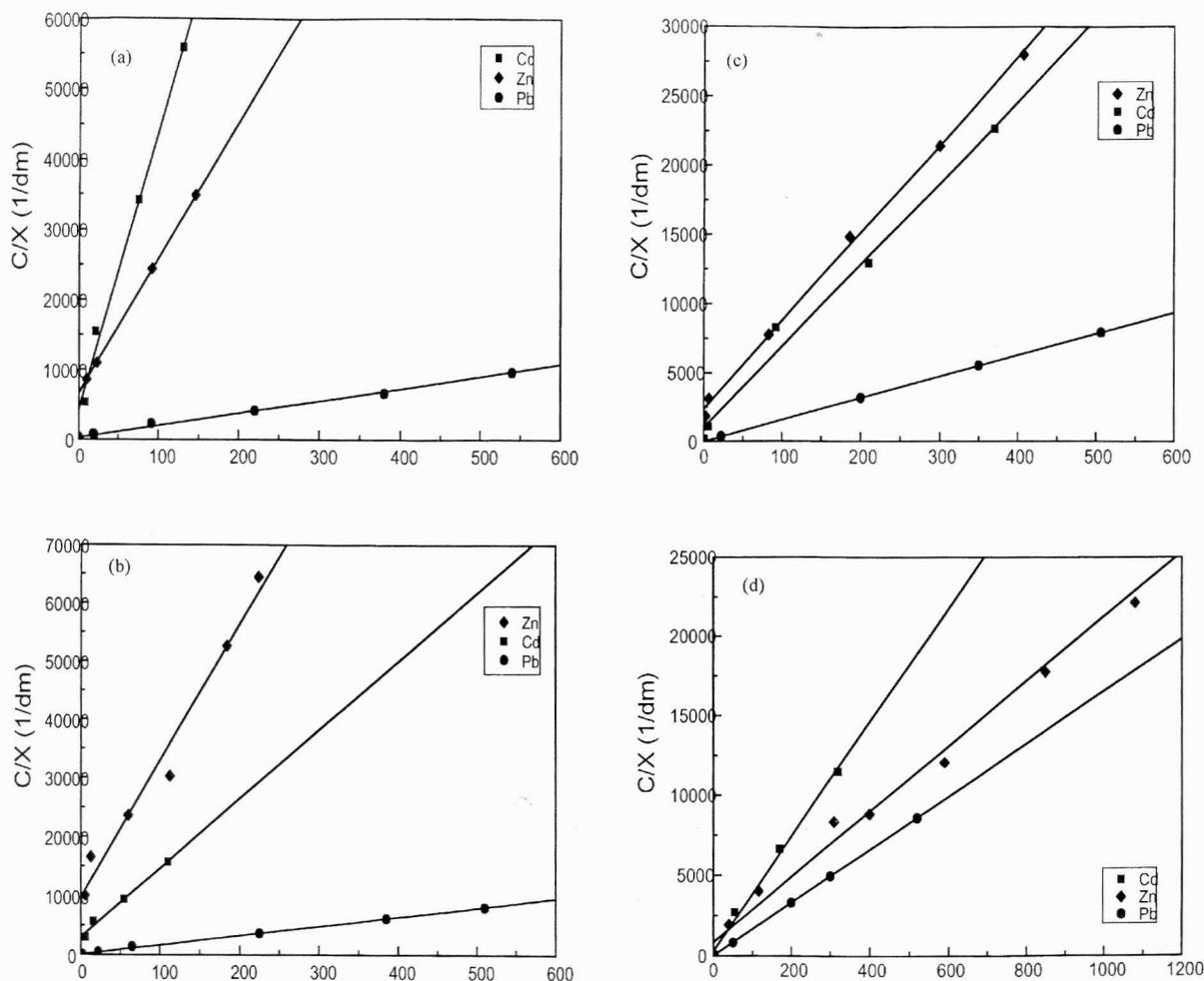
### 3.2. Ensayos de adsorción

La figura 2 muestra la relación entre las diferentes cantidades de iones metálicos adsorbidos por unidad de masa de cascarilla y la concentración de equilibrio de los iones considerados, para una concentración de la cascarilla de 100 g/l y un tiempo de equilibrio de 5 h. Previamente se hicieron ensayos con diferentes tiempos de reacción, para determinar el tiempo de equilibrio. Se observa, a todas las temperaturas, que la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de cascarilla es mayor para las concentraciones de ión metálico en solución más altas. La capacidad de adsorción de la cascarilla aumenta considerablemente con la temperatura en los casos del  $Zn^{2+}$  y del  $Cd^{2+}$ , estando especialmente favorecida para el caso del  $Zn^{2+}$  a

80 °C. La fracción de masa absorbida en el caso del  $Pb^{2+}$  se mantiene prácticamente constante en el intervalo de temperaturas estudiado.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción de los iones  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  sobre cascarilla de laminación, se calcularon comparativamente las isothermas de Langmuir y Freundlich en los intervalos de concentración y temperatura estudiados. Las figuras 3 y 4 muestran las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para el plomo, cadmio y cinc en solución acuosa, a diferentes temperaturas.

Los datos experimentales obtenidos se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir ( $R^2 \geq 0,994, 0,986$  y  $0,970$  para el plomo, cadmio y cinc respectivamente) que a la de Freundlich ( $R^2 \geq 0,501, 0,673$  y  $0,969$  para el plomo, cadmio y cinc) (Tabla I).



**Figura 3.** Isothermas de Langmuir: Variación de C/X (concentración del catión en el equilibrio/cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de cascarilla) en función de C (concentración del catión en el equilibrio). Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/l; (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.

*Figure 3. Langmuir isotherm: Variation in C/X (equilibrium concentration of the cation/amount of metal ion adsorbed per unit mass of mill scale) as a function of C (equilibrium concentration of the cation). Equilibrium time 5 h, mill scale concentration 100 g/l; (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.*

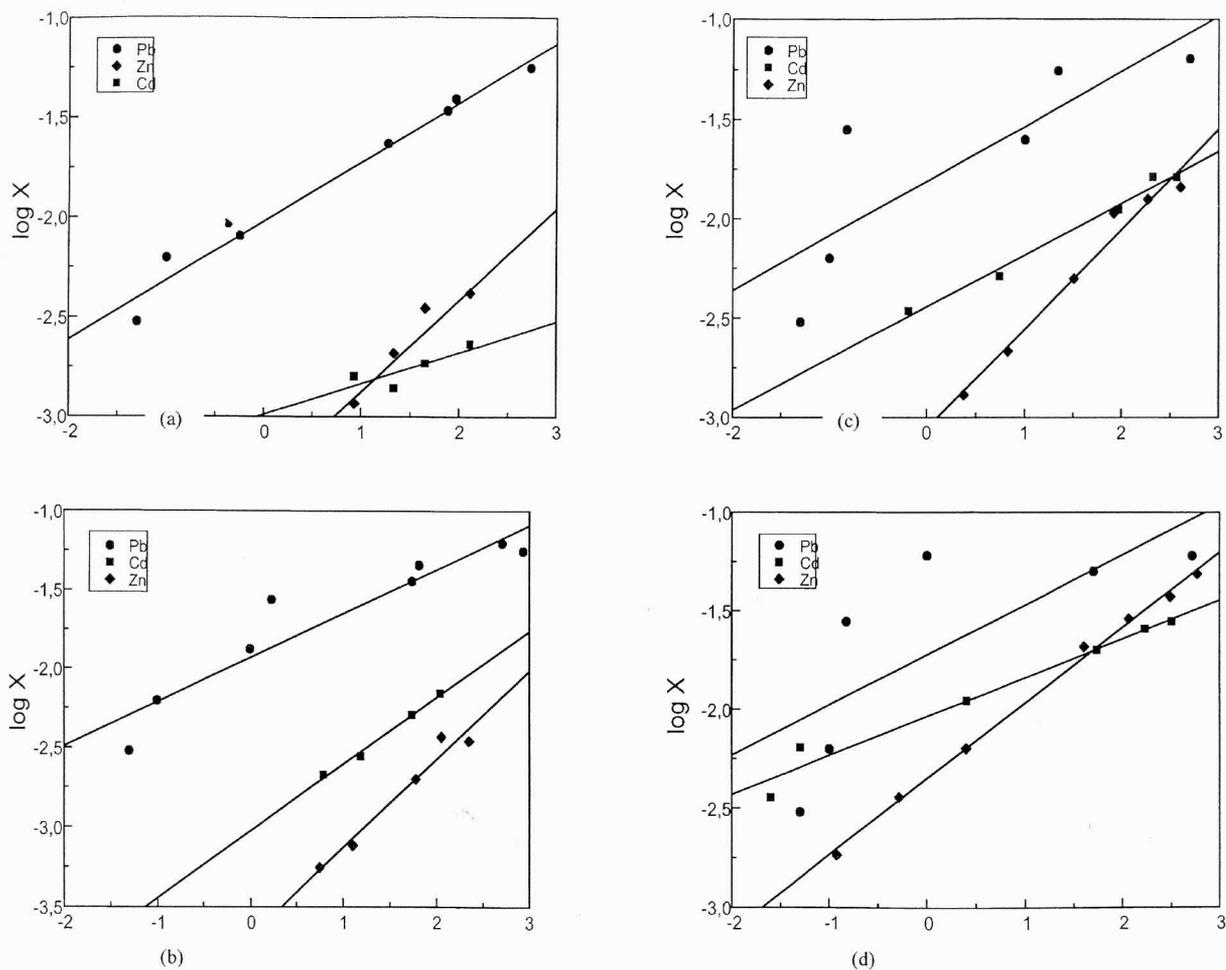
Los parámetros de Langmuir (capacidad de adsorción de la cascarilla- $X_m$ , constante relacionada con la intensidad de adsorción- $b$ ) y los de Freundlich (constante de intensidad de adsorción- $1/n$ , capacidad de adsorción- $a$ ), calculados respectivamente de la pendiente y de la ordenada en el origen de cada isoterma, a diferentes temperaturas se presentan en la tabla I. Se observa, según la isoterma de Langmuir, que la capacidad de adsorción de la cascarilla es mayor para el plomo que para el cadmio y el cinc. Los valores de  $X_m$  no varían con la temperatura en el caso del plomo, pero si en los otros dos casos estudiados, aumentando la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura.

La adsorción máxima, obtenida de la isoterma de Freundlich, aumenta con la temperatura para los tres cationes.

En la figura 5 se muestra la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción de la cascarilla, observándose que la temperatura no influye en la adsorción del  $Pb^{2+}$ , pero si influye en la adsorción de los otros dos cationes.

### 3.3. Valores termodinámicos

Los valores de la constante aparente de equilibrio  $K_c$ , del proceso de adsorción en disolución acuosa de los diferentes metales estudiados sobre la cascarilla, se calcularon en función de la temperatura<sup>[22]</sup>, a diferentes valores de la concentración inicial y manteniendo constante la concentración de cascarilla (100 g/l) y el tiempo de reacción (5 h) mediante la expresión (3):



**Figura 4.** Isotermas de Freundlich: Variación del log X (cantidad del ión metálico adsorbido por unidad de masa de cascarilla) en función del log C (concentración del catión en el equilibrio). Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/l; (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.

*Figure 4. Freundlich isotherm: Variation in log X (amount of metal ion adsorbed per unit of mass of mill scale) as a function of log C (equilibrium concentration of the cation). Equilibrium time 5 h, mill scale concentration 100 g/l; (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.*

$$K_c = \frac{\% \text{ adsorción}}{100 - \% \text{ adsorción}} \quad (3)$$

Estos valores junto a los de las variables termodinámicas ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ ), calculadas a partir de los valores de  $K_c$ , mediante las ecuaciones (4) y (5), se pueden observar en la tabla II.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_c \quad (4)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5)$$

Los valores de  $K_c$  aumentan con la temperatura en los casos del cinc y del cadmio, siendo más ele-

vados para el proceso de adsorción del cadmio. Para el plomo los valores de  $K_c$  no varían con la temperatura. La figura 6 representa la variación del  $\ln K_c$  frente a  $1000/T$  para los procesos de adsorción de los cationes metálicos estudiados sobre la cascarilla de laminación. Los valores de  $\Delta G^\circ$  disminuyen para los cationes cinc y cadmio a medida que la temperatura aumenta. El signo negativo de  $\Delta G^\circ$  (proceso espontáneo), se observa en estos cationes para la temperatura más elevada que es cuando el porcentaje de adsorción es mayor. El signo de  $\Delta H^\circ$  ( $\Delta H^\circ = 45,01$  y  $41,33$  kJ/mol para el cinc y el cadmio respectivamente) es positivo, por lo que la adsorción de estos cationes sobre la cascarilla puede considerarse como un proceso endotérmico. Este resultado está de acuerdo con la variación de  $X_m$  con la

**Tabla I.** Parámetros de Langmuir y Freundlich en función de la temperatura

*Table I.* Langmuir and Freundlich parameters as a function of temperature

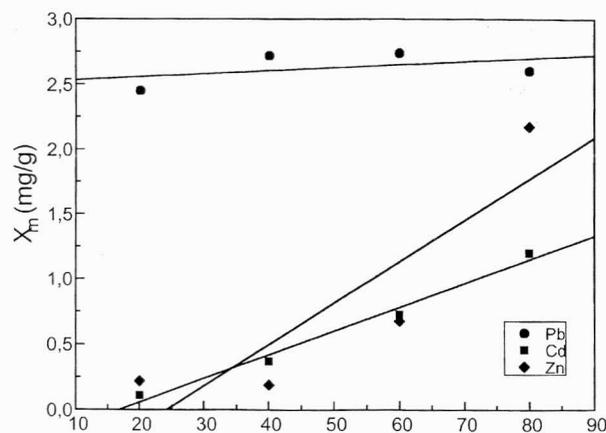
ión	T (°C)	Isoterma de $X_m$ (mg/g)	Langmuir b (l/mg)	$R^2$	Isoterma de a	Freundlich 1/n	$R^2$	$X_{mF}$ (mg/g)
Pb <sup>2+</sup>	20	2,45	0,062	0,994	0,412	0,296	0,975	2,65
Pb <sup>2+</sup>	40	2,72	0,145	0,998	0,503	0,280	0,887	2,89
Pb <sup>2+</sup>	60	2,74	0,751	1	0,685	0,280	0,696	3,91
Pb <sup>2+</sup>	80	2,60	2,005	1	0,816	0,256	0,501	4,04
Zn <sup>2+</sup>	20	0,22	0,030	1	0,020	0,460	0,969	0,20
Zn <sup>2+</sup>	40	0,19	0,023	0,970	0,009	0,556	0,961	0,18
Zn <sup>2+</sup>	60	0,68	0,027	0,998	0,038	0,502	0,974	0,78
Zn <sup>2+</sup>	80	2,17	0,022	0,990	0,192	0,384	0,998	2,21
Cd <sup>2+</sup>	20	0,11	0,092	0,991	0,044	0,156	0,673	0,09
Cd <sup>2+</sup>	40	0,37	0,040	0,986	0,041	0,421	0,989	0,30
Cd <sup>2+</sup>	60	0,73	0,058	0,987	0,155	0,261	0,986	0,73
Cd <sup>2+</sup>	80	1,20	0,128	0,994	0,395	0,197	0,970	1,23

$X_{mF}$  = Adsorción máxima, obtenida de la isoterma de Freundlich.

temperatura presentada en la tabla I. Los valores de  $\Delta S^\circ$  son positivos para los cationes cinc y cadmio, no presentado variaciones con la temperatura.

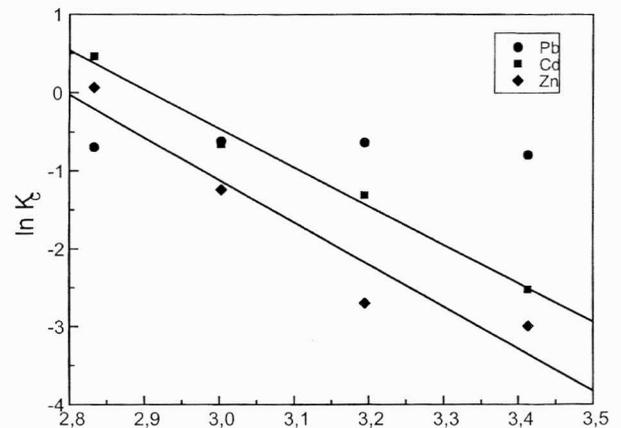
### 3.4. Ensayos de desorción

Los ensayos de desorción de los metales de la cascarilla se realizaron a partir de muestras de cascarilla cargadas de metales procedentes de los procesos de adsorción anteriormente estudiados. Se hicieron ensayos con agua destilada y solucio-



**Figura 5.** Variación de la capacidad de adsorción de la cascarilla ( $X_m$ ) con la temperatura para cada catión. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/l.

*Figure 5.* Variation in the mill scale's adsorption capacity ( $X_m$ ) of the mill scale with temperature for each cation. Equilibrium time 5 h, mill scale concentration 100 g/l.



**Figura 6.** Variación de  $\ln K_c$  frente a  $1000/T$  para la adsorción de los cationes metálicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ) sobre cascarilla de laminación. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/l.

*Figure 6.* Variation in  $\ln K_c$  versus  $1000/T$  for the adsorption of the metallic cations ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ) on rolling mill scale. Equilibrium time 5 h, mill scale concentration 100 g/l.

nes de HCl 1M como desorbentes a diferentes tiempos de reacción. Se utilizó HCl por su capacidad de complejación con los tres metales ensayados. En la figura 7 se muestran los resultados de los ensayos de desorción realizados con cascarillas cargadas con los iones  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ . Se observa que la desorción de los metales estudiados es posible utilizando una solución de HCl 1M. Los iones  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  se desorben completamente y el  $Zn^{2+}$  en un 83 %. El tiempo de equilibrio para el

**Tabla II.** Valores termodinámicos del proceso de adsorción

*Table II. Thermodynamic values of the adsorption process*

ión metálico	C <sub>0</sub> (mg/l)	T (°C)	ln K <sub>c</sub>	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/K mol)
Pb <sup>2+</sup>	780	20	-0,80	-	-	-
		40	-0,63	-	-	-
		60	-0,61	-	-	-
		80	-0,69	-	-	-
Zn <sup>2+</sup>	240	20	-3,00	7,30	45,01	0,13
		40	-2,66	6,92	45,01	0,13
		60	-1,24	3,43	45,01	0,13
		80	0,07	-0,20	45,01	0,13
Cd <sup>2+</sup>	140	20	-2,53	6,15	41,33	0,12
		40	-1,31	3,41	41,33	0,12
		60	-0,65	1,81	41,33	0,12
		80	0,46	-1,36	41,33	0,12

proceso de desorción se alcanzó a los 30 min de reacción tanto a 20 °C como a 50 °C, la desorción de estos metales con agua destilada es prácticamente nula (caso del cinc y del plomo) o alcanza rendimientos (caso del cadmio) muy por debajo de los alcanzados con el ácido.

#### 4. CONCLUSIONES

El presente trabajo evalúa el uso de cascarilla de laminación como adsorbente para la eliminación de iones de metales pesados en solución acuosa. Los resultados obtenidos indican que la cascarilla es un adsorbente efectivo de estos iones, en el rango de concentraciones empleado. Esta eliminación está influenciada, en el caso de Zn<sup>2+</sup> y del Cd<sup>2+</sup>, por la temperatura. El aumento de la temperatura aumenta la eliminación del catión contenido en solución acuosa. Aunque se consideraron las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para describir el proceso de adsorción de los iones Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup> sobre la cascarilla de laminación, fueron las isothermas de Langmuir las que mejor se ajustaron al proceso, si bien en el caso del cinc y del cadmio se obtuvieron algunos coeficientes de correlación satisfactorios con la isoterma de Freundlich.

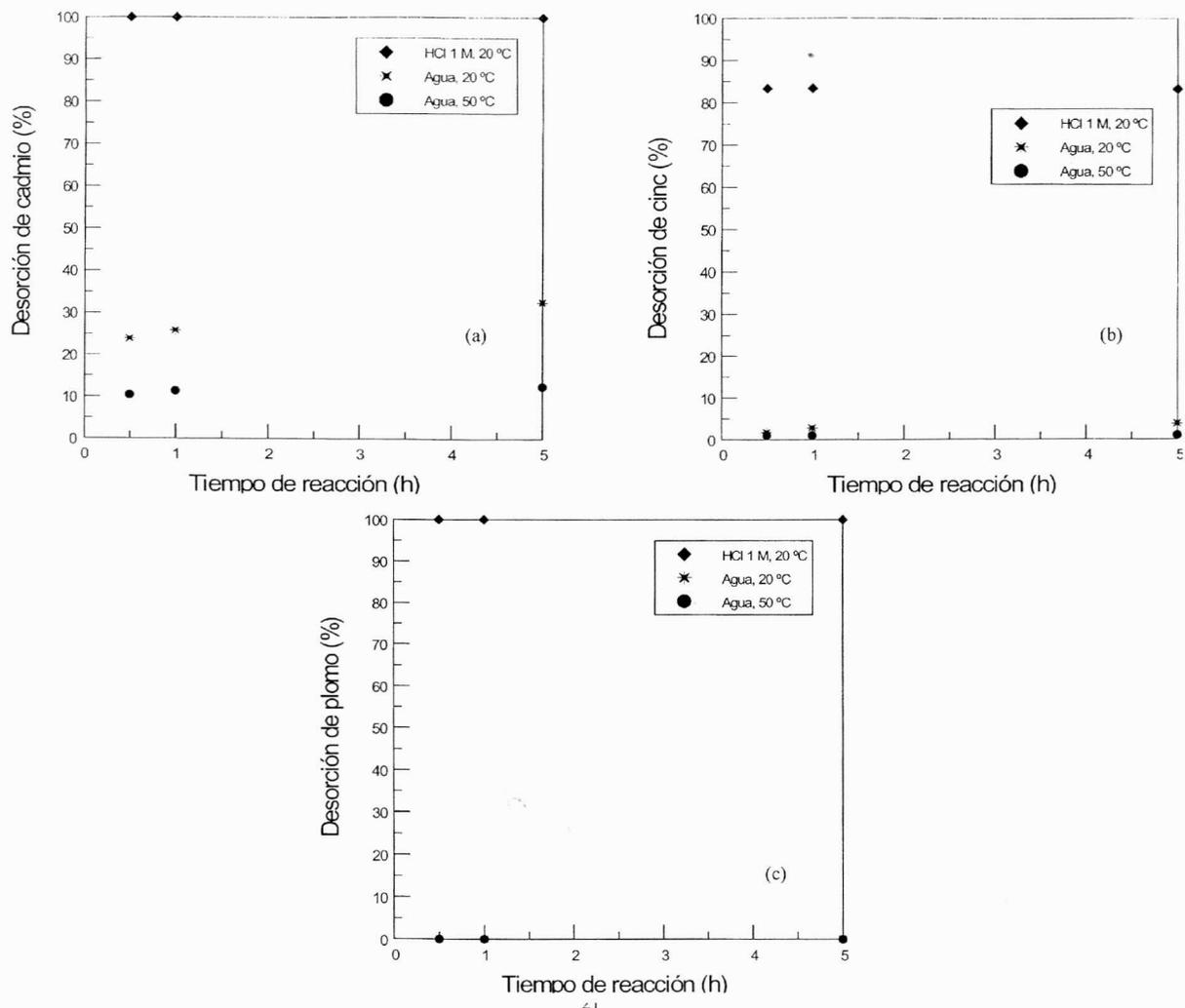
La desorción de los metales de cascarillas cargadas puede ser llevada a cabo utilizando soluciones de HCl 1 M, pero no con agua.

El empleo de la cascarilla de laminación como material para la adsorción o eliminación de metales pesados, proporciona un nuevo uso potencial para este residuo industrial, pudiendo reemplazar a otros materiales convencionales y de mayor coste económico, además se consigue un beneficio medioam-

biental al reciclar la cascarilla, ya que reduce la producción de este residuo en la industria del acero.

#### REFERENCIAS

- [1] International Iron and Steel Institute, *The Management of Steel Industry By-products and Waste*, Committee on Environmental Affairs, Brussels, 1987, chapter 6.
- [2] International Iron and Steel Institute, *The Management of Steel Plant Ferruginous By-Products*, Committee on Environmental Affairs and Committee on Technology, Brussels, 1994, chapter 6, 7.
- [3] Directive European COM (97) 105 final; 97/0085 (SYN).
- [4] *Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industries*, IPPC Directive European Commission. Institute for Prospective Technological Studies. Ed. Directorate-General Joint Research Centre. Seville, October 2000, pp. 161-162.
- [5] B.M. BRAUCKMANN, *Biosorption*, Volesky B., CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
- [6] W.C. YING, *Processings of the 44<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1989, pp. 313.
- [7] A.K. BHATTACHARYA y C. VENKOBACHAR, *J. Environ. Eng.* 110 (1984) 110.
- [8] S.J. ALLEN, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62 (1995) 17.
- [9] A.G. ROWLEY, F.M. HUSBAND y A.B. CUNNINGHAM, *Water Res.* 18 (1984) 981.
- [10] S. AL-ASHEH y F. BANAT, *Adsorption Sci. Technol.* 19 (2001) 117-129.
- [11] J. HO SUH y D. SEOG KIM, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 279-284.
- [12] C.J. WILLIAMS, D. ADERHOLD y R.G.J. EDYVEAN, *Water Res.* 32 (1998) 216-224.
- [13] G. CIMINO, A. PASSERINI y G. TOSCANO, *Water Res.* 34 (2000) 2.955-2.962.



**Figura 7.** Variación del porcentaje de desorción del metal con el tiempo utilizando diferentes desorbentes. (a)  $\text{Cd}^{2+}$ , (b)  $\text{Zn}^{2+}$ , (c)  $\text{Pb}^{2+}$ .

*Figure 7.* Variation in the percentage of metal desorption with time using several desorbents. (a)  $\text{Cd}^{2+}$ , (b)  $\text{Zn}^{2+}$ , (c)  $\text{Pb}^{2+}$ .

- [14] S. GIER, W.D. Johns, *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 289-299.
- [15] M.I. PANAYOTOVA, *Waste Management* 21 (2001) 671-676.
- [16] P. RICOU-HOEFFER, I. LECUYER y P. LE CLOIREC, *Water Res.* 35 (2001) 965-976.
- [17] P.D. JOHNSON, M.A. WATSON, J. BROWN y I.A. JEFCOAT, *Waste Management* 22 (2002) 471-480.
- [18] D.B. SINGH, D.C. RUPAINWAR, G. PRASAD y K.C. JAYAPRAKAS, *J. Hazardous Mater.* 60 (1998) 29-40.
- [19] F.A. LÓPEZ, C. PÉREZ, E. SAINZ y M. ALONSO, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62 (1995) 200-206.
- [20] S.V. DIMITROVA, *Water Res.* 30 (1996) 228-232.
- [21] F.A. LÓPEZ, C. PÉREZ y A. LÓPEZ-DELGADO, *J. Mater. Sci. Letters* 15 (1996) 1.310-1.312.
- [22] A. LÓPEZ-DELGADO, C. PÉREZ y F.A. LÓPEZ, *Carbon* 34 (1996) 423-426.
- [23] A. LÓPEZ-DELGADO, C. PÉREZ y F.A. LÓPEZ, *Water Res.* 32 (1998) 989-996.
- [24] F.A. LÓPEZ, M.I. MARTÍN, C. PÉREZ, A. LÓPEZ-DELGADO y F.J. ALGUACIL, *Water Res.* (en revisión - 2003).
- [25] Instituto del hierro y del acero, *Métodos de análisis químicos unificados, Parte III*, Instituto del hierro y del acero, Madrid, España, 1955, pp. 18-22, 91.
- [26] F.J. ALGUACIL, *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 1984.
- [27] Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1461.
- [28] H. FREUNDLICH, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, 1926.
- [29] M. DÍAZ PEÑA y A. ROIG MUNTANER, *Química Física*, vol. 2, Alhambra Universidad, Madrid, España, 1988, pp. 1034-1041.
- [30] A. DABROWSKI, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135-224.
- [31] C.M. NAVARRO y M.C. RUIZ, *Rev. Metal. (Madrid)* 37 (2001) 483-491.
- [32] F.J. ALGUACIL and M.A. VILLEGAS, *Rev. Metal. (Madrid)* 38 (2002) 45-55.