

## **VI-241 - UTILIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA TRATADA QUIMICAMENTE E TERMICAMENTE A 400° C COMO MEIO ADSORVEDOR DO CORANTE REATIVO BLUE 19**

**Kelli Cristina de Souza<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual Paulista (UNESP). Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Estadual Paulista (UNESP).

**Maria Lucia Pereira Antunes<sup>(2)</sup>**

Física pelo Instituto de Física da USP – S.P. Mestre em Física Nuclear pelo Instituto de Física da USP/SP. Doutora em Ciências pelo Instituto de Física da USP. Professora Assistente Doutora do curso de graduação em Engenharia Ambiental e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UNESP de Sorocaba.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua: Sabiá, 114 – Nova Cerquilho - Cerquilho - SP - CEP: 18520-000 - Brasil - Tel: (15) 3284-3476 - e-mail: [kelltrevisan@gmail.com](mailto:kelltrevisan@gmail.com)

### **RESUMO**

A produção do alumínio metálico gera uma quantidade enorme de lama vermelha. Esta é a denominação genérica para o resíduo industrial insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer. O armazenamento desse material pode causar sérios danos ambientais e requer uma grande área para a sua disposição, uma vez que a quantidade de lama vermelha gerada pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida, elevando o custo da produção de alumínio. Atualmente tem se estudado em todo o mundo, diversas formas de se utilizar este resíduo. Estudos mostram que a lama apresenta propriedades adsorvedoras, podendo ser utilizada no tratamento de efluentes líquidos, gasosos e têxteis, como metais, corantes. Neste trabalho a lama vermelha coletada próxima cidade de Sorocaba (S.P.) foi seca em estufa e posteriormente ativada quimicamente por água do mar, nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio e termicamente a 400°C. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção dessa lama para o corante reativo Blue 19 em pH 4. O tempo de equilíbrio encontrado foi de 60 minutos. Serão apresentados resultados de adsorção desse material através do estudo das isotermas de adsorção utilizando-se o modelo de Langmuir e da cinética de reação do processo de adsorção. Os resultados permitem concluir que, em meio ácido, a lama vermelha apresenta excelente potencial como adsorvedor alternativo e de baixo custo para o corante Blue 19.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lama Vermelha, Corante Reativo, adsorção, Isoterma de Langmuir.

### **INTRODUÇÃO**

A indústria têxtil é um dos segmentos industriais mais tradicionais e é responsável por uma importante parcela da economia de vários países. O setor têxtil caracteriza-se por um elevado consumo de água e a geração de um grande volume de efluentes com grande quantidade de produtos tóxicos, o que torna as indústrias têxteis uma das mais deficitárias na área ambiental.

Os efluentes produzidos por estas atividades industriais costumam ser fortemente coloridos e resistentes ao tratamento biológico, sendo que 90% dos corantes têxteis que passam pelas estações de tratamento de lodo ativado não sofrem alterações, indo diretamente para os rios. São poucos os corantes utilizados, atualmente, que possibilitam a degradação ou remoção com os processos de tratamento convencionais, sendo necessário um tratamento secundário.

Novos processos de remoção ou degradação desses compostos em efluentes têxteis estão sendo testados, sendo que os tratamentos mais usados pela indústria têxtil têm sido os oxidativos e a adsorção.

Os materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizados para o tratamento de efluentes é o carvão ativado. Entretanto, a utilização desses materiais é bastante onerosa, dificultando sua aplicação na indústria, podendo ser substituída pela lama vermelha.

A quantidade de lama vermelha produzida mundialmente é muito grande, e a sua disposição deve prever uma grande área contribuindo assim como um custo adicional e permanente ao processo de produção do alumínio. Uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Nas últimas décadas, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de que sua reutilização venha a produzir diversos benefícios econômicos e ambientais, podendo ser empregada na indústria têxtil para o tratamento de efluentes líquidos como adsorvente de corantes.

Estudo sobre a lama vermelha indica um bom rendimento como adsorvedor, podendo também ser ativada por tratamento químico ou químico + térmico. Resultados apresentados na literatura demonstram que após a ativação da lama, esta sofre aumento na área específica apresentando propriedades de adsorção promissoras, tornando-a um adsorvedor de baixo custo viabilizando a sua aplicação na remoção dos corantes no tratamento de efluentes líquidos das indústrias têxteis.

Em virtude do exposto o objetivo deste trabalho é investigar o efeito de tratamentos químicos e químicos + térmicos da lama vermelha e avaliar o potencial de adsorção das diferentes formas de ativação da lama vermelha para o corante Reativo Blue 19. Para isso a lama vermelha foi tratada quimicamente por água do mar, nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio na queima de 400 °C.

Foram realizadas experiências de adsorção com o objetivo de realizar o estudo cinético e do equilíbrio. Os dados da curva cinética de adsorção foram tratados pelo modelo de pseudo primeira-ordem e pelo modelo de pseudo segunda-ordem, para estabelecer a ordem da reação e a constante de velocidade, enquanto que os resultados dos estudos do equilíbrio de adsorção foram tratados pelos modelos de Langmuir, contribuindo assim com soluções para os problemas ambientais relacionados ao tratamento de efluentes têxteis e reutilização do resíduo lama vermelha.

## **METODOLOGIA**

### **ATIVAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE LAMA VERMELHA**

#### **ATIVAÇÃO DA LAMA VERMELHA POR ÁGUA DO MAR**

Utilizou-se a lama na forma pastosa (não seca). Para cada 1 mL de lama foi adicionado 6,4 mL de água do mar (coletada no litoral paulista). Essa solução foi agitada em um agitador magnético por 1 hora. Após agitação, a mistura lama e água do mar foi filtrado com o auxílio de uma bomba a vácuo e em seguida, colocado na estufa a 100°C para secagem.

#### **ATIVAÇÃO DA LAMA VERMELHA POR NITRATO DE CÁLCIO**

Quatro amostras com 100 g de lama vermelha “*in natura*” foram misturadas a uma solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  na concentração 0,1N, na proporção de 1:25 (g de lama vermelha/mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). Os béqueres com essa mistura foram colocados na mesa agitadora por 2 horas e, em seguida, permaneceram em repouso durante 1 hora para decantação da lama ativada. O sobrenadante foi retirado por meio de uma pequena mangueira e à lama vermelha restante foi lavada com água destilada, repetindo-se o processo por mais uma vez. A lama restante foi então seca em estufa a uma temperatura de 60 °C.

#### **ATIVAÇÃO DA LAMA VERMELHA POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Adicionou-se 10g de lama vermelha “*in natura*” a 20 mL de solução de peróxido de hidrogênio a uma concentração de 20% (v/v). Essa mistura foi deixada sob agitação durante 20 minutos em mesa agitadora. Em seguida a lama foi filtrada com um auxílio de uma bomba, para retirada do excesso de peróxido de hidrogênio e posteriormente colocado na estufa à 100 °C para secagem.

## ATIVACÃO TÉRMICAS DAS AMOSTRAS

Após as ativações químicas (água do mar, nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio) a lama vermelha tratada termicamente utilizando-se uma mufla à temperatura de 400 °C por um tempo de 3 horas em atmosfera ambiente.

## CINÉTICA DA REAÇÃO

Foram preparadas soluções com quatro concentrações iniciais (sempre em triplicata) de corante reativo Blue 19: 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L. E foram medidas a concentração do corante, de 15 em 15 minutos, até completar duas horas. As medidas de concentração foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro HACH modelo DR/2800, previamente calibrado.

A quantidade de corante adsorvido no resíduo  $q$ (mg/g), foi calculada através do balanço de massas descrito na equação 1, e foi possível construir os gráficos de  $q$  (mg/g) em função do tempo.

$$q = C_i - C_f * VM \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:  $C_i$  = concentração inicial da solução de corante;  $C_f$  = concentração final da solução de corante;  $V$  = volume utilizado de solução corante;  $M$  = massa de lama vermelha utilizada.

As curvas de cinética de reação foram ajustadas segundo os modelos de primeira-ordem e segunda-ordem (equação 2 e 3).

$$\log(q_e - qt) = \log(q_e) - (k_1/2.303)t \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $t$  = tempo (minutos);  $k_1$  = velocidade de reação de primeira ordem (min<sup>-1</sup>) (HO, 2001; HO, 2004).

$$t/qt = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $t$  = tempo (minutos);  $k_2$  = velocidade de reação de segunda ordem (min<sup>-1</sup>).

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a obtenção das isotermas de adsorção foram preparadas soluções com quatro concentrações iniciais (sendo cada um delas em triplicata) de corante: 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L. Uma quantia de 50 mL de solução de corante foi adicionada a 0,2 gramas a amostras de lama vermelha sempre em pH constante igual a 4.

As amostras permaneceram em mesa agitadora à 250 rpm por um intervalo de tempo definido através do estudo do tempo de equilíbrio ( 60 minutos), sendo que a cada 15 minutos era feito o ajuste do pH.

Em seguida foi determinada a concentração final de equilíbrio através de um espectrofotômetro. A quantidade de corante adsorvido no resíduo na condição de equilíbrio  $q_e$  (mg/g), foi calculada através da equação A.

As isotermas foram ajustadas segundo o modelo de Langmuir (equação 4), na forma linearizada e foi determinada a capacidade máxima de adsorção da lama vermelha ( $q_m$ ).

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_{ads} \cdot q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $q_m$  = quantidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);  $K_{ads}$  = constante de equilíbrio de adsorção;  $C_{eq}$  = concentração de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

## RESULTADOS

### CINÉTICA DA REAÇÃO

Os dados cinéticos de adsorção foram processados para entender a dinâmica do processo de adsorção em termos de ordem de constante de velocidade. O resultado da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem (equação 2 e 3), respectivamente aos dados cinéticos de adsorção são apresentados nas Tabelas 1 ao 6.

**Tabela 1: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar.**

<i>Cinética da Reação: Lama vermelha ativada por água do mar</i>								
Concentração (mg/L)	1ª Ordem				2ª Ordem			
	$k_1$	$q_{e(exp)}$	$q_e (calculado)$	$R_1$	$k_2$	$q_{e(exp)}$	$q_e (calculado)$	$R_2$
500	0,0755	118,48	109,12	0,9965	0,0012	118,48	129,87	0,9996
1000	0,0576	146,64	115	0,9437	0,0007	146,64	166,67	0,9991
2000	0,0765	255,6	194,72	0,9576	0,0014	255,6	263,16	0,9994
3000	0,006	87,94	78,51	0,4561	0	87,94	270,27	0,0622

**Tabela 2: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar a 400 °C.**

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por água do mar à 400°C</i>								
Concentração (mg/L)	1ª Ordem				2ª Ordem			
	$k_1$	$q_{e(exp)}$	$q_e (calculado)$	$R_1$	$k_2$	$q_{e(exp)}$	$q_e (calculado)$	$R_2$
500	0,0933	126,95	69,23	0,8869	0,0061	126,95	129,87	1
1000	0,0428	133,32	144,44	0,9437	0,0002	133,32	192,31	0,972
2000	0,1165	210,27	289,2	0,9612	0,0005	210,27	238,1	0,994
3000	0,0129	93,46	125,08	0,1027	0,0003	93,46	14,75	0,0124

**Tabela 3: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio.**

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Nitrato de Cálcio</i>								
Concentração (mg/L)	1ª Ordem				2ª Ordem			
	$k_1$	$q_{e(exp)}$	$q_e (calculado)$	$R_1$	$k_2$	$q_{e(exp)}$	$q_e (calculado)$	$R_2$
500	0,097	183,31	131,34	0,9102	0,0017	183,31	192,31	0,9995
1000	0,0654	248,92	265,77	0,9778	0,0003	248,92	294,12	0,999
2000	0,0705	268,92	274,54	0,9963	0,0004	268,92	294,12	0,9968
3000	0,1018	528,2	114,76	0,4194	0,0004	528,2	526,32	0,9789

**Tabela 4: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio a 400 °C.**

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Nitrato de Cálcio a 400°C</i>								
Concentração (mg/L)	1ª Ordem				2ª Ordem			
	$k_1$	$q_{e(exp)}$	$q_e (calculado)$	$R_1$	$k_2$	$q_{e(exp)}$	$q_e (calculado)$	$R_2$
500	0,128	126,86	76,86	0,955	0,0141	126,86	128,21	1
1000	0,0626	137,78	87,68	0,8647	0,0012	137,78	151,52	0,9993
2000	0,1101	246,13	47,18	0,6	0,0007	246,13	270,27	0,9084
3000	0,05	190,67	143,19	0,6282	0,0095	190,67	166,67	0,955

**Tabela 5: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio.**

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Peróxido de Hidrogênio</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	$k_1$	$q_{e(exp)}$	$q_{e(calculado)}$	$R_1$	$k_2$	$q_{e(exp)}$	$q_{e(calculado)}$	$R_2$
500	0,0903	107,71	118,14	0,9946	0,0011	107,71	119,05	0,9979
1000	0,0491	121,56	71,4	0,7353	0,0011	121,56	135,14	0,9965
2000	0,021	60,07	40,81	0,3279	0,0005	60,07	72,99	0,8277
3000	0,0032	51,26	18,5	0,0034	0	51,26	153,85	0,0132

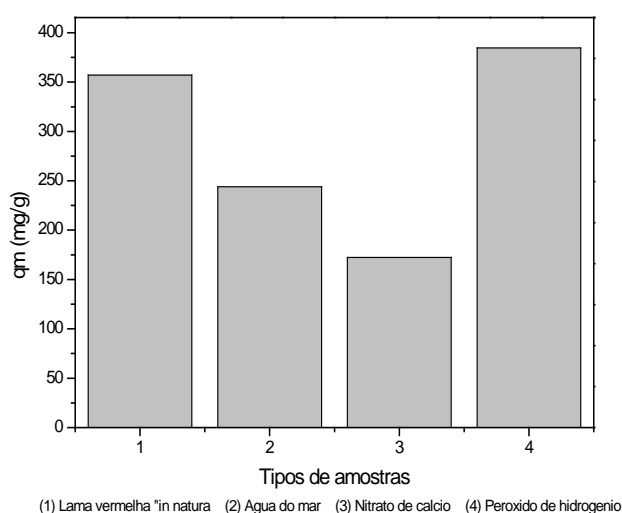
**Tabela 6: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio a 400 °C.**

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Peróxido de Hidrogênio a 400°C</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	$k_1$	$q_{e(exp)}$	$q_{e(calculado)}$	$R_1$	$k_2$	$q_{e(exp)}$	$q_{e(calculado)}$	$R_2$
500	0,0928	124,72	99,17	0,9779	0,0029	124,72	129,87	0,9999
1000	0,0707	154,26	109,17	0,9339	0,0015	154,26	163,93	0,9997
2000	0,093	275,7	175,71	0,9301	0,0023	275,7	277,78	1
3000	0,0348	193,14	153,89	0,6869	0	193,14	153,85	0,9746

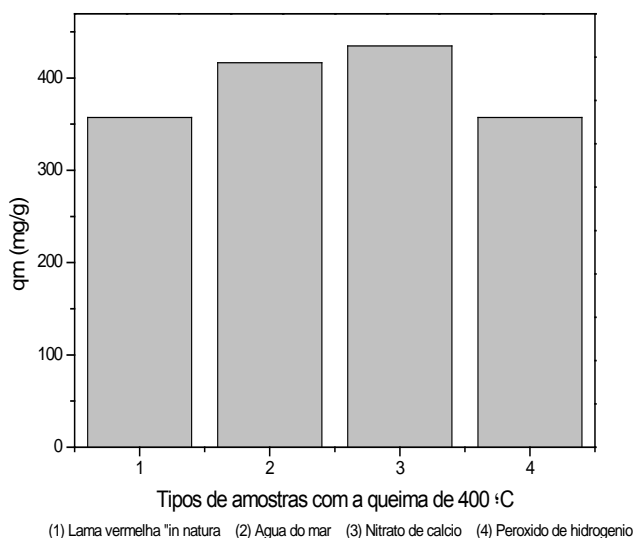
Para todas as amostras, observou-se que os coeficientes de determinação ( $R_2$ ) para o modelo de pseudo-segunda ordem é maior que os coeficientes de determinação ( $R_1$ ) do modelo de pseudo-primeira ordem. E outro fato observado é que para todas as amostras, os valores de  $q_e$  do modelo de pseudo-segunda ordem aproximam-se dos valores dos dados experimentais ( $q_{e(exp)}$ ). Sendo assim, a cinética de adsorção do corante Reativo Blue 19 para as diferentes ativações da lama vermelha obedece ao modelo pseudo-segunda ordem.

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As Figuras 1 e 2 mostram uma comparação dos valores de máxima capacidade de adsorção ( $q_m$ ), obtidos pelo ajuste do modelo de Langmuir.



**Figura 1: Valor de  $q_m$  para as amostras sem queima**



**Figura 2: Valor de  $q_m$  para as amostras com queima de 400 °C**

Observa-se que nas amostras ativadas apenas quimicamente (sem queima), a lama vermelha “*in natura*” e a lama ativada por peróxido de hidrogênio apresentaram os maiores valores de capacidade máxima de adsorção, sendo estes iguais a 357,14 e 384,62 mg/g, respectivamente. A amostra ativada por água do mar apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 243,9 mg/g, e a amostra que obteve a pior capacidade de adsorção foi a lama ativada por nitrato de cálcio com um valor de 172,41 mg/g.

A queima a 400 °C das diferentes formas de ativação química da lama leva a um aumento da capacidade máxima de adsorção. Observou-se que nas amostras ativadas por água do mar e por nitrato de cálcio, houve um aumento significativo na capacidade máxima de adsorção, resultando em 416,67 e 434,78 mg/g, respectivamente. Já, a lama ativada por peróxido de hidrogênio, teve a mesma capacidade máxima de adsorção da lama vermelha “*in natura*”, e seu valor foi de 357,14 mg/g.

## CONCLUSÃO

A cinética de adsorção para todas as amostras da lama obedece ao modelo pseudo-segunda ordem. Pelo ajuste do modelo de Langmuir pode-se observar que a lama vermelha ativada quimicamente e termicamente a 400 °C apresentaram uma maior capacidade de adsorção em relação a lama vermelha tratada apenas quimicamente. A lama ativada por nitrato de cálcio a 400 °C possuiu uma maior capacidade máxima de adsorção apresentando um valor de 434,78 mg/g, sendo que a amostra com a menor capacidade de adsorção é a lama ativada por nitrato de cálcio sem queima apresentando um valor de 172,41 mg/g.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTUNES, M. L. P.; COUPERTHWAIT, S. J.; CONCEIÇÃO, F. T.; JESUS, C. P. C.; KIYOHARA, P. K.; COELHO, A. C. V.; FROST, R. L. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 775–779, 2012.
2. ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, 2006.
3. BITENCOURT, C.; ARAÚJO, K. S. Setor têxtil auxilia no crescimento dos indicadores econômicos do país. *ABQCT online*, maio 2008.
4. HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 2004, 59, 171–177.
5. JESUS, C. P. C. Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade na adsorção do corante têxtil reativo azul 19. 2011. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

6. KIMURA, I.Y.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M.; JOSUÉ, A.; NASCIMENTO, A. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 por microesferas de quitosana reticuladas. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2., 2000, Florianópolis. Anais eletrônicos do EBA. Florianópolis, 1998. p. 423-431.
7. MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials B* 113, 81– 88, 2004.
8. ORFÃO, J.J.M.; SILVA, A.I.M.; PEREIRA, J.C.V.; BARATA, S.A.; FONSECA, I.M.; FARIA, P.C.C.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbons – Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 296, p. 480 - 489, 2006.
9. PALMER, S. J.; FROST, R. L. Characterisation of bauxite and seawater neutralized bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques. *J Mater Sci* 44, p. 55–63, 2009.
10. PETERNELE, W. S.; COSTA, A. C. S.; SALLO, F. S. Remoção do corante reativo azul 5g por adsorção em diferentes materiais lignocelulósicos. *Biomassa & Energia*, v. 3, n. 1, p. 49-56, 2006.
11. SYLOS, P. F.; IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T. Estudo da degradação de corantes reativos através do processo Fenton utilizando fibras de algodão modificadas com íons Fe<sup>+3</sup>. IN: ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 16. 2008, Santa Catarina, Anais... Santa Catarina: FURB, 2008.
12. TSAKIRIDS, P. E; AGATZINI-LEONARDOU, S; OUSTAKADIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of cement portland clinker, *J. Hazard. Mater*, v. 116, p.103-110, 2004.
13. VASQUES, A. R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.