



VI-431 – USO DE LAMA VERMELHA ENCAPSULADA EM ALGINATO DE SÓDIO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Maria Lúcia Pereira Antunes⁽¹⁾

Física pelo Instituto de Física da USP/São Paulo. Doutora em Ciências pelo Instituto de Física da USP/São Paulo (IF/USP). Professora Associada do Departamento de Engenharia Ambiental do Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (ICT-Sorocaba/UNESP).

Maria Eduarda Gonçalves Lousada⁽²⁾

Engenheira Química pela Universidade de Sorocaba (Uniso). Doutoranda em Ciências Ambientais pelo ICT/UNESP e Professora da Universidade de Sorocaba.

Estefanía Baigorria⁽³⁾

Química pela Universidad Nacional de Rio Cuarto, Argentina (UNRC). Professora do Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (ITEMA-UNMdP CONICETE), Argentina.

Leonardo Fernandes Fraceto⁽⁴⁾

Químico pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Professor Associado do Departamento de Engenharia Ambiental do Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba da UNESP.

Claudia Hitomi Watanabe⁽⁵⁾

Engenheira Ambiental pela UNESP/Sorocaba. Pós-Doutoranda na Área de Química Ambiental (UNESP).

Endereço⁽¹⁾: Av. Três de Março, 511 – Alto da Boa Vista - Sorocaba - SP - CEP: 18087-180 - Brasil - Tel: (15) 32383409 ramal 3460 - e-mail: pereira.antunes@unesp.br

RESUMO

Com o grande aumento da produção agrícola, os pesticidas têm se tornado um contaminante de grande preocupação. Os principais métodos de descontaminação de pesticidas são processos de oxidação, fotodegradação, remediação microbiana e remoção física por adsorção. Cabe destacar o uso promissor de resíduos como material para remediação ambiental, em especial a lama vermelha. A lama vermelha é um resíduo alcalino gerado no processamento da bauxita para a produção de alumina. Dados da literatura mostram que esse resíduo, in natura ou após ativação pode funcionar como meio para a adsorção de corantes, metais e outros compostos. Contudo, uma das dificuldades encontradas para o uso desse material é a sua recuperação e regeneração do sistema aquoso tratado. Uma alternativa a isso é a sua imobilização em matriz biopoliméricas, facilitando assim a manipulação e tornando possível a recuperação desse material após o seu uso. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar um material obtido a partir de lama vermelha e alginato de sódio (biopolímero) e avaliar sua capacidade de adsorção para o herbicida atrazina.

Foram obtidos hidrogéis de em duas porcentagens diferentes de lama vermelha: amostra ASLV50% e amostra ASLV100%. Esse novo material se caracteriza por reduzir o seu pH, quando comparada à lama vermelha utilizada. A capacidade de absorção aquosa dos hidrogéis de lama vermelha, independentemente de sua porcentagem, é reduzida em relação à lama vermelha em forma de pó, indicando uma menor hidrofilia do material obtido.

Os ensaios de remoção de atrazina permitem concluir que o encapsulamento de lama vermelha em alginato de sódio na porcentagem de 50%, produz um material de boa capacidade de adsorção de atrazina em água. Além disso, possui a vantagem de imobilizar a lama vermelha facilitando o seu manuseio como meio adsorvedor para remediação ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo, Lama Vermelha, Adsorção, Biopolímero, Pesticidas.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um aumento significativo das atividades agrícolas, e a até 2050 a tendência é que a produção de alimentos cresça no mínimo 60% (CABRERA E PASTOR, 2022). Associado a isso, observa-se o uso intensivo de pesticidas, causando problemas ambientais no mundo todo. Devido à alta solubilidade de alguns pesticidas em água, à sua baixa degradabilidade e o seu acúmulo no solo e nas plantas, diversos eventos



podem transportá-los para águas superficiais e subterrâneas (SYAFRUDIN et al, 2021). Um pesticida amplamente utilizado no Brasil é a atrazina. É um herbicida com ampla escala de aplicação, sendo utilizado nas plantações de cana de açúcar, milho, abacaxi, pinus entre outras (CUSIOLI, 2021). Os principais métodos de descontaminação de pesticidas são processos de oxidação, fotodegradação, remediação microbiana e remoção física por adsorção (BAIGORRIA E FRACETO, 2022a). As tecnologias de adsorção são amplamente utilizadas devido à sua versatilidade e capacidade de remover pequenas e seletivas quantidades de contaminantes. Além disso, existe uma vasta gama de materiais aplicáveis como adsorventes para contaminantes aquosos.

Por outro lado, vale destacar o uso promissor de resíduos como material para remediação ambiental. Diversos resíduos vêm sendo estudados com esse propósito (SCHLOGL et.al., 2023). Um resíduo que tem apresentado resultados positivos no tratamento de efluentes é a lama vermelha. A lama vermelha é um resíduo alcalino gerado no processamento da bauxita para a produção de alumina (CONCEIÇÃO et al., 2021). Dados da literatura mostram que esse resíduo, in natura ou após ativação pode funcionar como meio para a adsorção de corantes, metais e outros compostos (WANG E LIU, 2021). Contudo, uma das dificuldades encontradas para o uso desse material é a sua recuperação e regeneração do sistema aquoso tratado. Trabalhos recentes (BAIGORRIA E FRACETO, 2022b, BAIGORRIA *et al.*, 2023) têm mostrado que imobilizar argilas em matriz biopoliméricas facilita a manipulação e torna possível a recuperação desse material após o seu uso. A lama vermelha apresenta granulometria e comportamento semelhante às argilas e pode formar compósitos com boa capacidade adsorvente. Uma alternativa é desenvolver técnicas de encapsulamento de lama vermelha em biopolímeros e assim obter adsorventes a partir desse resíduo, que sejam de baixo custo e de fácil manuseio.

O objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar um material obtido a partir de lama vermelha e biopolímero, para ser usado como adsorvente de pesticidas em meio aquoso. Em especial, este trabalho teve como foco encapsular lama vermelha em alginato de sódio (biopolímero), caracterizando esse novo material quanto às suas propriedades físico-químicas e avaliar a sua capacidade de adsorção para o herbicida atrazina.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta de forma esquematizada as etapas deste trabalho desde a produção de um novo material até a sua avaliação como adsorvente de atrazina.



Figura 1: Resumo das etapas dos processos deste trabalho.

Para o desenvolvimento desse novo material com capacidade de adsorção e que possa ser usado como um material para remediação ambiental, foi utilizado o resíduo lama vermelha. Esse resíduo foi coletado em uma lagoa de disposição da região de Sorocaba (S.P.), sendo apenas seco em estufa a 110°C por 12 horas, e em seguida moído.

As amostras de lama vermelha na forma de pó, foram caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas: pH, condutividade e sua composição química foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX).

O encapsulamento da lama vermelha foi obtido utilizando-se procedimentos já descritos na literatura para outros compostos (ENNAJIH et al, 2012). Para a produção desses hidrogéis de lama vermelha, optou-se por utilizar o alginato de sódio, por se tratar de um polissacarídeo biodegradável e atóxico (PAQUES et al., 2014).



Optou-se por preparar hidrogéis com duas proporções diferentes, sendo obtido dois adsorventes denominados neste trabalho de ASLV50% e ASLV100%. Para isso, foram produzidas suspensões de lama vermelha e alginato de sódio em proporções de: 50% e 100% (m_{LV}/m_{AS}). A gelificação com íons metálicos divalentes (Ca^{2+}) foi utilizada para produzir o reticulado e assim fabricar *beads* esféricas do hidrogel contendo porcentagens diferentes de lama vermelhas.

Os hidrogéis de matriz de alginato de sódio composto com lama vermelha foram caracterizados quanto ao seu pH, condutividade e grau de inchamento das *beads* (GI%: mostra a capacidade de absorção de água). Foi utilizada a técnica de espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para identificar os principais grupos funcionais formados constituintes dos hidrogéis, também foram feitas análises do carbono orgânico total (TOC) liberado por esse material.

Foram realizados ensaios de remoção de pesticida, com o material desenvolvido, sendo avaliada a remoção do herbicida atrazina em meio aquoso. Para isso foram preparadas soluções do herbicida com concentração de 4mg/L, por ser essa a concentração mais comumente encontrada nas águas contaminadas. Foi utilizada uma concentração fixa de adsorvente de 2% (m/V). Os ensaios foram feitos em triplicata e realizados à temperatura ambiente por um período de 24 horas, utilizando-se as duas amostras de hidrogel produzidas: ASLV50% e ASLV100%. A concentração de atrazina em todos os testes foram determinadas por cromatografia líquida de alta performance (do inglês: *High performance Liquid Chromatography* – HPLC), do Laboratório de Multiusuários do Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba/UNESP. Com os resultados de concentração obtidos através do HPLC, foi possível determinar a Eficiência de Adsorção (EA%), calculada através da equação 1.

$$EA \% = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

Onde C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais de atrazina em mg/L.

RESULTADOS

Os resultados da composição química da lama vermelha utilizada nesse trabalho, mostram que o material tem composição química com predominância dos seguintes óxidos: de ferro (28%), de alumínio (23%), de silício (19%), de sódio (8,0%), titânio (2,9%) e cálcio (2,7%). Essa composição é bastante semelhante as demais lamas encontradas em diferentes países. Os resultados de sua condutividade e pH estão apresentados na Tabela 1 e nota-se que se trata de um material alcalino, porém com valores de pH inferiores as de outras lamas vermelhas geradas no Brasil.

Os hidrogéis de lama vermelha obtidos podem ser observados na Figura 2. Nota-se que correspondem a um material semiesféricas (denominados *beads*) de dimensão de 0,2 a 0,4 cm de diâmetro, de coloração semelhante à da lama vermelha, o que mostra uma boa incorporação desse material à matriz polimérica.

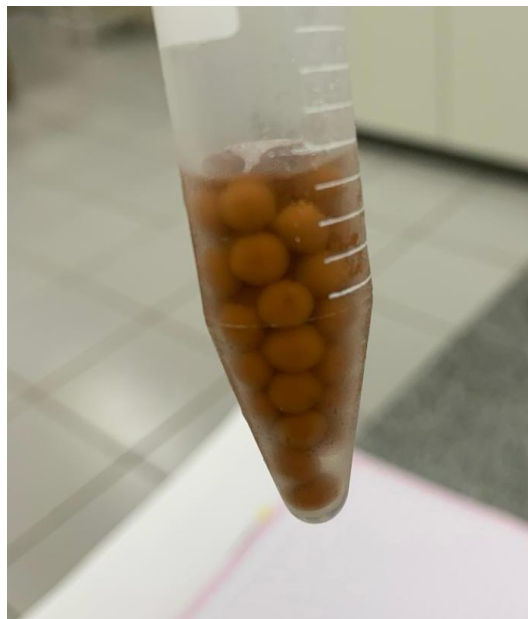


Figura 2: Hidrogéis de lama vermelha e alginato de sódio obtidos neste trabalho.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de pH e condutividade dos hidrogéis obtidos com diferentes proporções de lama vermelha, as amostras ASLV50% e ASLV100%. Nota-se que comparado a lama vermelha pó, os valores de pH e condutividade são reduzidos, indicando que o encapsulamento afeta esses parâmetros. Uma das desvantagens de trabalhar com a lama vermelha in natura é a sua alcalinidade, o encapsulamento pode auxiliar e reduzir o pH desse resíduo para uma condição de neutralidade.

Tabela 1: Medidas de pH e condutividade da lama vermelha e da lama encapsulada em alginato de sódio.

Parâmetros	Lama Vermelha (pó)	ASLV50%	ASLV100%
pH	10,17 ± 0,02	7,05 ± 0,04	7,6 ± 0,3
Condutividade (mS)	4,73 ± 0,14	0,09 ± 0,3	0,071 ± 0,013

O estudo da capacidade de absorção de água das beads de lama vermelha geradas é obtido através do grau de inchamento (GI). A curva da cinética de inchamento é apresentada na Figura 3. O grau de inchamento cresce rapidamente nas primeiras horas e depois se estabiliza, esse comportamento é observado tanto para as beads de alginato de sódio com e sem encapsulamento de lama vermelha. Como se observa na figura 3, quando o equilíbrio é alcançado, o valor de GI para o alginato é de 85% e para as beads de lama vermelha esse valor cai em torno de 70%, isso ocorre devido as características hidrofóbicas das argilas. Porém, observa-se que há pouca redução da capacidade de absorção de água em relação aos hidrogéis apenas de alginato de sódio.

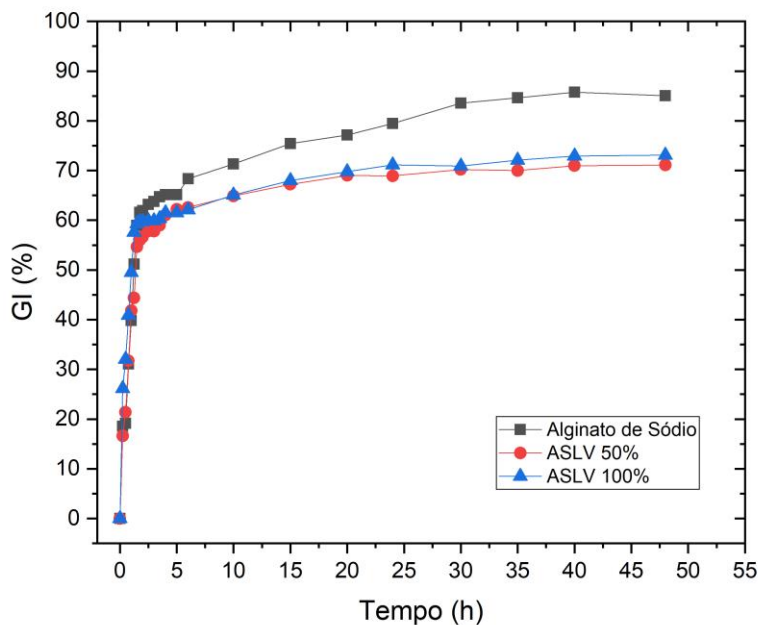


Figura 3: Cinética do grau de inchamento (GI) dos hidrogéis de lama vermelha e alginato de sódio.

Os resultados de FTIR também confirmam essa tendência na redução da hidrofília das beads de lama vermelha, como apresentado na Figura 4. Essa figura mostra uma banda inicial correspondente as ligações da presença de água (3250 cm^{-1}), que são menos pronunciadas para as medidas obtidas com as beads de lama vermelha. Todas as bandas características de hidrogéis de alginato de sódio (BAIGORRIA *et al.*, 2023) são identificados e aparecem também nos hidrogéis de lama vermelha, porém muitas vezes não tão bem definidas.

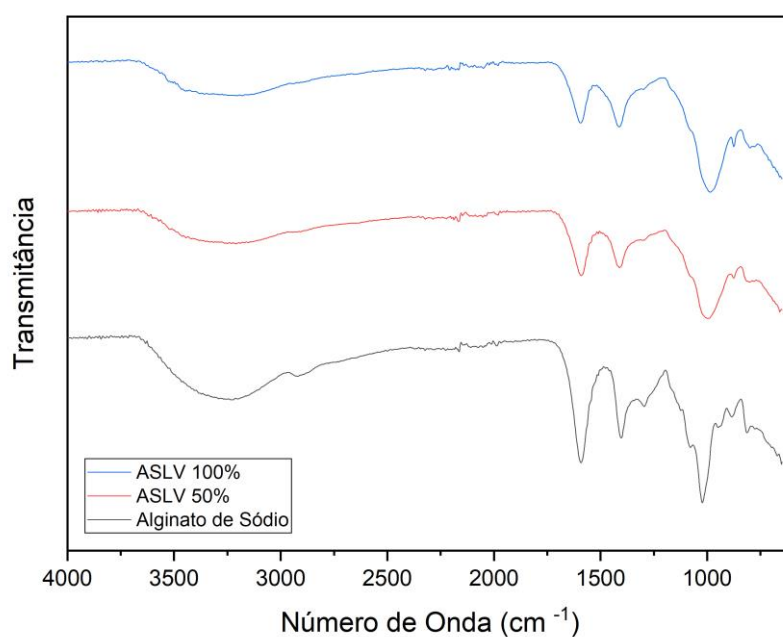


Figura 4: Curvas FTIR dos hidrogéis de lama vermelha e alginato de sódio.

Os Resultados do teor de carbono orgânico total (TCO) são apresentados na Tabela 2. Observa-se que em relação as beads obtidas somente com alginato, os hidrogéis de lama vermelha apresentam um maior teor de carbono orgânicos. Comparado com o TCO da lama vermelha na forma de pó, praticamente não há redução de carbono, indicando que o alginato não afeta esse parâmetro.

Tabela 2: Teor de Carbono orgânico total (TOC) para os hidrogéis de alginato de sódio e os hidrogéis obtidos com incorporação de lama vermelha.

Amostras	TCO (%)
Alginato de Sódio	22,6 ± 1,5
ASLV50%	27,5 ± 1,5
ASLV100%	26,4 ± 1,5
Lama Vermelha (pó)	26 ± 3

Os ensaios de remoção de atrazina utilizando os hidrogéis obtidos com lama vermelha, mostram que o manuseio da lama encapsulada é facilitado, mostrando que a preparação desse novo material realmente contribui na recuperação e regeneração do mesmo no sistema aquoso tratado. Avaliando os valores obtidos para a eficiência de adsorção (EA%) para atrazina desse novo material, em 24 horas, temos: para o adsorvente ASLV50% - 6,1%; para o adsorvente ASLV100% - 4,6%. Comparando-se com as medidas de adsorção para a lama vermelha na forma de pó que é de 4,8%, pode-se dizer que o hidrogel obtido com 50% de lama vermelha apresenta um melhor desempenho. A sinergia da lama vermelha e do alginato de sódio parecem contribuir para aumentar a capacidade de adsorção, porém uma maior quantidade da lama não melhora o processo. Isso pode ocorrer uma vez que a maior quantidade de lama vermelha dispersa no biopolímero pode provocar acúmulos em certas regiões e inibir o reticulado do biopolímero. Isso sugere que um estudo sobre a morfologia devem ser incluídos para melhorar o preparo dos hidrogéis.

CONCLUSÕES

Os Resultados deste trabalho permitem concluir que:

Os hidrogéis de alginato de sódio e lama vermelha apresentam uma boa incorporação desse material à matriz polimérica e gera material semiesférico (denominados *beads*) de dimensão de 0,2 a 0,4 cm de diâmetro.

Os hidrogéis obtidos com diferentes proporções de lama vermelha auxilia na redução da alcalinidade da lama vermelha e o grau de inchamento das beads se estabiliza numa condição de equilíbrio, inferior a do alginato puro, devido as características hidrofóbicas do resíduo. O Teor de Carbono Orgânico dos hidrogéis de lama vermelha praticamente não se altera em relação a lama vermelha na forma de pó, indicando que o alginato não afeta esse parâmetro.

Os valores para a eficiência de adsorção (EA%) de atrazina desse novo material, em 24 horas, é: 6,1% para o adsorvente ASLV50% e 4,6% para o adsorvente ASLV100%. Para a remoção de atrazina em água, o hidrogel ASLV50% é o que apresenta maior porcentagem de remoção, sendo esta superior ao da lama vermelha na forma natural.

O encapsulamento de lama vermelha em alginato de sódio na porcentagem de 50%, produz um material de boa capacidade de adsorção de atrazina em água, além de possuir vantagem de imobilizar a lama vermelha facilitando o seu manuseio como adsorvente para remediação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIGORRIA, E., GALHARDI, J.A., FRACETO, L.F (2021). Trends in polymers networks applied to the removal of aqueous pollutants: a review. *Journal of Cleaner Production*, v.295,126451. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126451.



2. BAIGORRIA, E., FRACETO, L.F. (2022a). Biopolymer-Nanocomposite Hybrid Materials as Potential Strategy to Remove Pesticides in Water: Occurrence and Perspectives. *Advanced Sustainable Systems*, v. 6, 2100243. DOI: 10.101002/adsu.202100243.
3. BAIGORRIA, E., FRACETO, L.F. (2022b) Low-cost biosorbent hybrid hydrogels for paraquat remediation of water. *Journal of Water Process Engineering*, v. 49, 103088. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103088.
4. BAIGORRIA, E., SOUZA DOS SANTOS, S., DE MOURA, M.R., FRACETO, L.F. (2023) Nanocomposite hydrogels 3D printed for application in water remediation. *Materials Today Chemistry*, v. 30, 101559. DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101559.
5. CABRERA, L. C., PASTOR, P. M. (2022). The 2020 European Union report on pesticide residues in food. *Journal of European Food Safety Authority*, v. 20, p 7215.
6. CONCEIÇÃO, F.T., SILVA, M.S.G., MENEGÁRIO, A.A., ANTUNES, M.L.P, NAVARROA, G.R.B., FERNANDES, A. M., DOREA, C., MORUZZI, R.B. (2021). Precipitation as the main mechanism for Cd(II), Pb(II) and Zn(II) removal from aqueous solutions using natural and activated forms of red mud. *Environmental Advances*, v. 4 (2021), p. 100056.
7. CUSOLI L.F., BEZERRA, C.O., QUESADA, H.B., ALVES BAPTISTA, A.T., NISHI, L., VIEIRA, M.F., BERGAMASCO, R. (2021). Modified *Moringa oleifera* Lam. Seed husks as low-cost biosorbent for atrazine removal. *Environmental Technology*, v. 42(7), p.1092-1103. DOI: 10.1080/09593330.2019.1653381.
8. ENNAJIH, H., BOUHFID, R, ESSASSI, E.M., BOUSMINA, M., EL KADIB, A., (2012). Chitosan-montmorillonite bio-based aerogel hybrid microspheres. *Microporous Mesoporous Mater.*, v.152, p. 2028-213.
9. PAQUES, J.P., VAN DER LIDEN, C.J.M., VAN RIJN, L.M., SAGIS, C. (2014). Preparation Methods of alginate nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 209, p. 163-171.
10. SCHLÖGL, S., DIENDORFER, P., BALDERMANN, A. (2023). Use of industrial residues for heavy metals immobilization in contaminated site remediation: a brief review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. v.20, p.2313. DOI: 10.1007/s13762-022-04184-x.
11. SYAFRUDIN, M., KRISTANTI, R.A., YUNIARTO, A., HADIBARATA, T., RHEE, J., AL-ONAZI, W.A., ALGARNI, T.S., ALMARRI, A.H., AL-MOHAIMEED, A.M. (2021). Pesticides in Drinking Water-A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v.18(2), p.468. DOI: 10.3390/ijerph18020468.
12. WANG, M., LIU, X., Applications of red mud as an environmental remediation material: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.408, p. 124420, 2021.