

VI-243 – ADSORÇÃO DO NÍQUEL E DO ZINCO PELA LAMA VERMELHA “RED MUD”, SUB-PRODUTO DO PROCESSO INDUSTRIAL DA BAUXITA

Rafaella Scorsatto Lange

Graduada em Engenharia Ambiental no IGCE da UNESP de Rio Claro.

Fabiano Tomazini da Conceição⁽¹⁾

Geólogo (UNESP), Mestre e Doutor em Geociências (UNESP), Livre-Docente (UNESP) com pós-doutorado em Geociências (The University of Queensland). Professor Adjunto I, DEPLAN, IGCE, Rio Claro.

Amauri Antonio Menegário

Químico Industrial (UNAERP), Mestre em Química e Doutor em Ciências (USP). Pesquisador do Centro de Estudos Ambientais, CEA, Rio Claro.

Beatriz Cestaro Pichinelli

Engenheira Ambiental (UNESP), Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental, FEB, Bauru.

Mariana Scicia Gabriel da Silva

Engenheira Ambiental (UNESP), Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental, FEB, Bauru.

Endereço⁽¹⁾: Avenida 24 A, 1515 13506-900 Rio Claro – SP. Fone +55 19 3526 9358 e-mail: ftomazini@rc.unesp.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de Ni e Zn, em amostras de lama vermelha, sub-produto industrial da bauxita, natural e ativada térmica e quimicamente. Os resultados experimentais foram ajustados segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir o melhor ajuste, com a lama vermelha ativada termicamente apresentando o maior q_{max} (em $mmol.g^{-1}$) para Ni e Zn (1,87 e 1,43, respectivamente). Assim, pode-se concluir que a lama vermelha coletada na cidade de Alumínio foi um adsorvedor efetivo, capaz de remover os metais níquel e zinco das amostras, sendo que seu desempenho foi melhor para as concentrações mais baixas de cada metal.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos, Adsorção, Isotermas, Tratamento de efluentes, Metais.

INTRODUÇÃO

A lama vermelha é derivada do refino da bauxita chamada de “red mud”, sendo um resíduo insolúvel e gerado em grandes proporções, com potencial para provocar contaminação de águas superficiais e de águas subterrâneas. Sua utilização pode trazer benefícios econômicos e ambientais, pois além de diminuir a quantidade de resíduo pela produção de alumínio, ela pode ser usada para remediação de áreas contaminadas ou tratamento de água e efluentes, como demonstrado em vários estudos (Wang et al., 2008).

Alguns elementos são considerados micro nutrientes, ou seja, em pequenas concentrações eles trazem benefício aos seres humanos, contudo em concentrações elevadas estes são tóxicos, causando diversos problemas de saúde pública. Dentre estes elementos, destacam-se os metais níquel (Ni) e zinco (Zn).

Assim, amostras de lama vermelha coletadas na cidade de Alumínio (SP) foram ativadas por tratamento térmico e químico e, posteriormente, foram obtidas as isotermas de adsorção para o Ni e Zn, utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich, permitindo quantificar seu potencial para a adsorção destes metais.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de lama vermelha foram coletadas em uma empresa produtora de alumínio, localizada na cidade de Alumínio, próximo a Sorocaba, interior de São Paulo. O primeiro procedimento foi a secagem das amostras de lama vermelha em estufa por 24 horas a 60°C. Para o início das ativações, todas as amostras foram destorroadas em cadinhos de porcelana e passadas em uma peneira com abertura de 150µm. Para ativação com ácido clorídrico, amostras da lama vermelha foram misturadas ao HCl 0,05 N na proporção de 1:25 (g de lama

vermelha para 25 mL de HCl 0,05N). Os béqueres com a mistura foram agitados na mesa agitadora por duas horas. Em seguida, permaneceram em repouso para decantação da lama ativada. Então, o sobrenadante foi retirado e à lama vermelha restante foi acrescentada água destilada, repetindo-se o processo por mais uma vez, para lavar a lama. A lama restante foi seca durante a noite à temperatura de 60°C na estufa. O tratamento com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N seguiu os mesmos procedimentos da ativação com HCl 0,05 N. No tratamento térmico da lama vermelha, as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana e levadas à mufla a temperatura de 400°C, onde ficaram durante o período de duas horas.

A preparação de amostras para os testes de adsorção foi realizada de acordo com os procedimentos de Santona et al. (2006). Primeiramente foram preparadas soluções de oito diferentes concentrações de nitratos de níquel e zinco, variando de 0,5 $\text{mmol}\cdot 25\text{mL}^{-1}$ a 5,0 $\text{mmol}\cdot 25\text{mL}^{-1}$ e 0,5 $\text{mmol}\cdot 25\text{mL}^{-1}$ a 7,5 $\text{mmol}\cdot 25\text{mL}^{-1}$, respectivamente. A cada uma das soluções foi adicionado 1g de lama vermelha. Esse procedimento foi realizado para todos os tipos de lama vermelha: natural, ativada termicamente a 400°C e quimicamente com HCl 0,05 N e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N. O experimento foi realizado em triplicatas. As concentrações de Ni e Zn foram quantificadas por ICP-OES no Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP de Rio Claro. No total, foram analisadas 246 amostras: oito concentrações diferentes para quatro ativações diferentes da lama vermelha, em triplicata; mais oito concentrações diferentes para o branco, em triplicata; mais o branco de água e ácido, em triplicata, para cada metal.

RESULTADOS

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de substância que pode ser retida na superfície do mesmo. Há muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água. Para este estudo foram utilizados os modelos de adsorção de Freundlich e o de Langmuir.

A equação de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção, e apresenta a seguinte forma:

$$q_e = K_{ad} \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

Onde:

q_e : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente;
 C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio;
 K_{ad} e n : coeficientes a serem determinados empiricamente.

Já, a equação de Langmuir é descrita por:

$$q_e = (q_{max} \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \quad (2)$$

Onde:

b e q_{max} : coeficientes a serem determinados experimentalmente.

Os valores de q_e (quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente) em mmol/g , foram calculados de acordo com a Equação 3, apresentada por Reali (1997).

$$q_e = [(C_0 - C_e) \cdot V] / m \quad (3)$$

Onde:

C_0 : concentração inicial do metal.
 C_e : concentração do metal obtida na leitura do ICP-OES.
 V = volume da solução, neste caso, 25 mL.
 m : massa do adsorvente, neste caso, 1g de lama vermelha.

A Figura 1 mostra as quatro isotermas em relação às concentrações iniciais ($q_e \times C_0$) de níquel e zinco, a fim de realizar-se uma comparação entre os diferentes tipos de lama vermelha, onde C_0 representa a concentração inicial dos metais. O parâmetro K_{ad} está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto “ n ” depende das características da adsorção. O coeficiente q_{max} corresponde à concentração de adsorvato requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente (valor máximo que q_e pode

alcançar com o aumento de C_0). Já o coeficiente “b” está relacionado à energia de adsorção e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção (DI BERNARDO, 1993).

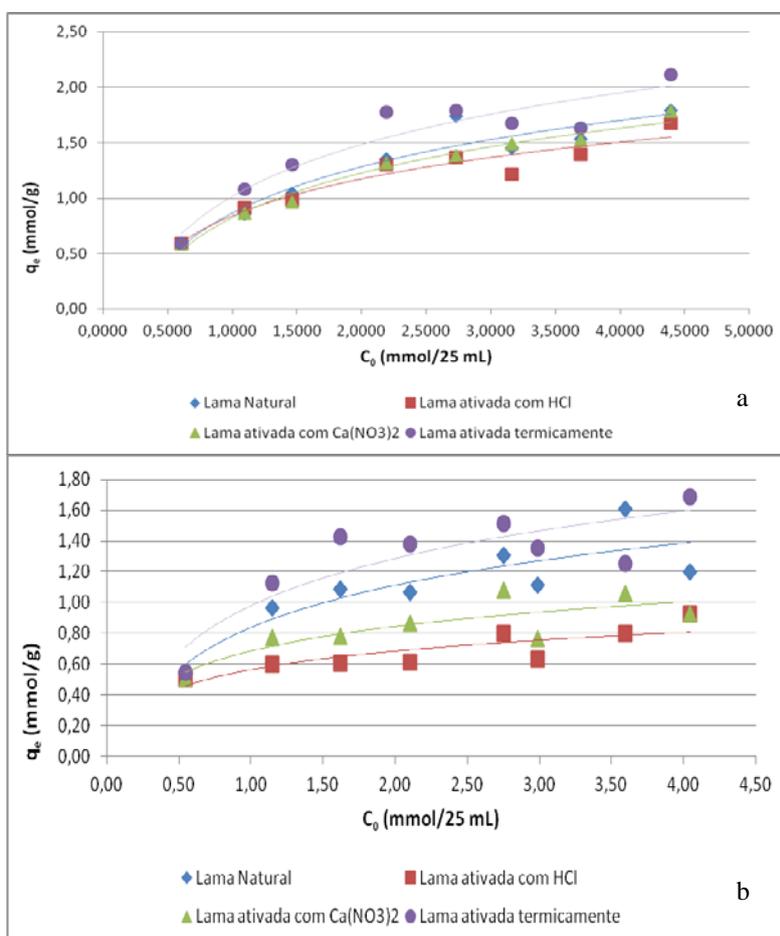


Figura 1 – Isotermas de adsorção do Ni (a) e Zn (b) para a lama vermelha natural e ativada.

Utilizando-se o modelo de Freundlich, os maiores valores de K_{ad} (em mmol.g^{-1}) para Ni e Zn foram obtidos para a lama vermelha ativada termicamente a 400°C (1,72 e 1,44, respectivamente), seguida pela lama natural (1,38 e 1,17, respectivamente), pela lama ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N (1,29 e 0,87, respectivamente) e pela lama vermelha ativada com HCl 0,05 N (1,24 e 0,69, respectivamente). O modelo de Langmuir também apresentou o mesmo comportamento do modelo de Freundlich, ou seja, a lama vermelha ativada termicamente apresentou o maior q_{max} (em mmol.g^{-1}) para Ni e Zn (1,87 e 1,43, respectivamente), seguida pela lama natural (1,80 e 1,28, respectivamente) ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N (1,77 e 0,96, respectivamente) com HCl 0,05 N (1,56 e 0,88, respectivamente).

De maneira geral, a ativação que mais apresentou efeito sobre a capacidade de adsorção da lama vermelha foi a térmica a 400°C para ambos os metais e modelos. A capacidade de adsorção dos metais pela lama vermelha pode ser comparada com valores encontrados na literatura (Tabela 1). No caso do zinco, os valores encontrados neste estudo são menores que os apresentados por Santona et al. (2006) para lama natural e ativada com ácido clorídrico, e por Vaclavikova et al. (2005), para lama vermelha natural. Porém, os resultados são maiores que os obtidos por Gupta e Sharma (2002) e Lopez et al. (1998), para lama vermelha ativada termicamente e com sulfato de cálcio, respectivamente. Já em relação ao níquel, todos os valores obtidos neste trabalho foram maiores que o encontrado por Lopez et al. (1998) para a lama vermelha ativada com sulfato de cálcio. As diferenças de adsorção devem estar atribuídas a diferentes condições de ativação das lamas vermelhas e até mesmo aos minerais descritos em cada tipo de lama vermelha estudada.

Tabela 1 – Comparação das capacidades de adsorção de Ni e Zn para diferentes tipos de lama vermelha (RM) com valores encontrados na literatura.

Metal	Adsorvente	Adsorção (mmol g⁻¹)	Referência
Ni	RM – natural	1,80	Presente estudo
	RM – HCl	1,56	Presente estudo
	RM – térmica	1,87	Presente estudo
	RM – Ca(NO ₃) ₂	1,77	Presente estudo
	RM – CaSO ₄	0,18	Lopez et al. (1998)
Zn	RM – natural	1,28	Presente estudo
	RM – HCl	0,88	Presente estudo
	RM – térmica	1,43	Presente estudo
	RM – Ca(NO ₃) ₂	0,96	Presente estudo
	RM – natural	2,04	Vaclavikova et al. (2005)
	RM – natural	2,47	Santona et al. (2006)
	RM – HCl	1,59	Santona et al. (2006)
	RM – térmica	0,18-0,22	Gupta e Sharma (2002)
RM – CaSO ₄	0,19	Lopez et al. (1998)	

CONCLUSÕES

As diferenças de adsorção devem estar atribuídas a diferentes condições de ativação das lamas vermelhas e até mesmo aos minerais descritos em cada tipo de lama vermelha estudada. Assim, pode-se concluir que a lama vermelha coletada na cidade de Aluminio foi um adsorvedor efetivo, capaz de remover os metais níquel e zinco das amostras, sendo que seu desempenho foi melhor para as concentrações mais baixas de cada metal. Também se pode concluir que a lama vermelha ativada termicamente a 400°C é que apresentou maior capacidade adsorvedora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APAK, R., GUCLU, K., TURGUT, M.H. Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud. *J. Colloids Interf. Sci.*, v.203, p.122–130, 1998.
2. DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol. 2, ABES, Rio de Janeiro, 1993.
3. GUPTA, V.K., SHARMA, S., 2002. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3612–3617.
4. LOPEZ, E., SOTO, B., ARIAS, M., NUNEZ, A., RUBINOS, D., BARRAL, M.T., Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Res.* v.32, p.1314– 1322, 1998.
5. REALI, M.A.P. Oxidação Química e Adsorção (Notas de Aula). Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos – EESC. Universidade de São Paulo – USP. São Carlos, 1997.
6. SANTONA, L; CASTALDI, P; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals. *J. Hazard. Mater.*, v.136, p.324-329, 2006.
7. VACLAVIKOVA, M., MISAELEDES, P., GALLIOS, G., JAKABSKY, S., HREDZAK, S., Removal of cadmium, zinc, copper and lead by red mud, an iron oxides containing hydrometallurgical waste. *Stud. Surf. Sci. Catal.* v.155, p.517–525, 2005.
8. WANG, S.; ANG, H.M.; TADE, M.O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, v.72, p.1621-1635, 2008.