



“TEN YEARS WORKING TOGETHER FOR A SUSTAINABLE FUTURE”

O uso de lama vermelha ativada a diferentes temperaturas como meio adsorvedor de baixo custo para corante reativo

ANTUNES, M.L.P.^{a*}, CONCEIÇÃO, F.T.^b, NAVARRO, G.R.B^b., FERNANDES, A.M.^c,
DURRANT, S.F.^a

a. UNESP – São Paulo State University (UNESP), Institute of Science and Technology, Sorocaba, S.P.

b. UNESP – São Paulo State University (UNESP), Institute of Geosciences and Exact Sciences, Rio Claro, S.P.

c. UNESP – São Paulo State University (UNESP), School of Engineering, Bauru, S.P.

*Corresponding author, malu@sorocaba.unesp.br

Resumo

Lama Vermelha é a denominação genérica do resíduo industrial gerado pelo beneficiamento da Bauxita, através do processo Bayer, para a obtenção de alumina. Trata-se de um resíduo insolúvel e altamente alcalino, cujo armazenamento pode causar danos ambientais e requer uma grande área para a sua disposição. Estudos mostram que a lama vermelha apresenta propriedades adsorvedoras, podendo ser utilizada como material de baixo custo na remediação ambiental e no tratamento de efluentes diversos. O presente estudo teve como objetivo investigar a influência do tratamento térmico da lama vermelha, na adsorção do corante reativo azul 19 (RB19), corante bastante utilizado na indústria têxtil. Os resultados deste trabalho mostram que o tratamento térmico provoca um aumento da área específica desse resíduo levando ao aumento de sua capacidade de adsorção. Verificou-se que a melhor condição de adsorção do RB 19, ocorre em meio ácido, para a lama ativada a 500°C. Nessa condição a capacidade de adsorção é de 416 mg g⁻¹, valor superior ao obtido para a lama não tratada que é de 357 mg g⁻¹. A sodalita pode ser a principal fase relacionada à capacidade de adsorção de RB19 em lamas vermelhas naturais e termicamente tratadas. No entanto, com o aumento da temperatura, há uma decomposição parcial desta fase mineral, sendo este fato responsável pelos menores valores de qm observados para a lama tratada a 800°C (337 mg g⁻¹).

Palavras-chave: Lama Vermelha, adsorção, corante têxtil, gestão ambiental

1. Introdução

A mineração brasileira tem papel significativo no mercado mundial, e se destaca por possuir a terceira maior reserva mundial de bauxita (Santana, 2014). Cerca de 98% da bauxita produzida no Brasil é utilizada na produção de alumina através do processo Bayer. Essa alumina, após sofrer redução, permite a obtenção de um dos metais mais utilizados no mundo contemporâneo, o alumínio. A mineração é fundamental para a maioria dos segmentos industriais, mas também é uma atividade geradora de grandes quantidades de resíduo. Nesse cenário, vale destacar o resíduo gerado pelo beneficiamento do minério bauxita, a chamada lama vermelha. No Brasil, são gerados mais de

“TEN YEARS WORKING TOGETHER FOR A SUSTAINABLE FUTURE”

São Paulo – Brazil – May 24th to 26th - 2017

7.000.000 de toneladas por ano deste resíduo insolúvel (Mercury et al., 2011). A lama vermelha é caracterizada como uma pasta complexa (45% de água e 55% sólido) de óxidos de diferentes metais traços numa matriz de elevada alcalinidade. O método mais comum para se dispor esse resíduo é a utilização de grandes barragens a céu aberto. Estas ocupam vastas áreas e, além do impacto visual, podem causar vazamentos e, conseqüentemente, contaminar solo e águas superficiais e subterrâneas (Enserink, 2010, Mayes et al., 2011). Uma possível utilização desse resíduo, na forma natural ou tratada quimicamente ou termicamente, é o seu uso como adsorvedor de baixo custo em remediação ambiental e tratamento de efluentes industriais (Sutar et al., 2014).

Um outro problema a se considerar surge nas indústrias têxteis. Atrelados ao alto desempenho econômico dessas indústrias estão o consumo de grande quantidade de água e a geração de grandes volumes de efluentes industriais, que possuem altas concentrações de corantes e produtos químicos. A descarga direta de corantes em corpos de água pode causar sérios problemas ambientais, reduzindo a penetração de luz e fotossíntese. Além disso, alguns corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (Wang et al., 2009). A remoção de cor de efluentes é um grande problema apresentado por este setor. Muitos corantes são estáveis à luz, calor e agentes oxidantes, e são resistentes aos tratamentos convencionais (Sun e Yang, 2003). Em particular, deve notar-se que os corantes reactivos, devido às vantagens de ter cores brilhantes e estáveis e de fácil aplicação, foram caracterizados como os corantes mais consumidos pela indústria têxtil em todo o mundo (Papic et al., 2004). No entanto, a sua remoção por um único processo de tratamento é altamente complexa devido ao seu arranjo molecular e excelente solubilidade em água. A melhor solução para remover a cor é uma combinação de tratamentos convencionais, seguida de processos adicionais, tais como a oxidação química (Mohan et al., 2001; Ling et al., 2010), a filtração por membrana (Sojka-Ledakowicz, 2010) Adsorção (Gupta e Suhas, 2009) e coagulação (Stephenson e Duff, 1996), sendo a técnica de adsorção que apresenta os melhores resultados e maior aplicação industrial (Crini, 2006). A maioria dos sistemas comerciais para a remoção de corantes em águas residuais industriais usa carbono ativado como adsorventes. No entanto, bons resultados foram obtidos com diferentes materiais alternativos e de baixo custo (Gupta e Suhas, 2009).

No presente estudo, foi selecionado um corante reativo aniônico utilizado na indústria têxtil, azul reativo 19 e foi feito um estudo da sua adsorção em lama vermelha tratada termicamente a diferentes temperaturas, 400°C, 500°C, 600°C e 800°C, comparando com a capacidade de adsorção de lama vermelha natural. As lamas vermelhas, naturais e termicamente tratadas, utilizadas neste trabalho foram caracterizadas quanto ao pH, condutividade elétrica, composição química, mineralogia e área superficial específica. Também foi avaliada a influência do pH nos ensaios de adsorção em lama vermelha natural e termicamente tratadas. O estudo de adsorção do corante nas diferentes lamas foi feito através das isotermas de adsorção, de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.

2. Métodos

2.1 Caracterização da lama vermelha

As amostras de lama vermelha utilizadas neste trabalho foram obtidas em uma planta de alumina localizada na cidade de Alumínio, Estado de São Paulo (Brasil). Inicialmente, todas as amostras de lama vermelha foram secas a 80°C durante 12 horas (RM). O tratamento térmico envolveu o aquecimento das amostras de lama vermelha num forno durante 3 horas a 400°C (RM400), 500°C (RM500), 600°C (RM600) e 800°C (RM800).

Os valores de pH e condutividade elétrica (EC) para as amostras foram medidos utilizando um pHmetro e condutivímetro de leitura direta. Foram utilizados padrões de alta pureza para calibração de pH. O medidor de condutividade elétrica foi calibrado utilizando uma solução padrão de KCl (1,0 mmol L⁻¹) de condutividade conhecida.

A composição mineral foi determinada por difração de raios-X (XRD), utilizando um difractor de raios X de grande angular Philip X-Pert, operando a 40 kV e 40 mA, com radiação CuK α . A morfologia de amostras de lama vermelha natural e tratada termicamente foi observada sob microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), com um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) acoplado. As áreas de superfície específicas (SSA) de todas as amostras

foram determinadas por métodos de adsorção BET / N₂ utilizando um instrumento Micromeritics ASAP 2010.

2.2 Estudo de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando-se as amostras RM, RM400, RM500, RM600 e RM800 e o corante Reactive Blue 19 como adsorbato. O tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção do RB19 foi de 1 hora. A influência do pH na adsorção do corante, foi estudada para dois valores diferentes: (a) pH natural da lama vermelha brasileira (10,0); e (b) na melhor condição de pH para a adsorção de RB19 pela lama vermelha (4,0), como descrito por Souza et al. (2013).

Os estudos isotérmicos foram promovidos pelo contato de 0,20 g (\pm 0,01 g) de diferentes amostras de lama vermelha e 50 mL de solução de RB19 em concentrações de 100 a 5000 mg L⁻¹, a pH 4 e 10.

As concentrações de RB19 foram determinadas utilizando o espectrofotômetro Hach DR-2800, com leitura num comprimento de onda de 590 nm. Utilizou-se água deionizada como uma amostra em branco. A quantidade de RB19 adsorvida nas diferentes amostras de lama vermelha, q_e (mg g⁻¹) foi calculada utilizando a relação de balanço de massa apresentada na Eq. 1. A percentagem de adsorção (% A) de RB19 foi calculada utilizando a Eq. 2.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$\%A = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

C_o and C_e = concentração inicial e concentração de equilíbrio da solução de corante, respectivamente (mg L⁻¹); V = volume da solução (L); W = massa de lama vermelha utilizada (g).

3. Resultados

3.1 Caracterização da lama vermelha e estudo da influencia do pH

A Tabela 1 apresenta as características de pH, Condutividade elétrica (CE) e área específica (AE) das amostras de lama vermelha. Observa-se uma variação no valor de pH entre 9,9 (RM600) e 10,8 (RM500), confirmando a alta alcalinidade deste material, mesmo após tratamento térmico. Os valores de EC foram praticamente constantes, variando de 3700 a 3600 μ S cm⁻¹. Além disso, a ativação térmica causa um aumento da área específica para RM400 (43,5 m² g⁻¹), RM500 (42,3 m² g⁻¹) e RM600 (30,2 m² g⁻¹) em relação a RM (18,7 m² g⁻¹). No entanto, o valor área específica para a lama tratada a 800°C (RM800) (15,9 m² g⁻¹) é inferior ao RM.

Tabela 1. Características das amostras de lama vermelha

Amostra	pH	EC (μ S cm ⁻¹)	AE (m ² g ⁻¹)
RM	10.5	3700	18.7
RM400	10.3	3650	43.5
RM500	10.8	3600	42.3
RM600	9.9	3600	30.2
RM800	10.4	3600	15.9

As caracterizações mineralógicas das amostras de lama vermelha (RM) apresenta hematita (Fe₂O₃), goetita (FeO (OH)), quartzo (SiO₂), gibbsite (Al (OH) 3), calcita (CaCO₃), sodalita (Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂)

e rutilo (TiO₂). No entanto, com o tratamento térmico a difração de raios-X (DRX) das amostras RM400, RM500 e RM600 mostram que o desaparecimento dos picos dos hidróxidos de alumínio e ferro.

A Fig. 1 mostra a remoção do corante RB19 utilizando as amostras de lama: RM, RM400, RM500, RM600 e RM800 a pH 4,0 e 10,0. Para a condição ácida (pH 4,0), a percentagem máxima de adsorção (% A) de RB19 é de 96%. Essa percentagem diminui para 8% com uma concentração elevada de RB19 (5000 mg L⁻¹). Isto é ocorre devido ao número limitado de sítios da superfície disponíveis para adsorção, os quais durante o processo de adsorção vão sendo ocupados pelo corante adsorvido. Para todas as concentrações testadas, na condição de pH alcalino (10,0) a remoção percentual de RB19 está entre 4 a 27%. Este valor de pH está próximo do ponto de carga zero da lama vermelha, relatado por Antunes et al. (2012).

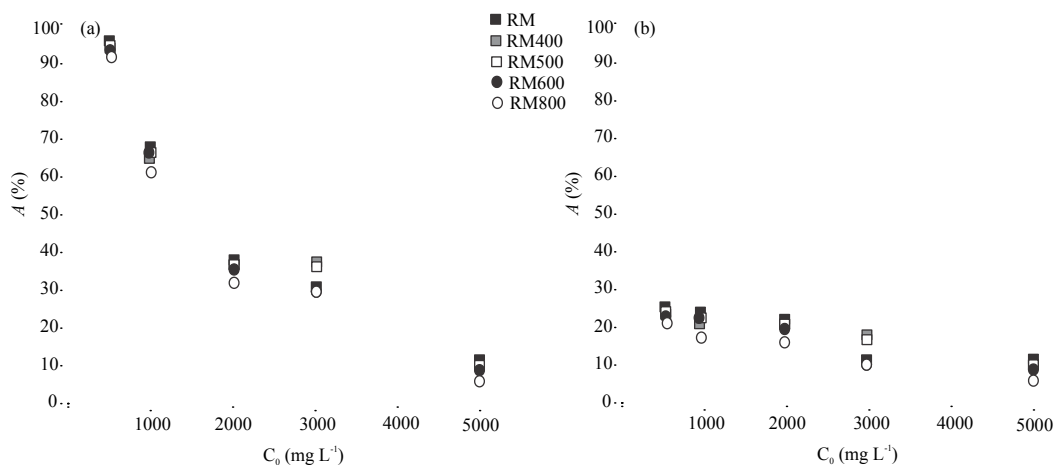


Fig.1. Efeito do pH na adsorção do corante RB 19 em diferentes condições de pH: pH4 (a) and pH10 (b).

3.2 Isotermas de adsorção

A análise das isotermas de adsorção foi feita ajustando os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir supõe que a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas de adsorvente na superfície dos adsorvedor (Malik, 2004). O modelo de Freundlich é uma isoterma empírica que pode ser usada para a sorção não-ideal que envolve sistemas de energia de superfície heterogêneos.

A Tabela 2, apresenta os resultados dos ajustes desses modelos às isotermas obtidas nas duas condições de pH. Os valores de R² indicam que independente do pH da solução, tanto para a lama vermelha natural (RM) como para as lamas tratadas termicamente o modelo de Freundlich é o que melhor se adéqua.

Observa-se pelos resultados da Tabela e, que em pH 10, as máxima capacidades de adsorção (qm) foram sempre inferiores aos valores da condição ácida. Para a condição de pH 4,0, a máxima capacidade de adsorção (qm) aumenta para a temperatura 400°C (363 mg g⁻¹) e 500°C (416 mg g⁻¹) em relação a RM (357 mg g⁻¹), provavelmente porque se observa um aumento na área específica destes materiais. Para a amostra RM600, o valor de qm (370 mg g⁻¹) é inferior aos valores encontrados para RM400 e RM500 devido à diminuição da sua área de superfície específica. A menor capacidade de adsorção é observado para a condição da lama tratada a 800°C (RM800), apresentando um valor de qm de 337 mg g⁻¹.

Como o RB19 é um corante catiónico, a presença de sodalita nas amostras de lama vermelha natural e tratada termicamente, pode ser a principal fase relacionada com a capacidade de adsorção desse material. Observa-se que a sodalite é abundante nas amostras RM, RM400, R500 e RM600. A 800°C, a

lama vermelha deve sofrer a decomposição parcial desta fase mineral, sendo este fato responsável pelos menores valores de q_m observados para a amostra RM800.

Tabela 2. Parâmetros de adsorção obtidos utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich para as amostras RM, RM400, RM500, RM600, RM800, em pH 4.0 e pH 10.

Parametros/Amostra	RM	RM400	RM500	RM600	RM800
pH 4 - Langmuir					
q_m (mg g ⁻¹)	357	363	416	370	337
K_L (50 mL mmol ⁻¹)	0.0059	0.0051	0.0042	0.0025	0.0064
R^2	0.95	0.89	0.95	0.97	0.94
pH 4 - Freundlich					
$1/n$	4.26	4.67	4.41	3.16	4.03
K_F ((mmol g ⁻¹) (50 mL mmol ⁻¹) ^{1/n})	53.9	64.8	57.3	30.7	50.7
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
pH 10 - Langmuir					
q_m (mg g ⁻¹)	35.8	57.7	68.7	54.1	34.9
K_L (50 mL mmol ⁻¹)	0.00037	0.0001	0.0001	0.0004	0.00042
R^2	0.64	0.34	0.22	0.61	0.78
pH 10 - Freundlich					
$1/n$	1.29	1.28	1.02	1.27	1.80
K_F ((mmol g ⁻¹) (50 mL mmol ⁻¹) ^{1/n})	0.11	0.09	0.03	0.07	0.13
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

4. Conclusões

O tratamento térmico não altera os valores de pH e condutividade elétrica das amostras de lama vermelha natural e tratada termicamente. A análise mineralógica mostrou que o tratamento térmico da lama vermelha provoca a transformação da mineralogia, causando um aumento na área de superfície específica.

A adsorção de RB19 em soluções aquosas sobre a lama vermelha tratada termicamente e natural foi altamente dependente do pH da solução, com a maior percentagem de adsorção a pH 4.

O modelo de isoterma de Freundlich de adsorção é o que melhor representou a adsorção de RB19 em lama vermelha. O maior valor de máxima de capacidade de adsorção (q_m) foi obtido para a amostra de lama vermelha tratada a 500°C (416 mg g⁻¹), isso deve ocorrer devido ao aumento da área específica, em relação à lama vermelha natural. No entanto, com o aumento da temperatura, há uma decomposição parcial da fase mineral sodalita, podendo ser este o fato responsável pelos menores valores de q_m observados em RM800 (337 mg g⁻¹). Assim, este estudo apresenta uma importante alternativa à reutilização de resíduo de refinamento de bauxita. Além disso, a lama vermelha tratada termicamente a 400°C e 500°C pode ser utilizada para o tratamento de efluentes têxteis apresentando uma eficiência de adsorção melhor do que da lama vermelha natural.

Referências

Antunes, M.L.P., Couperthwaite, S.J., Conceição, F.T., Jesus, C.P.C., Kiyohara, P.K., Coelho, A.C.V., Frost, R.L., 2012. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. Ind. Eng. Chem. Res. 51, 775-779.

Crini, G., 2006. Non-Conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresour. Technol. 97, 1061-1086.

Enserink, M., 2010. After red mud flood, Scientists try to halt wave of fear and rumors. Science. 330, 432-433.

Gupta, V. K.; Suhas, 2009. Application of low cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manag.* 90, 2313-2342.

Ling, S. K., Wang, S., Peng, Y., 2010. Oxidative degradation of dyes in water using $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Co}^{2+}/$ peroxymonosulfate. *J. Hazard. Mater.* 178, 385-389.

Malik, P.K., 2004. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* B113, 81-88.

Mayes, W.A., Jarvis, A.P., Burke, I.T., Walton, M., Feigl, V., Klebercz, O., Gruiz, K., 2011. Dispersal and attenuation of trace contaminants downstream of the Ajka bauxite residue (red mud) depository failure, Hungary. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5147-5155.

Mercury, J.M.R., Cabral, A.A., Paiva, A.E.M., Angelica, R.S., Neves, R.F., Scheller, T., 2011. Thermal Behavior and evolution of the minerals phases of Brazilian red mud. *J. Therm. Anal. Calorim.* 104, 634-643.

Mohan, N., Balasubramanian, N., Subramanian, V., 2001. Electrochemical treatment of simulated textile effluent. *Chem. Eng. Technol.* 24, 749-753.

Papic, S., Koprivanac, N., Bozic, A. L., Metes, A., 2004. Removal of some reactive dyes from synthetic waste water by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments.* 62, 291-298.

Santana, A.L., Alumínio, In: Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Lima, T.M., Neves, C.A.R. (Coord.), Sumário Mineral, DNPM, Brasília, 2014.

Sojka-Ledakowicz, J., Zylla, R., Mrozinska, Z., Pazdzior, K., Klepacz-Smolka, A., Ledakowicz, S., 2010. Application of membrane processes in clothing of water cycle in textile dye-house. *Desalination.* 250, 634-638.

Souza, K.C., Antunes, M.L.P., Conceição, F.T., 2013. Adsorção do corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. *Quimica Nova.* 36, 651-656.

Stephenson, R.J., Duff, S.J.B., 1996. Coagulation and precipitation of mechanical pulping effluent 0.1 Removal of carbon, colour and turbidity. *Water. Res.* 30, 781-792.

Sun, Q., Yang, L., 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Res.* 37, 1535-1344.

Sutar, H., Mishra, S.C., Sahoo, S.K., Chakraverty, A.P., Maharana, H.S. 2014. Progress of Red Mud utilization: An Overview. *Am. Chem. Sci. Journal.* 4, 255-279.

Wang, Q., Luan, Z., Wei, N., Li, J., Liu, C., 2009. The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 170, 690-698.