



Utilização de Lama Vermelha Tratada com Peróxido de Hidrogênio e Ativada por Tratamento Térmico como Meio Adsorvedor do Corante Reativo Blue 19

K. C. Souza¹, M. L. P. Antunes²

1. Universidade Estadual Paulista, São Paulo, kelltrevisan@gmail.com

2. Universidade Estadual Paulista, São Paulo, malu@sorocaba.unesp.br

Resumo

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis apresentam um nível indesejável de coloração devido à etapa de tingimento, levando à alteração da qualidade das águas ocasionando efeitos danosos ao meio ambiente. A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso no tratamento desses efluentes têxteis, porém devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais como o carvão ativado, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos de baixo custo. Dentre os materiais com grande potencial adsorvedor que podem vir a ser utilizados em substituição ao carvão ativado encontra-se a lama vermelha, resíduo gerado em grande escala, no processo de fabricação de alumínio. Em vista disso, o objetivo deste trabalho foi utilizar a lama vermelha ativada por tratamento químico por peróxido de hidrogênio e por tratamento térmico a uma temperatura de 500 °C como meio adsorvedor do corante Reativo BLUE 19. Através do modelo de Langmuir foi possível obter a capacidade de adsorção da lama vermelha de aproximadamente 192,3 mg/g, podendo-se assim concluir que as condições utilizadas no processo de adsorção foram adequadas e favoráveis à remoção do corante em solução aquosa, e que a lama vermelha quando ativada por tratamento químico e térmico apresenta-se como um adsorvedor alternativo e de baixo custo.

Palavras-chave: lama vermelha, corante, adsorção, isoterma.

1 Introdução

Um dos maiores problemas ambientais com relação à indústria de alumínio é o descarte do resíduo da bauxita, denominado de lama vermelha (red mud). A lama vermelha é um resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer de produção de alumina e esta é constituída por partículas muito finas tendo como principal característica uma elevada alcalinidade e alta área superficial (SILVA FILHO et al., 2008).

Estudos realizados com a lama vermelha sobre corrosividade, reatividade e toxicidade não a classificam como um resíduo perigoso, entretanto, indica que a sua disposição precisa ser feita em locais adequados, como lagoas de disposição, construídas com técnicas de elevado custo, que impossibilitem a ocorrência de lixiviação de seus componentes e a conseqüente contaminação dos corpos d'água da superfície e das águas subterrâneas (WANG; ANG; TADÉ, 2008).

A quantidade de lama vermelha produzida é muito grande, e a sua disposição deve prever uma grande área contribuindo assim como 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 (TSAKIRIDS; AGATZINI-LEONARDOU; OUSTAKADIS, 2004; PAN et al., 2003), podendo ser empregado na indústria têxtil para o tratamento de efluentes líquidos como adsorvente de corantes (WANG; ANG; TADÉ, 2008).

Atualmente, os materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes são o carvão ativado, a sílica-gel e as peneiras moleculares. Entretanto, a utilização desses materiais é bastante onerosa, dificultando sua aplicação na indústria (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005), podendo ser substituída pela lama vermelha.

A lama vermelha, sem tratamento, não apresenta bom rendimento como adsorvedor, porém quando ativada por tratamento térmico ou químico sofre aumento na área específica apresentando propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo, o que viabiliza sua aplicação na remoção dos corantes no tratamento de efluentes líquidos das indústrias têxteis.

No Brasil, aproximadamente 20 t/ano de corantes são consumidas pelas indústrias têxteis, e uma grande parcela é descartada como efluentes, devido à incompleta fixação do corante ao tecido durante a etapa de tingimento das fibras têxteis.

A remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas apresentado por esse setor. De acordo com Peternele; Costa; Sallo (2006), 90% dos corantes têxteis que passam pelas estações de tratamento de lodo ativado não sofrem alterações, indo diretamente para os rios.

Devido a esses problemas o objetivo deste trabalho é fazer o tratamento químico, ativando a lama vermelha com peróxido de hidrogênio a uma concentração de 20% e posteriormente fazer o tratamento térmico a uma temperatura de 500°C e avaliar o potencial dessas lamas como um adsorvedor para o corante reativo Blue 19. Contribuindo assim com soluções para os problemas ambientais relacionados ao tratamento de efluentes têxteis e reutilização do resíduo lama vermelha.

2 Metodologia

2.1 Ativação da lama vermelha por tratamento químico e térmico

As amostras de lama vermelha utilizada como adsorvente foram secas em estufa por volta de 100°C, para a remoção de água. Em triplicata foi pesado 10g da lama vermelha seca e adicionou-se 20 ml da solução de peróxido de hidrogênio a uma concentração de 20% e deixou-se na mesa agitadora por 20 minutos.

Em seguida foi feita a lavagem da lama vermelha para retirada do peróxido de hidrogênio passando por um filtro com auxílio da bomba a vácuo.

A amostra ativada por tratamento químico foi ativada por tratamento térmico, utilizando-se uma mufla à temperatura de 500°C.

2.2 Determinação do espectro de absorvância do corante BLUE 19

Neste trabalho foi utilizado o corante Reactive Blue 19 (Fig. 1), um corante azo da classe reativa, extensivamente usada pelas indústrias têxteis, cuja estrutura complexa e origem sintética dificultam a sua descolorização nos sistemas de tratamento convencionais. A seguir a fórmula estrutural do corante em estudo.

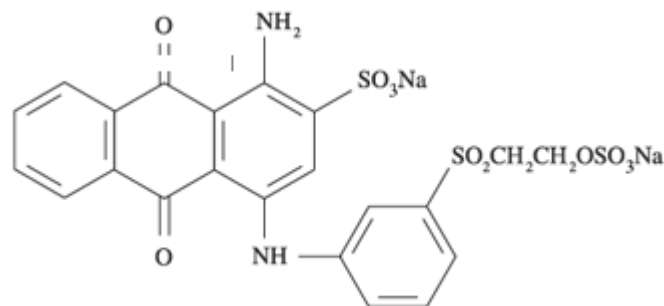


Fig. 1: Fórmula estrutural do corante BLUE 19

A espectrofotometria baseia-se no fato de que a concentração de uma substância é proporcional à sua absorção em um determinado comprimento de onda. Portanto, para identificar a concentração de corante, é necessário medir a absorção de radiação da solução no comprimento de onda de máxima absorbância.

Para a identificação do comprimento de onda de máxima absorbância para o corante em estudo, foi obtido o seu espectro de absorbância utilizando-se o espectrofotômetro da marca HACH e modelo DR/2800.

Para isso, foi utilizado 0,01 g do corante BLUE 19 diluído em 100 ml de água destilada utilizando uma proveta. Um pequeno volume desta solução de concentração igual a 100mg/L foi transferido para uma cubeta através da pipeta, para análise ao espectrofotômetro.

Utilizando-se o espectrofotômetro foi selecionado comprimentos de onda entre 340 a 840 nm e obtiveram-se as absorbâncias relativas a cada comprimento. A cada variação no comprimento de onda selecionado, era feita a leitura do branco (água destilada) e em seguida da solução de corante.

Com este procedimento, obteve-se um gráfico relacionando o comprimento de onda com a absorbância equivalente, ou seja, o espectro de absorbância para o corante em estudo.

2.3 Determinação da curva de calibração de concentração para o corante BLUE 19

A curva de calibração de concentração baseia-se no fato de que a concentração do corante é proporcional à sua absorção no comprimento de onda de máxima absorbância, sendo construída por meio da preparação de soluções de corantes com concentrações conhecidas determinando a absorbância equivalente, obtendo-se assim, um gráfico da absorbância versus concentração denominada curva de calibração.

Para isso, foi preparada uma solução inicial de 5000 mg/L, a partir da qual se preparou cinco soluções em cubetas na seguinte concentrações: 500, 1000, 2000, 3000 e 5000 mg/L.

Em uma cubeta foi adicionada água destilada e levada ao espectrofotômetro para ser utilizada como branco. Em seguida, mediu-se a absorbância para cada concentração preparada. Os resultados foram apresentados em um gráfico de concentração versus absorbância e em seguida foi feito o ajuste da função por meio do software Microsoft Excel 2007.

2.4 Ensaios de adsorção com a lama vermelha para determinação da concentração de equilíbrio (C_{eq})

Para a determinação da concentração de equilíbrio, ou seja, a concentração na qual ocorre a máxima adsorção foi necessário um monitoramento ao longo do tempo das concentrações de corante das soluções preparadas.

Em triplicata pesou-se 0,2 g de lama vermelha ativada e adicionou-se as seguintes concentrações de corantes: 500, 1000, 2000, 3000 e 5000 mg/L. Através do pHmetro foi feito o ajuste do pH das soluções para o pH4, utilizando uma solução de 20% de ácido clorídrico.

Para que a concentração de equilíbrio fosse determinada as amostras ficaram na mesa agitadora a uma velocidade de 250 rpm sendo analisadas nos seguintes tempos: 1, 3, 5, 8 e 12 horas de agitação.

A cada agitação, as soluções eram transferidas dos erlenmeyers para os tubos de ensaios, em seguida colocados na centrífuga a uma rotação de 3500 rpm durante 20 minutos para a decantação da lama vermelha para posteriormente serem feitas as medidas de absorvância para cada solução.

O valor da absorvância foi então aplicado à equação da reta fornecida pela curva de calibração, obtendo-se assim a concentração de equilíbrio.

2.5 Determinação da capacidade de adsorção da lama vermelha ativada por tratamento químico e térmico

O potencial de adsorção para corantes têxteis das lamas ativadas foi avaliado através do estudo das isotermas de adsorção.

O fenômeno da adsorção foi avaliado, quantitativamente, através da construção de isotermas de adsorção. Estas são equações matemáticas que descrevem a relação entre a quantidade de um determinado soluto adsorvido pela interface e a sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio (MOUTA et al., 2008).

O gráfico da isoterma é dado pela concentração do adsorvato em solução (concentração de equilíbrio – C_{eq}) versus a concentração da substância adsorvida por quantidade de adsorvente (x/m) (BONIOLO, 2008).

As isotermas de adsorção obtidas fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção e mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes. Foi utilizado para essa análise o modelo de Langmuir.

Esta forma de isoterma é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa como:

$$q = \frac{q_m K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (1)$$

ou

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_{ads} q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (2)$$

Onde,

q = quantidade adsorvida ($mg\ g^{-1}$);

q_m = quantidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$);

K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção;

C_{eq} = concentração de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$) (KIMURA *et al.*, 2000).

A equação 1 representa a equação de Langmuir na sua forma não linear, a equação 2 representa a regressão linear da equação de Langmuir.

Para obter as isotermas de adsorção foi pesado 0,2 de lama vermelha ativada e adicionados 50 ml de corante com concentração conhecida.

A experiência foi feita em triplicata e utilizou cinco concentrações diferentes dando um total de 15 amostras a serem analisadas. Foi ajustado o pH para 4 utilizando concentração de HCl 20 % e dispostas na mesa agitadora por 1 hora. Em

seguida o material foi separado por centrifugação e o sobrenadante analisado por espectrofotometria, verificando assim as novas concentrações.

3 Resultados e Discussões

3.1 Espectro de absorvância do corante BLUE 19

O espectro de absorvância obtido é apresentado na fig. 2. A partir desse espectro, foi possível observar um pico de absorvância por volta de 590 nm. Este pico indica o comprimento de onda correspondente a máxima absorvância para o corante utilizado neste trabalho. Para os ensaios de adsorção do corante BLUE 19 foi sempre utilizado esse comprimento de onda.

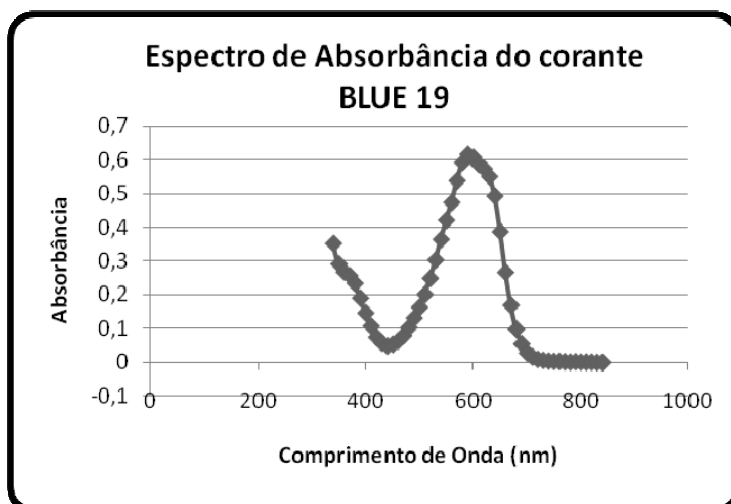


Fig. 2: Espectro de absorção do corante BLUE 19

3.2 Curva de calibração de concentração

A partir das concentrações do corante BLUE 19 conhecidos e da leitura do espectrofotômetro para o comprimento de onda de 590 nm, obteve-se uma curva de calibração como apresentada na fig. 3.

Foi feito um ajuste linear aos pontos experimentais, possibilitando obter uma equação de reta com alta confiabilidade, uma vez que o coeficiente de correlação (R^2) apresentou um valor próximo de 1.

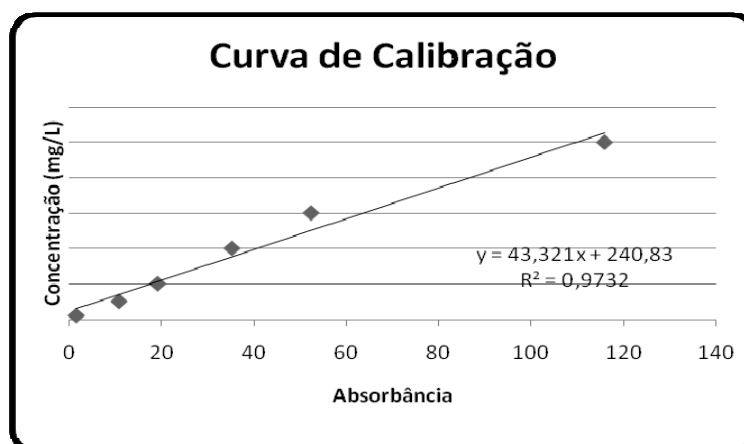


Fig. 3: Curva de Calibração

3.3 Ensaios de adsorção com a lama vermelha para determinação do tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio foi determinado realizando-se, para uma mesma amostra, cinco agitações com duração de tempo variável. As concentrações obtidas após cada agitação são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Concentrações obtidas após cada agitação

Lama ativada	Concentração de corante mg/L	Concentrações (mg/L)				
		1h	3h	5h	8h	12h
Água oxigenada à 500°C	500	267,111	255,285	254,447	319,197	335,212
	1000	468,453	405,349	402,143	596,033	591,716
	2000	1021,547	1044,102	935,4534	1016,464	1026,312
	3000	1394,67	1245,56	1299,364	1326,05	1190,239
	5000	4280,542	4194,925	4221,135	4453,523	4603,789

Com os resultados das concentrações relativas a cada período de agitação, foi possível construir um gráfico da concentração de corante (mg/L) versus tempo (h) de agitação conforme fig. 4.

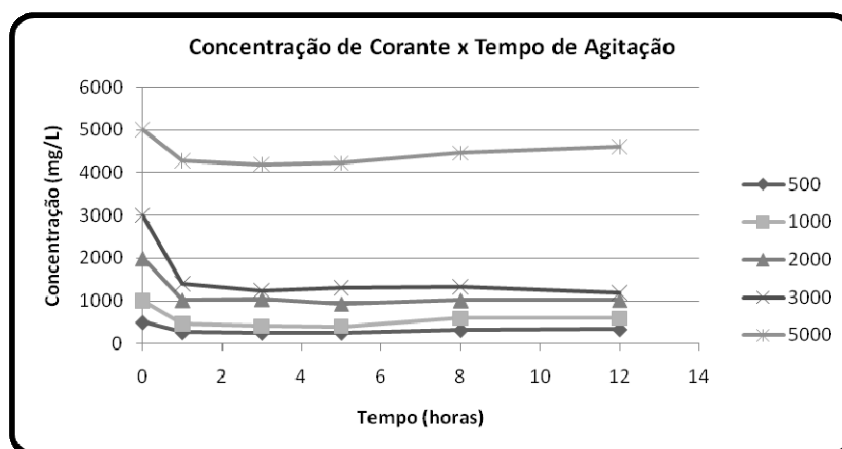


Fig. 4: Variação das concentrações das amostras com lama vermelha em função do tempo

Pela análise dos dados da tabela 1 e da figura 4, fica clara a alta taxa de adsorção para todas as concentrações na primeira agitação, ou seja, no tempo de 1 hora de agitação obteve a máxima adsorção do corante, caracterizando assim a concentração de equilíbrio.

3.4 Ensaios de adsorção com lama vermelha para obtenção das Isotermas

Para a concentração das Isotermas, foi realizado um ensaio utilizando o tempo de equilíbrio de 1h. O ensaio foi realizado em triplicata e posteriormente tirou-se a média, obtendo-se a concentração de equilíbrio (C_{eq}) e a quantidade adsorvida (q_e). Estes resultados, bem como a adsorção relativa à concentração inicial são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Concentração de equilíbrio (C_{eq}), quantidade adsorvida (q_e) e taxa de adsorção

Concentração Inicial mg/L	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)	% adsorção
500	267,111	58,222	46,58
1000	468,453	132,887	53,15
2000	1021,547	244,613	48,92
3000	1394,67	401,332	53,51
5000	4280,542	179,865	14,39

A partir desses dados foi construída a isoterma (fig. 5) e ajustado o modelo de Langmuir.

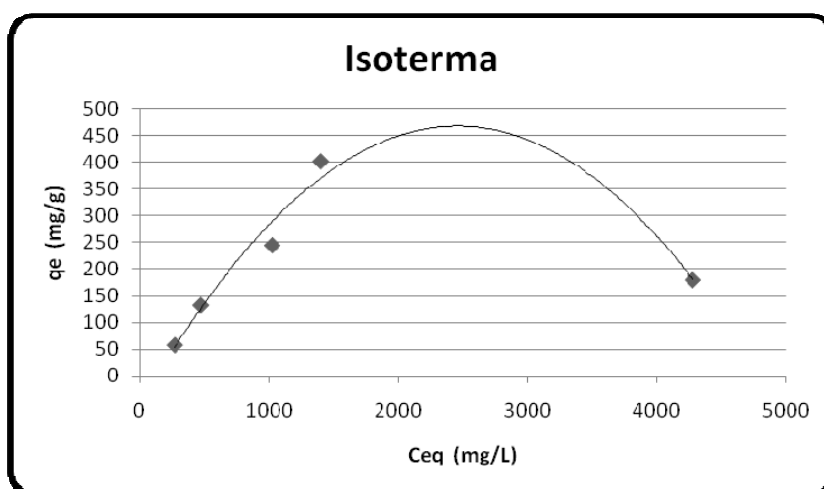


Fig. 5: Isoterma de adsorção

Pelo gráfico da isoterma, é possível afirmar que a Isoterma tem a tendência de seguir o modelo de Langmuir como o esperado. Isso indica que a quantidade de corante adsorvido em um grama de lama vermelha tende atingir um limite que será estimado através da equação de Langmuir.

O Gráfico da linearização (Fig. 6), apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9528 indicando uma correlação muito boa dos dados experimentais.

O ajuste da isoterma de Langmuir de forma linearizada é apresentada na figura abaixo:

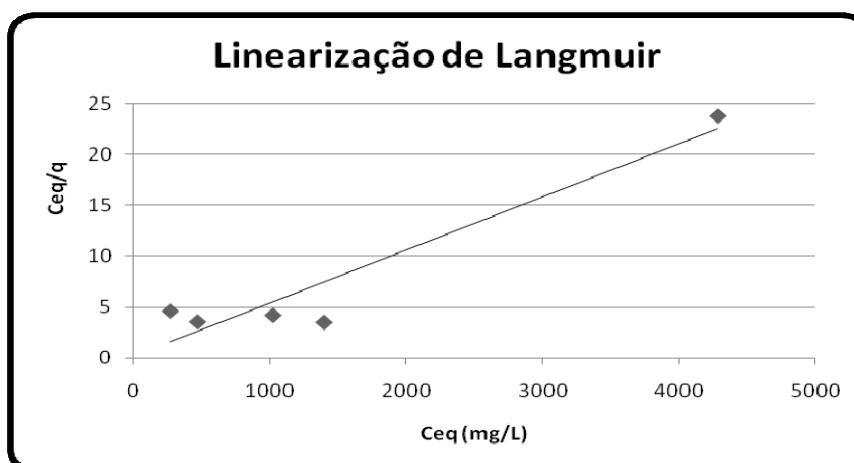


Fig. 6: Linearização da isoterma

Utilizando o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção da monocamada da lama vermelha (qm) apresentou um valor de 192,3 mg/g, condizendo com o patamar de saturação, o qual é possível identificar no gráfico da isoterma.

A remoção do corante foi satisfatória, tanto pelos meios quantitativos quanto por meio da comparação visual. A fig. 7 apresenta a concentração inicial de 500 mg/L (à direita) e a concentração final de 267,11 mg/L (à esquerda) após a adsorção, apresentando uma taxa de adsorção de aproximadamente de 50%.



Fig. 7: Amostras de concentração inicial de 500 mg/L (à direita) e concentração final de 267,11 mg/L (à esquerda)

4 Conclusão

O modelo de Langmuir se ajustou adequadamente para o conjunto de dados de adsorção, tem em vista que o coeficiente de correlação igual a 0,9528. Isso significa que a adsorção se torna mais difícil com o aumento da concentração, sendo a capacidade máxima de adsorção da lama vermelha para o corante BLUE 19 igual a 192,3 mg/g.

Isso pode ser observado também pela taxa de adsorção, sendo de aproximadamente 50 %, com exceção para a concentração de 5000 mg/L, onde a taxa de adsorção é de 14,39 %.

Com isso, pode-se concluir que a utilização da lama vermelha em escala industrial deve ser precedida de um estudo prévio das características dos corantes e do pH do meio, pois estas são duas condições importantes para se ter uma boa adsorção, podendo trazer benefícios tanto econômicos quanto ambientais.

5 Bibliografia

Bonniolo, M. R. Biossorção de urânio nas cascas de banana. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. São Paulo, 2008.

Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, São Paulo v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000300013&lng=en&nrm=iso. Acessado em fevereiro/2001.

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. Disponível em:

<http://www.periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/3003/220>
3. Acessado em fevereiro/2001.

Mouta, E. R.; Melo, W. J.; Soares, M. R.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C. Adsorção de selênio em latossolos. Rev. Bras. Ciênc. Solo, Viçosa, v.32, n.3, junho 2008. Disponível em

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832008000300012&lng=en&nrm=iso. Acessado em fevereiro/2001.

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. Disponível em:

http://florestasenergeticas.com/arquivos/p_remocao_lignocelulosicos_28787.pdf. Acessado em fevereiro/2001.

Silva Filho, E. B.; Alves, M. C. M.; Motta, M.; Oliveira, E. H. C.; Brander Junior, W. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. Quím. Nova, São Paulo, v. 31, n. 5, 2008 . Available from

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500008&lng=en&nrm=iso. Acessado em janeiro/2001.

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.

Wang, S.; Ang, H. M.; Tadé, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. Chemosphere, v. 72, p. 1621-1635, 2008.