

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA LAMA VERMELHA TRATADA TERMICAMENTE A 400°C NA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

M. L. P. Antunes; T. B. Rangueri
UNESP/ Sorocaba – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho
NATEL – Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas
Avenida Três de Março, 511
18087-180 Sorocaba - SP
malu@sorocaba.unesp.br

RESUMO

A produção do alumínio metálico gera uma quantidade enorme de lama vermelha como resíduo industrial. O armazenamento desse material causa sérios danos ambientais e necessita de extensa área para sua disposição. Desenvolver tecnologias que permitam a sua reutilização torna-se uma alternativa. Estudos mostram que a lama apresenta propriedades adsorvedoras, podendo ser utilizada no tratamento de efluentes líquidos, gasosos e têxteis. O presente trabalho apresenta a caracterização por difração de raios-X e área superficial específica da lama vermelha brasileira ativada termicamente a 400°C avaliando a capacidade de adsorção desse material para o corante reativo azul 19 em pH 4. Através da construção de isotermas de Langmuir foi possível determinar sua capacidade de adsorção desse material e obteve um valor médio de 136,9 mg/g. Os resultados permitem concluir que a lama vermelha ativada termicamente a 400°C apresenta potencial como adsorvedor alternativo e de baixo custo para o corante reativo azul 19.

Palavras-chave: Lama Vermelha, Adsorção, Corantes Têxteis, Langmuir.

INTRODUÇÃO

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, e no mundo contemporâneo tem grande importância econômica. É o segundo metal mais produzido no mundo, atrás apenas do ferro (1). O minério utilizado para a obtenção

do alumínio metálico é a bauxita, constituída essencialmente por óxidos e hidróxidos de alumínio e impurezas de ferro e silício (2).

Para o refino da bauxita é utilizado o processo Bayer (3), cuja meta é a produção de alumina. O alumínio é obtido a partir da alumina pelo processo Heroult-Hall.

A produção mundial de alumínio gera uma enorme quantidade de lama vermelha (denominação genérica para o resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer (3)) como resíduo industrial. A composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita, mas normalmente, a lama vermelha é constituída de ferro e sílica presentes na bauxita (1) e é extremamente alcalina.

Em geral o destino desse resíduo são lagoas de disposição, onde o resíduo é armazenado por tempo infinito. Essas lagoas exigem uma monitoração permanente, uma vez que acidentes com esse dispositivo, podem causar sérios danos ambientais, como aconteceu em 2010 na Hungria (4).

A lama vermelha tem sido estudada com o objetivo de se encontrar novas utilizações (5) e assim minimizar o impacto causado por este poluente no ambiente.

O NATEL (Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas) da UNESP vem estudando o uso da lama vermelha como meio adsorvedor de corantes têxteis (6). Esta é uma técnica alternativa para o tratamento de efluentes têxteis e tem mostrado grande eficiência na remoção da cor.

Para se tornar um meio adsorvedor, a lama vermelha deve ser ativada termicamente ou quimicamente. Neste trabalho a lama vermelha foi ativada termicamente a 400°C e avaliou-se sua capacidade de adsorção para o corante reativo azul 19. Os parâmetros dessa avaliação foram obtidos através da construção de isotermas de adsorção e de sua linearização através do modelo de Langmuir.

MATERIAIS E MÉTODOS

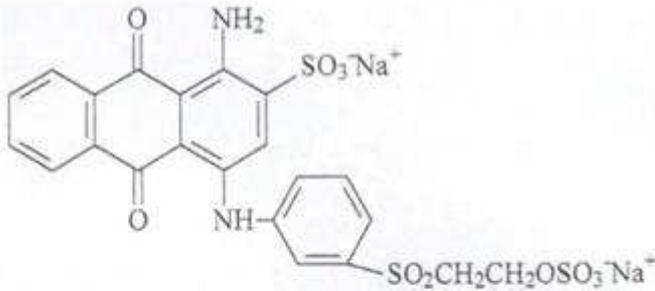
Caracterização do Corante

O corante utilizado para o estudo de adsorção em lama vermelha foi o corante reativo azul 19, cujas principais características estão apresentadas na tabela 1.

Com o intuito de identificar o comprimento de onda de máxima absorvância para esse corante, foi obtido o seu espectro, utilizando-se um espectrofotômetro da

marca Hack UV-visível modelo DR2800, entre os comprimentos de onda de 400 a 700nm. Utilizou-se para isso uma concentração de corante de 500mg/L.

Tabela 1 – Características do corante reativo azul 19

Fórmula estrutural	
Nome genérico (Colour Index)	C.I. Reactive Blue 19
Registro no C.A.S.	2580-78-1
Fórmula molecular	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₁₁ S ₃ Na ₂
Massa molar	626.54 g.mol⁻¹
Classe	Reativo
Grupo cromóforo	função antraquinona (C₁₄H₈O₂)
Grupo reativo	vinilsulfona (-SO ₂ CH=CH ₂)
Grupo de solubilização	SO₃Na⁺

Ativação e caracterização da lama vermelha como meio adsorvedor

A lama vermelha brasileira utilizada como meio adsorvedor neste trabalho foi coletada em uma indústria de processamento de bauxita na cidade de Alumínio, localizada no interior do estado de São Paulo (Brasil).

Esse material foi seco em estufa a 90°C por um dia e submetida ao processo de ativação térmica. Para isso a lama foi queimada em uma mufla a 400°C por três horas.

As amostras de lama ativadas termicamente foram caracterizadas quanto à estrutura cristalina e área superficial específica.

A área superficial específica das amostras foi obtida através da adsorção física de nitrogênio (N₂) a baixas temperaturas, e foram calculadas empregando o método B.E.T. (7). Os dados de adsorção foram obtidos utilizando um equipamento Porosímetro Micromeritics ASAP 2010.

A mineralogia das amostras de lama foi obtida utilizando-se um difratômetro de raios-X Phillips X'Pert modelo MPD (PW3050/10), através da radiação k-alfa do cobre, sendo o equipamento operado a 40kV e 40mA.

Estudo de adsorção do corante

Inicialmente foi determinado o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo necessário para que ocorra a máxima adsorção do corante. Isso foi feito através de um acompanhamento da concentração do corante ao longo do tempo. Foram preparadas soluções de corante em diversas concentrações (500, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000mg/L) a partir da diluição de uma solução-padrão de maior concentração. Essas concentrações de corante foram colocadas em contato com 0,2g de lama vermelha ativada a 400°C e mantidas sob agitação em uma mesa agitadora (velocidade de agitação de 210 rpm). Esse experimento foi conduzido com pH constante igual a 4 e temperatura de 25°C. A cada 15 minutos era recolhida uma alíquota de cada solução, centrifugada e determinada a sua concentração através de espectrofotometria na região UV-visível. As amostras foram acompanhadas por um período total de 5 horas.

O fenômeno da adsorção foi avaliado quantitativamente através da construção de isotermas de adsorção. As isotermas foram obtidas medindo-se a quantidade de corante adsorvido por grama de lama vermelha (q) em função da concentração de equilíbrio do corante (C_{eq}).

As isotermas foram obtidas partindo-se de diferentes concentrações iniciais da solução corante (500 a 4000mg/L) colocadas em contato com uma massa constante (0,2g) de lama vermelha ativada sob agitação durante o tempo necessário para se obter o equilíbrio de adsorção, período este definido através do ensaio descrito anteriormente. O pH foi mantido em 4 durante a condução do experimento e os ensaios foram feitos sempre em triplicata. A concentração final do corante foi determinada através de espectrofotometria na região UV-visível.

Para a construção das isotermas, a quantidade de corante adsorvido, q (mg/g), foi calculada através do balanço de massa da equação A (8):

$$q \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_{eq}) V/W \quad (A)$$

em que C_0 é a concentração inicial em mg/L, V é o volume da solução (L) e W a massa de lama vermelha utilizada (g).

A análise dessas isotermas foi obtida através do modelo de Langmuir descrita pela equação B (9).

$$q = (q_m K C_{eq}) / (1 + K C_{eq}) \quad (B)$$

em que q_m é a massa de soluto adsorvida requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg/g) e K é a constante de Langmuir, relacionada à energia de adsorção. O ajuste foi obtido através do programa Excel.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização do Corante

A figura 1 apresenta a medida de absorbância em diferentes comprimentos de onda (λ) na região do visível, para o corante reativo azul 19. O valor do comprimento de onda encontrado para a máxima absorbância foi de $\lambda = 590$ nm, sendo este valor utilizado em todas as medidas de absorbância realizadas.

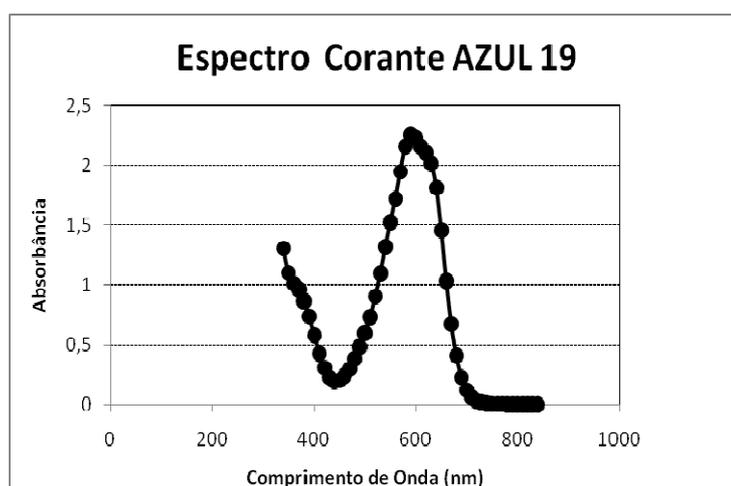


Figura 1: Curva de absorbância para o corante Azul 19.

Ativação e caracterização da lama vermelha como meio adsorvedor

A área superficial específica para a lama vermelha ativada a 400°C foi medida e obteve-se um valor de 39,06 m²/g. Comparado com o valor medido para a lama vermelha sem tratamento que é de 31,25 m²/g (10), nota-se que a ativação térmica da lama vermelha provoca um aumento em sua área superficial específica.

A análise por difração de raios-X da lama vermelha tratada termicamente a 400°C apresenta como fases cristalinas: hematita, Quartzo, Calcita, Caulinita, Rutilo e silicatos de sódio e alumínio. A sua mineralogia é um pouco diferente da lama vermelha pura (sem ativação) (10). Isso se deve ao fato da queima provoca a transformação dos hidróxidos presentes na lama em óxidos.

Estudo de adsorção do corante

O tempo de equilíbrio obtido para a adsorção do corante reativo azul 19 pela lama vermelha ativada a 400°C foi estabelecido como sendo de 30 minutos. Isso pode ser observado na figura 2. A partir de meia hora as concentrações do corante variaram muito pouco, e apresentam uma tendência em permanecer constante.

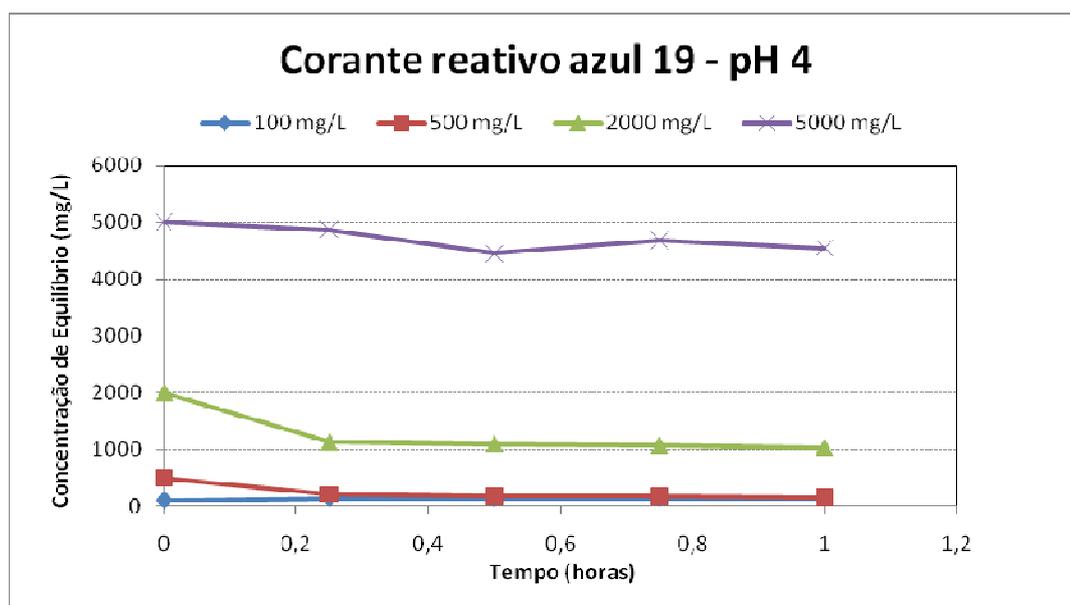


Figura 2: Tempo de Equilíbrio Corante AZUL 19 em pH 4.

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de adsorção do corante reativo azul 19, quando se utiliza a lama vermelha ativada termicamente a 400°C. Os resultados obtidos mostram uma alta porcentagem de remoção do corante, atingindo uma redução de até 95% do mesmo, para concentração inicial de 500mg/L.

Tabela 2 – Porcentagem de adsorção do corante reativo azul 19 pela lama vermelha ativada a 400°C (pH 4)

Concentração inicial de corante (mg/L)	% de adsorção
500	95,5
1000	64,0
1500	42,0
2000	34,8
2500	16,3
3000	39,2

A isoterma de adsorção construída com os dados obtidos neste trabalho é apresentada na figura 3.

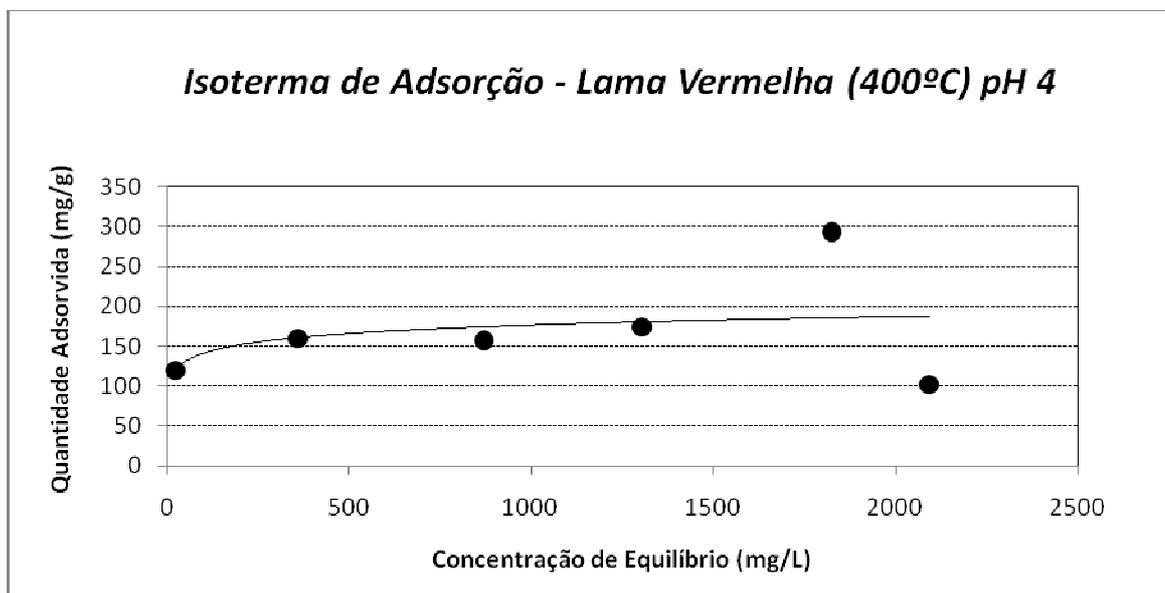


Figura 3: Isoterma de Adsorção Corante AZUL 19 em pH 4.

A isoterma de adsorção mostra o comportamento adsorvedor da lama frente às diferenciadas concentrações de equilíbrio de corante. Nota-se que a adsorção da lama tende a se tornar constante, mesmo para diferentes soluções de corante. Comportamento esperado para o modelo de Langmuir.

A isoterma apresentada na figura 3 foi feito o ajuste do modelo de Langmuir, isso é obtido através da linearização da equação 2.

A figura 4 apresenta a linearização obtida segundo o modelo de Langmuir, cujo valor de R^2 é 0,7. A partir desse ajuste pôde-se determinar a capacidade máxima de adsorção da monocamada de lama vermelha (q_m). O valor obtido foi de 136,9mg/g para o corante reativo azul 19.

Comparando-se esse valor com dados da literatura (11) nota-se que esse valor é superior a adsorção obtida com serragem de madeira e obtida com carvão de casca de coco ou de casca de eucalipto. Isso mostra que a lama vermelha quando comparada com adsorvedores alternativos de corantes, apresenta um bom desempenho.

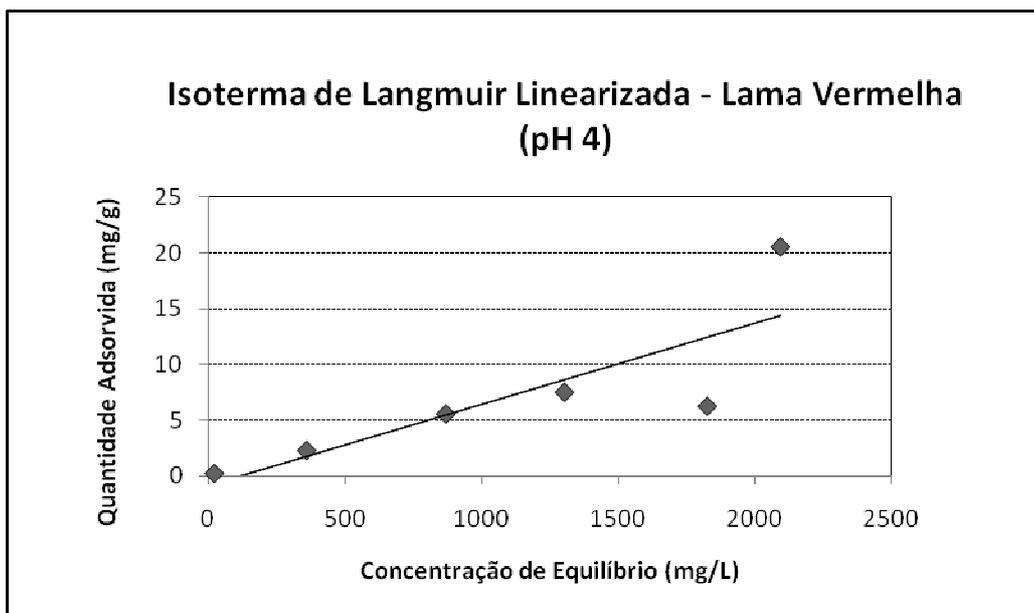


Figura 4: Isoterma de Langmuir linearizada – Corante AZUL 19 pH 4.

CONCLUSÕES

A ativação da lama vermelha através de tratamento térmico provoca um aumento na área específica desse material e provoca a transformação dos hidróxidos presentes na lama em óxidos.

A utilização da lama vermelha ativada a 400°C como meio adsorvedor para o corante reativo azul 19 apresenta uma alta porcentagem de adsorção, atingindo uma redução de 95,5% para concentrações iniciais de 500mg/L.

A capacidade máxima de adsorção da lama vermelha ativada termicamente a 400°C para o corante reativo azul 19, obtida através do modelo de Langmuir é de 136,9mg/g. Este valor demonstra que a capacidade de adsorção da lama ativada termicamente é superior a de outros adsorventes já estudados. Sendo assim esse resíduo apresenta resultados satisfatórios para o tratamento do corante reativo azul 19, podendo ser considerado como uma alternativa de baixo custo para o tratamento de efluentes têxteis

AGRADECIMENTOS

FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

REFERÊNCIAS

- (1) MARTINES, R. A. C., **Mineração de Metais Não Ferrosos - Alumínio** In: Economia Mineral do Brasil 2009, disponível em: [http://www.dnrm.gov.br/Economia Mineral do Brasil 2009](http://www.dnrm.gov.br/Economia%20Mineral%20do%20Brasil%202009), acessado em 01/09/2010.
- (2) SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas – vol.1**. São Paulo: Ed. E. Blucher, 1989.
- (3) HIND, A.R; BHARGAVA, S.K; GROCCOTT, S.C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.146, p. 359-374, 1999.
- (4) RUYTERS, S.; MERTENS, J.; VASSILIEVA, E.; DEHANDSCHUTTER, B.; POFFJIN, A.; SMOLDERS, E. The red mud accident in Ajka (Hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil. *Environmental Science and Technology.*, v.45, p. 1616 – 1622, 2011.
- (5) 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.
- (6) JESUS, C.P.C., ANTUNES, M.L.P. Utilização de lama vermelha ativada por tratamento térmico como meio adsorvedor do corante reativo azul 19. In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, PR, 2010. **Anais...**São Paulo, ABC, 2010, p. 2231-2242. Ref. 13-018.
- (7) BRUNAUER, S; EMMETT, P.H; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J.Am. Chem. Soc.**, v.60, p. 309-319, 1938.
- (8) MALIK, P.K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials** v.B113, p. 81, 2004.
- (9) Mc CASH, E.M. **Surface Chemistry**, 1ed. New York: Oxford University Press, 2001.

(10) ANTUNES, M.L.P.; JESUS, C.P.C.; RUSSO, A.C.; COELHO A.C.V.; KIYOHARA, P.K. Caracterização da lama vermelha, resíduo da bauxita, ativada por tratamento térmico. In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, PR, 2010. *Anais...*São Paulo, ABC, 2010, p. 2231-2242. Ref. 13-027.

(11) ANTUNES, M.L.P.; CAMARGO, S.R.G.; JESUS, C.P.C.; RUSSO, A.C. Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. *Revista de Estudos Ambientais*, v.12, n.2, p. 6-14, 2010.

EVALUATION OF THE POTENTIAL OF RED MUD HEAT TREATED AT 400 °C IN ADSORPTION OF TEXTILE DYES

ABSTRACT

The production of aluminum metal generates a huge amount of red mud as industrial waste. The storage of such material causes serious environmental damage and needs large area for your disposal. Develop technologies that allow its reuse is an alternative. Studies show that the mud has adsorbent properties and may be used in the treatment of wastewater, gas and textiles. This work presents the characterization by X-ray diffraction and surface area of the red mud Brazilian thermally activated at 400 ° C to evaluate the adsorption capacity of this material to the dye reactive blue 19 in pH 4. Through the construction of the Langmuir isotherm was determined adsorption capacity, which, in alkaline media, got an average of 136.9 mg / g. The results suggest that under certain conditions, the red mud has potential as an alternative adsorbent and low cost.

Key-words: Red Mud, Adsorption, Textile Dyes, Langmuir.