

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA LAMA VERMELHA TRATADA TERMICAMENTE A 400°C NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO YELLOW 145 EM pH 4.

(T. B. Rangueri), (K. C. de Souza), (V. F. de Lima), (M. L. P. Antunes),

UNESP/ Sorocaba – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho

Avenida Três de Março, 511

18087-180 Sorocaba – SP

thalita_rb@hotmail.com; malu@sorocaba.unesp.br

RESUMO

Lama Vermelha é a denominação genérica para o resíduo industrial gerado durante o processo Bayer. O armazenamento desse material pode causar danos ambientais e requer uma grande área para a sua disposição. Estudos mostram que a lama apresenta propriedades adsorvedoras, podendo ser utilizada no tratamento de efluentes diversos. A lama vermelha foi seca em estufa e ativada a 400°C. Foi feita a determinação do pH, condutividade, potencial de carga zero e identificou-se sua mineralogia por difração de Raios-X. Objetivou-se avaliar a capacidade de adsorção dessa lama para o corante reativo Yellow 145 em pH 4. O tempo de equilíbrio foi 30 minutos. A porcentagem de adsorção para concentrações do corante de 500mg/L chega a 97%. Serão apresentados resultados de isotermas de adsorção, utilizando-se o modelo de Langmuir, e cinética de reação. Conclui-se que, em meio ácido, a lama vermelha apresenta excelente potencial como adsorvedor alternativo para o corante Yellow 145.

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

INTRODUÇÃO

O Brasil tem a sexta maior indústria têxtil e de confecção do mundo, com faturamento anual em 2008 de US\$ 43 bilhões, que representaram cerca de 3,5% do PIB total brasileiro⁽¹⁾. Entretanto, o setor têxtil tem seu desempenho econômico atrelado ao alto consumo de água⁽²⁾, podendo variar dependendo do tipo de equipamento, processo ou fibra utilizada⁽³⁾.

Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e substâncias extraídas de animais. Atualmente os Estados Unidos são a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos⁽⁴⁾.

Devido aos vários tipos de corantes que existem no mercado, estes são classificados por sua estrutura química ou por sua aplicação. Pela estrutura química podem ser classificados como: nitrofenol, nitrosfenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina; por aplicação eles são classificados de acordo com o tipo de fibra a ser usada⁽³⁾.

Os corantes reativos, pertencentes a classe azo⁽⁴⁾ são extremamente utilizados na indústria têxtil e, podem ser encontrados densamente nos efluentes, pois por apresentar uma estrutura complexa e origem sintética, apresentam grande dificuldade de descolorização nos sistemas de tratamento convencionais.

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para tratamento de efluentes têxteis tem sido de grande interesse nos últimos tempos. As principais técnicas para o descoloramento das águas geradas no processo têxtil envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, fotoquímica e biodegradação⁽⁵⁾. A técnica de adsorção é a que apresenta a maior eficiência na remoção da cor. A adsorção consiste na transferência de massa de uma fase fluida para uma fase sólida (adsorvente/adsorvedor). Atualmente o material mais empregado na indústria têxtil para o processo de adsorção é o carvão ativado, porém diversas matérias alternativas vêm sendo avaliadas⁽⁶⁾.

Estudos mostram a possibilidade de se aproveitar as características da lama vermelha para a adsorção dos corantes têxteis^{(7),(8),(9)}. A lama vermelha é o resíduo gerado no processo Bayer, utilizado para o refino da bauxita, apresentando composição química, granulometria, área específica e porosidade com grande potencial para adsorção⁽¹⁰⁾.

Neste contexto, pretende-se investigar neste trabalho a capacidade de adsorção da lama vermelha ativada por tratamento térmico (400°C) e suas propriedades de adsorção frente ao corante têxtil YELLOW 145 usando-se o pH igual a 4.

METODOLOGIA

Coleta e Caracterização da Lama Vermelha

As amostras utilizadas neste trabalho foram retiradas da lagoa de disposição de uma indústria de refinamento de bauxita localizada na cidade de Alumínio – SP. Em condições naturais a lama vermelha se encontrava como uma polpa pastosa necessitando de secagem em estufa para a posterior utilização. Para a ativação térmica, quantidade suficiente de lama vermelha foi queimada em mufla (Quimis) à 400°C por 2 horas.

Para a lama vermelha, após ativação térmica, foi medido o pH, a condutividade e o Ponto de Carga Zero (PCZ).

Para a determinação do pH foi utilizado 1 g da lama vermelha ativada à 400°C e 25 ml de água destilada, e determinou-se o pH dessa solução utilizando um pHmetro de bancada (Qualxtron/ modelo QX 1500). A condutividade foi determinada utilizando-se 3g da lama vermelha ativada à 400°C adicionada a 75 ml de água destilada e um condutivimetro (YSI 85 Oxygen, – Modelo: 85-10 FT).

O Ponto de Carga Zero (PCZ) – é o pH no qual a superfície do adsorvedor é neutra⁽⁶⁾. Para a determinação do PCZ foram preparadas soluções de NaCl 0,10 mol/L com diferentes valores de pH (2 – 11). A essas soluções foram adicionadas 0,10 g da amostra de lama vermelha e foram agitadas por 24 horas. Após agitação, foi medido o pH final e construído o gráfico de pH final versus pH inicial. O PCZ é definido como o ponto em que a curva pH final versus pH inicial cruza com a reta $pH_{inicial} = pH_{final}$ ⁽⁷⁾.

Caracterização do Adsorvente

O corante utilizado para a análise de adsorção da lama vermelha neste trabalho foi o corante reativo Yellow 145 (Figura 1), que tem por característica conduzir a formação de fortes ligações com a fibra, apresentando uma boa solidez. Para a identificação do comprimento de onda de máxima absorbância desse corante foi obtido o seu espectro de absorbância na faixa de comprimento de onda entre 340 a 700 nm. Utilizou-se para isso um espectrofotômetro HACH e modelo DR/2800 e uma solução de corante de 100 mg/L.

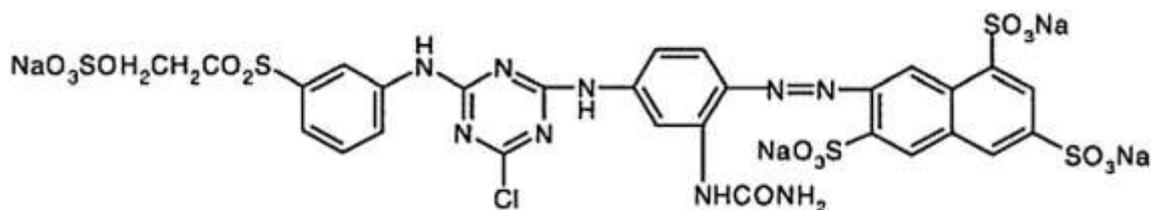


Figura 1. Fórmula estrutural do corante Reativo Yellow 145.

Estudo de Adsorção

O estudo da adsorção do corante reativo Yellow 145 em lama vermelha tratada termicamente à 400°C, foi realizado através da obtenção das curvas de isotermas de adsorção e da cinética de reação. Para a obtenção dessas curvas, foram determinadas as concentrações do corante antes e após a adsorção. Para isso foi utilizado o espectrofotômetro HACH/ modelo DR/2800. Este equipamento realiza a medida da quantidade de luz absorvida pela solução de corante (absorbância), e permite através de uma previa calibração obter a medida da concentração da solução.

Inicialmente foi feito um estudo prévio para a determinação do tempo de equilíbrio da adsorção, que foi definido como sendo de trinta minutos.

A seguir, descrevem-se os procedimentos necessários para obtenção das curvas de cinética da reação e da isoterma de adsorção.

Estudo da Cinética da Reação

Para o estudo da cinética da reação foram utilizadas concentrações iniciais de corante (500, 1000, 2000, 3000 mg.L⁻¹). Utilizando-se 50 ml de corante foram adicionadas 0,2 g de lama vermelha. O pH das soluções foi ajustado para o valor 4 e essas soluções foram mantidas em mesa agitadora.

De 15 em 15 minutos as amostras de corante foram recolhidas e determinadas as suas concentrações. Desta maneira pode-se acompanhar o comportamento da adsorção do corante em lama em função do tempo e assim construir a curva de cinética da reação.

A quantidade de corante adsorvido no resíduo q(mg/g), foi calculada através do balanço de massas descrito na equação (A)⁽¹¹⁾, sendo possível construir os gráficos de q (mg/g) em função do tempo (curva da cinética da reação) .

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{M} \quad (A),$$

Onde: C_i = concentração inicial da solução de corante; C_f = concentração final da solução de corante; V = volume utilizado de solução corante; M = massa de lama vermelha utilizada.

As curvas de cinética de reação foram ajustadas segundo os modelos de primeira-ordem e segunda-ordem (equação B e C).

$$\log(q_e - qt) = \log(q_e) - (k_1/2.303)t \quad (B),$$

onde: q_e = quantidade adsorvida (mg g^{-1}); t = tempo (minutos); k_1 = velocidade de reação de primeira ordem (min^{-1});

$$t/qt = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (C),$$

onde: q_e = quantidade adsorvida (mg g^{-1}); t = tempo (minutos); k_2 = velocidade de reação de segunda ordem (min^{-1});

Isotermas de Adsorção e o Modelo de Langmuir

Para obtenção das isotermas de adsorção foram preparadas soluções do corante reativo nas concentrações iniciais de 500, 1000, 2000, 3000 mg.L^{-1} . Tomando-se 50 mL dessas soluções, foram acrescentados 0,2 gramas de lama vermelha. Foi feito o ajuste dessas soluções para pH 4 e estas foram mantidas sobre agitação durante meia hora (tempo de equilíbrio da reação). Ao final desse tempo as amostras foram centrifugadas e determinaram-se as concentrações de equilíbrio (C_e).

Utilizando-se o balanço de massa da equação (A) foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido no resíduo $q_e(\text{mg/g})$ na condição de equilíbrio. E pode-se construir a curva de $q_e(\text{mg/g}) \times C_e$, denominada de isoterma de adsorção.

As isotermas foram ajustadas segundo o modelo de Langmuir (equação D)⁽¹²⁾, na forma linearizada e foi determinada a capacidade máxima de adsorção da lama vermelha (q_m).

$$\frac{C_{e,q}}{q_e} = \frac{1}{K_{ads} \cdot q_m} + \frac{C_{e,q}}{q_m} \quad (D)$$

Onde, q_e = 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}).

Medidas da Porcentagem de adsorção do corante

A partir dos resultados da concentração de equilíbrio foi calculada também a porcentagem de adsorção de corante pela lama tratada a 400°C . Para isso foi feito o cálculo pela diferença entre as absorvâncias finais e iniciais da amostra, como descrito pela equação (E).

$$\% = \frac{(\text{Concentração Inicial} - \text{Concentração Final})}{\text{Concentração Inicial}} \quad (\text{E})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da Lama Vermelha

Após o processo de coleta e ativação da lama vermelha a 400°C , houve a caracterização desse material quanto ao seu pH, condutividade e ponto de carga zero (PCZ). Esses resultados são apresentados de forma resumida na Tabela 1.

TABELA 1- Resumo dos Resultados de pH, Condutividade e PCZ da lama vermelha ativada termicamente a 400°C .

Parâmetros	Amostra de Lama vermelha 400°C
pH	$10,79 \pm 0,01$
Condutividade	$(2,1 \pm 0,1) \text{ mS/cm}$
PCZ	$8,5 \pm 0,1$

Observa-se pelos resultados da Tabela 1, que a lama vermelha é bastante alcalina, apresentado valor de pH superior a 10. O valor obtido para o PCZ indica q a adsorção de corantes aniônicos deve ocorrer em valores de pH inferior a 8,5.

Caracterização do Adsorvente

A Figura 2 apresenta o espectro de absorvância do corante na faixa de 340 a 700nm. Observa-se que a maior absorvância ocorreu no λ de 410nm.

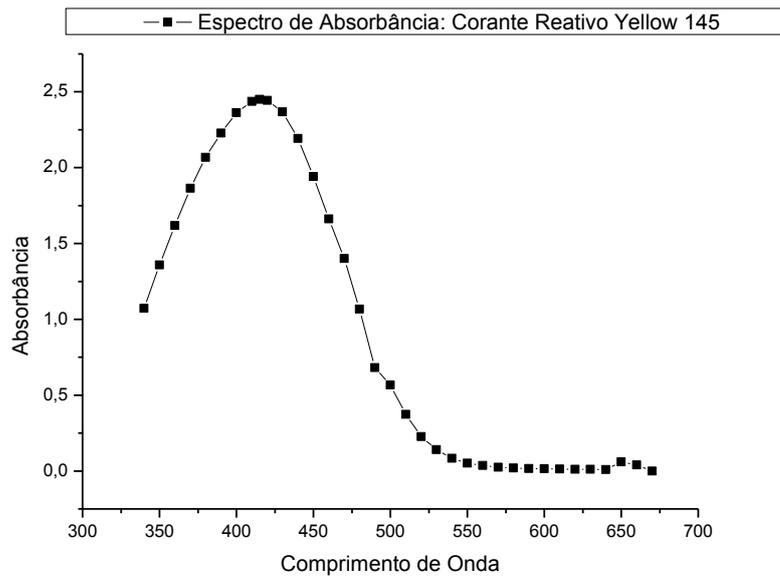


Figura 2. Espectro de absorção do corante reativo Yellow 145.

Estudo de Adsorção: Cinética da Reação

A Figura 3 mostra a curva da cinética da reação.

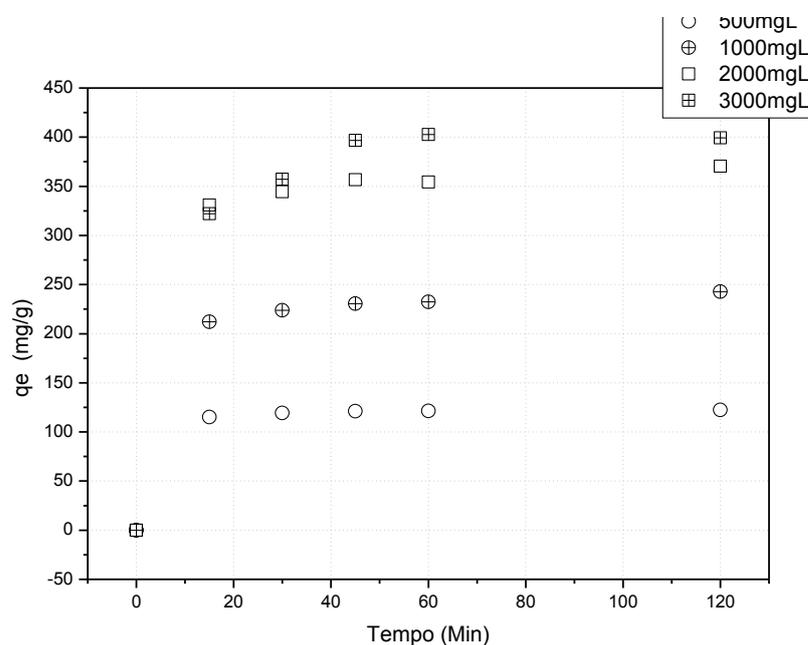


Figura 3. pH 4 –Concentrações de 500mg/L, 1000 mg/L, 2000 mg/L e 3000 mg/L.

Aos dados do gráfico da Figura 3 foram ajustados os modelos de cinética de reação de primeira e segunda ordem. Os resultados desses ajustes são apresentados na Tabela 2. O modelo de cinética de segunda ordem foi o que se

apresentou com o mais adequado para descrever a cinética da reação, com valores de R^2 iguais ou próximos a 1.

TABELA 2 – Ajustes de Cinética de Reação.

Concentração (mg/L)	q_e (exp) (mg/g)	1ª Ordem			2ª Ordem		
		k_1	q_e (calc) (mg/g)	R^2	k_2	q_e (calc) (mg/g)	R^2
100	120	0,00111	1,77	0,039	0,0016	136,99	1
500	230	0,00553	2,78	0,0088	0,00122	250	0,9998
2000	350	-0,02372	2,61	0,5094	0,00093	384,62	0,9997
5000	400	0,01888	2,42	0,1002	0,0007	416,67	0,9987

Estudo da Adsorção: Isotermas de Adsorção

A isoterma de Adsorção é apresentada na Figura 4. Essa figura mostra que há um crescimento proporcional à medida que crescem os valores de abscissas e ordenadas.

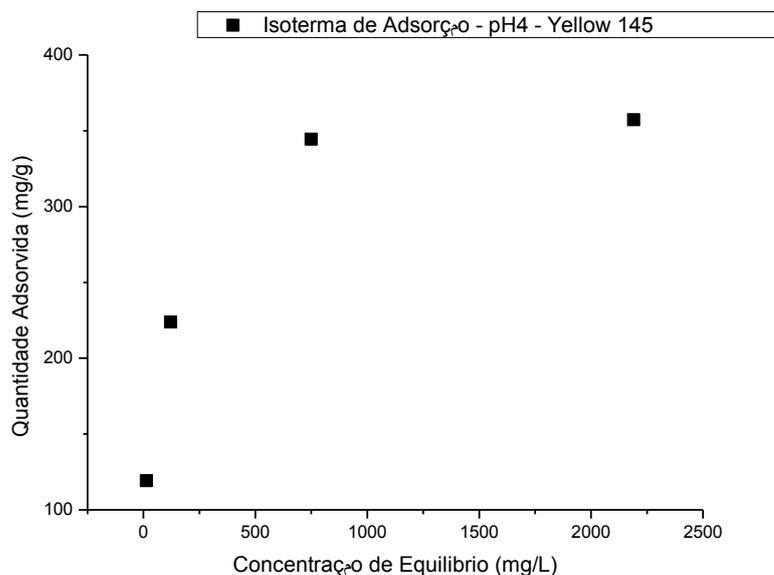


Figura 4. Yellow 145: Isoterma de Adsorção pH 4.

Para o ajuste dessa isoterma foi utilizado o modelo de Langmuir. O ajuste na forma linearizada desse modelo é apresentada na Figura 5.

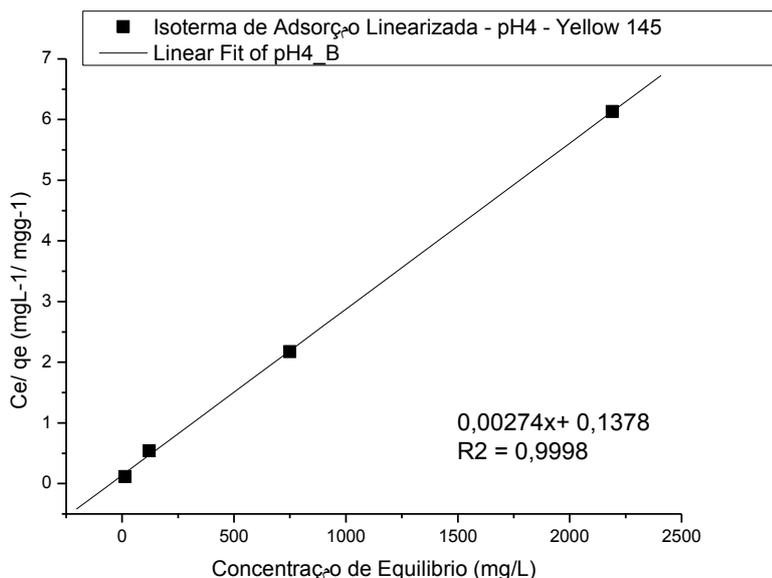


Figura 5. Yellow 145 - Isotherma de Adsorção Linearizada pH 4.

Os resultados mostram excelentes ajustes ao Modelo de Langmuir para o pH 4, o qual apresenta um valor de R^2 de 0,9998, ou seja, muito próximo a 1. Assim, a adsorção da lama vermelha possivelmente ocorre em camada única sobre sua superfície (como descreve o modelo de Langmuir). A partir da linearização da Isotherma de Langmuir foi possível calcular também o valor de máxima capacidade de adsorção da lama, que para este ajuste apresentou um valor de 370,37mg de corante Yellow 145 para cada 1 grama de lama vermelha, em pH 4.

Medidas da Porcentagem de adsorção do corante

A Tabela 3 apresenta a porcentagem de adsorção do corante Yellow 145 em lama vermelha tratada termicamente a 400°C. Observa-se que a adsorção para baixas concentrações iniciais do corante (500mg/L e 1000mg/L), a porcentagem de adsorção chega a quase 90%. Mostrando o grande potencial de adsorção desse material para esse tipo de corante. A medida que a concentração aumenta diminui a porcentagem de adsorção. Resultado coerente com o modelo de Langmuir, uma vez que a medida que a camada vai sendo ocupada pelo corante, não há mais espaço para a adsorção de mais corante no material.

TABELA 3 – Taxa de Adsorção.

Concentração Inicial do Corante	% de adsorção
500mg/L	97
1000mg/L	88
2000 mg/L	65
3000 mg/L	39

CONCLUSÕES

A caracterização da lama mostra que este material apresenta alta alcalinidade (pH superior a 10) e, a medida de PCZ indica que a adsorção de corantes aniônicos deve ocorrer em valores de pH inferiores a 8,5.

O estudo da cinética da reação obedece ao modelo de segunda-ordem, uma vez que este é o melhor ajuste.

A isoterma de adsorção mostra que o processo de adsorção do corante Yellow 145 em pH4, para a lama vermelha, pode ser descrito pelo modelo de Langmuir. Logo, a adsorção de corante ocorre em camada única, fato também observado pelos resultados de porcentagem de adsorção.

A máxima capacidade de adsorção da lama vermelha ativada à 400°C frente ao corante Yellow 145, apresenta valor de 370,37 mg/g indicando o alto potencial de adsorção desse material para este corante.

AGRADECIMENTOS

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

CBA - Companhia Brasileira de Alumínio.

REFERÊNCIAS

¹ POLTEX - Polido Textil S.A., http://www.poltex.com.br/web/site/institucional-industria_textil_no_brasil_e_no_mundo. Acessado em abril de 2012.

² CHANG C., YU R, CHAO, A.C., TOJO, S. On line Monitoring and Control of textile Wastewater color removal Process. *Water Science and technology*. 30, 265-270, 1994.

³ TWARDOKUS, R. G.; ULSON DE SOUZA, A. A.; ULSON DE SOUZA, M. A. G. *Reuso De Água No Processo De Tingimento Da Indústria Têxtil*. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis - SC, 2004.

- 4 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B., Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- ⁵ HITZ, H. R.; HUBER, W.; REED, R. H., J. *Society Dye and Colour*, 94 ed., p. 71, 1978.
- ⁶ DALLAGO, R.M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L.C. A. *Resíduos sólidos de curtume como adsorventes para a remoção de corante em meio aquoso*. *Química Nova*, v.28, p. 433, 2005.
- ⁷ GUPTA, V.K; SUHAS, I.A; SAINI, V.K. Removal of rhodamine B, fast green and Methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.43, p.1740–1747, 2004.
- ⁸ SILVA FILHO, E.B; ALVES, M.C.M; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, v.12, p. 322–338, 2007.
- ⁹ ANTUNES, M. L. P., RANGUERI, T. B. Avaliação do Potencial da Lama Vermelha Tratada Termicamente a 400°C na Adsorção de Corantes Têxteis *In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2011, Porto de Galinhas. Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. , 2011. p.39 – 42.
- ¹⁰ ANTUNES, M. L. P.; COUPERTHWAITE, S.P.; CONCEIÇÃO, F.T.; JESUS, C.P.C.; KIOHARA, P.K.; COELHO, A.C.V.; RAY, F. Red Mud from Brazil: Thermal behavior and physical properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 775–779, 2012.
- ¹¹ MALIK, P.K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* B113 (2004) 81–88.
- ¹² 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/3003/2203>> Acesso em: 19 jan. 2011.

EVALUATION OF THE POTENTIAL OF RED MUD HEAT TREATED AT 400 ° C IN ADSORPTION OF
REACTIVE YELLOW 145 DYE

ABSTRACT

Red mud is the generic name for the industrial waste generated during the Bayer process. Storing this material can cause environmental damage and requires a large area for their disposal. Red mud has properties to be used in treatment of effluents. The red mud was dried and activated at 400° C. This work presents the characterization by pH, conductivity and zero charge potential of the red mud thermally activated. The assessment of adsorption capacity of this material to dye reactive Yellow 145 in pH 4 was done. The percentage of adsorption to concentrations of 500 mg/L of dye reaches 97%. This work presents results of adsorption isotherms, using the Langmuir model, and reaction kinetics. It is concluded that, in an acid medium, the red mud presents excellent potential of adsorption and could be an alternative material to absorb the Yellow 145 dye.

Keywords: Red Mud, Textile Dyes, Langmuir adsorption.