

## UTILIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA TRATADA POR ÁGUA DO MAR COMO MEIO ADSORVEDOR DO CORANTE REATIVO BLUE 19

K. C. de Souza; T. R. de Barros; M. L. P. Antunes

UNESP/ Sorocaba – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho

NATEL – Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas

Rua Sabiá, 114

18520-000 Cerquillo – SP

[kelltrevisan@gmail.com](mailto:kelltrevisan@gmail.com)

### RESUMO

*Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis apresentam um nível indesejável de coloração, levando à alteração da qualidade das águas. A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso no tratamento desses efluentes e dentre os materiais com grande potencial adsorvedor que podem vir a ser utilizado encontra-se a lama vermelha, resíduo gerado no processo de fabricação de alumínio. Em vista disso, o objetivo deste trabalho foi utilizar a lama vermelha ativada por água do mar sem queima e à 400 °C como meio adsorvedor do corante Reativo BLUE 19, e verificar a influência do tratamento térmico na adsorção. Foi feita a caracterização dessas amostras como a determinação do pH, condutividade elétrica, PCZ e área específica. Através do modelo de Langmuir foi determinada a capacidade máxima de adsorção, sendo que para a lama ativada sem queima foi 249,9 mg/g e a lama ativada à 400 °C obteve um valor de 416,67 mg/g. Dessa forma pode –se observar que a queima influencia no processo de adsorção de forma favorável à remoção do corante.*

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

## INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas ambientais com relação à indústria de alumínio é o 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 <sup>(1)</sup>.

Estudos realizados com a lama vermelha 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 <sup>(2)</sup>.

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 <sup>(2;3)</sup>, podendo ser empregado na indústria têxtil para o tratamento de efluentes líquidos como adsorvente de corantes <sup>(2)</sup>.

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<sup>(4)</sup>. Entretanto, a utilização desses materiais é bastante onerosa, dificultando sua aplicação na indústria, podendo ser substituída pela lama vermelha.

Anualmente, 15% dos corantes utilizados pela indústria têxtil mundial é perdida para o meio ambiente durante os processos da mesma, devido à incompleta fixação do corante ao tecido durante a etapa de tingimento das fibras têxteis <sup>(5)</sup>.

A remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas apresentado por esse setor, pois, 90% dos corantes têxteis que passam pelas estações de tratamento de lodo ativado não sofrem alterações, indo diretamente para os rios <sup>(6)</sup>.

Devido a esses problemas o objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de adsorção da lama vermelha quando ativada quimicamente por água do mar e termicamente a 400°C, para o corante BLUE 19.

Os adsorventes foram caracterizados fisicamente e quimicamente e também realizados experiências de adsorção com o objetivo de estudar a cinética da reação. Os dados da curva cinética de adsorção foram tratados pelo modelo de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, enquanto que os resultados dos estudos do equilíbrio de adsorção foram tratados pelo modelo de Langmuir, contribuindo assim com soluções para os problemas ambientais relacionados ao tratamento de efluentes têxteis e reutilização do resíduo lama vermelha.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Ativação da lama vermelha por tratamento químico e térmico

Para esta forma de ativação de lama vermelha utilizou-se lama na forma pastosa (não seca). Para cada 1 mL de lama foi adicionado 6,4 mL de água do mar. Essa solução foi agitada em um agitador magnético por 1 hora. Após agitação a mistura lama e água do mar foram filtradas com o auxílio de uma bomba a vácuo e em seguida colocado na estufa a 100°C para secagem.

A ativação térmica da lama vermelha ativada por água do mar foi realizada utilizando-se uma mufla à temperatura de 400 °C por um tempo de 3 horas em atmosfera ambiente.

### Determinação do pH e condutividade elétrica

Para a determinação do pH foi adicionado 1 g das amostras de lama a 25 mL de água destilada. Foi feita a leitura do pH das soluções utilizando-se um pHmetro de bancada (marca Qualxtron/ modelo QX 1500) devidamente calibrado com soluções tampões com pH 4 e 7.

Já para a determinação da condutividade elétrica foi utilizada uma solução preparada pela diluição de 3g das amostras de lama em 75 mL de água destilada.

As medidas foram realizadas em um Condutímetro (*YSI 85 Oxygen, Conductivity, Salinity, Temperature – Model: 85-10 FT*). Este foi calibrado utilizando-se uma solução padrão de KCl (1,0 mol/L) de condutividade conhecida, ou seja, 147 µS/cm à 25°C.

### Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ foram preparadas soluções de NaCl (0,10 mol/L) com diferentes valores de pH (2 a 11). O pH de cada solução foi ajustado no valor requerido com solução de HCl ou NaOH. Dez gramas de cada amostra foram adicionadas a 20 mL de soluções de NaCl com diferentes valores de pH inicial.

Essas soluções, foram selados com papel alumínio e agitados por 24 h. Após o término da agitação foi medido o pH final, possibilitando a construção do gráfico de pH final versus pH inicial. O PCZ é definido como valor de pH no qual a curva pH final versus pH inicial cruza com a reta  $pH_{final} = pH_{inicial}$  <sup>(7)</sup>.

### Área superficial específica por adsorção de nitrogênio

A determinação da área superficial específica das amostras de lama foi obtida a partir da adsorção e dessorção física de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a baixa temperatura. Para isso foi utilizado um porosímetro Micromeritics – ASAP 2020 V3. Conhecendo-se a área que cada molécula de nitrogênio adsorvida ocupa e, utilizando-se o modelo matemático B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) <sup>(8)</sup> foi possível calcular a área superficial específica de cada amostra.

### Cinética da reação

Para o estudo da cinética de reação foram preparadas soluções com quatro concentrações iniciais (sempre em triplicata) de corante: 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L. E foram medidas a concentração do corante, de 15 em 15 minutos, até completar duas horas. As medidas de concentração foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro HACH modelo DR/2800, previamente calibrado.

A quantidade de corante adsorvido no resíduo  $q$ (mg/g), foi calculada através do balanço de massas descrito na equação A <sup>(9)</sup>, e foi possível construir os gráficos de  $q$  (mg/g) em função do tempo.

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

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 ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $t$  = tempo (minutos);  $k_1$  = velocidade de reação de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )<sup>(10; 11)</sup>.

$$t/qt = 1/k_2q_e^2 + (1/q_e)t \quad (C),$$

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $t$  = tempo (minutos);  $k_2$  = velocidade de reação de segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ )<sup>(11; 12)</sup>.

### Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção foram preparadas soluções com quatro concentrações iniciais (sendo cada um delas em triplicata) de corante: 500, 1000, 2000 e 3000  $\text{mg/L}$ . Uma quantia de 50ml de solução de corante foi adicionada a 0,2 gramas a amostras de lama vermelha sempre em pH constante igual a 4.

As amostras permaneceram em mesa agitadora à 250 rpm por um intervalo de tempo definido através do estudo do tempo de equilíbrio ( 60 minutos), sendo que a cada 15 minutos era feito o ajuste do pH.

Em seguida foi determinada a concentração final de equilíbrio através de um espectrofotômetro. A quantidade de corante adsorvido no resíduo na condição de equilíbrio  $q_e$  ( $\text{mg/g}$ ), foi calculada através da equação A.

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

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

Onde:  $q_e$ = quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_m$ = quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_{ads}$ = constante de equilíbrio de adsorção;  $C_{eq}$ = concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )<sup>(13)</sup>.

### Porcentagem de adsorção

Para uma melhor visualização dos estudos de adsorções das lamas ativadas foi realizado o cálculo da porcentagem de adsorção pela equação E. Esta foi realizada a partir dos dados obtidos após o tempo de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente.

$$\% ads = \frac{(C_i - C_e) * 100}{C_i} \quad (E)$$

Onde:  $C_i$ : concentração inicial;  $C_e$ : concentração de equilíbrio

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### pH e condutividade elétrica

Os resultados da medição de pH e condutividade elétrica obtidos estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1: Medidas de pH e condutividade elétrica

<b>Amostras de Lama Ativada</b>	<b>pH (<math>\pm 0,02</math>)</b>	<b>Condutividade Elétrica (<math>\mu\text{S/cm}</math>) (<math>\pm 1</math>)</b>
Água do Mar sem queima	9,78	1431
Água do Mar à 400 °C	10,95	1448

Como pode verificar pela tabela acima o valor de pH aumentou com a calcinação da lama ativada por água do mar, porém em relação a condutividade elétrica não obteve uma alteração significativa.

### Ponto de Carga Zero (PCZ)

A tabela 2 apresenta os resultados das medidas de PCZ das amostras.

Tabela 2 : Medidas de PCZ

<b>Lama Ativada</b>	<b>PCZ (<math>\pm 0,1</math>)</b>
Água do Mar	8,9
Água do Mar - 400°C	9,2

Pelos resultados percebe que com a calcinação da lama ativada por água do mar não influencia no valor do PCZ em relação à lama ativada por água do mar sem queima.

### Área superficial por adsorção de nitrogênio

Na tabela 3 apresenta os resultados da área superficial das amostras.

Tabela 3: Medida da área superficial

<b>Amostras de Lama</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Água do Mar sem queima	22,58
Água do Mar à 400 °C	55,45

Em relação a área superficial verifica que com a calcinação da lama ativada por água do mar houve um aumento da área específica relativamente grande, favorecendo o processo de adsorção.

### Cinética da reação

Os dados cinéticos de adsorção foram processados para entender a dinâmica do processo de adsorção em termos de ordem de constante de velocidade. O resultado da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem (equação B e C), respectivamente aos dados cinéticos de adsorção são apresentados na Tabela 4 e 5.

Tabela 4: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar.

<b>Cinética da Reação: Lama vermelha ativada por água do mar</b>								
<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>1ª Ordem</b>				<b>2ª Ordem</b>			
	<b>k<sub>1</sub></b>	<b>q<sub>e(exp)</sub></b>	<b>q<sub>e</sub> (calculado)</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>k<sub>2</sub></b>	<b>q<sub>e(exp)</sub></b>	<b>q<sub>e</sub> (calculado)</b>	<b>R<sub>2</sub></b>
500	0,0755	118,48	109,12	0,9965	0,0012	118,48	129,87	0,9996
1000	0,0576	146,64	115	0,9437	0,0007	146,64	166,67	0,9991
2000	0,0765	255,6	194,72	0,9576	0,0014	255,6	263,16	0,9994
3000	0,006	87,94	78,51	0,4561	0	87,94	270,27	0,0622

Tabela 5: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar à 400°C

<b>Cinética da Reação: Lama ativada por água do mar à 400°C</b>								
<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>1ª Ordem</b>				<b>2ª Ordem</b>			
	$k_1$	$q_{e(exp)}$	$q_e$ (calculado)	$R_1$	$k_2$	$q_{e(exp)}$	$q_e$ (calculado)	$R_2$
500	0,0933	126,95	69,23	0,8869	0,0061	126,95	129,87	1
1000	0,0428	133,32	144,44	0,9437	0,0002	133,32	192,31	0,972
2000	0,1165	210,27	289,2	0,9612	0,0005	210,27	238,1	0,994
3000	0,0129	93,46	125,08	0,1027	0,0003	93,46	14,75	0,0124

De acordo com as tabelas 4 e 5, para as duas amostras de lama vermelha observou-se que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem, como pode ser verificado pelo valor do  $R_2$  e o  $q_e$  máx calculado que apresentou mais próximo do valor experimental em comparação com os valores obtidos com o modelo de primeira-ordem.

#### Isotermas de adsorção

O fenômeno da adsorção foi avaliado, quantitativamente, através da construção de isotermas de adsorção. Através do estudo das isotermas na forma linearizada de Langmuir foi possível obter os parâmetros como pode ser observado na tabela 6.

Tabela 6: Parametros do modelo de Langmuir

<b>Lama ativada por água do mar</b>					
<b>Sem queima</b>			<b>400 °C</b>		
$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_{ads}$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_{ads}$
0,9654	243,90	0,0025	0,9004	416,67	0,0024

Os resultados mostram excelentes ajustes ao Modelo de Langmuir para o pH 4, o qual apresenta um valor de  $R^2$  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 Isoterma de Langmuir foi possível calcular também o valor de máxima capacidade de adsorção da lama, que para este ajuste apresentou um valor de 243,9 mg/g para a lama ativada por água do mar sem queima e 416 mg/g para a lama calcinada a 400 °C.

## Porcentagem de adsorção

A tabela 7 apresenta os valores da porcentagem de adsorção para todas as concentrações das duas lamas ativadas.

Tabela 7: Medidas da porcentagem de adsorção

	<b>Porcentagem de Adsorção (%)</b>			
	<b>500 mg/L</b>	<b>1000 mg/L</b>	<b>2000 mg/L</b>	<b>3000 mg/L</b>
<b>Água do mar</b>	86	56	42	24
<b>Água do mar à 400°C</b>	96	59	47	40

Pela tabela 7 observa um resultado favorável para as duas amostras de lama. Para concentrações mais baixas observa-se uma maior taxa de adsorção do corante, sendo esta reduzida conforme aumenta a concentração inicial. Verifica-se que com a calcinação da lama vermelha ativada por água do mar há um aumento na taxa de adsorção para todas as concentrações.

A alta porcentagem de adsorção da lama ativada por água do mar calcinada a 400 °C pode ser visualizada na figura 1.



Figura 1: Lama ativada por água do mar à 400°C.

## **CONCLUSÕES**

A caracterização das lamas mostrou que com a calcinação da lama ativada por água do mar teve um aumento no valor do pH em relação a lama ativada por água do mar sem queima, porém em relação a condutividade elétrica não obteve uma alteração significativa.

A medida de PCZ para as duas amostras foram muitos próximos de 9, indicando que a calcinação não influencia no valor do PCZ. Já a área superficial verifica que com a calcinação da lama ativada por água do mar houve um aumento

da área específica relativamente grande, aumentando de 22,58 para 55,45 m<sup>2</sup>/g, favorecendo assim no processo de adsorção.

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

A isoterma de adsorção mostra que o processo de adsorção do corante BLUE 19 em pH4, para as duas lamas em estudo, pode ser descrito pelo modelo de Langmuir. Logo, a adsorção deste corante ocorre em camada única sobre sua superfície. A máxima capacidade de adsorção da lama ativada por água do mar apresentou um valor de 243,9 mg/g, sendo que para a lama ativada por água do mar calcinada a 400 °C foi de 416 mg/g, indicando assim um alto potencial de adsorção desse material para o corante BLUE 19.

Os resultados obtidos em relação à porcentagem de adsorção mostrou-se que com a calcinação há um aumento na adsorção, sendo que para a concentração de 500 mg/L a taxa de adsorção do corante foi de 96 %. Portanto pode – se observar que a lama calcinada influencia no processo de adsorção de forma favorável à remoção do corante.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- (1) ANTUNES, M.L.P.; COUPERTHWAIT, S.J.; CONCEIÇÃO, F.T.; JESUS, C.P.C.; KIYOHARA, P.K.; COELHO, A.C.V.; FROST, R.L. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 51, 775–779, 2012.
- (2) 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.
- (3) 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.

- (4) 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](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000300013&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 27 fev. 2012.
- (5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL (ABIT). Disponível em: <[HTTP://www.abit.org.br/site/noticia\\_detalhe.asp?controle=2%id\\_menu=20&idioma=PT&id\\_noticia=243&](http://www.abit.org.br/site/noticia_detalhe.asp?controle=2%id_menu=20&idioma=PT&id_noticia=243&)>. Acesso em 20 mar. 2012.
- (6) 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](http://florestasenergeticas.com/arquivos/p_remocao_lignocelulosicos_28787.pdf)>. Acesso em 25 fev. 2012.
- (7) ORFÃO, J.J.M.; SILVA, A.I.M.; PEREIRA, J.C.V.; BARATA, S.A.; FONSECA, I.M.; FARIA, P.C.C.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbons – Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science** 296, 480 - 489, 2006.
- (8) BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- (9) MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* B113, 81–88, 2004.
- (10) HO, Y. S. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption* **2001**, 7, 139–147.

(11) HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics** **2004**, *59*, 171–177.

(12) HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451–465.

(13) 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 fev. 2012.

## RED MUD UTILIZATION OF TREATED WITH HYDROGEN PEROXIDE AND ACTIVATED BY HEAT TREATMENT AS A MEANS OF DYE REACTIVE RED ADSORBER 195

### ABSTRACT

The effluents generated by textile industries have an undesirable level of staining, leading to changes in water quality. The adsorption is a technique that has been used successfully in the treatment of effluents and from the adsorbent material with potential that may be used is red mud, waste generated in the manufacturing process of aluminum. Accordingly, the objective of this study was to use red mud activated by sea water without burning and 400 °C as a means adsorption of the dye Reactive BLUE 19, and the influence of heat treatment on adsorption. The characterization of these samples as the determination of pH, electrical conductivity, and specific area PCZ. Through the Langmuir model was determined maximum adsorption capacity, and for the activated sludge without burning was 249.9 mg / g activated sludge at 400 °C obtained a value of 416.67 mg / g. Thus it can be observed that the burning in the process of adsorption influence favorably to remove the dye.

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