



Universidade Estadual Paulista  
"Júlio de Mesquita Filho"  
Programa Interunidades

unesp 

Mestrado


---

## Engenharia Civil e Ambiental

**BEATRIZ CESTARO PICHINELLI**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE NÍQUEL (II) E ZINCO (II) EM  
SOLUÇÕES AQUOSAS POR LAMA VERMELHA NATURAL E ATIVADA:  
INFLUÊNCIA DO PH, ISOTERMAS, CINÉTICA E TERMODINÂMICA**

Bauru  
2015



**BEATRIZ CESTARO PICHINELLI**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE NÍQUEL (II) E ZINCO (II) EM  
SOLUÇÕES AQUOSAS POR LAMA VERMELHA NATURAL E ATIVADA:  
INFLUÊNCIA DO PH, ISOTERMAS, CINÉTICA E TERMODINÂMICA**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Área de Concentração Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição

Bauru

2015



Pichinelli, Beatriz Cestaro.

Estudo da adsorção de níquel (II) e zinco (II) em soluções aquosas por lama vermelha natural e ativada: influência do pH, isotermas, cinética e termodinâmica / Beatriz Cestaro Pichinelli, 2015

118 f. : Il.

Orientador: Fabiano Tomazini da Conceição

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2015

1. Lama vermelha. 2. Metais pesados. 3. Adsorção. 4. Cinética. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE BEATRIZ CESTARO PICHINELLI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DO(A) FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU.**

Ao 01 dia do mês de setembro do ano de 2015, às 09:00 horas, no(a) Sala de videoconferência do Câmpus de Rio Claro/IGCE, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FABIANO TOMAZINI DA CONCEIÇÃO do(a) DEPLAN/ Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro, Profa. Dra. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES do(a) Engenharia Ambiental / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. CARLOS ALFREDO SUÁREZ do(a) Centro de Estudos Ambientais/UNESP/Rio Claro, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de BEATRIZ CESTARO PICHINELLI, intitulada "ESTUDO DA ADSORÇÃO DE NÍQUEL (II) E ZINCO (II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR LAMA VERMELHA NATURAL E ATIVADA: INFLUÊNCIA DO PH, ISOTERMAS, CINÉTICA E TERMODINÂMICA". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. FABIANO TOMAZINI DA CONCEIÇÃO



Profa. Dra. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES



Prof. Dr. CARLOS ALFREDO SUÁREZ

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maria Luiza e Guerino, a minha irmã, Livia, e ao meu namorado, Andrei, por estarem sempre presentes em minha vida, apoiando e incentivando minhas escolhas.

Ao professor Fabiano pela orientação e pelo entusiasmo com que tratou este trabalho, acreditando que poderíamos realizá-lo e sempre ir mais longe.

Aos colegas que passaram pelo Mestrado e pelo laboratório, em especial à Mari, amiga de estudos nesses últimos cinco anos de Iniciação Científica e Mestrado. A união faz a força!

Aos colaboradores do LAGEA e do DEPLAN que fizeram parte do meu dia-a-dia, tornando a realização deste trabalho possível.

Aos professores que estiveram presentes durante o Mestrado. Em especial à professora Malu, que nos auxiliou com as análises da lama vermelha e nos deu contribuições valiosas.

Aos colaboradores do CEA, por nos auxiliarem com as análises e estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos Laboratórios de Geoquímica e de Difração de Raios X do DPM da UNESP de Rio Claro, e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da UNESP de Sorocaba, pelo auxílio nas análises das amostras de lama vermelha.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro, referente ao processo 2013/00994-6, e à CBA pelo fornecimento da lama vermelha.

E ao programa de pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UNESP, pela verba PROAP.

Por fim, agradeço a todos que tiveram alguma participação neste trabalho, sem a contribuição de vocês, nada disso seria possível!

*“A persistência é o caminho do êxito”*

*(Charles Chaplin)*

## RESUMO

Este estudo teve como objetivo caracterizar as propriedades da lama vermelha brasileira natural, tratada termicamente a 400 °C e tratada quimicamente por ácido clorídrico (HCl) e nitrato de cálcio (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), e avaliar a sua capacidade de adsorção de níquel (Ni<sup>2+</sup>) e zinco (Zn<sup>2+</sup>) em soluções aquosas. A influência da variação do pH no processo de adsorção foi analisada, encontrando-se o pH 7, dentre os valores estudados, como o ideal para a adsorção. Também foram realizados testes de adsorção com variação da concentração inicial de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, em pH 5-5,5; a partir dos quais foram elaboradas isotermas de adsorção ajustadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir. Como resultado, percebeu-se que a lama vermelha é um adsorvente efetivo de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, sendo a lama ativada termicamente a que apresentou maior capacidade de adsorção para ambos os metais, tendo sido encontrados os valores de 1,86 mmol/g para o Ni<sup>2+</sup> e 1,43 mmol/g para o Zn<sup>2+</sup>. Além disso, o tempo de equilíbrio de sete horas foi encontrado e a cinética da reação foi estudada por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas, em pH 5-5,5. Concluiu-se que a reação de adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. Também foram realizados estudos de termodinâmica, em pH 5-5,5, indicando que a reação de adsorção é endotérmica e que os metais possuem afinidade com a lama vermelha. Sendo assim, pode-se concluir que a lama vermelha tem potencial para ser utilizada como um adsorvente de baixo custo de aquisição para o tratamento de efluentes contaminados por metais.

Palavras-chave: Lama vermelha. Metais pesados. Adsorção. Cinética. Termodinâmica.

## ABSTRACT

This study aimed to characterize the properties of natural Brazilian red mud, heat treated red mud at 400 °C and chemically treated red mud by hydrochloric acid (HCl) and calcium nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), and evaluate its adsorption capacity for nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) and zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) in aqueous solutions. Influence of pH variation in adsorption process was analyzed, finding pH 7, among studied values, as the ideal for adsorption. Also adsorption tests varying  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  initial concentrations were performed, at pH 5-5.5, and adsorption isotherms adjusted by Freundlich and Langmuir models were prepared. As a result, red mud was considered an effective  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  adsorbent. The thermally activated red mud showed the highest adsorption capacity for both metals, presenting maximum adsorption values of 1.86 mmol/g for  $\text{Ni}^{2+}$  and 1.43 mmol/g for  $\text{Zn}^{2+}$ . Furthermore, the equilibration time of seven hours was found and pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion models were used to study the kinetics, at pH 5-5.5. The results showed reaction of adsorption followed the pseudo-second order model. Also thermodynamic studies, at pH 5-5.5, were conducted, which indicated adsorption reaction is endothermic and the metals have affinity to red mud. Thus, it was concluded that red mud has potential to be used as an adsorbent of low acquisition cost for treatment of effluents contaminated by metals.

**Keywords:** Red mud. Heavy metals. Adsorption. Kinetics. Thermodynamics.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama simplificado do processo Bayer.....	15
Figura 2 - Diagrama de uma célula de redução.....	16
Figura 3 - Porcentagem de patentes em cada categoria de uso, de um total de 734 patentes descobertas no período entre 1964 e 2008. ....	19
Figura 4 – Diagrama simplificado da etapa experimental. ....	34
Figura 5 - Imagem de satélite da lagoa de lama vermelha .....	35
Figura 6 - Lagoa de lama vermelha. ....	35
Figura 7 - Diagrama simplificado dos testes de adsorção com variação de pH realizados para $Ni^{2+}$ e $Zn^{2+}$ , para cada um dos quatro tipos de lama vermelha, em triplicatas.....	43
Figura 8 - Diagrama simplificado dos testes de adsorção realizados para $Ni^{2+}$ e $Zn^{2+}$ , em oito diferentes concentrações do metal, para cada um dos quatro tipos de lama vermelha, em triplicatas.....	45
Figura 9 - Diagrama simplificado dos experimentos realizados para o estudo da cinética da reação, para $Ni^{2+}$ e $Zn^{2+}$ , para cada um dos quatro tipos de lama vermelha, em triplicatas.	46
Figura 10 - Diagrama simplificado dos experimentos realizados para o estudo da termodinâmica da reação, para $Ni^{2+}$ e $Zn^{2+}$ , para cada um dos quatro tipos de lama vermelha, em triplicatas. ....	48
Figura 11 - Análise granulométrica da lama vermelha de acordo com o Guia para Classes de Textura.....	51
Figura 12 - Difrátogramas de raios X para lama natural e ativada com HCl. ....	58
Figura 13 - Difrátogramas de raios X para lama ativada com $Ca(NO_3)_2$ e termicamente. ...	59
Figura 14 - Micrografia da lama natural. ....	60
Figura 15 – Micrografia da lama ativada com HCl. ....	60
Figura 16 - Micrografia da lama ativada com $Ca(NO_3)_2$ . ....	61
Figura 17 - Micrografia da lama ativada termicamente a 400 °C. ....	61
Figura 18 – Porcentagem de adsorção de níquel pela lama vermelha com diferentes ativações em pH 2, 4 e 7. ....	66
Figura 19 – Porcentagem de adsorção de zinco pela lama vermelha com diferentes ativações em pH 2, 4 e 7. ....	66
Figura 20 – Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de níquel por todos os tipos de lama vermelha.....	68
Figura 21 – Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de níquel por todos os tipos de lama vermelha.....	69
Figura 22 – Isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir de níquel para todos os tipos de lama vermelha. ....	71
Figura 23 - Comparação entre os valores experimentais e os valores calculado de $q_e$ pelos modelos de Freundlich e Langmuir para o níquel. ....	72
Figura 24 – Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de zinco por todos os tipos de lama vermelha.....	73
Figura 25 – Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de zinco por todos os tipos de lama vermelha. ....	74

Figura 26 – Isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir de zinco para todos os tipos de lama vermelha. ....	76
Figura 27 - Comparação entre os valores experimentais e os valores calculado de $q_e$ pelos modelos de Freundlich e Langmuir para o zinco.....	77
Figura 28 – Tempo de equilíbrio da adsorção de níquel. ....	79
Figura 29 – Tempo de equilíbrio da adsorção de zinco. ....	79
Figura 30 – Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas para o níquel, para todos os tipos de lama vermelha. ....	80
Figura 31- Comparação dos valores de $q_t$ obtidos pelos modelos cinéticos com os experimentais, para o níquel. ....	83
Figura 32 – Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas para o zinco, para todos os tipos de lama vermelha. ....	84
Figura 33 – Comparação dos valores de $q_t$ obtidos pelos modelos cinéticos com os experimentais, para o zinco. ....	87
Figura 34 – Efeito da temperatura na adsorção de níquel pela lama vermelha. ....	88
Figura 35 - Efeito da temperatura na adsorção de zinco pela lama vermelha. ....	89
Figura 36 – Gráfico da equação de van't Hoff da adsorção de níquel para todos os tipos de lama vermelha.....	89
Figura 37 – Gráfico da equação de van't Hoff da adsorção de zinco para todos os tipos de lama vermelha.....	90

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Reserva e produção mundial de bauxita. ....	13
Tabela 2 - Principais estatísticas do Brasil em relação à bauxita e seus derivados. ....	14
Tabela 3 - Classificação das partículas do solo de acordo com seu diâmetro. ....	50
Tabela 4 - Frações granulométricas das amostras de lama vermelha. ....	51
Tabela 5 – Resultados obtidos na medição de pH e condutividade elétrica. ....	52
Tabela 6 - Valores de PCZ obtidos. ....	53
Tabela 7 – Valores de CTC obtidos. ....	54
Tabela 8 - Resultados da área superficial específica e tamanho dos poros. ....	55
Tabela 9 – Composição química das amostras de lama vermelha. ....	56
Tabela 10 – Valores de $C_0$ e $C_e$ , para todos os tipos de lama, em diferentes valores de pH para o níquel. ....	64
Tabela 11 – Valores de $C_0$ e $C_e$ , para todos os tipos de lama, em diferentes valores de pH para o zinco. ....	64
Tabela 12 – Valores de $q_e$ , para todos os tipos de lama, em pH 2, 4 e 7, para o níquel. ....	65
Tabela 13 - Valores de $q_e$ , para todos os tipos de lama, em pH 2, 4 e 7, para o zinco. ....	65
Tabela 14 - Parâmetros de Freundlich e Langmuir para diferentes ativações da lama vermelha para o níquel. ....	69
Tabela 15 – Valores de ERM dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção de níquel por todos os tipos de lama vermelha. ....	72
Tabela 16 – Parâmetros de Freundlich e Langmuir para diferentes ativações da lama vermelha para o zinco. ....	74
Tabela 17 – Valores de ERM dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção de zinco por todos os tipos de lama vermelha. ....	76
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de níquel pela lama vermelha natural, ativada com HCl, com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e termicamente. ....	81
Tabela 19 – Valores de ERM para os modelos cinéticos, para o níquel. ....	82
Tabela 20 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de zinco pela lama vermelha natural, ativada com HCl, com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e termicamente. ....	85
Tabela 21 - Valores de ERM para os modelos cinéticos, para o zinco. ....	86
Tabela 22 - Parâmetros termodinâmicos para o níquel e o zinco. ....	90

**LISTA DE ABREVIATURAS**

<b>ABAL</b>	Associação Brasileira do Alumínio
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett e Teller
<b>CEA</b>	Centro de Estudos Ambientais
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>CHEAQS</b>	CHemical Equilibria in Aquatic Systems
<b>CNI</b>	Confederação Nacional da Indústria
<b>CTC</b>	Capacidade de Troca Catiônica
<b>DEPLAN</b>	Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento
<b>DIF</b>	Difusão Intrapartículas
<b>DIPLAM</b>	Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento da Mineração
<b>DNPM</b>	Departamento Nacional de Produção Mineral
<b>DPM</b>	Departamento de Petrologia e Metalogenia
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>EDS</b>	Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy (Espectrômetro de Raios X por Dispersão de Energia)
<b>EDTA</b>	Ethylenediamine Tetraacetic Acid (Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético)
<b>ELO</b>	Elovich
<b>EMBRAPA</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>ERM</b>	Erro Relativo Médio
<b>FAPESP</b>	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
<b>FIMLab</b>	Films and Inorganic Membrane Laboratory
<b>FOB</b>	Free on Board (Mercadoria Livre a Bordo)
<b>FRX</b>	Fluorescência de Raios X
<b>HDL</b>	High Density Lipoproteins (Lipoproteínas de Alta Densidade)

<b>IAI</b>	International Aluminium Institute
<b>ICP OES</b>	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente)
<b>IGCE</b>	Instituto de Geociências e Ciências Exatas
<b>LABOGEO</b>	Laboratório de Geoquímica
<b>LAGEA</b>	Laboratório de Geoquímica Ambiental
<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>LMCMat</b>	Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais
<b>LOI</b>	Loss on Ignition (Perda por Ignição)
<b>MDIC</b>	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
<b>MEV</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura
<b>PCZ</b>	Ponto de Carga Zero
<b>PPO</b>	Pseudo-primeira Ordem
<b>PROAP</b>	Programa de Apoio à Pós-Graduação
<b>PSO</b>	Pseudo-segunda Ordem
<b>SE</b>	Secondary Electron (Elétrons Secundários)
<b>UNESP</b>	Universidade Estadual Paulista
<b>USGS</b>	U. S. Geological Survey

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1</b>	<b>Poluição por metais pesados .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.1</b>	<i>Níquel (II).....</i>	<b>5</b>
<b>3.1.2</b>	<i>Zinco (II).....</i>	<b>6</b>
<b>3.1.3</b>	<i>Remoção de metais pesados de efluentes .....</i>	<b>6</b>
<b>3.1.3.1</b>	<i>Precipitação química .....</i>	<b>6</b>
<b>3.1.3.2</b>	<i>Troca Iônica.....</i>	<b>7</b>
<b>3.1.3.3</b>	<i>Osmose reversa .....</i>	<b>8</b>
<b>3.1.3.4</b>	<i>Adsorção .....</i>	<b>9</b>
<b>3.2</b>	<b>Lama vermelha .....</b>	<b>11</b>
<b>3.2.1</b>	<i>A produção de bauxita e alumínio no Brasil e no mundo .....</i>	<b>11</b>
<b>3.2.2</b>	<i>Refino da bauxita e formação da lama vermelha.....</i>	<b>15</b>
<b>3.2.3</b>	<i>Disposição da lama vermelha.....</i>	<b>17</b>
<b>3.2.4</b>	<i>Lama vermelha e suas aplicações .....</i>	<b>18</b>
<b>3.2.5</b>	<i>Formas de tratamento .....</i>	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Estudo da adsorção de metais pesados.....</b>	<b>21</b>
<b>3.3.1</b>	<i>Influência do pH na adsorção.....</i>	<b>21</b>
<b>3.3.2</b>	<i>Isotermas de adsorção .....</i>	<b>22</b>
<b>3.3.2.1</b>	<i>Isoterma de Freundlich .....</i>	<b>23</b>
<b>3.3.2.2</b>	<i>Isoterma de Langmuir .....</i>	<b>24</b>
<b>3.3.3</b>	<i>Cinética da reação de adsorção.....</i>	<b>26</b>
<b>3.3.3.1</b>	<i>Equação de pseudo-primeira ordem .....</i>	<b>27</b>
<b>3.3.3.2</b>	<i>Equação de pseudo-segunda ordem.....</i>	<b>28</b>
<b>3.3.3.3</b>	<i>Equação de Elovich.....</i>	<b>29</b>
<b>3.3.3.4</b>	<i>Equação de difusão intrapartículas .....</i>	<b>30</b>
<b>3.3.4</b>	<i>Termodinâmica da reação de adsorção.....</i>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<i>Área de extração das amostras .....</i>	<b>35</b>
<b>4.2</b>	<i>Ativação das amostras .....</i>	<b>36</b>
<b>4.3</b>	<i>Caracterização da lama vermelha.....</i>	<b>36</b>

4.3.1	<i>Análise granulométrica das amostras de lama vermelha natural</i> .....	36
4.3.2	<i>Determinação de pH e condutividade elétrica</i> .....	37
4.3.3	<i>Determinação do ponto de carga zero (PCZ)</i> .....	38
4.3.4	<i>Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)</i> .....	38
4.3.5	<i>Caracterização da área superficial específica</i> .....	39
4.3.6	<i>Análise química</i> .....	40
4.3.7	<i>Identificação mineralógica</i> .....	40
4.4	<b>Estudo da adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em soluções aquosas pela lama vermelha</b> .....	41
4.4.1	<i>Testes de adsorção com variação de pH</i> .....	41
4.4.2	<i>Testes de adsorção com variação da concentração inicial de adsorvato e elaboração das isotermas</i> .....	43
4.4.3	<i>Cinética da reação de adsorção</i> .....	45
4.4.4	<i>Termodinâmica da reação de adsorção</i> .....	47
4.4.5	<i>Análise do ajuste dos modelos aos dados experimentais</i> .....	48
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
5.1	<b>Caracterização da lama vermelha</b> .....	50
5.1.1	<i>Análise granulométrica das amostras de lama vermelha natural</i> .....	50
5.1.2	<i>Determinação de pH e condutividade elétrica</i> .....	52
5.1.3	<i>Determinação de ponto de carga zero (PCZ)</i> .....	52
5.1.4	<i>Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)</i> .....	53
5.1.5	<i>Caracterização da área superficial específica</i> .....	54
5.1.6	<i>Análise química</i> .....	55
5.1.7	<i>Identificação mineralógica</i> .....	57
5.2	<b>Estudo da adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em soluções aquosas pela lama vermelha</b> .....	63
5.2.1	<i>Testes de adsorção com variação de pH</i> .....	63
5.2.2	<i>Testes de adsorção com variação da concentração inicial de adsorvato e elaboração das isotermas</i> .....	68
5.2.2.1	<i>Níquel</i> .....	68
5.2.2.2	<i>Zinco</i> .....	73
5.2.2.3	<i>Fatores determinantes para a adsorção</i> .....	77
5.2.3	<i>Cinética da reação de adsorção</i> .....	79

5.2.4	<i>Termodinâmica da reação de adsorção</i> .....	88
6	<b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	92
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	94



## 1 INTRODUÇÃO

A poluição de águas superficiais e subterrâneas, um grave problema ambiental, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, o que interfere em sua qualidade e impossibilita o seu uso para o consumo humano. Os efluentes industriais, dependendo da tipologia da indústria, podem conter em maior ou menor grau, diversos poluentes, dentre eles os metais, dos quais alguns não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. A atividade de uma substância tóxica depende de sua concentração no organismo. Embora alguns metais sejam biogênicos, isto é, sua presença é essencial para os seres vivos, metais como o níquel (II -  $\text{Ni}^{2+}$ ) e o zinco (II -  $\text{Zn}^{2+}$ ), se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo, pois sofrem o efeito da amplificação biológica, e causam efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos, além dos efeitos sinérgicos, que podem levar à morte (AGUIAR; NOVAES, 2002; VON SPERLING, 2005).

No âmbito de tratamento de despejos industriais e esgotos, vários métodos têm sido utilizados para remoção de metais, dentre eles: precipitação química, troca iônica, osmose reversa e adsorção. Dentre esses métodos, tem-se destacado atualmente a adsorção, pois tem se mostrado um meio mais eficiente, de fácil manipulação, com uma grande variedade de possíveis adsorventes e bom custo-benefício (NADAROGLU et al., 2010). Diferentes resíduos industriais estão sendo estudados para sua utilização como adsorventes de metais pesados em águas residuárias, dentre eles a lama vermelha, que foi utilizada neste estudo.

A lama vermelha, “red mud”, é gerada em grandes quantidades a partir da extração de alumínio da bauxita, via processo Bayer, e é disposta em locais adequados denominados lagoas de disposição. A quantidade de lama vermelha gerada pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida (COOLING; GLENISTER, 1992 apud HIND et al., 1999). Sendo assim, sua disposição necessita de uma área extensa, o que contribui com um aumento no custo do processo de produção do alumínio. Segundo a Environmental Protection Agency (EPA, 2014), a lama vermelha não é classificada como um resíduo perigoso, mas pode provocar contaminação de mananciais, além de poder causar chuvas cáusticas, atingindo a flora e a fauna na região de entorno das lagoas de disposição.

Como forma de reutilização desse subproduto e alternativa para tratamento de áreas contaminadas, águas para abastecimento e efluentes líquidos, a lama vermelha em sua forma natural, ou tratada química ou termicamente, pode ser usada como um adsorvente de metais pesados, de baixo custo de aquisição. Com este enfoque, estudos já demonstraram a

possibilidade de se reutilizar a lama vermelha para a adsorção de alguns metais, como cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco (GEYIKÇI et al., 2012; GRUDIĆ et al., 2013; NADAROGLU et al., 2010; PULFORD et al., 2012; SAHU et al., 2011; SANTONA et al., 2006; SMICIKLAS et al., 2014; SMILJANIC et al., 2010). Porém, ainda faz-se necessário estudar mais profundamente as características da lama vermelha gerada no Brasil e sua capacidade de adsorção de níquel e zinco, sendo este, o objetivo deste estudo.

## 2 OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo caracterizar as propriedades da lama vermelha natural e ativada química e termicamente, além de estudar a adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas pela lama vermelha, e assim, investigar seu potencial como adsorvente. Este estudo possui fundamental importância para empregar-se futuramente este material como adsorvente de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e entender como as ativações térmica e química modificam suas características. Sendo assim, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar física e quimicamente a lama vermelha natural, ativada termicamente a 400 °C e ativada quimicamente com ácido clorídrico (HCl 0,05 N) e com nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,1 N);
- Analisar a influência da variação do pH no processo de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas pela lama natural e ativada;
- Avaliar a capacidade de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas para as diferentes ativações, por meio da elaboração de isothermas de adsorção, analisadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich;
- Realizar um estudo comparativo da capacidade de adsorção entre as diferentes ativações da lama vermelha e sua forma natural;
- Encontrar o tempo de equilíbrio da adsorção para as diferentes ativações;
- Analisar a cinética de reação para todas as ativações por meio dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas;
- Estudar a influência da temperatura na adsorção e determinar os parâmetros termodinâmicos da adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas para as diferentes ativações.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Poluição por metais pesados

Metais pesados são elementos químicos metálicos com densidade superior a 5 g/cm<sup>3</sup> ou número atômico maior que 20. Esses elementos são considerados metais traços, ou seja, indicam uma abundância natural menor que 0,1 % (1000 ppm) na crosta terrestre e nestes níveis não são prejudiciais à saúde (VON SPERLING, 2005). Metais como cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na) são fundamentais ao equilíbrio do corpo. Cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), selênio (Se) e zinco (Zn) são necessários em pequenas quantidades para catalisar reações enzimáticas no organismo dos seres vivos. Porém, alguns metais pesados, classificados como poluentes prioritários, são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, mesmo em baixas concentrações (CAVALCANTI, 2009).

A maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo, pois sofrem o efeito denominado amplificação biológica, além de causarem efeitos sinérgicos e morte. A toxicidade dos metais pesados em seres humanos ocorre devido à afinidade dos cátions metálicos pelo enxofre que está presente nas enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas do organismo. Além disso, os metais pesados apresentam grande risco ambiental, pois se fixam em solos e sedimentos, além de contaminar a fauna aquática, por meio da bioconcentração. Também podem ser transportados via aérea sob forma de gases ou adsorvidos em material particulado em suspensão (AGUIAR; NOVAES, 2002; CAVALCANTI, 2009).

A dissolução de metais pesados em água ocorre de forma natural quando há contato com rochas ou solos contendo os mesmos. As fontes antrópicas mais comuns de efluentes e lodos metálicos são as provenientes das indústrias de galvanoplastia, onde ocorrem operações de eletrodeposição de metais pesados; das decapagens; das anodizações; da fabricação de circuitos impressos; e dos catalisadores de indústrias químicas e petroquímicas (CAVALCANTI, 2009).

Em concentrações elevadas, os metais pesados podem ser carregados para os corpos d'água por meio do ciclo hidrológico e ocasionar a poluição dos mesmos. A poluição de rios, lagos, oceanos e águas subterrâneas é um grave problema ambiental, pois provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, interferindo em sua qualidade e impossibilitando o consumo humano (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Os metais pesados listados na Resolução CONAMA 357, de 2005, e na Portaria do Ministério da Saúde 2914, de 2011, as quais definem o uso dos recursos hídricos e a quantidade máxima permitida para ingestão destes metais por água de abastecimento, são: alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), lítio (Li), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag), selênio (Se), urânio (U), vanádio (V) e zinco (Zn). Esses metais, exceto Al, Ba, Co, Fe, Li, Mn, U e V, são listados também como Poluentes Prioritários (CAVALCANTI, 2009). Alguns metais pesados não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Assim, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico (AGUIAR; NOVAES, 2002).

### **3.1.1 Níquel (II)**

O  $\text{Ni}^{2+}$  é um metal extremamente duro e brilhante, resistente a ações da atmosfera e ácidos e, por isto, é utilizado na fabricação de aço inoxidável, na galvanoplastia do cromo e como catalisador em algumas reações de hidrogenação na fabricação de alimentos com gorduras líquidas. Ele também é utilizado nas indústrias de produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias (CAVALCANTI, 2009; CETESB, 2012a).

Sua forma elementar raramente ocorre em natureza, porém são encontrados seus compostos em muitos minerais. Muitos de seus sais, como acetato, nitrato, sulfato amoniacal e sulfato, são altamente solúveis em água e podem afetar águas superficiais e subterrâneas. O níquel se combina com cianeto e forma um complexo relativamente estável, que pode estar presente em águas moderadamente alcalinas em concentrações maiores que 100 mg/L, sem afetar a vida marinha. Porém, em águas ácidas, esse complexo se rompe e libera ácido cianídrico (CAVALCANTI, 2009).

O contato ou consumo humano do níquel (II) em doses elevadas pode levar a efeitos como dor de estômago e alterações sanguíneas e renais. Em casos de contato prolongado, podem aparecer efeitos graves, como bronquite crônica, diminuição da função pulmonar e câncer nos pulmões e seios nasais. O níquel metálico e em forma de ligas são possíveis cancerígenos para o ser humano (CETESB, 2012a).

### **3.1.2 Zinco (II)**

O  $Zn^{2+}$  ocorre de forma abundante em rochas, podendo estar presente de forma natural em águas superficiais e subterrâneas, até mesmo em altas concentrações. Ele é utilizado intensivamente na galvanização, que é aplicada principalmente nas indústrias automobilística, de construção civil e de eletrodomésticos. Ele também é utilizado nas indústrias de tintas, pigmentos e corantes, farmacêuticas, cosméticas, de inseticidas e outras, além de ser utilizado na composição de várias ligas, como as de alumínio, cobre e magnésio. Muitos tipos de efluentes industriais possuem o zinco em sua composição, pois sais de zinco como acetato, cloreto e sulfato, são altamente solúveis em água (CAVALCANTI, 2009; CETESB, 2012b; NEVES, 2011).

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2012b), o consumo de grandes quantidades do metal, seja por água, alimentos ou suplementos nutricionais, pode afetar a saúde humana. A ingestão aguda de altas doses pode provocar cólicas estomacais, náuseas e vômitos. A ingestão de altas doses por vários meses pode causar anemia, danos ao pâncreas e diminuição do colesterol HDL. O zinco é prejudicial à saúde em altas concentrações, porém é benéfico à nutrição humana em pequenas quantidades, com um consumo de ingestão recomendado de 10 a 15 mg/dia. A maior toxicidade do zinco é manifestada nos peixes e na vida aquática, pois até mesmo em baixas concentrações, o metal é capaz de formar compostos com a mucosa que cobre as guelras dos peixes (CAVALCANTI, 2009).

### **3.1.3 Remoção de metais pesados de efluentes**

Dentre as tecnologias disponíveis atualmente para remoção de metais pesados de águas residuárias podem-se destacar a precipitação química, a troca iônica, a osmose reversa e a adsorção (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

#### **3.1.3.1 Precipitação química**

Para a remoção da maioria dos metais, a precipitação química é o processo mais comumente empregado. Os íons metálicos solúveis dissolvidos nos efluentes têm a solubilidade diminuída por meio da alteração do equilíbrio químico. Isso acontece devido à adição de um produto químico, que ao reagir com os metais em solução formam

hidróxidos (OH) ou sulfetos ( $S^{2-}$ ), formando precipitados. Para a formação de hidróxidos, é feito o ajuste de pH da água residuária, com ácido ou álcali, de forma a diminuir a solubilidade dos metais dissolvidos e, conseqüentemente, precipitar os metais sob a forma de hidróxidos metálicos. Cada metal possui um pH ótimo de insolubilidade (CAVALCANTI, 2009). Para o níquel (II), o tipo de tratamento mais utilizado é a precipitação do hidróxido em pH 10, e para o zinco (II), o método mais utilizado é a precipitação do hidróxido em pH 11 (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Há casos de precipitação sob a forma de hidróxidos em que não se atingem os níveis exigidos pela legislação para os padrões de lançamento. Isto ocorre porque muitas indústrias de galvanoplastia contêm compostos que interagem com metais dissolvidos e interferem na precipitação. Compostos como cianeto, amônia, fosfatos e EDTA são comumente utilizados em acabamento de metais e impedem a precipitação. Estes compostos são denominados quelatos, eles combinam-se com o íon do metal formando um íon complexado que é solúvel em soluções neutras e levemente alcalinas. As alternativas para se contornar esse problema são a precipitação por sulfetos, a troca iônica ou o pré-tratamento. Na utilização de formas de sulfeto como  $Na_2S$ ,  $NaHS$  e  $H_2S$  como reagentes, os metais precipitados como sulfetos passam a ser mais facilmente removidos, pois há redução dos níveis de solubilidade. No pré-tratamento dos metais complexados, primeiramente realiza-se a segregação dos mesmos, então se eleva ou se abaixa o pH a níveis extremos, fazendo com que o metal complexado se dissolva e o íon metálico seja liberado (CAVALCANTI, 2009).

As concentrações de metais residuais mínimas alcançadas com a precipitação química dependem da natureza e concentração da matéria orgânica presente nas águas residuárias, assim como da temperatura. Como há muitas incertezas associadas à precipitação dos metais, testes laboratoriais em escalas piloto devem ser realizados anteriormente à aplicação do tratamento. Uma das desvantagens da precipitação química é o aumento na quantidade dos sólidos dissolvidos totais no efluente que está sendo tratado (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

### 3.1.3.2 Troca Iônica

A troca iônica é um processo unitário no qual íons de uma dada espécie são trocados de um material insolúvel de troca por íons de uma espécie diferente em solução. O processo pode ocorrer em batelada, onde o material trocador de íons é misturado em um

reator com a água a ser tratada, ou de modo contínuo, onde a água contaminada passa por uma coluna ou leito onde o material trocador de íons é colocado. Nas indústrias em que os efluentes possuem elevadas concentrações de metais pesados, a equalização de vazão pode ser necessária para que se realize a troca iônica, tornando o processo mais dificultoso. A viabilidade econômica dos processos de troca iônica para remoção de metais pesados aumenta significativamente quando o processo é usado para a remoção e recuperação de metais valiosos. Para isso, são utilizadas resinas que têm maior seletividade pelos metais pesados de interesse (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

Dentre os materiais utilizados para a troca iônica pode-se destacar as zeólitas, resinas catiônicas e aniônicas fortes e fracas, resinas quelantes e biomassas microbianas e vegetais. Os materiais de biomassa são geralmente mais abundantes e menos caros, em comparação a outras resinas disponíveis no mercado. Zeólitas naturais, clinoptilolita e chabazite vêm sendo utilizadas para tratar águas residuárias com diferentes metais. Resinas quelantes, como resinas aminofosfóricas e iminodiacéticas, vêm sendo produzidas para ter maior seletividade para metais específicos, como cobre, níquel, cádmio e zinco (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

O processo de troca iônica é altamente dependente do pH, pois o pH da solução tem impacto significativo nas espécies dos metais e na interação entre os íons de troca e as resinas. A maioria dos metais se liga melhor em elevado pH, devido à menor competição dos prótons pelos sítios de adsorção. As condições de operação e dos efluentes determinam a seletividade da resina, o pH, a temperatura, as outras espécies iônicas presentes e o cenário químico. A presença de oxidantes, partículas, solventes e polímeros podem afetar o desempenho das resinas de troca catiônica (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

### 3.1.3.3 *Osmose reversa*

No fenômeno da osmose, a água flui através de uma membrana semipermeável que bloqueia a passagem de sais ou outros solutos. Dois líquidos com diferentes concentrações salinas, separados apenas pela membrana semipermeável, tendem a ter a mesma concentração de contaminantes, ao alcançar o equilíbrio. Isso acontece devido à migração natural, por pressão osmótica, da água pura em direção à água salina, para que elas se misturem e passem a ter concentrações iguais de sais. A osmose reversa é o oposto deste fenômeno, para que ela ocorra é necessário impor uma pressão superior à pressão osmótica sobre a solução mais concentrada, para que ela seja forçada a passar pela membrana em



direção à solução menos concentrada (CAVALCANTI, 2009). Mundialmente, a osmose reversa é usada principalmente para dessalinização. No tratamento de efluentes ela é utilizada para remover os constituintes orgânicos e inorgânicos dissolvidos remanescentes após o tratamento avançado de filtração e microfiltração (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Os principais materiais utilizados na fabricação das membranas semipermeáveis são à base de poliamida, acetato de celulose e nylon. Não se consegue separar totalmente os sólidos dissolvidos devido ao tamanho e à carga dos íons, como por exemplo, os íons hidrogênio, que passam rapidamente através da membrana e os íons de baixa carga positiva ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ), que passam com facilidade. Porém, os íons metálicos maiores e de altíssima carga positiva, como  $\text{Ni}^{2+}$  e o  $\text{Zn}^{2+}$ , não atravessam a membrana com facilidade (CAVALCANTI, 2009).

#### 3.1.3.4 Adsorção

Adsorção é o processo de acumulação de substâncias que estão em solução em uma determinada interface. É uma operação de transferência de massa, na qual um constituinte na fase líquida é transferido para a fase sólida. O adsorvato é a substância que é removida da fase líquida e a superfície sólida, na qual o adsorvato se acumula é o adsorvente. O processo de adsorção acontece em três passos: macrotransporte, microtransporte e sorção. O macrotransporte envolve o movimento do adsorvato através da solução para a interface líquido/sólido por advecção e difusão. O microtransporte envolve a difusão do adsorvato, através do sistema de macroporos do adsorvente, para os sítios de adsorção nos microporos do adsorvente. Embora a adsorção também ocorra na superfície do adsorvente e nos macroporos e mesoporos, a área superficial destas partes, na maioria dos adsorventes, é tão pequena comparada às áreas superficiais dos microporos, que a quantidade de material adsorvido ali é geralmente desconsiderada (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

Duas importantes características dos adsorventes sólidos são: sua grande área superficial em relação ao seu volume e sua afinidade preferencial para certos constituintes na fase líquida. Os principais tipos de adsorventes incluem carvão ativado, polímero sintético e compostos de sílica, embora esses dois últimos sejam pouco utilizados em águas residuárias em função de seu elevado custo (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Algumas das forças de adsorção incluem (CRITTENDEN, 1999 apud TCHOBANOGLIOUS et al., 2003):

- Forças de Coulomb;

- Íon-dipolo;
- Interações dipolo-dipolo;
- Forças de van der Waals;
- Pontes de hidrogênio.

Como o processo de adsorção ocorre em várias etapas, a etapa mais lenta é definida como a limitante de velocidade. Em geral, se a adsorção física é a principal forma de adsorção, a etapa de transporte por difusão é frequentemente tida como a limitante de velocidade, pois a velocidade de adsorção física é rápida. Quando a adsorção química é a principal forma de adsorção, a etapa de sorção é frequentemente tida como a limitante de velocidade. Quando a velocidade de sorção se iguala à velocidade de dessorção, o equilíbrio é atingido e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente é alcançada. A capacidade máxima de adsorção teórica, para um contaminante específico, pode ser determinada por meio do desenvolvimento de sua isoterma de adsorção (TCHOBANOGLOUS et al., 2003). Vários fatores interferem na velocidade de adsorção, como: velocidade de transferência de massa, tempo de contato, concentração do material a ser adsorvido, área da superfície dos poros, e outros (CAVALCANTI, 2009).

Como dito anteriormente, existem dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisiossorção e a adsorção química ou quimiossorção, no entanto, há situações em que elas podem ocorrer simultaneamente. A adsorção física ocorre quando há uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de van der Waals, que tornam as partículas fisicamente presas ao adsorvente. São interações de longo alcance, porém fracas. Esse tipo de adsorção é sempre exotérmica e reversível. É uma reação rápida, ao menos que ocorra a difusão a partir das estruturas porosas. A fisiossorção possui natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido adsorvente (CAVALCANTI, 2009).

A quimiossorção é uma interação do tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre o adsorvato e o adsorvente passam por reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Porém, nem sempre há alteração eletrônica completa, no sentido das ligações químicas comuns, covalentes ou iônicas. A adsorção química possui entalpia muito maior que a adsorção física, e quase sempre é uma reação endotérmica e praticamente irreversível (ANDIA, 2009; SCHIMMEL, 2008). Por ser difícil a distinção entre adsorção química e física, o termo “sorção” é muitas vezes utilizado (CAVALCANTI, 2009).

Dentre os métodos utilizados para remoção de metais de águas residuárias, a adsorção tem se destacado. Sua operação gera poucos resíduos e é eficiente, removendo quase completamente os metais, quando estes estão em baixas concentrações. O adsorvente mais utilizado atualmente é o carvão ativado, devido a sua grande área superficial e alta capacidade de adsorção. Porém, seu custo tende a ser uma fração significativa do custo total do processo. Dessa forma, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas para se encontrar adsorventes alternativos de baixo custo. Os possíveis adsorventes pesquisados incluem materiais naturais, e rejeitos e subprodutos industriais, dentre eles, a lama vermelha, subproduto da indústria do alumínio (AHMARUZZAMAN, 2011; GEYIKÇI et al., 2012)

## **3.2 Lama vermelha**

### ***3.2.1 A produção de bauxita e alumínio no Brasil e no mundo***

O alumínio é um dos metais mais utilizados no mundo atual, por isso apresenta grande importância econômica, nos mais diversos setores, como: de bens de consumo, automotivo, de transportes, da construção civil, de embalagens, indústria elétrica, e de máquinas e equipamentos. Além de produtos que derivam de suas pastas e pós, que são utilizados nos setores químico e de explosivos, siderúrgico, de mineração, refratários e pigmentos, entre outros (ABAL, 2014). Segundo Mártires (2009), o alumínio é o segundo metal mais produzido no mundo, atrás apenas do ferro. É o metal mais recentemente utilizado em escala industrial e sua produção atual supera a soma de todos os outros metais não ferrosos produzidos. Suas propriedades são vantajosas para os consumidores: leveza, elevada condução de energia, impermeabilidade e opacidade, alta relação resistência/peso, durabilidade, maleabilidade e soldabilidade, resistência à corrosão, dureza e possibilidade de muitos acabamentos, além de ser infinitamente reciclável (ABAL, 2014).

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre, sendo o terceiro elemento mais abundante, atrás do oxigênio e da sílica. O alumínio é o principal constituinte de muitos minerais ígneos, incluindo feldspatos e micas. Estes, por sua vez, sofrem intemperismo químico de minerais primários, em climas tropicais e subtropicais, onde originam materiais argilosos como caulinita, montmorilonita e vermiculita. O alumínio também é encontrado em vários outros minerais, porém, o mais importante comercialmente é a bauxita,  $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  ( $0 < x < 1$ ). Seu nome deriva da região de Les

Baux, na França, onde foi primeiramente explorada (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

A bauxita é um material heterogêneo formado por um ou vários hidróxidos de alumínio e algumas impurezas. Os hidróxidos de alumínio presentes na bauxita são: gibbsita ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ), boehmita ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ) e diásporo ( $\alpha\text{-AlO(OH)}$ ), em proporções que dependem da localização geográfica de sua formação. Nos países de clima temperado, a bauxita apresenta mais boehmita e diásporo, nos trópicos, onde estão as bauxitas geologicamente mais novas, ela apresenta mais gibbsita (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). Quanto às impurezas, as mais comuns são: óxidos de ferro (hematita, magnetita e goethita), sílica, óxidos de titânio e aluminossilicatos (CONSTANTINO et al., 2002).

De acordo com Mártires (2011), 95% da produção mundial da bauxita são utilizados na produção de alumina, que é o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ela é então submetida a uma redução eletrolítica que elimina o oxigênio e produz alumínio metálico. São necessárias 5 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina, que por sua vez, produzem 1 tonelada de alumínio (MÁRTIRES, 2009). As reservas mundiais de bauxita em 2012 somaram 25,8 bilhões de toneladas (SANTANA, 2013). Segundo pesquisa de Santana (2013), as reservas brasileiras lavráveis de bauxita são da ordem de 590 milhões de toneladas e estão localizadas principalmente no Pará. O país que possui a maior reserva de bauxita é a Guiné, com 7,4 bilhões de toneladas, seguida por Austrália, Vietnã, Jamaica e Indonésia. A Tabela 1 mostra os valores correspondentes às reservas (2012) e à produção (2011 e 2012) mundiais de bauxita. A Tabela 2 mostra as principais estatísticas do Brasil em relação à produção, importação, exportação, consumo e preços médios da bauxita e seus derivados.

De acordo com Santana (2013), o Brasil foi, em 2012, o terceiro maior produtor de bauxita no mundo, atrás apenas de Austrália e China. Há uma tendência de que o número de produtores de alumínio tenda a ser cada vez mais reduzido, concentrando-se onde há disponibilidade de infraestrutura que permita o desenvolvimento da atividade sem grandes impactos nas relações sociais e no meio ambiente (MÁRTIRES, 2009).

Tabela 1 - Reserva e produção mundial de bauxita.

Discriminação	Reservas <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> (10 <sup>6</sup> t)		Produção (10 <sup>3</sup> t)	
	2012 <sup>(p)</sup>	2011 <sup>(r)</sup>	2012 <sup>(p)</sup>	%
Brasil	590	33.694	33.260	12,7
Austrália	6.000	67.000	73.000	28,0
China	830	46.000	48.000	18,4
Indonésia	1.000	37.100	30.000	11,5
Índia	900	20.000	20.000	7,7
Guiné	7.400	18.000	19.000	7,3
Jamaica	2.000	102.00	10.300	3,9
Rússia	200	5.800	6.100	2,3
Cazaquistão	160	5.400	5.300	2,0
Venezuela	320	4.500	4.500	1,7
Suriname	580	5.000	4.200	1,6
Grécia	600	2.100	2.000	0,8
Guiana	850	2.000	1.850	0,7
Vietnã	2.100	80	300	0,1
Outros países	2.280	4.300	3.100	1,2
<b>TOTAL</b>	<b>25810</b>	<b>261174</b>	<b>260910</b>	<b>100,0</b>

Fonte: DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral)/DIPLAM (Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento da Mineração); USGS (U. S. Geological Survey) - *Mineral Commodity Summaries-2013*; *International Aluminium Institute* (IAI); Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) (apud SANTANA, 2013). Notas: <sup>(p)</sup> dados preliminares, exceto Brasil; <sup>(r)</sup> revisado. <sup>(1)</sup> Reserva Lavrável para o Brasil; <sup>(2)</sup> Reserva econômica de bauxita para os demais países.

Tabela 2 - Principais estatísticas do Brasil em relação à bauxita e seus derivados.

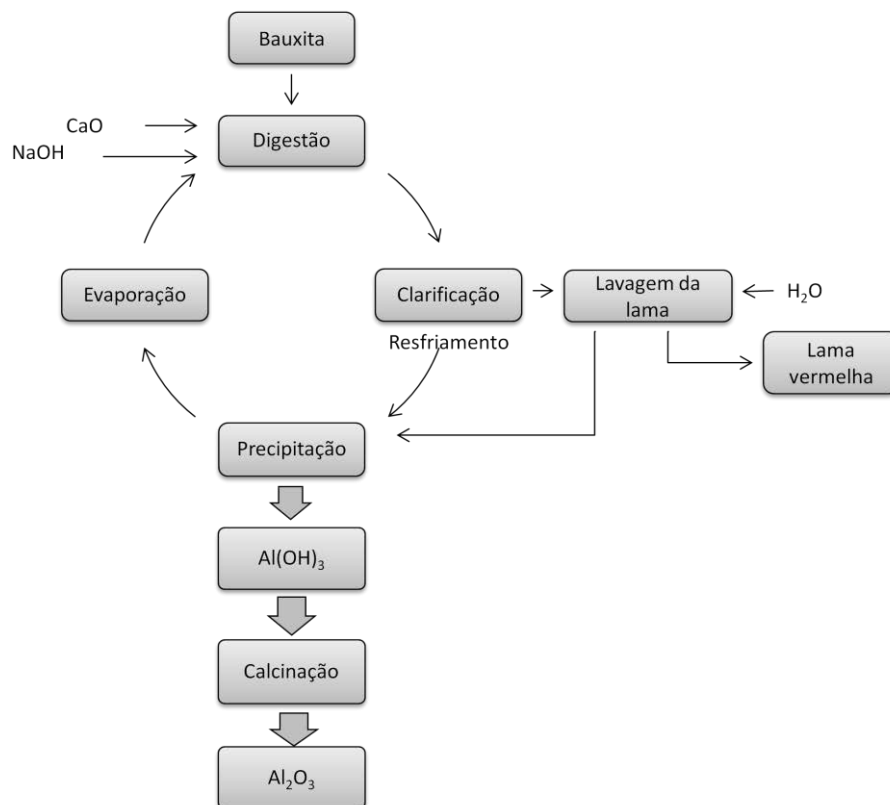
Discriminação		Unidade	2010	2011 <sup>(r)</sup>	2012 <sup>(p)</sup>
<b>Produção</b>	Total Bauxita <sup>(1)</sup>	(10 <sup>3</sup> t)	29.000	31.768	33.260
	Bauxita metalúrgica		27.620	30.180	31.598
	Bauxita não metalúrgica		1.380	1.588	1.662
	Alumina		9.433	10.182	9.978
	Material primário		1.536	1.440	1.436
	Material reciclado		252	240	230
<b>Importação</b>	Bauxita	(10 <sup>3</sup> t)	13,2	141	116
	Alumina	(10 <sup>3</sup> t)	43	10	42
	Metal primário, sucatas, semi-acabados e outros.	(10 <sup>3</sup> t)	278	425	341
<b>Exportação</b>	Bauxita	(10 <sup>3</sup> t)	6.789	6.887	6.861
	Alumina	(10 <sup>3</sup> t)	6.419	7.105	7.274
	Metal primário, sucatas, semi-acabados e outros.	(10 <sup>3</sup> t)	748	649	642
<b>Consumo Aparente<sup>(2)</sup></b>	Bauxita	(10 <sup>3</sup> t)	22.224	25.022	26.515
	Alumina	(10 <sup>3</sup> t)	3.057	3.087	2.746
	Metal primário, sucatas, semi-acabados e outros.	(10 <sup>3</sup> t)	1.318	1.456	1.365
<b>Preços Médios</b>	Bauxita <sup>(3)</sup>	(US\$/t)	26,88	30,21	32,58
	Alumina <sup>(4)</sup>	(US\$/t)	267,31	308,43	263,28
	Metal <sup>(5)</sup>	(US\$/t)	2.113,59	2.395,34	1.986,51

Fonte: Modificado de DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral)/DIPLAM (Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento da Mineração); Associação Brasileira do Alumínio (ABAL); MDIC (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior); Albras; Alunorte (apud SANTANA, 2013).  
 Notas: <sup>(1)</sup> Produção de bauxita - base seca; <sup>(2)</sup> Produção (primário + secundário) + Importação - Exportação;  
<sup>(3)</sup> Preço médio FOB (Free on Board – Mercadoria Livre a Bordo) das exportações de bauxita não calcinada (minério de alumínio); <sup>(4)</sup> Preço médio FOB das exportações de alumina calcinada; <sup>(5)</sup> Preços: Preço médio FOB das exportações de alumínio não ligado em forma bruta (lingote); <sup>(r)</sup> Revisado; <sup>(p)</sup> Dados preliminares.

### 3.2.2 Refino da bauxita e formação da lama vermelha

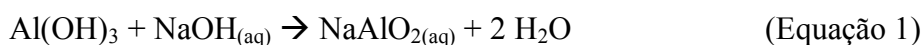
O processo mais utilizado atualmente para o refino da bauxita é o processo Bayer, desenvolvido e patentado, em 1892, por Karl Josef Bayer (KLAUBER et al., 2011). O processo Bayer é ilustrado simplificado pela Figura 1.

Figura 1 - Diagrama simplificado do processo Bayer.

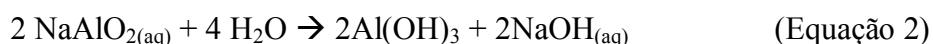


Fonte: Adaptado de Constantino et al. (2002).

Este processo tem como resultado a produção de hidróxido de alumínio ( $\text{Al(OH)}_3$ ) e óxido de alumínio, a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Primeiramente, na etapa de digestão, à bauxita moída é adicionada uma solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) sob determinadas condições de pressão e temperatura. As espécies presentes na bauxita que contêm alumínio dissolvem-se sob essas condições (Equação 1) e produzem um resíduo insolúvel, denominado lama vermelha, ou red mud (CONSTANTINO et al., 2002; HIND et al., 1999).



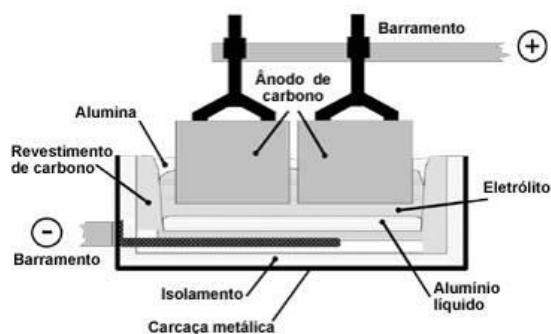
Ainda na etapa de digestão, ocorre a adição de óxido de cálcio (CaO), para reduzir a quantidade de íons de carbonato e fosfato dissolvidos no meio. Na etapa seguinte, clarificação, há a separação da lama vermelha da solução de NaAlO<sub>2</sub>, por meio de filtração e decantação. O material filtrado é resfriado, passando à etapa de precipitação. Nesta etapa, ocorre a adição de cristais de hidróxido de alumínio para estimular a precipitação de Al(OH)<sub>3</sub> (Equação 2). Após a remoção do precipitado, a mistura é concentrada por evaporação e retorna à parte de digestão. O Al(OH)<sub>3</sub> que sofreu precipitação é calcinado e transformado em óxido de alumínio, a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (CONSTANTINO et al., 2002; HIND et al., 1999).



Para a obtenção do alumínio, após o processo Bayer é realizada a redução, processo no qual há a transformação da alumina em alumínio metálico, conhecido como processo de Héroult-Hall (Equação 3). A célula de redução está representada na Figura 2. De acordo com ABAL (2014), primeiramente, o pó branco de alumina pura é dissolvido em um banho de criolita fundida (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) e fluoreto de alumínio (AlF<sub>3</sub>) em baixa tensão, decompondo-se em oxigênio. Então, o oxigênio se combina com o ânodo de carbono, desprendendo-se na forma de dióxido de carbono, e em alumínio líquido, que se precipita no fundo da cuba eletrolítica. Posteriormente, o metal líquido (alumínio primário) é transferido para a refusão através de cadinhos e então são produzidos os lingotes, as placas e os tarugos.



Figura 2 - Diagrama de uma célula de redução.



Fonte: ABAL (2014).



### 3.2.3 *Disposição da lama vermelha*

O resíduo insolúvel denominado lama vermelha, gerado no processo Bayer, recebe tratamento a fim de se recuperar certa quantidade de NaOH e, posteriormente, o material é disposto em locais adequados denominados lagoas de disposição. A lama vermelha possui elevado teor alcalino e é composta por finas partículas de óxidos e hidróxidos de sílica, alumínio, ferro, cálcio e titânio, podendo também conter elementos traços de óxidos de outros metais (HIND et al., 1999). A quantidade de lama vermelha gerada pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida (COOLING; GLENISTER, 1992 apud HIND et al., 1999).

Os métodos convencionais de disposição, também chamados de métodos úmidos, contêm grande quantidade de água. Para a disposição da lama vermelha por meio deste método, empregam-se grandes diques onde a mesma é disposta com baixo teor de sólidos. Então, ocorre a separação de fases: o material sólido sedimenta e surge um sobrenadante alcalino, que é recirculado para o processo industrial. Esta operação é simples, mas o potencial de impacto sobre o meio ambiente é alto. A área de disposição final necessária é grande, de 40 a 90 ha em média. Além disso, há necessidade de impermeabilização da área antes da disposição, o que eleva os custos. Este procedimento é feito normalmente por meio de membranas plásticas ou da aplicação de camada de material impermeável, devido aos riscos de contaminação do solo e do lençol freático (HIND et al., 1999; SILVA FILHO et al., 2007).

A vida útil dos diques de disposição é curta, normalmente entre 4 a 7 anos, e a reabilitação da área é um processo lento. Os riscos com relação a rompimentos também estão presentes, e representam um motivo de preocupação para a população à jusante da lagoa de disposição. Além disso, a disposição desse resíduo constitui uma parcela significativa do custo da produção do alumínio (HIND et al., 1999; SILVA FILHO et al., 2007). De acordo com a Confederação Nacional da Indústria (CNI, 2012), as lagoas existentes no Brasil possuem sistemas de drenagem ao fundo, para recolher a água alcalina, e superficial, para lançar ao meio ambiente a água neutralizada. Então, a área onde resta o material sólido inerte é reabilitada com vegetação nativa e recebe monitoramento.

Segundo a Environmental Protection Agency (EPA, 2014), a lama vermelha não é classificada como um rejeito perigoso, mas sua disposição inadequada pode acarretar em problemas como: contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; contato direto com animais, plantas e seres humanos;

formação de nuvens de poeira alcalina, devido ao carreamento, pelo vento, de partículas de depósitos de lama seca e, conseqüentes, chuvas cáusticas; e impacto visual devido à extensa área utilizada (HIND et al., 1999; SILVA FILHO et al., 2007).

São conhecidos alguns casos de acidentes ambientais provocados pela disposição inadequada da lama vermelha ou encerramento das atividades sem a adequada proteção do meio ambiente, em vários países. De acordo com Silva Filho et al., (2007), em 2003, houve no município de Barcarena (PA), um vazamento de lama vermelha, atingindo as nascentes do Rio Murucupi. O acidente acarretou uma mudança na tonalidade das águas, devido ao aumento nos teores de alumínio e sódio. Em São Paulo (SP), no ano de 2004, houve o vazamento de cerca de 900 mil litros de lama vermelha, atingindo o Córrego do Bugre, o Ribeirão do Varjão e o Rio Pirajibu, na bacia do Rio Sorocaba. O acidente ocasionou a alteração da qualidade das águas, tornando-as impróprias, além de provocar danos à fauna e à vegetação.

Em outubro de 2010, na cidade húngara de Ajka, uma grande área foi inundada e destruída devido ao rompimento de um reservatório de lama vermelha, que chegou a alcançar o Rio Danúbio. Estima-se que houve o vazamento de 700 milhões de litros de lama vermelha com pH igual a 12, altamente alcalino. O acidente matou 10 pessoas, feriu centenas e algumas casas foram danificadas. Estima-se que em torno de 800 ha de terras da agricultura foram cobertas por uma camada de 5 a 10 cm de lama vermelha (RUYTERS et al., 2011).

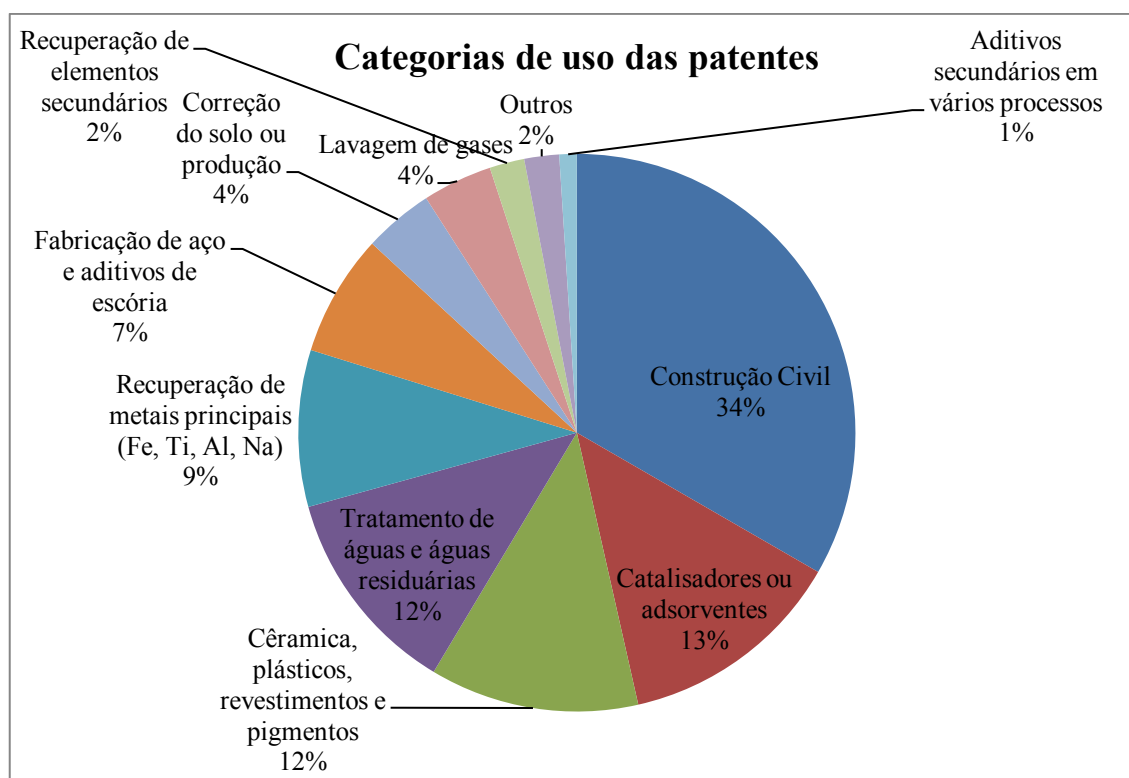
#### **3.2.4 *Lama vermelha e suas aplicações***

Atualmente, devido aos altos custos e riscos ambientais associados à disposição final da lama vermelha, novas alternativas que possibilitem o seu reaproveitamento e a conseqüente redução do volume encaminhado para a disposição final vêm sendo estudadas. De acordo com CNI (2012), a indústria do alumínio brasileira começou a realizar o aproveitamento do resíduo da bauxita como matéria-prima para outras atividades, como na indústria de cimento e cerâmica, para a produção de tijolos e telhas.

Klauber et al. (2011) realizaram um levantamento das formas de reutilização da lama vermelha que vêm sendo pesquisadas nos últimos 50 anos, e que resultaram em centenas de publicações e patentes, porém, poucas foram colocadas em prática. Além disso, analisaram as razões da pouca aplicação do reuso da lama vermelha e as oportunidades futuras. Os pesquisadores agruparam as aplicações da lama vermelha em

diversas áreas: construção civil; catalisadores e adsorventes; cerâmica, plásticos, revestimentos e pigmentos; tratamento de águas e águas residuárias; tratamento de gases residuais; agronomia; recuperação de metais; e fabricação de aço e aditivos de escória. Foram descobertas 734 patentes com o uso do subproduto da indústria da bauxita, relacionadas a essas áreas, que datam de 1964 a 2008 (Figura 3).

Figura 3 - Porcentagem de patentes em cada categoria de uso, de um total de 734 patentes descobertas no período entre 1964 e 2008.



Fonte: Adaptado de Klauber et al. (2011).

Diversos estudos recentes mostram as diferentes possíveis utilizações da lama vermelha: para sequestro de carbono (CHUNHUA et al., 2013; LIMA et al., 2010; RENFORTH et al., 2012; SUSHIL; BATRA, 2012); como catalisador ou auxiliar de catalisadores em reações químicas (CAO et al., 2014; KARIMI et al., 2012; OLIVEIRA et al. 2015; RESENDE, 2012; SAPUTRA et al., 2012); como matéria-prima para geopolímeros (BHAT et al., 2012; YE et al., 2014); como matéria-prima, em combinação com outros materiais, na confecção de tijolos, cimento e artigos de cerâmica (HE et al., 2012a, 2012b; PÉREZ-VILLAREJO et al., 2012; WANG et al., 2013); e para recuperação de compostos, principalmente os ferrosos, e elementos de valor econômico (BALOMENOS et al., 2012; LI et al., 2014; SAMOUHOS et al., 2013). Além disso,

estuda-se o potencial da lama vermelha para sua utilização na recuperação ambiental: na remediação de solos contaminados (CAPPAL et al., 2012; FEIGL et al., 2012; LUO et al., 2012); e em tratamento de águas para abastecimento e residuárias, devido à grande concentração de ferro e alumínio presente nela (BURKOV et al., 2012; ZHANG et al., 2014).

Além disso, a lama vermelha apresenta propriedades de adsorção consideráveis, principalmente quando recebe algum tipo de tratamento térmico ou químico, constituindo-se em um adsorvente de baixo custo de obtenção, que pode ser empregado no tratamento de águas de abastecimento e residuárias, removendo metais pesados e íons metálicos tóxicos, ânions inorgânicos e orgânicos, e bactérias (RAI et al., 2012). Trabalhos recentes na literatura apresentam seu potencial de adsorção para metais pesados, como: cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco (GEYIKÇI et al., 2012; GRUDIĆ et al., 2013; NADAROGLU et al., 2010; PULFORD et al., 2012; SAHU et al., 2011; SMICIKLAS et al., 2014; SMILJANIC et al., 2010); arsênio (As) (AKIN et al., 2012); fluoreto (LIANG et al., 2014) e corantes (FU et al., 2010; RATNAMALA et al., 2012; SOUZA et al., 2013).

### **3.2.5 Formas de tratamento**

De acordo com Pulford et al. (2012), a elevada alcalinidade da lama vermelha natural, normalmente com pH maior que 11, faz com que ela seja um material difícil de se trabalhar, necessitando na maioria das vezes, de um pré-tratamento para ser utilizada como adsorvente. Tratamentos de neutralização incluem: lavagem simples com água (APAK et al. 1998a, 1998b; CENGELÖGLU et al. 2006; SMICIKLAS et al., 2014), fervura com ácido (APAK et al. 1998a, 1998b; CENGELÖGLU et al. 2006), ativação com ácido (LIANG et al., 2014; GRUDIĆ et al., 2013; NADAROGLU et al., 2010; SANTONA et al., 2006) e tratamento com CO<sub>2</sub> (SAHU et al., 2011). De acordo com Smiciklas et al. (2014), a neutralização da lama vermelha é vantajosa pois os cátions de sódio, quimicamente adsorvidos na lama, são liberados e os minerais alcalinos tamponantes são neutralizados, contribuindo para um adsorvente com maior área superficial e menos impurezas.

Além dessas formas de neutralização, estudos mostram as vantagens da ativação da lama vermelha com água marinha (GRUDIĆ et al., 2013; PALMER et al., 2010; SOUZA et al., 2013). Este tipo de tratamento troca os íons de sódio por cálcio e magnésio e reduz a alcalinidade da lama vermelha, sem comprometer sua capacidade de neutralizar ácidos (SMICIKLAS et al., 2014). Também é frequentemente utilizada a ativação térmica, com

temperaturas variando de 200 a 900 °C (APAK et al., 1998b; ERDEM et al., 2004; GUPTA et al., 2001; GUPTA; SHARMA, 2002; GRUDIĆ et al., 2013; SMILJANIC et al., 2010). De acordo com Antunes et al. (2012), o tratamento térmico provoca a volatilização de alguns elementos presentes na lama vermelha e consequente rearranjo de sua estrutura, aumentando sua área superficial, além de aumentar a concentração de óxidos de ferro no material. Outra forma de tratamento, estudada por Santona et al. (2006), é a ativação com nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), uma forma de extrair as fases trocáveis dos metais presentes na lama vermelha.

As propriedades físicas e químicas da lama vermelha podem variar muito de acordo com a composição química e mineralógica da bauxita da qual foi originada, do processo de refino utilizado e do tipo de tratamento que recebe. Sendo assim, faz-se importante estudar as características e propriedades da lama vermelha produzida no Brasil, que é grande produtor de alumínio, analisando em quais circunstâncias seu potencial de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  é máximo, descobrindo-se novas aplicações para esse subproduto e novas alternativas para o tratamento de efluentes.

### **3.3 Estudo da adsorção de metais pesados**

#### **3.3.1 *Influência do pH na adsorção***

O pH da solução onde ocorre a reação é um dos fatores mais importantes que influenciam os processos de adsorção. Ele tem influência sobre a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização do material presente na solução. A influência do pH na adsorção de metais é um aspecto frequentemente apresentado em estudos (BHATTACHARYA et al., 2006; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; HANNACHI et al., 2010; NADAROGLU et al., 2010; SANTONA et al., 2006; SMICIKLAS et al., 2014; SMILJANIC et al., 2010; ZHOU; HAYNES, 2011).

Bhattacharyya e Gupta (2008) estudaram a influência do pH na adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  por montmorilonita e caulinita. O aumento do pH teve um impacto positivo na adsorção do níquel, porém para valores de pH acima de 8, ocorreu a precipitação do níquel em forma de hidróxidos, causando incertezas na interpretação dos resultados. Hannachi et al. (2010) e Bhattacharya et al. (2006) estudaram a adsorção de níquel e zinco, respectivamente, por vários adsorventes de baixo custo, incluindo a lama vermelha, variando o pH de 3 a 11. A

adsorção máxima de  $\text{Ni}^{2+}$  pela lama vermelha foi obtida no valor de pH 5, e para o  $\text{Zn}^{2+}$ , a adsorção máxima por diferentes adsorventes ocorreu em valores de pH entre 5 e 7.

O efeito do pH pode ser explicado considerando as cargas da superfície do material adsorvente e a concentração de íons hidrogênio presente na solução. Em pH baixo, há forte concorrência, entre os íons metálicos e a grande quantidade de hidrogênio livre, pelos sítios de adsorção na superfície do adsorvente, resultando em menor eficiência de adsorção. Com o aumento do pH, a repulsão eletrostática diminui, devido à redução das cargas positivas nos sítios de adsorção, aumentando a adsorção dos metais. Porém, em valores mais altos de pH, os íons  $\text{OH}^-$  passam a competir com os metais pelos sítios ativos nas superfícies dos adsorventes (BHATTACHARYA et al., 2006; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; HANNACHI et al., 2010).

Zhou e Haynes (2011) estudaram a adsorção de vários metais por diferentes adsorventes, incluindo a adsorção de zinco pela lama vermelha. Ao comparar-se a adsorção em pH 4 e 6, foi observada maior capacidade de adsorção em pH 6. Como esperado, a elevação do pH, para valores até 8, causou aumento na adsorção do metal, pois houve aumento da atividade dos íons  $\text{OH}^-$ , resultando no aumento das cargas negativas na superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção dos cátions metálicos. Além disso, com o aumento do pH, ocorreu a hidrólise dos cátions hidratados e sua adsorção ocorre geralmente, preferencialmente, como íons hidrolisados. Com o aumento do pH, acima de 8, também foi favorecida a precipitação dos óxidos e hidróxidos metálicos, levando a 100% de remoção do zinco. Sendo assim, não se pode dizer que ocorreu 100% de adsorção, pois outro mecanismo também proporcionou a remoção.

Diversos estudos apontam o valor do pH do meio entre 5 e 5,5 como o ideal para adsorção de metais por lama vermelha, pois assim, são evitadas a dissolução de certos constituintes da lama em valores mais baixos de pH, e a precipitação de óxidos e hidróxidos metálicos, em valores mais altos (NADAROGLU et al., 2010; SANTONA et al., 2006; SMICIKLAS et al., 2014; SMILJANIC et al., 2010).

### **3.3.2 Isotermas de adsorção**

A quantidade de adsorvato que pode ser capturada pelo adsorvente varia em função de suas características, de sua concentração e da temperatura do meio. As características importantes do adsorvato incluem: solubilidade, estrutura molecular, peso molecular e polaridade. Geralmente, a quantidade de material adsorvido é determinada em função da

concentração em uma temperatura constante, e a função resultante é chamada de isoterma de adsorção (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever a adsorção sem, no entanto, fornecer informações sobre o mecanismo das reações envolvidas (SOUZA et al., 2007).

Elas são obtidas colocando-se uma quantidade conhecida de adsorvato em um volume fixo de líquido, variando-se a quantidade de adsorvente, que então são mantidos em contato pelo tempo necessário para se atingir o equilíbrio. Também pode realizar-se o experimento mantendo-se fixa a quantidade de adsorvente e variando-se as concentrações do adsorvato. Após o experimento, a concentração de adsorvato remanescente na solução é medida. A concentração de adsorvato no adsorvente é obtida utilizando-se a Equação 4 (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Este valor é utilizado para o desenvolvimento das isotermas de adsorção.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g ou mmol/g);

$C_0$ : concentração inicial do adsorvato (mg/L ou mmol/L);

$C_e$ : concentração final do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mmol/L);

$V$ : volume da amostra (L);

$m$ : massa do adsorvente (g).

Equações que são frequentemente utilizadas para descrever os dados experimentais das isotermas foram desenvolvidas por Freundlich e Langmuir (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

### 3.3.2.1 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é a mais comumente utilizada para descrever as características de adsorção do carvão ativado utilizado no tratamento de águas e efluentes (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Ela considera a não uniformidade das superfícies reais e descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldade em considerar a quantidade de íons presentes no adsorvente (DI

BERNARDO, 2005; VALLADARES et al., 1998). Ela foi derivada empiricamente em 1912 e é descrita pela Equação 5 (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg/g ou mmol/g);

$K_f$ : fator de capacidade de Freundlich ((mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup> ou (mmol/g).(L/mmol)<sup>1/n</sup>);

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mmol/L);

$1/n$ : parâmetro de intensidade de Freundlich.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich podem ser determinados utilizando-se a Equação 6, que é a forma linearizada da Equação 5.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 6})$$

Construindo-se o gráfico  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ ,  $\log K_f$  será o intercepto da reta no eixo y e  $\frac{1}{n}$ , sua inclinação (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

### 3.3.2.2 *Isoterma de Langmuir*

O modelo da isoterma de Langmuir assume a existência de um número fixo de sítios acessíveis na superfície do adsorvente, os quais todos possuem a mesma energia, que independe da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças. A adsorção é reversível e limitada a uma monocamada. O equilíbrio é atingido quando a taxa de adsorção das moléculas na superfície é a mesma que a taxa de dessorção das moléculas da superfície. A velocidade na qual a adsorção ocorre é proporcional à força motriz, que é a diferença entre a quantidade adsorvida em uma determinada concentração e a quantidade que pode ser adsorvida naquela concentração. No equilíbrio, essa diferença é igual a zero (ANDIA 2009; TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Então, o modelo de Langmuir pode ser derivado da seguinte forma:

Chamando a fração da superfície ocupada pelo soluto adsorvido  $i$  de  $\theta_i$ , a fração da superfície não ocupada será  $1-\theta_i$ . A concentração de  $i$  na fase líquida é  $C_e$  e o parâmetro de



adsorção no equilíbrio é  $K_a$ , então a taxa de adsorção ( $r_{ads}$ ) é dada na Equação 7 (ANDIA, 2009).

$$r_{ads} = K_a C_e (1 - \theta_i) \quad (\text{Equação 7})$$

A taxa de dessorção ( $r_{des}$ ) depende apenas da fração da superfície ocupada  $\theta_i$ , e é apresentada na Equação 8 (ANDIA, 2009).

$$r_{des} = K_d \theta_i \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

$K_d$ : parâmetro de dessorção no equilíbrio.

Como no equilíbrio as taxas de adsorção e dessorção são iguais, então tem-se a Equação 9 (ANDIA, 2009).

$$K_a C_e (1 - \theta_i) = K_d \theta_i \quad (\text{Equação 9})$$

A fração da superfície do adsorvente ocupada pelo adsorvato  $i$  pode ser expressa pela Equação 10. Que também pode ser escrita nas formas das equações 11 e 12 (ANDIA, 2009).

$$\theta_i = \frac{K_a C_e}{(K_d + K_a C_e)} \quad (\text{Equação 10})$$

$$\theta_i = \frac{\left(\frac{K_a}{K_d}\right) C_e}{\left[1 + \left(\frac{K_a}{K_d}\right) C_e\right]} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\theta_i = \frac{b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (\text{Equação 12})$$

Em que:

$b$ : constante de adsorção no equilíbrio ( $K_a/K_d$ ).

A fração de superfície ocupada,  $\theta_i$ , é igual à razão entre a quantidade de adsorvato por unidade de massa e a quantidade máxima adsorvida (Equação 13) (ANDIA, 2009).

$$\theta_i = \frac{q_e}{q_{m \ x}} \quad (\text{Equação 13})$$

As Equações 12 e 13 podem ser combinadas para dar a relação entre a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $C_e$ ) e a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ( $q_e$ ) (Equação 14) (ANDIA, 2009).

$$q_e = \frac{q_{m \ x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Equação 14})$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg/g ou mmol/g);

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mmol/L);

$q_{m \ x}$ : capacidade máxima de adsorção (mg/g ou mmol/g).

Os parâmetros da isoterma de Langmuir podem ser determinados por meio da forma linearizada da Equação 14, apresentada na Equação 15 (ANDIA, 2009).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(b q_{m \ x})} + \frac{1}{q_{m \ x}} C_e \quad (\text{Equação 15})$$

Construindo-se o gráfico  $\frac{C_e}{q_e}$  versus  $C_e$ ,  $\frac{1}{(b q_{m \ x})}$  será o intercepto da reta no eixo y e  $\frac{1}{q_{m \ x}}$ , sua inclinação.

### 3.3.3 Cinética da reação de adsorção

O estudo da cinética de adsorção fornece informações importantes sobre os caminhos e mecanismos da reação. A cinética descreve a velocidade de remoção do soluto que, por sua vez, controla o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido. Além disso, é importante prever a velocidade na qual o poluente é removido da solução aquosa, assim como qual o tempo de equilíbrio da reação, para que se possam projetar as estações de tratamento. Para se determinar a cinética de adsorção, é necessário conhecer as

leis de velocidade que descrevem a reação. Elas são determinadas experimentalmente e não podem ser inferidas a partir da equação da reação química (HO; MCKAY, 1999a). Muitos modelos cinéticos são utilizados para se examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como: reações químicas, difusão e transferência de massa (ÖNAL, 2006). Os modelos mais utilizados são apresentados a seguir.

### 3.3.3.1 Equação de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898 apud HO; MCKAY, 1998a) foi criada para descrever a adsorção em um sistema líquido/sólido, baseada na capacidade do sólido e é apresentada na Equação 16 (CHEUNG et al., 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 16})$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g ou mmol/g);

$q_t$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no tempo  $t$  (mg/g ou mmol/g);

$k_1$ : constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Integrando-se a Equação 16, aplicando-se as condições de contorno de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  e realizando-se um rearranjo para se obter a forma linear, tem-se a Equação 17.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (\text{Equação 17})$$

Construindo-se o gráfico  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ ,  $\log(q_e)$  será o intercepto da reta no eixo y e  $-\left(\frac{k_1}{2,303}\right)$ , sua inclinação, podendo-se assim, determinar-se  $k_1$ .

A equação de pseudo-primeira ordem foi utilizada com sucesso em diversos estudos para descrever a cinética de adsorção de íons metálicos. Boyd et al. (1947) estudaram a adsorção de íons metálicos por zeólitas; Mishra e Singh (1995) utilizaram esta equação para adsorção de cádmio por óxido de cério hidratado; Mishra et al. (1996) estudaram a adsorção de mercúrio pelo óxido de zircônio hidratado; Ho e McKay (1999b)

adicionaram um parâmetro ajustável à equação de pseudo-primeira ordem e aplicaram o modelo à adsorção de íons de chumbo por turfa. Porém, em muitos casos, os autores utilizaram apenas o modelo de pseudo-primeira ordem e não testaram outros modelos cinéticos para comparar a qualidade de adequação aos dados (CHEUNG et al., 2000).

A equação de pseudo-primeira ordem, aplicável a resultados experimentais, geralmente difere de uma verdadeira equação de primeira ordem de duas formas (AHARONI; SPARKS, 1991 apud HO; MCKAY, 1998a):

- O parâmetro  $k_1 (q_e - q_t)$  não representa o número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente;
- O parâmetro  $\log (q_e)$  é um parâmetro ajustável e frequentemente não é igual ao intercepto em um gráfico de  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$ , enquanto na verdadeira equação de primeira ordem,  $\log (q_e)$  é o intercepto. Isso ocorre pelo fato de ser necessário determinar-se previamente o parâmetro  $q_e$  de alguma forma, muitas vezes não experimental, pois o tempo de equilíbrio pode demorar muito a ser atingido. Pode-se utilizar a técnica da extrapolação dos dados experimentais a  $t = \infty$  ou um método por tentativa e erro (HO; MCKAY, 1998a).

### 3.3.3.2 Equação de pseudo-segunda ordem

Se a velocidade de adsorção obedece a um mecanismo de segunda ordem, a equação de pseudo-segunda ordem é representada pela Equação 18 (HO; MCKAY, 1998a).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 18})$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g ou mmol/g);

$q_t$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no tempo  $t$  (mg/g ou mmol/g);

$k_2$ : constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/(mg.min) ou g/(mmol.min)).

Aplicando-se as condições de contorno de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  e realizando-se um rearranjo para se obter a forma linear, a forma integrada da Equação 18 é a Equação 19.

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (\text{Equação 19})$$

A Equação 19 não possui a desvantagem de ser necessária a atribuição de um  $q_e$ . Se a cinética de pseudo-segunda ordem for aplicável, o gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$  mostrará uma relação linear na qual  $q_e$  e  $k_2$  poderão ser determinados pela inclinação da reta e o intercepto da reta no eixo y, respectivamente.

Algumas pesquisas utilizaram a cinética de pseudo-segunda ordem para descrever reações de adsorção, como por exemplo: Gosset et al. (1986), que estudaram a remoção de metal por turfa; Sharma e Forster (1993, 1994 e 1996), que reportaram a cinética de adsorção de cromo por turfa, mofo de folhas e carvão ativado granulado, como sendo de pseudo-segunda ordem; e Ho et al. (1994, 1995 e 1996), que pesquisaram a adsorção de cobre e níquel por turfa, seguindo um mecanismo similar à cinética de pseudo-segunda ordem.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem adotam a força motriz da adsorção como a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, e a velocidade de adsorção global é proporcional à força motriz, para a equação de pseudo-primeira ordem, e ao quadrado da força motriz, para a equação de pseudo-segunda ordem (FEBRIANTO, 2009).

### 3.3.3.3 Equação de Elovich

O modelo proposto por Elovich é amplamente utilizado para descrever a cinética da quimiossorção de gases em sólidos. Ele assume que os sítios ativos na superfície do sólido são heterogêneos naturalmente e exibem diferentes energias de ativação para a quimiossorção (PÉREZ MARÍN et al., 2009). A equação de Elovich é geralmente expressa pela Equação 20 (CHEUNG et al., 2000; LOW, 1960 apud HO; MCKAY, 1998a).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{Equação 20})$$

Em que:

$q_t$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no tempo  $t$  (mg/g ou mmol/g);

$\alpha$ : velocidade inicial de adsorção (mg/(g.min) ou mmol/(g.min));

$\beta$ : parâmetro relacionado à extensão da superfície do adsorvente e à energia de ativação por quimiossorção (g/mg ou g/mmol).

Realizando-se a integração, com as condições de contorno  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , tem-se a Equação 21 (ÖNAL, 2006).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln t_0 \quad (\text{Equação 21})$$

Onde  $t_0 = 1/\alpha\beta$ .

Se  $t$  for muito maior que  $t_0$ , a Equação 21 pode ser simplificada como mostrado na Equação 22.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Equação 22})$$

Construindo-se o gráfico de  $q_t$  versus  $\ln t$ ,  $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha)$  será o intercepto da reta no eixo  $y$  e  $\frac{1}{\beta}$ , sua inclinação, podendo-se assim, determinar-se  $\alpha$  e  $\beta$ .

A aplicação do modelo de Elovich para a adsorção de fases líquidas vem ganhando espaço. Taylor et al. (1995) utilizaram-na para interpretar a cinética de adsorção de íons de zinco no solo; Juang e Chen (1997) estudaram a cinética de adsorção de íons de soluções de sulfato por resinas de solventes e Cheung et al. (2000) utilizaram o modelo de Elovich para estudar a adsorção de cobre e zinco utilizando ossos de gado.

#### 3.3.3.4 Equação de difusão intrapartículas

A teoria de difusão intrapartículas deriva da Lei de Fick. Ela assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e o mecanismo que controla o processo de adsorção é a difusão intrapartículas (FEBRIANTO et al., 2009). O parâmetro

de velocidade da difusão intrapartículas é determinado utilizando-se a Equação 23 (WEBER; MORRIS, 1963 apud ÖNAL, 2006).

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (\text{Equação 23})$$

Em que:

$k_{int}$ : constante de velocidade de difusão intrapartículas ( $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$  ou  $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ )

Construindo-se o gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ ,  $C$  será o intercepto da reta no eixo  $y$  e  $k_{int}$ , sua inclinação. Os modelos de transporte de massa por difusão são utilizados para descrever processos nos quais trocas e pontes iônicas não são tão predominantes como em processos de quimiossorção. Os modelos de difusão são normalmente baseados em um ou mais dos seguintes mecanismos (HO; MCKAY, 1998a):

- Transporte de massa externo através da camada ao redor da partícula;
- Transferência de massa por difusão dentro da estrutura interna da partícula do adsorvente por um poro, pela superfície, por poros ramificados ou uma combinação dos três mecanismos;
- Adsorção na superfície dos sítios do adsorvente.

O modelo cinético de difusão intrapartículas foi utilizado em alguns estudos de adsorção de corantes. Chowdhury et al. (2011) estudaram a adsorção de corante utilizando casca de arroz ativada quimicamente e Önal (2006) estudou a adsorção de diversos corantes utilizando resíduos de damasco ativados quimicamente. De acordo com Chowdhury et al. (2011), se a difusão for o único mecanismo limitador da velocidade da reação, a reta do gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  deve passar pela origem, mas como este fato não foi observado em seus estudos, porém foram obtidos coeficientes de determinação elevados, os pesquisadores concluíram que a adsorção na superfície e a difusão intrapartículas ocorreram simultaneamente durante a remoção do adsorvato.

### **3.3.4 Termodinâmica da reação de adsorção**

A temperatura é um parâmetro de grande influência nas reações de adsorção, pois em nível microscópico, ela afeta a agitação das moléculas do sistema e também interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas no soluto e entre o adsorvato e o

adsorvente. Para se determinar a viabilidade de uso de um material como adsorvente, devem-se conhecer os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, a fim de se avaliar a espontaneidade da reação e seu caráter endotérmico ou exotérmico. Para a realização desta análise é necessário conhecer dados da adsorção no equilíbrio, como: variação da entalpia, da entropia e da energia livre de Gibbs, em diferentes temperaturas (SCHIMMEL, 2008).

A variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) é definida como a medida da quantidade de calor absorvida ou liberada por um sistema, sob pressão constante. Quando o valor de  $\Delta H^\circ$  for positivo, o processo de adsorção é endotérmico, quando for negativo, o processo é exotérmico. A variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) é a medida de desordem das partículas de um sistema. Valores positivos de  $\Delta S^\circ$  indicam afinidade entre o material adsorvente e o adsorvato. A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) é a medida total de energia disponível para realização de trabalho útil em condições de temperatura e pressão constantes. Quando o valor de  $\Delta G^\circ$  é negativo, a reação ocorre de forma espontânea, quando o valor for positivo, a reação não é espontânea (ÖNAL, 2006; SOARES, 2012). Além disso, um aumento no valor absoluto de  $\Delta G^\circ$ , com o aumento da temperatura, indica que há maior afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, em temperaturas mais elevadas (CHOWDHURY et al., 2011).

A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), em J/mol, é calculada por meio da Equação 24 (ÖNAL, 2006).

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (\text{Equação 24})$$

Em que:

$R$ : constante universal dos gases perfeitos, igual a 8,31 J/(mol.K);

$T$ : temperatura (K);

$K_c$ : constante de equilíbrio.

O valor de  $K_c$  é calculado pela Equação 25 (ÖNAL, 2006).

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}} \quad (\text{Equação 25})$$



Em que:

$C_{Ae}$ : concentração do metal adsorvida no equilíbrio (mg/L ou mmol/L);

$C_{Se}$ : concentração do metal na solução no equilíbrio (mg/L ou mmol/L).

Os valores das variações de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) de adsorção, em J/mol e J/(mol.K), respectivamente, podem ser encontrados pela equação de van't Hoff (Equação 26) (ÖNAL, 2006).

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Equação 26})$$

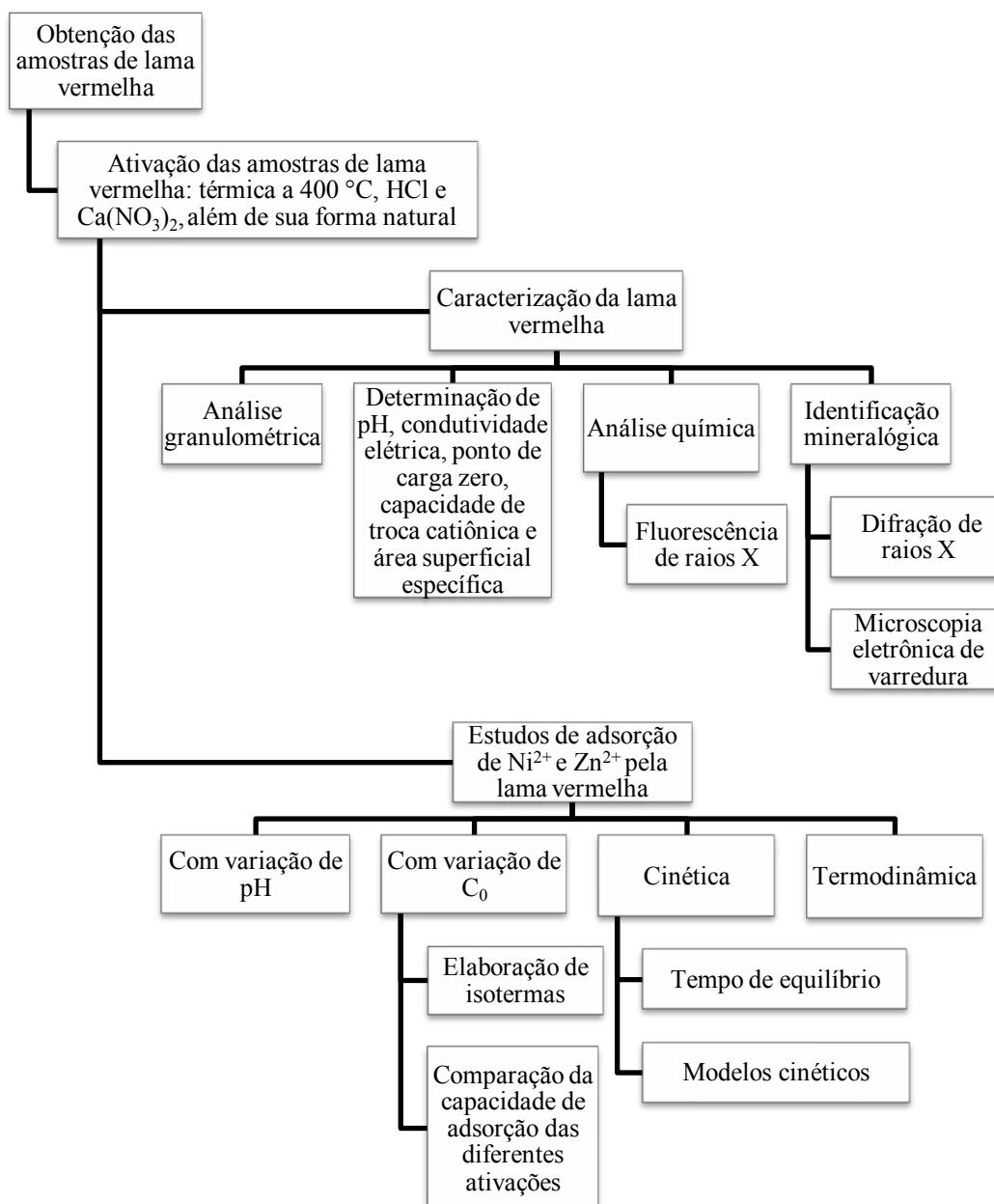
Construindo-se o gráfico  $\ln K_c$  versus  $1/T$ ,  $\frac{\Delta S^\circ}{R}$  será o intercepto da reta no eixo y e  $\frac{-\Delta H^\circ}{R}$  sua inclinação, podendo-se assim, determinar-se  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$ .

Chowdhury et al. (2011) e Önal (2006) também estudaram o efeito da temperatura e a termodinâmica da adsorção, além de Shaker e Albishri (2014), que estudaram os parâmetros termodinâmicos na adsorção de metais tóxicos por ácidos húmicos extraídos do solo. Em todos os estudos, o aumento da temperatura resultou em aumento na quantidade de substância adsorvida. Além disso, todos os experimentos apresentaram valores positivos de  $\Delta H^\circ$ , devido à natureza endotérmica dos processos de adsorção estudados, e valores positivos de  $\Delta S^\circ$ , indicando afinidade entre o material adsorvido e o adsorvente. Os valores de  $\Delta G^\circ$  foram negativos em todos os estudos, indicando a viabilidade e a espontaneidade das reações de adsorção.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades realizadas durante a etapa experimental, de acordo com os objetivos propostos, estão apresentadas de forma simplificada no diagrama da Figura 4.

Figura 4 – Diagrama simplificado da etapa experimental.



Fonte: O autor (2015).

#### 4.1 Área de extração das amostras

A lama vermelha utilizada neste trabalho foi coletada em uma empresa produtora de alumínio, localizada na cidade de Alumínio, próximo a Sorocaba, interior de São Paulo. As Figuras 5 e 6 ilustram a área de disposição da lama vermelha da empresa, de onde foram retiradas as amostras.

Figura 5 - Imagem de satélite da lagoa de lama vermelha



Fonte: Google Maps (2014).

Figura 6 - Lagoa de lama vermelha.



Fonte: Acervo da Professora Maria Lúcia Antunes (2010).

## 4.2 Ativação das amostras

Amostras de lama vermelha foram colocadas na Estufa de Cultura e Bacteriologia *QUALXTRON* por 24 horas a 60 °C, para sua secagem, e posteriormente, foram destorroadas em cadinhos de porcelana e passadas na peneira SOLOTEST - ASTM 100 - TYLER 100 com aberturas de 150 µm, no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEA) do Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento (DEPLAN) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP – Campus Rio Claro.

Para ativação com ácido clorídrico, uma amostra de lama vermelha foi colocada em béquer e misturada ao HCl 0,05 N na proporção de 1:25 (g de lama vermelha/mL de HCl 0,05 N), seguindo a metodologia de Santona et al. (2006). Os béqueres com a mistura foram colocados na Mesa Agitadora *Orbital SL 180 SOLAB* e foram agitados por 2 horas, a 145 rpm. Após esta etapa, as amostras permaneceram em repouso para decantação. O sobrenadante foi retirado por meio de uma pequena mangueira e à lama vermelha restante foi acrescentada água destilada. Repetiu-se o processo de agitação e decantação, e a lama restante foi seca durante 12 horas à temperatura de 100 °C na Estufa de Cultura e Bacteriologia *QUALXTRON*. O tratamento com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,1 N foi realizado seguindo os mesmos procedimentos da ativação com HCl 0,05 N.

A ativação térmica foi realizada imediatamente antes da utilização da lama vermelha para os testes de adsorção. Uma amostra de lama vermelha foi colocada em cadinhos de porcelana e levada à mufla *Fornitec*, à temperatura de 400 °C, durante o período de 2 horas, seguindo a metodologia de Antunes et al. (2012).

## 4.3 Caracterização da lama vermelha

### 4.3.1 Análise granulométrica das amostras de lama vermelha natural

Os procedimentos para a análise granulométrica das amostras de lama vermelha natural foram realizados no LAGEA, de acordo com a metodologia de Klute (1986). Primeiramente, preparou-se o dispersante químico: foram pesados na balança *Bel Engineering* 4 g de hidróxido de sódio e 10 g de hexametáfosfato de sódio, sendo esta quantidade transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e completada com água destilada. Então, foram pesados 50 g da lama vermelha natural, aos quais foram

adicionados 250 mL do dispersante químico. Esta solução foi colocada em um recipiente com tampa e levada à Mesa Agitadora *Orbital SL 180 SOLAB* por 17 horas, com rotação de 170 rpm.

Uma solução em branco também foi preparada. Adicionaram-se 250 mL do dispersante químico em uma proveta de 1000 mL e o volume foi completado com água destilada. O densímetro *Humboldt Mfg. CO – H – 4242* foi colocado na solução e foi feita a medição da densidade.

Após a agitação, a solução de lama vermelha natural com dispersante foi transferida para uma proveta de 1000 mL e seu volume foi completado com água destilada. A suspensão foi agitada na proveta por um êmbolo durante um minuto, tornando a solução homogênea. Então, o densímetro foi colocado na solução, iniciando-se a contagem do tempo com um cronômetro. Após 35 s, a leitura do densímetro foi efetuada durante 5 s. Duas horas depois, a leitura foi efetuada novamente, seguindo o mesmo procedimento.

As frações granulométricas das partículas sólidas do solo foram calculadas a partir das Equações 27, 28 e 29.

$$\text{argila} = \frac{\text{leitura} - \text{leitura do branco}}{x} \times \quad (\text{Equação 27})$$

$$\text{silte} = \frac{(\text{leitura} - \text{leitura do branco}) - (\text{leitura} - \text{leitura do branco})}{x} \times \quad (\text{Equação 28})$$

$$\text{areia} = \frac{(\text{leitura} - \text{leitura do branco}) - (\text{leitura} - \text{leitura do branco})}{x} \times \quad (\text{Equação 29})$$

O fator F corrige os resultados de granulometria devido à umidade presente na amostra de lama vermelha. Nesse experimento, este fator foi considerado como 1, indicando não haver umidade nas amostras, uma vez que elas já foram secas na estufa.

#### **4.3.2 Determinação de pH e condutividade elétrica**

Os valores de pH e condutividade elétrica foram determinados para a lama natural e ativada, na proporção 1:25 (g de lama vermelha/mL de água destilada e deionizada), de acordo com a metodologia de EMBRAPA (1997). Misturou-se uma pequena quantidade de lama à água destilada em um erlenmeyer de 250 mL e iniciou-se a medição. Na

determinação do pH foi utilizado o pH-metro *pH 100 EcoSense (YSI) – Model: pH 100*. Para a condutividade foi utilizado o condutivímetro *YSI 85 Oxygen, Conductivity, Salinity, Temperature – Model: 85-10 FT*. Padrões de alta pureza foram utilizados para calibração de pH 4,00 ( $4,005 \pm 0,010$  à  $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) e 7,00 ( $7,000 \pm 0,010$  à  $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ ). O condutivímetro foi calibrado utilizando-se uma solução padrão de KCl 1 M de condutividade conhecida igual a  $47 \mu\text{S}/\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Esses experimentos também foram realizados no LAGEA.

#### 4.3.3 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O cálculo do PCZ das amostras de lama vermelha natural e ativada foi feito de acordo com a metodologia de Keng e Uehara (1974), por meio da Equação 30.

$$\text{PCZ} = (2 \times \text{pH}_{\text{KCl}}) - (\text{pH}_{\text{água}}) \quad (\text{Equação 30})$$

Em que:

$\text{pH}_{\text{KCl}}$ : valor de pH da lama vermelha medido em solução de KCl;

$\text{pH}_{\text{água}}$ : valor de pH da lama vermelha medido em água.

A determinação do pH em água das amostras de lama natural e ativadas a  $400^\circ\text{C}$ , com HCl e com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , foi realizada na etapa anterior. Desta forma, foi necessário medir o pH em solução de KCl, para determinação do PCZ. Primeiramente, pesou-se 1 g de cada amostra de lama vermelha na Balança *Bel Engineering*. Adicionou-se a cada amostra 25 mL de KCl 1 M, agitando-se manualmente a solução, em erlenmeyers. Por fim, realizou-se a medição do pH com o pH-metro de bancada *QX 1500 QUALXTRON*. Este experimento foi realizado no LAGEA.

#### 4.3.4 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A determinação da CTC foi realizada no LAGEA, para as amostras de lama vermelha natural e ativada, de acordo com os procedimentos de EMBRAPA (1997). Primeiramente, pesou-se 1 g de solo, que foi transferido para um tubo de centrifuga de 50 mL. Então, adicionaram-se 40 mL de uma solução tampão de  $\text{BaCl}_2$  e foi feita agitação da mistura por 16 horas a 115 rpm, na Mesa Agitadora *Orbital SL 180 SOLAB*. O passo

seguinte foi centrifugar a mistura por 15 minutos a uma rotação de 3000 rpm, na Centrífuga *Excelsa II 206 BL- FANEM* e, logo em seguida, o líquido sobrenadante foi descartado. Posteriormente, adicionaram-se 40 mL de água deionizada à lama restante, sendo feita agitação durante 10 minutos para lavagem da amostra. A solução foi centrifugada e foi reservado o sobrenadante, descartando-se a amostra de lama. Ao sobrenadante, foram adicionados 20 mL de uma solução de  $MgSO_4$  0,025 M e a mistura foi agitada por 2 horas. Novamente foi feita a centrifugação e houve a transferência do líquido sobrenadante para um frasco (solução final). Foram utilizados 5 mL da solução final, aos quais foram adicionadas 6 gotas de solução de  $NH_4OH$  2 M e 2 gotas de indicador negro de eriocromo T. Por fim, foi feita a titulação das amostras com uma solução de EDTA 0,01 M até o ponto de viragem.

Esses procedimentos também foram realizados para uma amostra de água (branco). O cálculo da CTC foi realizado utilizando-se a Equação 31.

$$CTC = [8.(M_{EDTA}.V_b)-(M_{EDTA}.V_{am})].10^6 \quad (\text{Equação 31})$$

Em que:

$CTC$ : capacidade de troca catiônica ( $mmol_{(+)}/kg$ );

$M_{EDTA}$ : concentração molar do EDTA (M);

$V_b$ : volume de EDTA gasto na titulação do branco (L);

$V_{am}$ : volume de EDTA gasto na titulação da amostra (L).

O volume de EDTA gasto foi multiplicado por 8, pois foram tomados 5 mL da solução final para a titulação, num total de 40 mL de solução tampão de  $BaCl_2+TEA$  colocados na amostra de lama para que ocorresse a troca.

#### **4.3.5 Caracterização da área superficial específica**

As amostras de lama vermelha natural, ativada a 400 °C, com HCl e com  $Ca(NO_3)_2$  foram analisadas no Laboratório de Pesquisa FIMLab (Films and Inorganic Membrane Laboratory) da “School of Chemical Engineering” da Universidade de Queensland (Brisbane, Austrália) pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Lúcia Pereira Antunes, da UNESP de Sorocaba.

Elas foram caracterizadas quanto a sua área superficial específica a partir das curvas de adsorção de nitrogênio obtidas para essas amostras. As amostras foram degaseificadas à temperatura de 200 °C, durante a noite antes de serem analisadas. Para obtenção das isotermas de adsorção de nitrogênio foi utilizando o equipamento *Micromeritics – ASAP Tristar 3000*, sendo possível obter as curvas de adsorção de nitrogênio, à temperatura de 196 °C e faixa de vapor de 0,01 a 0,99. Utilizando-se o modelo matemático de Brunauer, Emmett e Teller (BET - BRUNAUER et al., 1938) foi possível calcular a área superficial específica de cada amostra.

#### **4.3.6 Análise química**

A análise química das amostras de lama vermelha natural, ativada com HCl, com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e termicamente a 400 °C, foi realizada no Laboratório de Geoquímica (LABOGEO) do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do IGCE da UNESP de Rio Claro (SP). As determinações dos elementos maiores foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), no equipamento *PHILIPS PW 2400*, empregando amostras fundidas em matriz de borato e prensadas.

#### **4.3.7 Identificação mineralógica**

A análise mineralógica das amostras de lama vermelha natural, ativada com HCl, com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e termicamente a 400 °C, foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do IGCE da UNESP de Rio Claro (SP). Aproximadamente 5 g de cada amostra foram utilizados para a análise da fração total dos minerais presentes. As análises mineralógicas por difração de raios X (DRX) foram realizadas em difratômetro *Siemens D 5000*, medidas com radiação de Cu ( $\text{WL} = 1,542 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni. A velocidade do goniômetro foi definida com 3 graus por minuto e tempo de exposição de 1 s por cada passo de 0,05 °.

A análise micromorfológica das amostras de lama vermelha natural, ativada com HCl, com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e termicamente a 400 °C foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba (SP). Foram obtidas micrografias por meio de elétrons secundários (SE) utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) *JEOL JSM-6010LA*, com aumentos de 2300, 2500 e 5000 vezes. Para a análise elementar das amostras foi utilizado um Espectrômetro de Dispersão de Energia



(EDS) acoplado ao MEV, pelo qual foram analisados de três a cinco pontos de cada amostra. As amostras foram fixadas no suporte com o auxílio de uma fita de carbono e foram recobertas por um filme fino de ouro e platina, por meio do equipamento *Denton Vacuum Desk V*, para evitar a perda de qualidade da imagem.

#### 4.4 Estudo da adsorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em soluções aquosas pela lama vermelha

##### 4.4.1 Testes de adsorção com variação de pH

Os testes de adsorção com variação de pH foram realizados a fim de se descobrir em qual valor de pH ocorre a maior porcentagem de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela lama vermelha. A preparação de amostras foi realizada de acordo com os procedimentos de Santana et al. (2006). Foram utilizados nitrato de níquel hexahidratado,  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , para os experimentos com o níquel, e nitrato de zinco hexahidratado  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , para os experimentos com o zinco. Em erlenmeyers de 50 mL, foram preparadas soluções de 1 mmol/25 mL dos sais de níquel e zinco, adicionando-se determinadas quantidades do sal a 25 mL de água deionizada. A cada solução em erlenmeyer foi adicionado 1 g de lama vermelha. Esse procedimento foi realizado para todos os tipos de lama vermelha: natural, ativada termicamente a 400 °C, ativada com HCl e ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Então foi realizada a medição do pH das amostras e foi feito o ajustamento do pH, em cinco diferentes valores: 2, 4, 7, 10 e 12. Este procedimento foi realizado adicionando-se pequenos volumes, com conta-gotas, de HCl (1 M) e NaOH (1 M), diluídos de acordo com a necessidade, para abaixar ou aumentar o pH da amostra, respectivamente. A medição do pH foi realizada com o pH-metro de bancada *QX 1500 QUALXTRON*.

Posteriormente, as amostras foram levadas à Mesa Agitadora *Orbital SL 180 SOLAB* a 145 rpm, onde permaneceram por 5 horas, tempo escolhido como suficiente para a ocorrência da adsorção. A cada 15 minutos foi realizada nova medição de pH em cada amostra, e quando necessário, foi realizado ajustamento de pH com as soluções de HCl e NaOH, para que a adsorção ocorresse nos valores de pH previamente estabelecidos.

Depois de decorridas 5 horas, foram transferidos 14 mL do sobrenadante de cada amostra para tubos de centrífuga. Os tubos com as amostras foram levados à *Centrífuga Excelsa II Modelo 206 BL FANEM*, onde permaneceram por 25 minutos a uma rotação de 3000 rpm. Finalmente, foram transferidos 5 mL do sobrenadante das soluções para tubos menores, aos quais foi adicionado ácido nítrico 2%, para evitar deposição do metal no

recipiente, e foram armazenados em geladeira. Foram realizados os mesmos procedimentos para a preparação de brancos, para todos os valores de pH. Todo o experimento foi realizado em triplicatas, no LAGEA.

As amostras foram diluídas para que se realizassem as leituras da quantidade de metal remanescente, de acordo com a necessidade de adequação ao equipamento. A adsorção foi acompanhada por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), com o aparelho *iCAP 6000 SERIES THERMO SCIENTIFIC* no Centro de Estudos Ambientais (CEA). Os valores das concentrações de níquel ou zinco, de acordo com o experimento, obtidos na leitura das amostras foram apresentados em ppm, sendo transformados para mmol/25 mL. Foram calculados os valores médios das triplicatas, descartando-se valores destoantes, e foi calculado o desvio-padrão amostral. As concentrações iniciais utilizadas nos cálculos foram obtidas a partir da análise de brancos.

Para obter-se melhor visualização da comparação entre a capacidade de adsorção nos diferentes valores de pH, foi realizado o cálculo da porcentagem de adsorção pela Equação 32 e foram construídos gráficos por meio do software Microsoft Excel (2007).

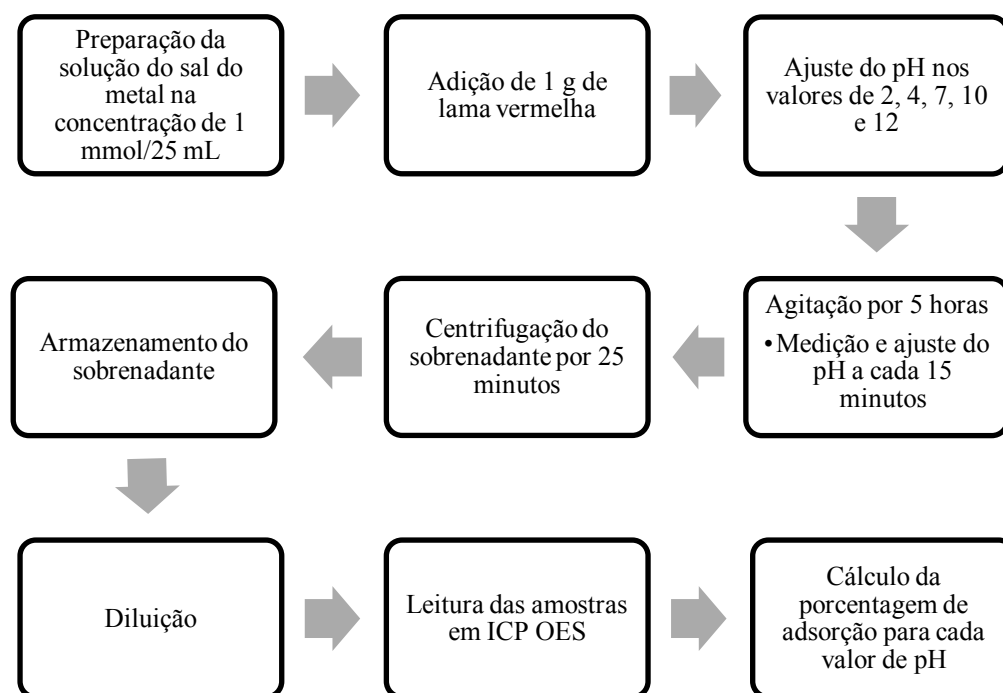
$$\%_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 32})$$

Em que:

$\%_{ads}$ : porcentagem de metal adsorvido.

Além disso, utilizou-se o software CHEAQS (CHemical Equilibria in Aquatic Systems) (VERWEIJ, 2014) para complementar a análise dos dados. O diagrama simplificado do procedimento realizado é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama simplificado dos testes de adsorção com variação de pH realizados para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , para cada um dos quatro tipos de lama vermelha, em triplicatas.



Fonte: O autor (2015).

#### 4.4.2 Testes de adsorção com variação da concentração inicial de adsorvato e elaboração das isotermas

Os testes de adsorção com variação da concentração inicial de adsorvato foram realizados de acordo com os procedimentos de Santona et al. (2006), no LAGEA. Foram preparadas, em erlenmeyers de 50 mL, soluções em oito diferentes concentrações dos sais de níquel e zinco, adicionando-se quantidades conhecidas do sal a 25 mL de água deionizada. As concentrações preparadas para ambos os sais, e conseqüentemente seus metais, foram: 0,5 mmol/25 mL; 1,0 mmol/25 mL; 1,5 mmol/25 mL; 2,0 mmol/25 mL; 2,5 mmol/25 mL; 3,0 mmol/25 mL; 3,5 mmol/25 mL e 4,0 mmol/25 mL. A cada solução em erlenmeyer foi adicionado 1 g de lama vermelha. Esse procedimento foi realizado para todos os tipos de lama vermelha: natural, ativada termicamente a 400°C e quimicamente com HCl e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Os experimentos foram realizados no pH natural do meio, que variou de 5 a 5,5, seguindo os resultados obtidos no experimento com variação de pH e o levantamento bibliográfico. Além disso, esta se mostrou uma maneira prática e econômica

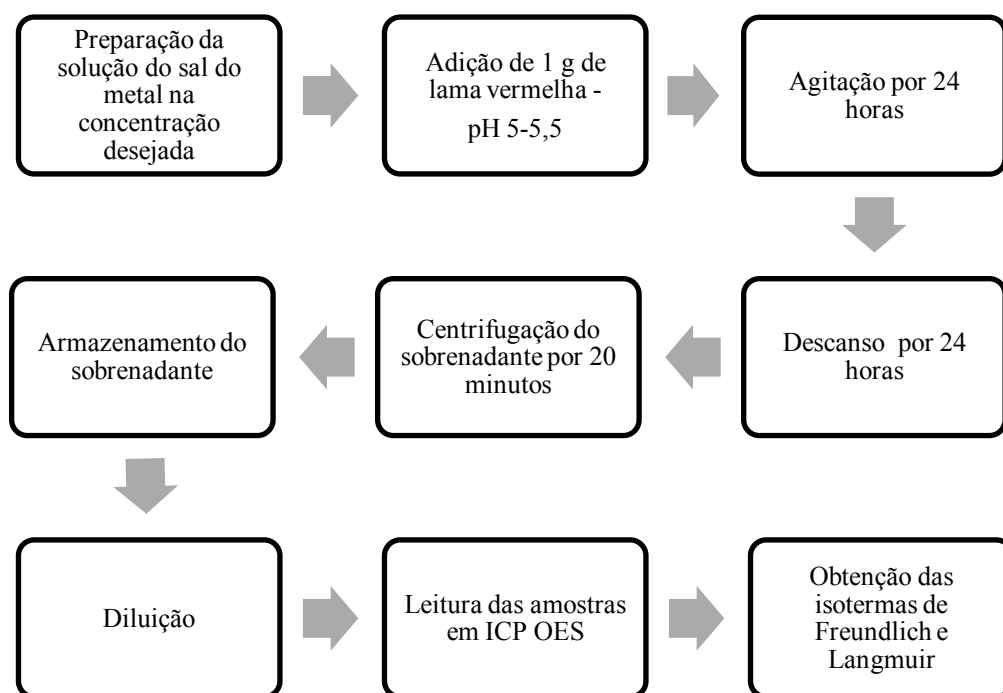
de se realizar os experimentos, uma vez que não foram necessários o ajustamento do pH e o uso de reagentes ácidos e básicos.

Posteriormente, os erlenmeyers com as soluções foram levados à Mesa Agitadora *Orbital SL 180 SOLAB* por 24 horas a 145 rpm. Depois de 24 horas em descanso, foram transferidos 14 mL do sobrenadante de cada amostra para tubos de centrífuga. Os tubos com as amostras foram levados à *Centrífuga Excelsa II 206 BL- FANEM*, onde permaneceram por 20 minutos à rotação de 3000 rpm. Finalmente, foram transferidos 5 mL do sobrenadante das soluções para tubos menores e então, os procedimentos de armazenamento foram os mesmos apresentados no item 4.4.1. Foi realizada a preparação de brancos, que são as soluções do sal e água deionizada, para todas as concentrações de cada metal, seguindo os mesmos procedimentos descritos. Também foi preparada uma amostra de água e ácido para posterior leitura. Todo o experimento foi realizado em triplicatas.

As amostras foram diluídas para que se realizassem as leituras, de acordo com a necessidade de adequação ao equipamento. A leitura da quantidade de metal remanescente nas soluções foi realizada utilizando-se o aparelho de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) *Analítica*, do CEA (Centro de Estudos Ambientais) da UNESP Rio Claro. Os valores das concentrações de níquel ou zinco, de acordo com o experimento, obtidos na leitura das amostras no ICP OES foram apresentados em ppm e transformados para mmol/25 mL. A partir deles, foram calculados os valores médios das triplicatas, descartando-se valores destoantes, e foi calculado o desvio-padrão amostral. As concentrações iniciais utilizadas nos cálculos foram obtidas a partir da análise de brancos. O branco de ácido nítrico e água também foi analisado pelo ICP OES, mas devido ao baixíssimo valor obtido, ele foi desconsiderado nos cálculos.

A quantidade de metal adsorvida por unidade de adsorvente,  $q_e$  em mmol/g, foi calculada de acordo com a Equação 4. Então, foram aplicados os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir aos dados por meio do software Microsoft Excel (2007) e foram construídos gráficos na forma linearizada dos modelos, de onde foram obtidos os parâmetros necessários para análise. O diagrama simplificado do procedimento realizado é apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Diagrama simplificado dos testes de adsorção realizados para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em oito diferentes concentrações do metal, para cada um dos quatro tipos de lama vermelha, em triplicatas.



Fonte: O autor (2015).

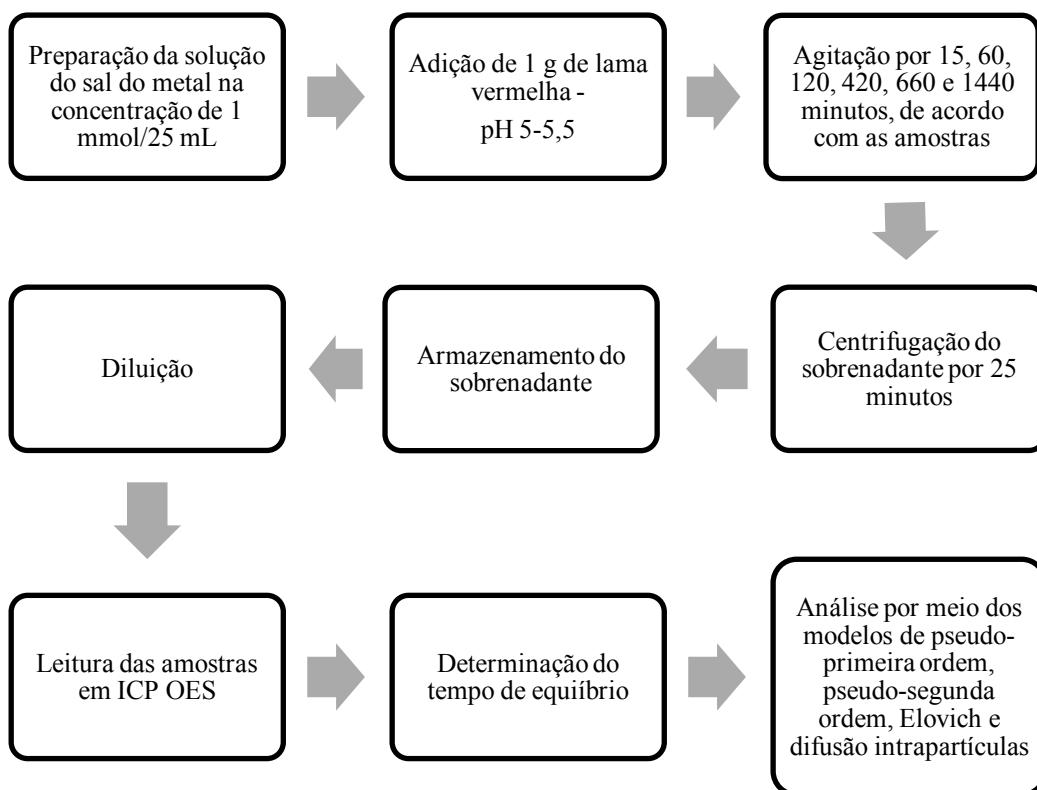
#### 4.4.3 Cinética da reação de adsorção

Para o estudo da cinética do processo de adsorção, foram preparadas soluções de 1 mmol/25 mL dos sais de níquel e zinco, como descrito no item 4.4.1 e a elas foi adicionado 1 g de lama vermelha. Esse procedimento foi realizado para todos os tipos de lama vermelha: natural, ativada termicamente a 400°C e quimicamente com HCl e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . As amostras foram levadas à Mesa Agitadora *Orbital SL 180 SOLAB* a 145 rpm e foram retiradas em tempos determinados para a medição de suas concentrações, que foram de 15, 60, 120, 420, 660 e 1440 minutos. Os experimentos foram realizados em pH 5-5,5.

Foram transferidos 14 mL do sobrenadante de cada amostra retirada em seu determinado tempo, para tubos de centrífuga. Os tubos com as amostras foram levados à *Centrífuga Excelsa II Modelo 206 BL FANEM*, onde permaneceram por 25 minutos a uma rotação de 3000 rpm. Então, foram feitos os mesmos procedimentos de armazenamento descritos no item 4.4.1 e também foram preparadas amostras em branco para cada metal. Todo o experimento foi realizado em triplicatas, no LAGEA.

Os procedimentos de leitura no aparelho ICP OES e cálculos das concentrações de metal remanescentes foram realizados como descrito no item 4.4.1. Então, foi calculada a quantidade de metal adsorvida por unidade de adsorvente, em mmol/g, por meio da Equação 4 e foi construído o gráfico  $q_e$  versus  $t$  para se determinar o tempo de equilíbrio da reação. Além disso, os valores obtidos foram analisados por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas. Construindo-se os gráficos lineares dos modelos, por meio do software Microsoft Excel (2007), foi possível determinar os parâmetros e analisar quais modelos descrevem melhor a cinética da reação. O diagrama simplificado do procedimento realizado é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Diagrama simplificado dos experimentos realizados para o estudo da cinética da reação, para  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , para cada um dos quatro tipos de lama vermelha, em triplicatas.



Fonte: O autor (2015).

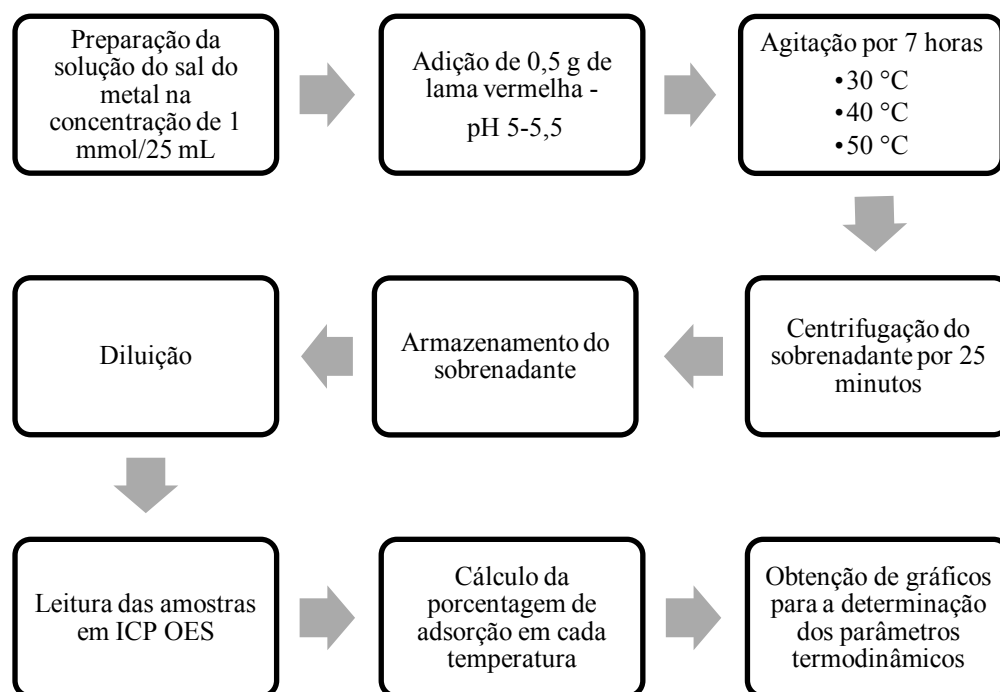
#### 4.4.4 Termodinâmica da reação de adsorção

Para o estudo da termodinâmica da reação de adsorção, os experimentos foram realizados em três diferentes temperaturas: 30, 40 e 50 °C (303, 313 e 323 K). Foram preparadas soluções de 1 mmol/25 mL dos sais de níquel e zinco, como descrito no item 4.4.1 e a elas foi adicionado 0,5 g de lama vermelha. Esse procedimento foi realizado para todos os tipos de lama vermelha: natural, ativada termicamente a 400 °C e quimicamente com HCl e Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. As amostras foram levadas à Mesa Agitadora *Orbital SL 180 SOLAB* a 145 rpm por 7 horas, seguindo os resultados dos experimentos de cinética, dentro de uma capela isolada termicamente com chapas aquecedoras ajustadas na temperatura desejada, após medição da temperatura do ambiente. Os experimentos foram realizados em pH 5-5,5.

Decorridas 7 horas, foram transferidos 14 mL do sobrenadante de cada amostra para tubos de centrífuga. As amostras foram levadas à *Centrífuga Excelsa II Modelo 206 BL FANEM* por 25 minutos a uma rotação de 3000 rpm. Então, foram feitos os mesmos procedimentos de armazenamento descritos no item 4.4.1. Também foram preparadas amostras em branco para cada metal, em cada temperatura. Todo o experimento foi realizado em triplicatas, no LAGEA.

Então, os procedimentos de leitura utilizando o ICP OES e os cálculos das concentrações de metal remanescentes foram realizados como descrito no item 4.1.1. Também foi feito o cálculo da porcentagem de adsorção por meio da Equação 32 a fim de se avaliar o efeito da temperatura na adsorção de níquel e zinco. Foram construídos os gráficos  $\ln K_c$  versus  $1/T$ , por meio do software Microsoft Excel (2007), sendo assim possível encontrar os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ . O diagrama simplificado do procedimento realizado é apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Diagrama simplificado dos experimentos realizados para o estudo da termodinâmica da reação, para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , para cada um dos quatro tipos de lama vermelha, em triplicatas.



Fonte: O autor (2015).

#### 4.4.5 Análise do ajuste dos modelos aos dados experimentais

As equações dos modelos de isotermas de adsorção, de cinética e de termodinâmica foram encontradas por meio de regressão linear. Os parâmetros de cada modelo foram encontrados por meio do intercepto e da inclinação das retas dos gráficos construídos com os dados experimentais. Uma das formas escolhidas para análise do ajuste dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais e dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas aos dados experimentais, foi o erro relativo médio (ERM). Os valores de ERM foram calculados pela Equação 33 (adaptada de BEHNAMFARD et al., 2014). Esses valores podem ser positivos ou negativos, indicando se foram superestimados ou subestimados, respectivamente, em relação aos dados experimentais. Quanto menor for o valor absoluto de ERM, mais precisa é a estimativa do valor de  $q_e$ , pois mais próximo o valor calculado está do valor experimental. Então, selecionando os menores valores absolutos de ERM, pôde-se decidir



qual modelo representou melhor as isotermas de adsorção e qual modelo representou melhor a cinética da adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  por todos os tipos de lama vermelha.

$$ERM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}}{q_{e \text{ exp}}} \right)_i \quad (\text{Equação 33})$$

Em que:

$q_{e \text{ exp}}$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente experimental (mg/g ou mmol/g);

$q_{e \text{ cal}}$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente calculada de acordo com o modelo (mg/g ou mmol/g);

$N$ : número de medições feitas.

Outra forma de análise constituiu-se na elaboração de gráficos dos valores de  $q_e$  calculados pelos modelos *versus* os valores de  $q_e$  experimentais, onde foi analisada, visualmente, a adequação dos modelos aos dados experimentais. Também foi realizada a comparação do valor do coeficiente de determinação da reta ( $R^2$ ) entre os modelos. Valores mais próximos da unidade mostram melhor linearidade dos dados (BEHNAMFARD et al., 2014). Para efeito de decisão, foram considerados valores de  $R^2$  iguais ou superiores a 0,75 como indicadores de linearidade dos dados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da lama vermelha

#### 5.1.1 Análise granulométrica das amostras de lama vermelha natural

A análise granulométrica ou granulometria é o estudo da distribuição das dimensões dos grãos de um solo, desde as mais finas de natureza coloidal (argilas), até as mais grosseiras (calhaus e cascalhos). A determinação da textura é empregada para a composição granulométrica da terra fina do solo (fração menor que 2 mm de diâmetro), ela expressa a participação em porcentagem das suas várias partículas constituintes, separadas por tamanho, conforme a escala Atterberg modificada (Tabela 3) (MANUAL TÉCNICO DE PEDOLOGIA, 1995, 2007).

Tabela 3 - Classificação das partículas do solo de acordo com seu diâmetro.

<b>Fração</b>	<b>Diâmetro (mm)</b>
<b>Argila</b>	< 0,002
<b>Silte</b>	0,002 a < 0,005
<b>Areia fina</b>	0,005 a < 0,2
<b>Areia grossa</b>	0,2 a < 2

Fonte: O autor (2015).

Como várias frações ocorrem no solo sempre em combinações muito diversas, faz-se necessário o seu agrupamento em classes de textura. Que são as seguintes: areia, silte, argila, areia franca, franco, franco argilo-arenoso, franco argiloso, franco arenoso, argila arenosa, muito argiloso, argila siltosa, franco argilo-siltoso e franco siltoso. (MANUAL TÉCNICO DE PEDOLOGIA, 1995). Após o experimento e os cálculos, chegaram-se aos valores da Tabela 44.



### 5.1.2 Determinação de pH e condutividade elétrica

Os resultados da medição de pH e condutividade elétrica obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados obtidos na medição de pH e condutividade elétrica.

Amostras de lama	pH	Condutividade elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Natural	10,3	3700
Ativação com HCl	8,7	250
Ativação com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	7,8	122
Ativação Térmica	10,7	1600

Fonte: O autor (2015).

Os resultados indicam que a lama vermelha natural possui um pH alcalino, com valor de 10,3, e alta condutividade elétrica (37  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). A condutividade elétrica é a medida da concentração total de cátions e ânions da amostra e pode ser usada para estimar a força iônica do adsorvato em contato com a lama vermelha. A presença de NaOH na lama natural, oriundo do processo Bayer, é responsável por conferir alta alcalinidade e alta condutividade elétrica à amostra (SMICIKLAS et al., 2014).

Após as ativações com HCl 0,05 N e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,1 N, os valores de pH e condutividade elétrica diminuíram para 8,7 e 7,8 e  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente. Já a ativação térmica elevou os valores de pH de 10,3 para 10,7 e diminuiu os valores de condutividade elétrica de 37 para 6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A queda nos valores de condutividade elétrica nas lamas ativadas sugere que a maioria das fases minerais solúveis em água foi eliminada delas (SMICIKLAS et al., 2014).

### 5.1.3 Determinação de ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) pode ser definido como o pH da solução em equilíbrio com o adsorvente, no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula. Assim, nesse pH existe uma quantidade igual de cátions e ânions adsorvidos na superfície. De maneira geral, os óxidos de ferro e alumínio contribuem para aumentar o PCZ dos adsorventes e a matéria orgânica, para abaixá-lo (CAMARGO et al., 2009). Ele é determinado para obter-

se uma referência da carga líquida da superfície do adsorvente em um determinado valor de pH. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de PCZ obtidos.

<b>Amostras de lama</b>	<b>PCZ</b>
<b>Natural</b>	9,1
<b>Ativação com HCl</b>	8,9
<b>Ativação com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	11,4
<b>Ativação Térmica</b>	8,1

Fonte: O autor (2015).

A amostra que apresentou maior PCZ foi a lama ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11,4), seguida pela lama natural (9,1) e pela lama ativada com HCl (8,9), sendo o PCZ mais baixo obtido para a amostra ativada termicamente (8,1). Quando o pH do meio onde ocorre a reação de adsorção for maior que o PCZ, a superfície do adsorvente apresentará cargas negativas, atraindo cátions, e quando for menor que o PCZ, ela apresentará cargas positivas, atraindo ânions. De acordo com Gräfe et al. (2011), como os resíduos da bauxita possuem diversos minerais solúveis que podem dissolver-se e reprecipitar-se, dependendo das condições experimentais, os valores de PCZ são questionáveis. Além disso, outros mecanismos governam a adsorção de metais na lama vermelha e não apenas a carga elétrica superficial do adsorvente.

#### **5.1.4 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)**

A capacidade de troca catiônica (CTC) entende-se pela quantidade total de cátions que o adsorvente pode adsorver e trocar a um pH específico. Ela ocorre devido à superfície específica e às cargas inerentes ou acidentais de coloides eletronegativos, como os minerais de argila, a sílica coloidal e o húmus (AGRITEMPO, 2012).

Os resultados obtidos para a capacidade de troca catiônica, após os cálculos, encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de CTC obtidos.

<b>Amostras de lama</b>	<b>CTC (mmol<sub>(+)</sub>/kg)</b>
<b>Natural</b>	108
<b>Ativação com HCl</b>	113
<b>Ativação com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	110
<b>Ativação Térmica</b>	101

Fonte: O autor (2015).

A lama ativada com HCl apresentou a maior CTC (113 mmol<sub>(+)</sub>/kg), ou seja, ela provavelmente possui a maior capacidade de adsorver e trocar cátions. A lama ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> apresentou o segundo maior resultado (113 mmol<sub>(+)</sub>/kg), seguida da lama natural (108 mmol<sub>(+)</sub>/kg) e da ativada termicamente (101 mmol<sub>(+)</sub>/kg).

Os valores encontrados estão dentro do esperado, uma vez que valores próximos foram encontrados na literatura, como 106,5 mmol<sub>(+)</sub>/kg (SANTONA et al., 2006) e 120,6 mmol<sub>(+)</sub>/kg (COSTA et al., 2009) para a lama vermelha natural e 98,2 mmol<sub>(+)</sub>/kg (SANTONA et al., 2006) para a lama tratada com ácido clorídrico.

### **5.1.5 Caracterização da área superficial específica**

A área superficial específica é definida como a área exposta por unidade de peso do material. Quanto maior a superfície do material, maiores as possibilidades de reação. A Tabela 88 apresenta as amostras analisadas e os valores obtidos de área superficial específica, bem como o tamanho dos poros.

Os resultados referentes à caracterização da área superficial específica mostram que a amostra de lama tratada com HCl apresenta maior área superficial específica (79,70 m<sup>2</sup>/g), sendo a lama natural a que apresentou menor área superficial específica (31,25 m<sup>2</sup>/g). Os resultados obtidos para a lama vermelha ativada termicamente e ativada quimicamente com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foram de 56 e 40 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Porém, não se pode dizer, com esses resultados, qual tipo de ativação é o melhor para a adsorção dos metais. De acordo com Santona et al. (2006), a ativação com HCl proporciona um efeito de limpeza na superfície da lama vermelha, aumentando o número de poros, porém com diâmetros menores, ocasionando o aumento da área superficial específica. O aumento da área superficial específica foi observado por diversos estudos, porém também foi observada uma redução na eficiência de adsorção de cátions divalentes pela lama ativada

com ácido. Isso mostra que o aumento da área superficial específica não forneceu indícios de aumento da adsorção de cátions, nesses casos. Sendo assim, as características químicas da superfície da lama tendem a ser um fator mais importante que as físicas (SMICIKLAS et al., 2014). No caso da lama tratada termicamente, Smiljanic et al. (2010) mostraram que o aumento da área superficial específica aumentou a adsorção de Ni, assim como reportado por Gupta e Sharma (2002), para Cd e Zn.

Tabela 8 - Resultados da área superficial específica e tamanho dos poros.

<b>Amostras de lama</b>	<b>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tamanho dos Poros (nm)</b>
<b>Natural</b>	31,25	3 a 4
<b>Ativação com HCl</b>	79,70	3 a 4
<b>Ativação com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	40,07	3,5 a 4,5
<b>Ativação Térmica</b>	55,88	1 a 4

Fonte: O autor (2015).

Em relação ao tamanho dos poros, os diâmetros dos poros para a lama vermelha natural e ativada quimicamente estão entre 3 e 4,5 nm, sendo classificados como mesoporos. A amostra de lama vermelha ativada termicamente apresentou diâmetros que variaram de 1 a 4 nm, podendo ser classificados como micro a mesoporos. O surgimento de microporos em alguns minerais devido ao tratamento térmico também foi observado por Antunes et al. (2012).

### **5.1.6 Análise química**

A análise química por FRX forneceu a relação dos elementos constituintes da amostra com a sua proporção na forma de óxidos. Os resultados obtidos para todos os tipos de lama vermelha estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição química das amostras de lama vermelha.

Componente	Fração mássica (%)			
	Natural	Ativação com HCl	Ativação com Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ativação térmica
SiO <sub>2</sub>	16,29	16,56	14,85	16,06
TiO <sub>2</sub>	8,66	7,39	8,72	11,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,50	25,06	16,49	15,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,77	39,57	35,06	38,56
MnO	0,24	0,40	0,27	0,28
MgO	0,10	0,11	0,12	0,14
CaO	3,55	6,12	8,19	4,11
Na <sub>2</sub> O	4,45	2,40	2,31	4,84
K <sub>2</sub> O	0,37	0,68	0,29	0,26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37	0,47	0,39	0,36
LOI	12,70	1,24	13,32	8,70
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,01	100,01

LOI: Perda por ignição (“loss on ignition”). Fonte: O autor (2015).

Os resultados mostraram que todos os tipos de lama são compostos, em sua maior parte, por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, representando cerca de 36% na lama natural, 40% na lama ativada com HCl, 35% na lama ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 39% na lama ativada termicamente. O segundo óxido mais abundante na lama vermelha natural foi o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 17,50%, assim como nas lamas ativadas com HCl (25,06%) e com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (16,49%). No caso da lama ativada termicamente, o segundo óxido mais abundante foi o SiO<sub>2</sub> com 16,06%, seguido pelo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15,50%). O SiO<sub>2</sub> apareceu como o terceiro óxido mais abundante na lama natural (16,29%), na ativada com HCl (16,56%) e na ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (14,85%). O TiO<sub>2</sub> também apareceu como um dos constituintes dos quatro tipos de lama, compondo cerca de 9% da lama natural, 7% da lama ativada com HCl, 9% da lama ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 11% da lama ativada termicamente. Esses compostos estão presentes nas amostras, pois, como visto na literatura, são óxidos que compõem a bauxita, o material de origem da lama vermelha.

De acordo com os resultados, a lama vermelha também é composta por CaO, aparecendo com cerca de 4% na lama natural, 6% na lama ativada com HCl, 8% na lama



ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 4% na lama ativada termicamente. Outros óxidos apareceram em menores porcentagens, como:  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Percebe-se que as amostras de lama ativadas com  $\text{HCl}$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  apresentaram cerca de metade da quantidade em porcentagem de  $\text{Na}_2\text{O}$  presente nas amostras de lama natural e ativada termicamente. Além disso, como esperado, a lama ativada por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  apresentou a maior porcentagem de  $\text{CaO}$ , uma vez que cátions de cálcio foram incorporados à lama com a ativação. Também foi observada pequena perda por ignição da lama ativada com  $\text{HCl}$  (1,24%) em comparação às demais ativações, indicando que a ativação feita previamente a este experimento causou a perda de alguns compostos voláteis que estão presentes nas outras amostras de lama e só foram perdidos após a FRX.

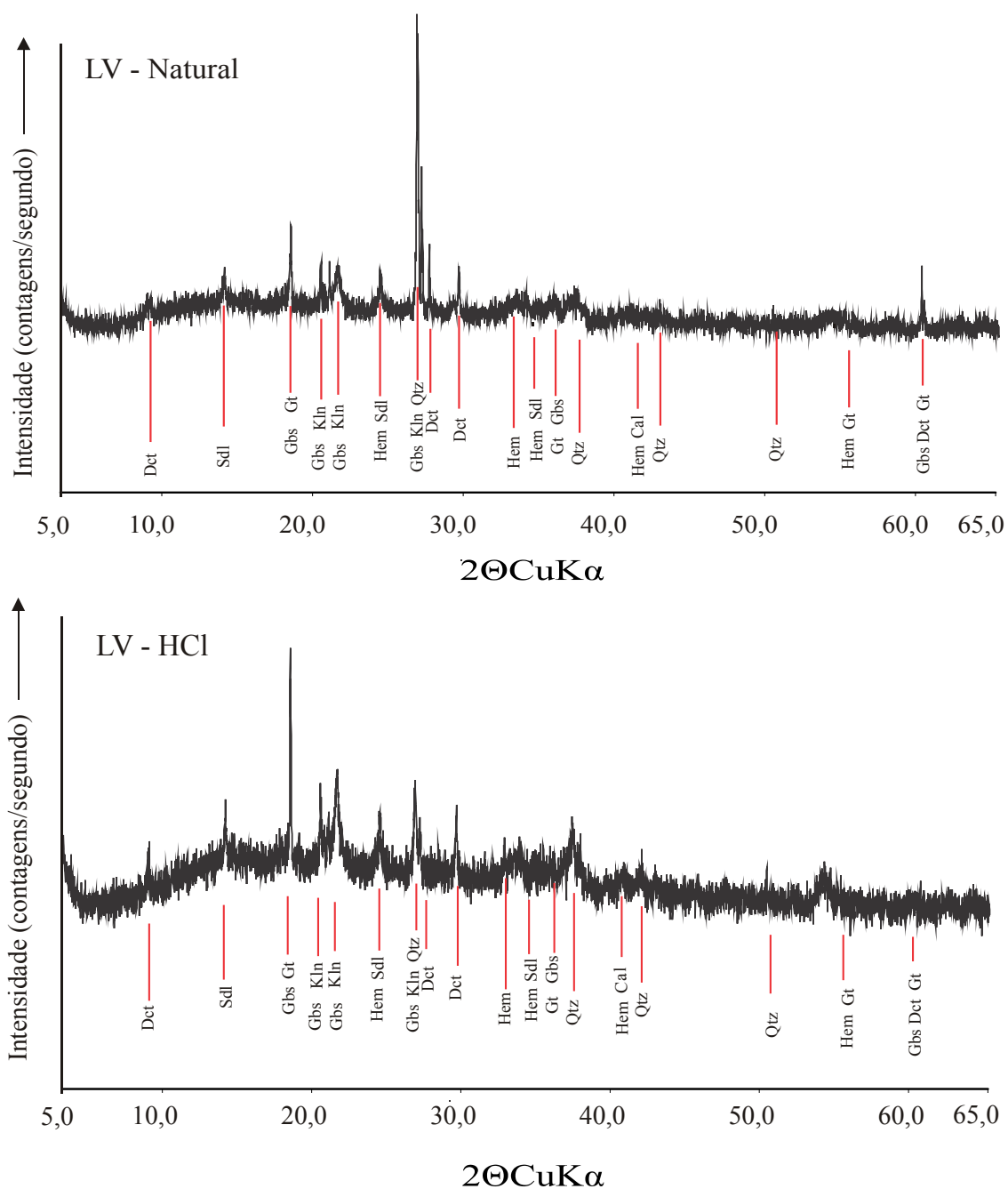
Essas análises devem ser avaliadas em conjunto com a análise mineralógica, pois assim, será possível entender os minerais que compõem a lama vermelha, as alterações causadas pelas ativações e qual a influência deles na adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

### **5.1.7 Identificação mineralógica**

As propriedades químicas e físicas do solo são amplamente controladas por seus minerais, de maneira especial por aqueles constituintes da fração argila. Um dos métodos mais comumente utilizados para identificação e estimativa quantitativa das proporções das várias espécies minerais, num sistema policomposto, é a análise da difração de raios X (DRX) (CAMARGO et al., 2009). Os difratogramas obtidos pela difração de raios X estão apresentados nas Figuras 12 e 13.

Outro método utilizado para a visualização e a identificação mineralógica consistiu no uso do MEV-EDS, enquanto o MEV permite a visualização do mineral, a EDS identifica a composição química do mineral analisado. Assim, a associação desta técnica com as técnicas de FRX e DRX permitiu uma identificação mineralógica mais precisa. As imagens obtidas por MEV-EDS, com alguns pontos selecionados, estão apresentadas nas Figuras 14, 15, 16 e 17.

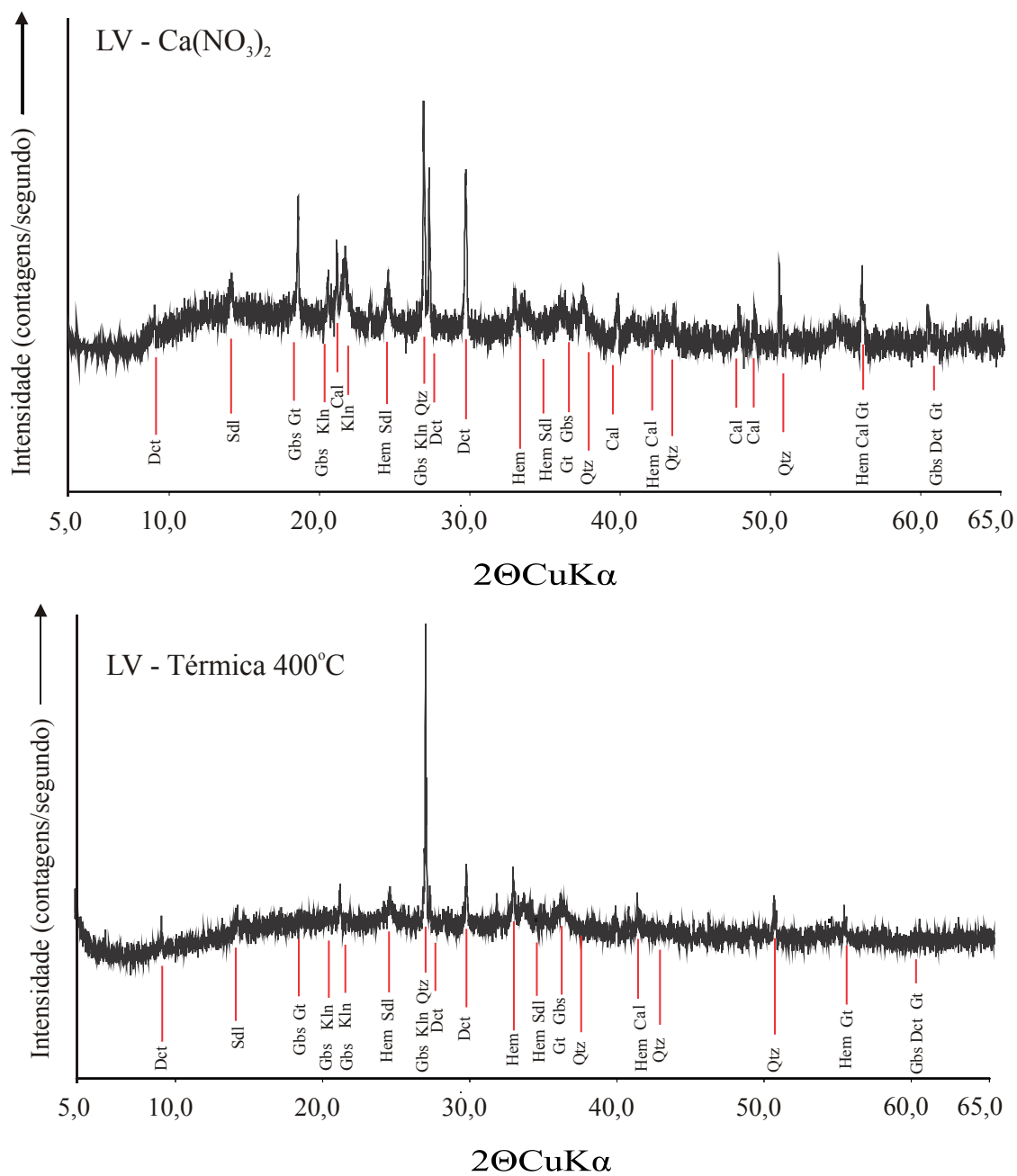
Figura 12 - Difratogramas de raios X para lama natural e ativada com HCl.



Legenda: Cal = calcita, Det = dickita, Gbs = gibbsita, Gt = goethita, Hem = hematita, Kln = caulinita, Qtz = quartzo, Sdl = sodalita.

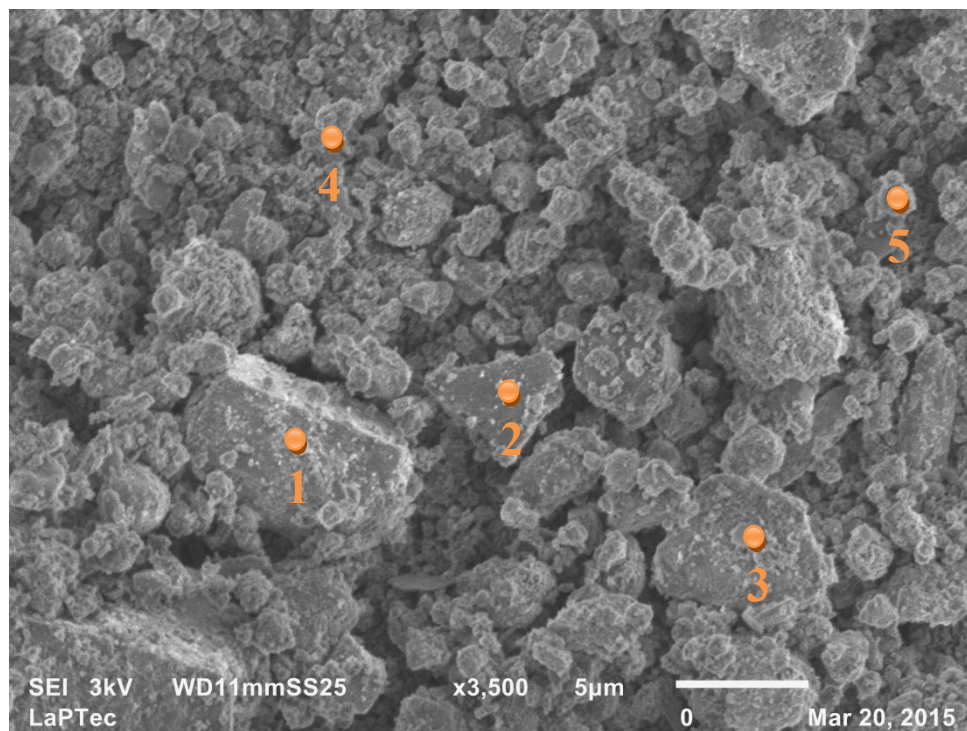
Fonte: O autor (2015).

Figura 13 - Difratoformas de raios X para lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e termicamente.



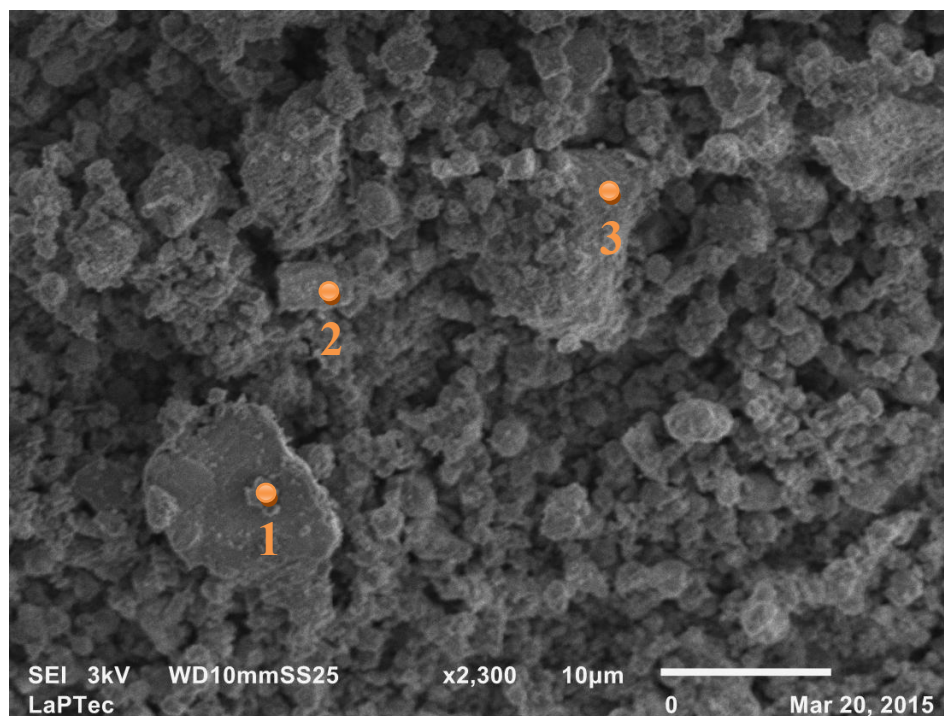
Fonte: O autor (2015).

Figura 14 - Micrografia da lama natural.

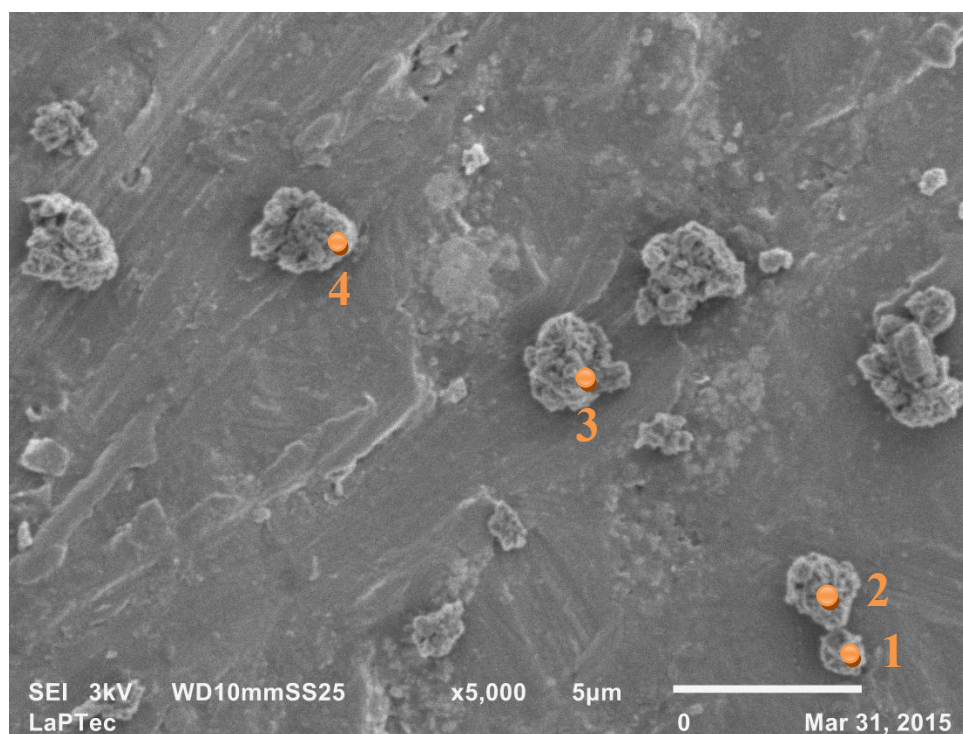


Fonte: O autor (2015).

Figura 15 – Micrografia da lama ativada com HCl.

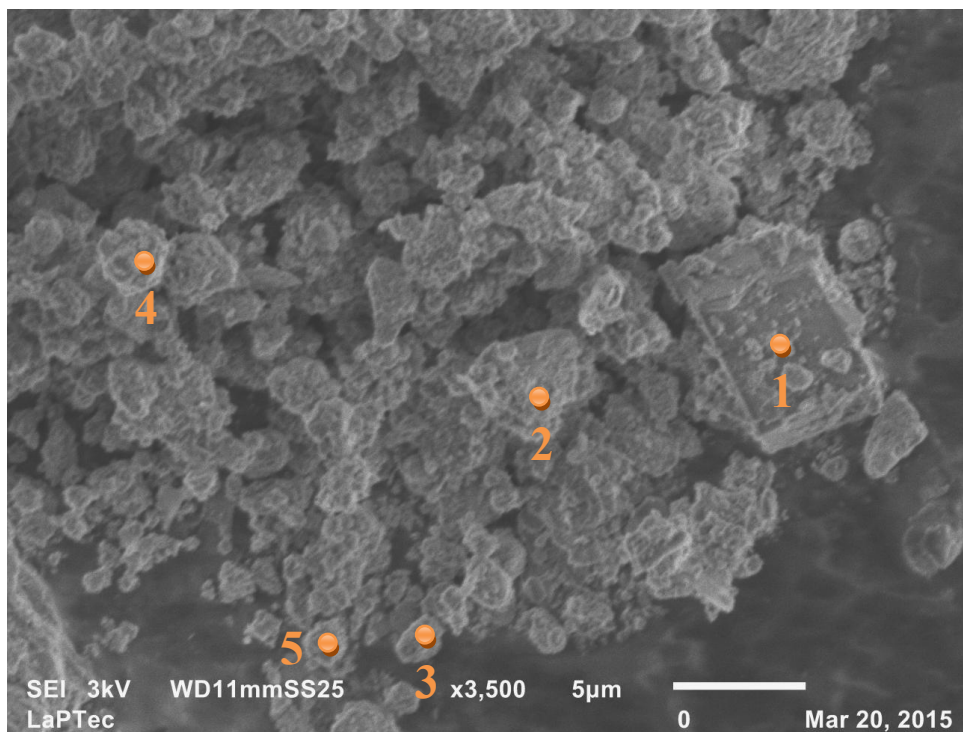


Fonte: O autor (2015).

Figura 16 - Micrografia da lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Fonte: O autor (2015).

Figura 17 - Micrografia da lama ativada termicamente a 400 °C.



Fonte: O autor (2015).

Os difratogramas obtidos por DRX (Figuras 12 e 13) foram analisados observando-se a presença ou ausência de picos de determinados minerais e as diferenças de intensidade, visualmente perceptíveis, entre os variados picos. Além disso, ocorreram algumas sobreposições de picos, devido à proximidade de picos característicos dos minerais, não se podendo ter certeza da presença de alguns deles, sendo necessária uma análise integrada entre os difratogramas e as outras formas de identificação mineralógica. As imagens obtidas pelo MEV (Figuras 14, 15, 16 e 17), por sua vez, permitiram a visualização da diversificada composição da lama vermelha, pois foram observados grãos de diferentes formas, texturas e tamanhos, com diâmetros variando de  $1\mu\text{m}$  a  $10\mu\text{m}$ . Por meio da EDS identificou-se a composição química de determinados grãos e em conjunto com a análise das imagens, pôde-se chegar à conclusão a qual mineral corresponde cada grão selecionado.

No difratograma da lama vermelha natural foi observado um pico de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), tendo o quartzo sido observado sozinho em picos, confirmando sua presença na amostra. A gibbsita também foi observada em picos com goethita ( $\text{FeOOH}$ ) e dickita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), além de ter sido identificada na microscopia (Figura 14, ponto 1), assim como a goethita (Figura 14, ponto 3). Também foram observados picos característicos de dickita, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e sodalita ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ ), tendo esta também sido identificada na microscopia (Figura 14, pontos 2, 4 e 5). Além da presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), em um pico com hematita. Esses minerais explicam a presença dos óxidos de ferro, alumínio, silício, sódio e cálcio encontrados na análise química.

O difratograma da lama vermelha ativada com HCl apresentou o pico da gibbsita, caulinita e quartzo menos intenso, em relação à lama natural, porém, os picos com gibbsita e goethita se apresentaram mais evidentes, e a gibbsita foi observada na microscopia eletrônica de varredura (Figura 15, Ponto 2), indicando que houve, na realidade, a dissolução da caulinita. Além dos demais minerais que foram observados na lama natural, como: dickita, hematita e calcita, foi possível observar na lama ativada com HCl, por meio da microscopia, a muscovita ( $\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ) (Figura 15, Ponto 1) e a sodalita (Figura 15, Ponto 3). A perda da caulinita com a ativação está em concordância com os resultados da análise química, pois a caulinita é um argilomineral hidratado e com sua dissolução, a amostra ficou com menor quantidade de água, apresentando a menor perda por ignição, entre as amostras. Além disso, estudos mostraram que o tratamento com HCl provoca a dissolução da sodalita presente na lama vermelha (LIANG et al., 2014;

SMICIKLAS et al., 2014), o que pode explicar o fato de a lama ativada com HCl apresentar menor quantidade de sódio em sua composição química que a lama natural.

O difratograma da lama ativada por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  apresentou os mesmos minerais da lama vermelha natural, porém, foi observado um aumento em um pico da dickita e o surgimento de novos picos de calcita, além do aumento dos picos já existentes deste mineral. Por meio da microscopia, foi confirmada a presença de sodalita (Figura 16, Pontos 1, 2 e 4) e gibbsita (Figura 16, Ponto 3). O aumento da calcita na amostra deve-se aos íons de cálcio introduzidos com a ativação, o que também foi observado pela análise química. A baixa porcentagem de óxido de sódio na amostra, observada na análise química, pode ter ocorrido devido à troca dos íons de sódio por íons de cálcio.

O difratograma da lama ativada termicamente também apresentou os mesmos minerais da lama natural, porém, os picos de gibbsita e goethita diminuíram, além de os picos de hematita terem aumentado. Isso indica que a gibbsita sofreu um processo de desidratação, formando aluminas de transição (Equação 34), entre 243 e 273 °C, de acordo com Antunes et al. (2012), e a hematita formou-se devido à desidroxilação da goethita (Equação 35), possivelmente a 243 °C, como indicado por Antunes et al. (2012). Também foi confirmada a presença de gibbsita (Figura 17, Ponto 1), sodalita (Figura 17, Pontos 2, 3 e 4) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (Figura 17, Ponto 5), por meio do MEV.



## 5.2 Estudo da adsorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em soluções aquosas pela lama vermelha

### 5.2.1 Testes de adsorção com variação de pH

Os valores de  $C_0$  e  $C_e$ , que foram calculados por meio das médias dos valores obtidos nas triplicatas das leituras em ICP OES, estão apresentados nas Tabelas 10 e 11, para o níquel e o zinco, respectivamente. Os valores de  $C_0$  correspondem às leituras das amostras em branco.

Tabela 10 – Valores de  $C_0$  e  $C_e$ , para todos os tipos de lama, em diferentes valores de pH para o níquel.

pH	$C_0$ (mmol/25mL)	$C_e$ - Natural (mmol/25mL)	$C_e$ - HCl (mmol/25mL)	$C_e$ - Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mmol/25mL)	$C_e$ - Térmica (mmol/25mL)
2	1,06	0,93	0,86	0,97	0,88
4	1,05	0,94	0,93	0,97	0,75
7	0,99	0,47	0,77	0,79	0,24
10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

LD: limite de detecção do aparelho de ICP OES. Fonte: O autor (2015).

Tabela 11 – Valores de  $C_0$  e  $C_e$ , para todos os tipos de lama, em diferentes valores de pH para o zinco.

pH	$C_0$ (mmol/25mL)	$C_e$ - Natural (mmol/25mL)	$C_e$ - HCl (mmol/25mL)	$C_e$ - Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mmol/25mL)	$C_e$ - Térmica (mmol/25mL)
2	0,98	0,52	0,78	0,78	0,73
4	1,00	0,44	0,82	0,87	0,71
7	0,93	0,07	0,08	0,004	0,04
10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

LD: limite de detecção do aparelho de ICP OES. Fonte: O autor (2015).

Observa-se que os valores de  $C_0$  em pH 2, 4 e 7, para ambos os metais, apresentam-se em torno de 1 mmol/25 mL, possuindo pequenas variações devido, provavelmente, às condições de preparo das amostras. Para as amostras em pH 10 e 12, observa-se que os valores de  $C_0$  e  $C_e$  estão abaixo do limite de detecção de níquel e zinco do aparelho de ICP OES. Isso pode ser explicado pelo fato de que quando ajustado o pH das amostras para valores maiores que 7, grande quantidade do metal permaneceu em estado sólido, ocasionando a precipitação do mesmo, não sendo possível obter uma solução. Enquanto que, para pH menor ou igual a 7, o metal estava em sua grande maioria, na forma



dissolvida. Estas informações puderam ser confirmadas por meio do levantamento bibliográfico e do software CHEAQS (CHemical Equilibria in Aquatic Systems), cuja função é calcular o equilíbrio químico em sistemas aquosos e assim encontrar a especiação química do composto químico, além de calcular se as espécies estão na forma dissolvida ou sólida, a partir do fornecimento dos valores de concentração e pH da solução, pelo usuário (VERWEIJ, 2014). Assim, os resultados obtidos dos experimentos realizados em pH 10 e 12 foram desconsiderados, pois o interesse deste estudo foi investigar a adsorção dos metais dissolvidos na solução.

Os valores de  $q_e$ , quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente, para os diferentes valores de pH estão apresentados nas Tabelas 12 e 13 para níquel e zinco, respectivamente. Os gráficos com as porcentagens de metal adsorvido para os valores de pH 2, 4 e 7, com os desvios-padrão, estão apresentados nas Figuras 18 e 19 para o níquel e o zinco, respectivamente.

Tabela 12 – Valores de  $q_e$ , para todos os tipos de lama, em pH 2, 4 e 7, para o níquel.

<b>pH</b>	<b><math>q_e</math> - Natural (mmol/g)</b>	<b><math>q_e</math> - HCl (mmol/g)</b>	<b><math>q_e</math> - Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (mmol/g)</b>	<b><math>q_e</math> - Térmica (mmol/g)</b>
<b>2</b>	0,13	0,20	0,10	0,19
<b>4</b>	0,11	0,12	0,08	0,30
<b>7</b>	0,53	0,22	0,21	0,76

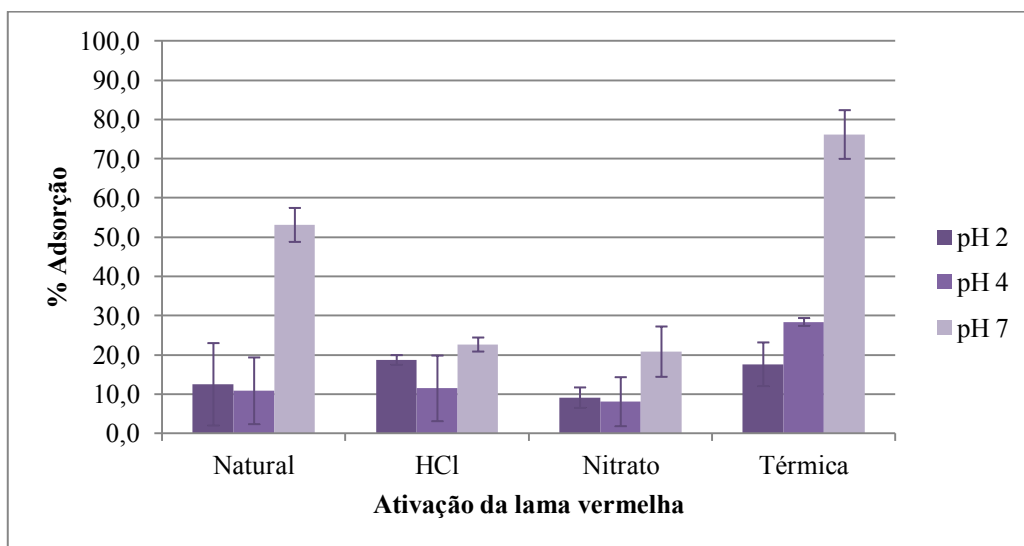
Fonte: O autor (2015).

Tabela 13 - Valores de  $q_e$ , para todos os tipos de lama, em pH 2, 4 e 7, para o zinco.

<b>pH</b>	<b><math>q_e</math> - Natural (mmol/g)</b>	<b><math>q_e</math> - HCl (mmol/g)</b>	<b><math>q_e</math> - Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (mmol/g)</b>	<b><math>q_e</math> - Térmica (mmol/g)</b>
<b>2</b>	0,46	0,19	0,20	0,24
<b>4</b>	0,56	0,18	0,13	0,29
<b>7</b>	0,85	0,84	0,92	0,88

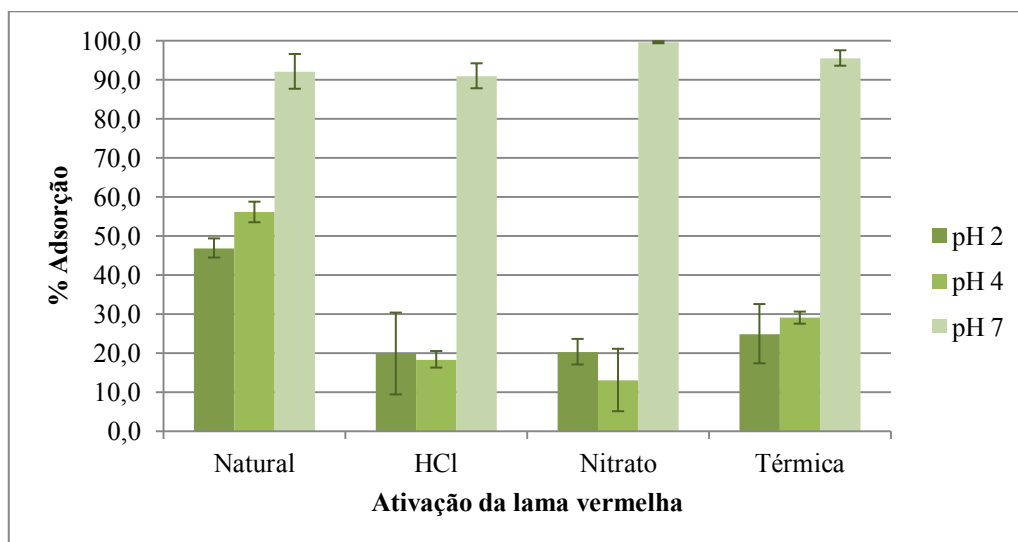
Fonte: O autor (2015).

Figura 18 – Porcentagem de adsorção de níquel pela lama vermelha com diferentes ativações em pH 2, 4 e 7.



Fonte: O autor (2015).

Figura 19 – Porcentagem de adsorção de zinco pela lama vermelha com diferentes ativações em pH 2, 4 e 7.



Fonte: O autor (2015).

Como observado na Tabela 12, os maiores valores de  $q_e$  (mmol/g) obtidos para o níquel foram 0,53 para a lama natural, 0,22 para a lama ativada com HCl, 0,21 para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 0,76 para a lama ativada termicamente. Em todos os casos, o maior valor de adsorção deu-se em pH 7, o que foi evidenciado pelo gráfico da Figura 18, com os valores de 53,1% para a lama natural, 22,6% para a lama ativada com HCl, 20,8% para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 76,1% para a lama ativada termicamente, em pH 7. O

aumento do pH de 2 para 4 favoreceu apenas a adsorção com a lama ativada termicamente. Para a lama natural, a lama ativada com HCl e a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , a adsorção foi maior em pH 2 que em pH 4.

Para o zinco o mesmo comportamento foi observado em pH 7, pois neste valor foram obtidos os maiores valores de  $q_e$  (mmol/g). De acordo com Tabela 13, os maiores valores foram 0,85 para a lama natural, 0,84 para a lama ativada com HCl, 0,92 para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 0,88 para a lama ativada termicamente. As maiores porcentagens de adsorção foram 92,1% para a lama natural, 91% para a lama com HCl, 99,6% para a lama com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 95,6% para a lama ativada termicamente, todos os valores em pH 7 (Figura 19). O aumento do pH de 2 para 4 favoreceu a adsorção com a lama natural e a lama ativada termicamente. Para a lama ativada com HCl e a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , a adsorção foi maior em pH 2 que em pH 4.

De acordo com os resultados, dentre os valores de pH escolhidos, o pH 7 foi o que apresentou melhores condições para a adsorção de níquel e zinco pela lama vermelha natural e ativada com HCl,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e a 400 °C, pois neste pH obtiveram-se os maiores valores de  $q_e$  e porcentagem de adsorção. Isso ocorreu devido às reações de complexação na superfície do adsorvente, que são influenciadas, principalmente, pela força eletrostática de atração entre os metais e a superfície. Uma elevada acidez do meio pode afetar a quantidade de íons metálicos capturados pela lama vermelha, pois os íons de hidrogênio presentes na solução competem com o níquel e o zinco pelos sítios ativos na superfície da lama vermelha, resultando em menor eficiência de adsorção. Com o aumento do pH, a repulsão eletrostática diminui, devido à redução das cargas positivas nos sítios de adsorção, aumentando a adsorção de níquel e zinco pela lama vermelha. A remoção dos metais em soluções aquosas é altamente dependente do pH do meio, pois ele afeta as cargas superficiais das partículas sólidas e o grau de ionização e especiação do adsorvato (NADAROLGU et al., 2011).

Embora tenha sido encontrado o valor de pH ótimo igual a 7 neste experimento, o valor medido do pH inicial das amostras de lama vermelha com metal foi de 5 a 5,5, o qual, de acordo com o levantamento bibliográfico, é um valor amplamente utilizado em experimentos, sendo um pH ácido, no qual não ocorre a precipitação dos metais, mas não tão baixo, a ponto de prejudicar a adsorção. Além disso, ao realizarem-se os demais experimentos de adsorção com o pH natural do meio, há mais praticidade e economia, uma vez que não são necessários o seu ajustamento e o uso de reagentes ácidos e básicos. Em

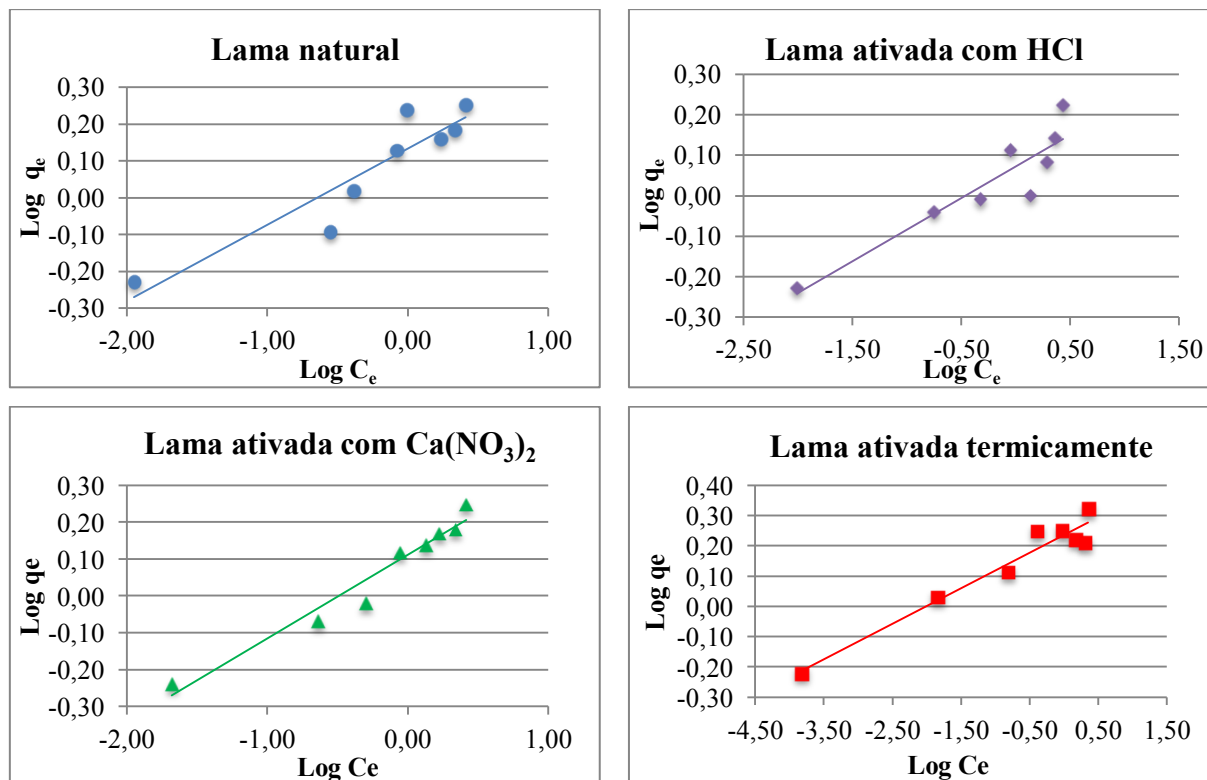
função disso, os demais experimentos foram realizados no pH natural do meio, com o valor de 5-5,5.

## 5.2.2 Testes de adsorção com variação da concentração inicial de adsorvato e elaboração das isothermas

### 5.2.2.1 Níquel

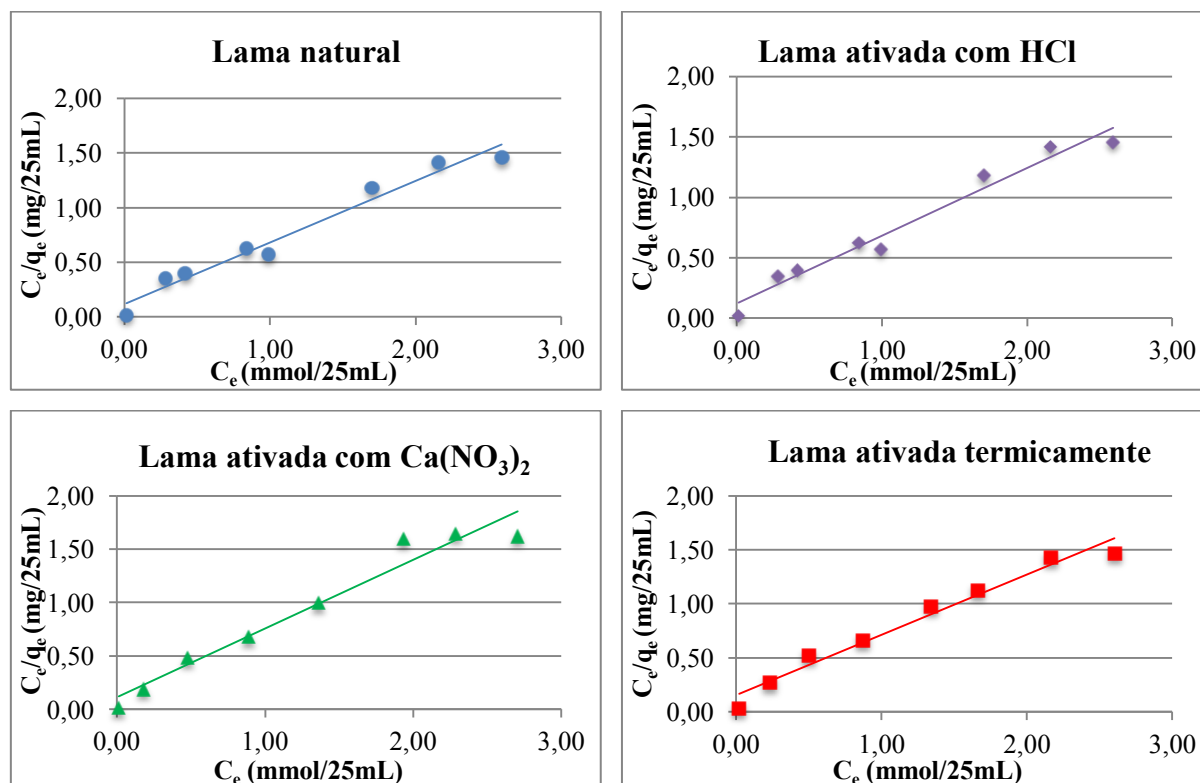
Com os valores obtidos para as concentrações iniciais de níquel ( $C_0$ ), por meio da leitura dos brancos, e o os valores de  $C_e$ , encontrados pelo cálculo da média dos valores obtidos pela leitura do ICP OES, foi possível elaborar os gráficos das formas linearizadas das isothermas de Freundlich e Langmuir (Figuras 20 e 21) e com isso foram calculados os parâmetros de adsorção de ambos os modelos por meio de regressão linear. Os valores dos parâmetros obtidos para a adsorção do níquel, em pH 5-5,5, para todos tipos de lama vermelha estão apresentados na Tabela 14.

Figura 20 – Isothermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de níquel por todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

Figura 21 – Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de níquel por todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

Tabela 14 - Parâmetros de Freundlich e Langmuir para diferentes ativações da lama vermelha para o níquel.

Ativação da Lama	Freundlich			Langmuir		
	$K_f$ ((mmol/g)(25mL/mmol) <sup>1/n</sup> )	$1/n$	$R^2$	$q_{máx}$ (mmol/g)	$b$ (25mL/mmol)	$R^2$
Natural	1,36	0,21	0,86	1,78	4,65	0,97
HCl	1,18	0,16	0,85	1,55	5,63	0,96
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,29	0,23	0,95	1,79	3,57	0,97
Térmica	1,72	0,12	0,95	1,86	23,74	0,97

Fonte: O autor (2015).

No caso do modelo de Freundlich, o parâmetro  $K_f$  está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto  $n$  depende das características da adsorção. Para valores fixos de  $C_e$  e de  $1/n$ ,  $q_e$  será tanto maior quanto maior for  $K_f$  e, para valores fixos de  $K_f$  e de  $C_e$ , a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de  $1/n$ . Para valores de  $1/n$  muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de  $C_e$  e a

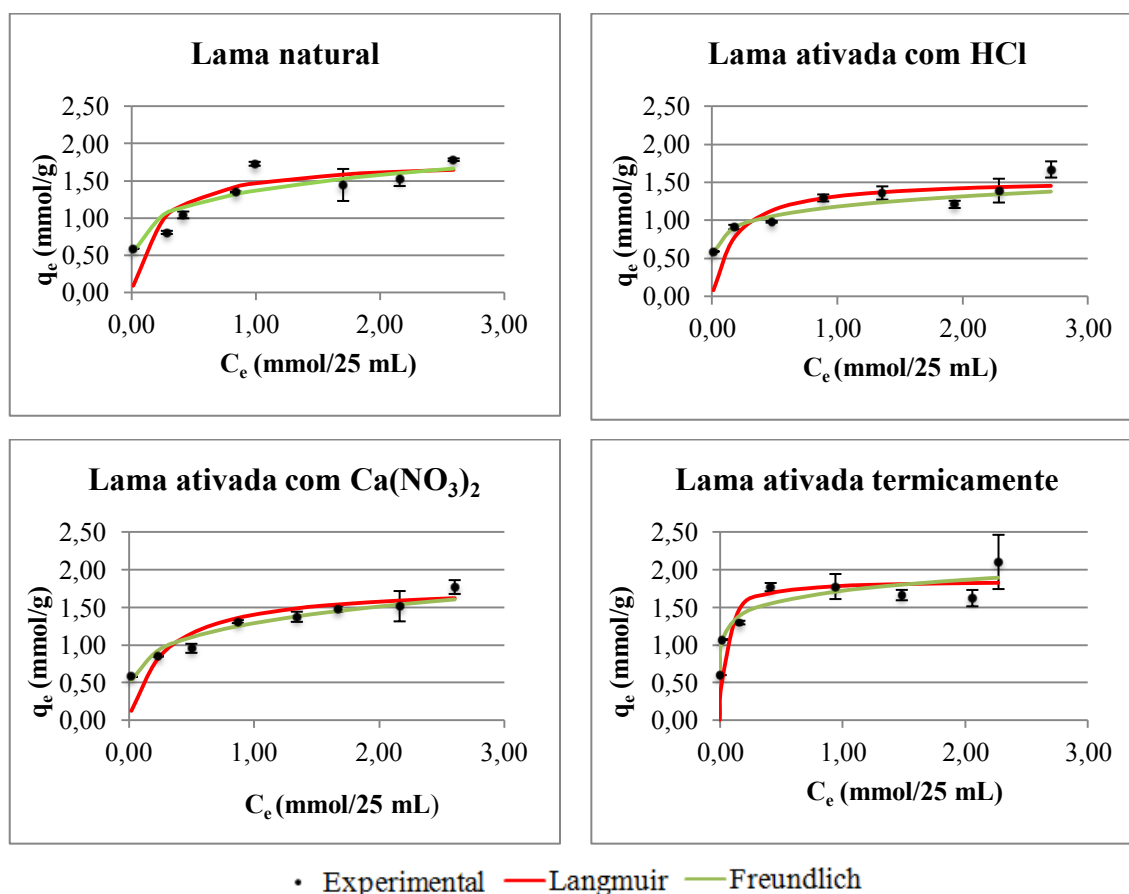
isoterma de adsorção (relação entre  $q_e$  e  $C_e$ ) se aproxima da horizontal, com  $q_e$  aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível (DI BERNARDO, 2005).

Analisando os dados da Tabela 14, percebe-se que o tipo de lama vermelha que apresentou o maior  $K_f$  foi a lama ativada termicamente, com o valor de 1,72  $(\text{mmol/g})(25\text{mL}/\text{mmol})^{1/n}$ , seguida pela lama natural (1,36  $(\text{mmol/g})(25\text{mL}/\text{mmol})^{1/n}$ ), pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (1,29  $(\text{mmol/g})(25\text{mL}/\text{mmol})^{1/n}$ ) e pela lama ativada com HCl (1,18  $(\text{mmol/g})(25\text{mL}/\text{mmol})^{1/n}$ ). Sendo assim, a lama vermelha ativada termicamente apresentou a maior capacidade de adsorção de níquel e as ativações com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e HCl diminuíram a capacidade de adsorção da lama natural, sendo que a lama ativada com HCl apresentou a menor capacidade.

No modelo de Langmuir, o coeficiente  $q_{\text{máx}}$  corresponde à concentração de adsorvato requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente (valor máximo que  $q_e$  pode alcançar com o aumento de  $C_e$ ). O coeficiente  $b$  está relacionado à energia de adsorção e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção (DI BERNARDO, 2005). Analisando os resultados da Tabela 14, percebe-se que o tipo de lama vermelha que apresentou o maior  $q_{\text{máx}}$  foi a lama ativada termicamente, com o valor de 1,86 mmol/g, seguida pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (1,79 mmol/g), pela lama natural (1,78 mmol/g) e pela lama ativada com HCl (1,55 mmol/g). Sendo assim, a lama vermelha ativada termicamente apresentou a maior capacidade de adsorção de níquel, pois suporta a maior quantidade do metal em sua superfície. A ativação com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  apresentou um valor ligeiramente maior que a lama natural, e a lama ativada com HCl apresentou a menor capacidade de adsorção. Os valores de  $R^2$  obtidos para ambos os modelos, para todos os tipos de lama, foram iguais ou maiores a 0,85, indicando linearidade dos dados.

As isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir foram obtidas a partir dos parâmetros calculados e estão apresentadas na Figura 22, com os desvios-padrão associados aos valores de  $C_e$  e  $q_e$ . Analisando-se a Figura 22, percebe-se que a isoterma de adsorção correspondente à lama ativada termicamente é a que apresentou os valores mais elevados de  $q_e$ , enfatizando o que foi discutido: este tipo de lama possui a maior capacidade de adsorção do níquel, pois atinge seu  $q_e$  máximo em um valor mais elevado que as demais isotermas, enquanto a lama ativada com HCl apresenta os menores valores de  $q_e$  em relação aos outros tipos de lama.

Figura 22 – Isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir de níquel para todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

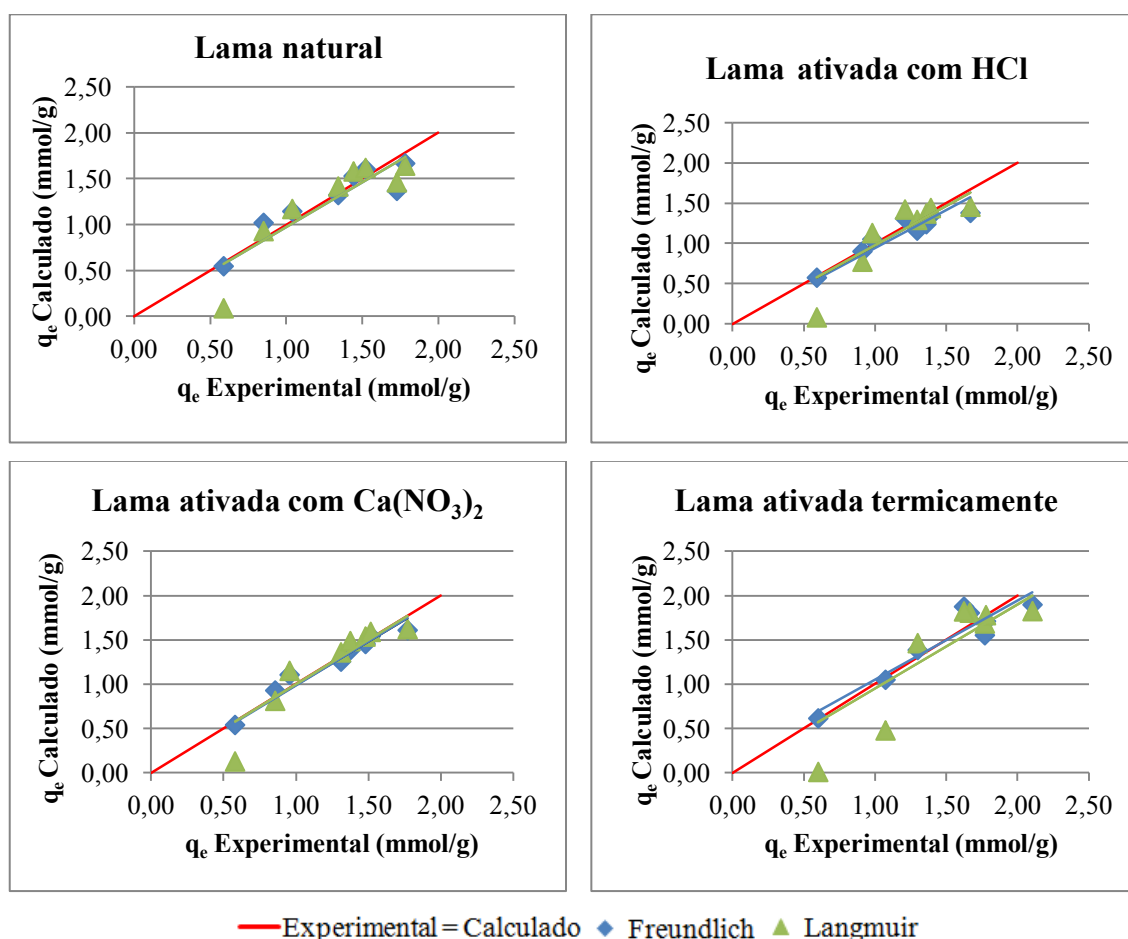
A análise de adequação dos modelos aos dados experimentais foi feita por meio dos valores de ERM (Tabela 15). Para todos os tipos de lama vermelha, os menores ERM encontrados, em valores absolutos, foram para o modelo de Freundlich, evidenciando melhor ajuste deste modelo aos dados em relação ao modelo de Langmuir. Isso também pode ser observado na Figura 23, pois os valores calculados pelo modelo de Freundlich estão mais próximos aos experimentais. Com isso, pode-se dizer que o modelo de Freundlich representa melhor a adsorção de níquel pela lama vermelha.

Tabela 15 – Valores de ERM dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção de níquel por todos os tipos de lama vermelha.

	ERM Freundlich	ERM Langmuir
<b>Lama Natural</b>	0,69	8,11
<b>Lama ativada com HCl</b>	3,43	9,51
<b>Lama ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	-0,27	6,59
<b>Lama ativada termicamente</b>	-0,39	17,50

Fonte: O autor (2015).

Figura 23 - Comparação entre os valores experimentais e os valores calculado de  $q_e$  pelos modelos de Freundlich e Langmuir para o níquel.



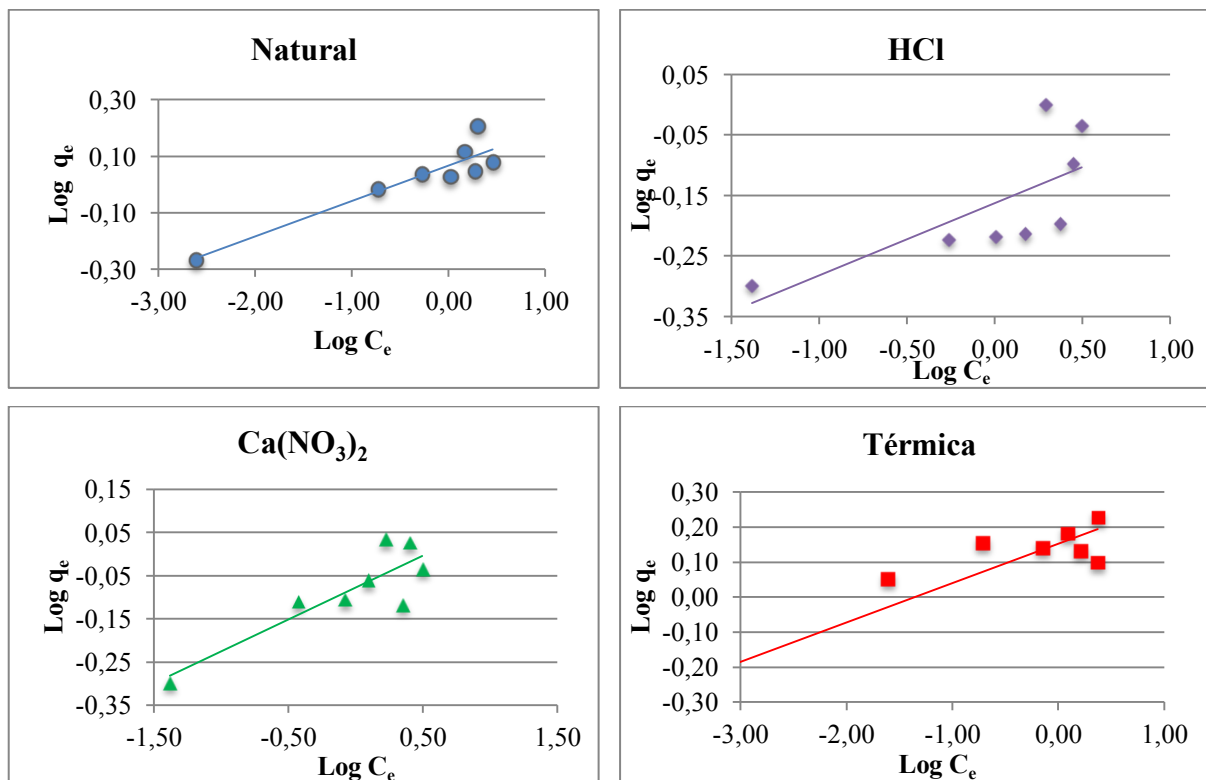
Fonte: O autor (2015).



### 5.2.2.2 Zinco

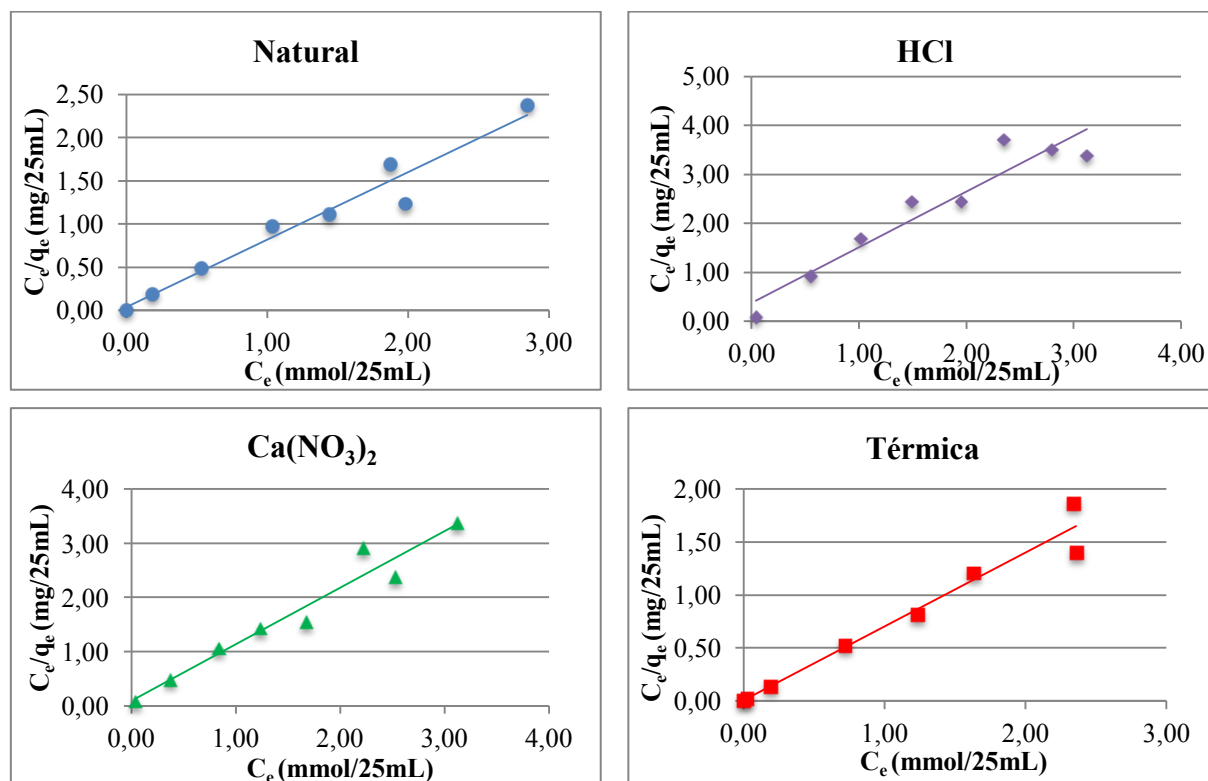
Com os valores obtidos para as concentrações iniciais de zinco ( $C_0$ ), por meio da leitura dos brancos, e o os valores de  $C_e$ , encontrados pelo cálculo da média dos valores obtidos pela leitura do ICP OES, foi possível elaborar os gráficos das formas linearizadas das isothermas de Freundlich e Langmuir (Figuras 24 e 25) e com isso foram calculados os parâmetros de adsorção de zinco de ambos os modelos por meio de regressão linear. Os valores dos parâmetros obtidos para a adsorção do zinco, em pH 5-5,5, para todos tipos de lama vermelha estão apresentados na Tabela 16.

Figura 24 – Isothermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de zinco por todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

Figura 25 – Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de zinco por todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

Tabela 16 – Parâmetros de Freundlich e Langmuir para diferentes ativações da lama vermelha para o zinco.

Ativação da Lama	Freundlich			Langmuir		
	$K_f$ ((mmol/g)(25mL/mmol) <sup>1/n</sup> )	$1/n$	$R^2$	$q_{máx}$ (mmol/g)	$b$ (25mL/mmol)	$R^2$
Natural	1,17	0,13	0,86	1,28	20,04	0,95
HCl	0,69	0,12	0,51	0,88	3,1	0,91
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,83	0,15	0,76	0,96	11,48	0,95
Térmica	1,44	0,11	0,81	1,43	154,87	0,96

Fonte: O autor (2015).

Os dados da Tabela 16 mostram que o tipo de lama vermelha que apresentou, de acordo com o modelo de Freundlich, o maior  $K_f$  foi a lama ativada termicamente, com o valor de 1,44 (mmol/g)(25mL/mmol)<sup>1/n</sup>, seguida pela lama natural (1,17 (mmol/g)(25mL/mmol)<sup>1/n</sup>), pela lama ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,83 (mmol/g)(25mL/mmol)<sup>1/n</sup>) e pela lama ativada com HCl (0,69 (mmol/g)(25mL/mmol)<sup>1/n</sup>).

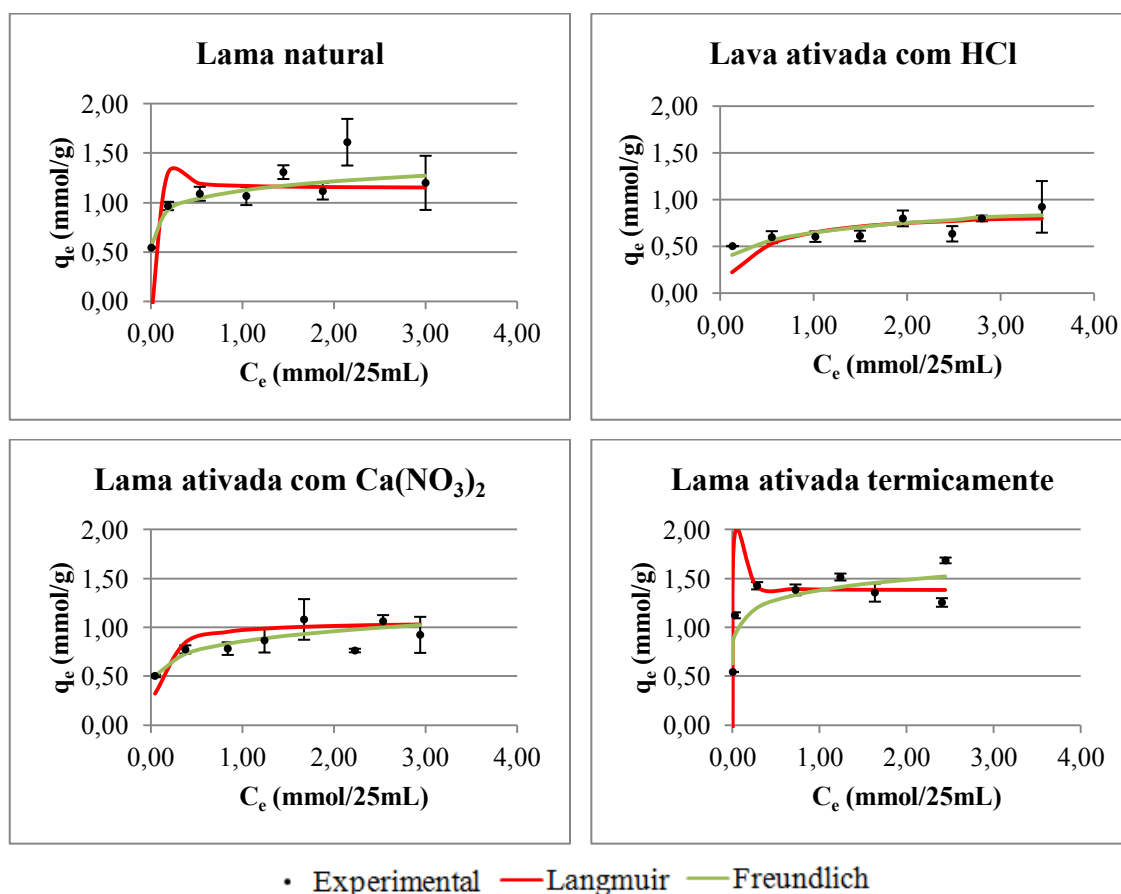
Sendo assim, a lama vermelha ativada termicamente apresentou a maior capacidade de adsorção do zinco. As ativações com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e HCl diminuíram a capacidade de adsorção da lama natural, com a lama ativada com HCl apresentando a menor capacidade. O modelo de Freundlich apresentou o valor de  $R^2$  igual a 0,51 para a lama ativada com HCl, considerado baixo, indicando que possivelmente um modelo não linear explicaria melhor a adsorção do metal por esse tipo de lama. Para as lamas natural, ativada termicamente e ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , foram obtidos os valores de  $R^2$  iguais a 0,86, 0,81 e 0,76, respectivamente, indicando linearidade dos dados.

De acordo com os parâmetros de Langmuir da Tabela 16, o tipo de lama vermelha que apresentou o maior  $q_{\text{máx}}$  foi a lama ativada termicamente, com o valor de 1,43 mmol/g, seguida pela lama natural (1,28 mmol/g), pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,96 mmol/g) e pela lama ativada com HCl (0,88 mmol/g). Sendo assim, a lama vermelha ativada termicamente apresentou a maior capacidade de adsorção do zinco, pois suporta a maior quantidade do metal em sua superfície. As ativações com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e HCl diminuíram a capacidade de adsorção da lama natural, com a lama ativada com HCl apresentando a menor capacidade. Os valores de  $R^2$  obtidos para o modelo de Langmuir, para todos os tipos de lama, variaram entre 0,91 e 0,96, indicando linearidade dos dados.

As isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir foram obtidas a partir dos parâmetros calculados e estão apresentadas na Figura 26, com os desvios-padrão associados aos valores de  $C_e$  e  $q_e$ . As isotermas possibilitam a comparação da capacidade de adsorção dos diferentes tipos de lama. A isoterma correspondente à lama ativada termicamente é a que apresenta os valores mais elevados de  $q_e$ , ratificando a constatação de que este tipo de lama possui a maior capacidade de adsorção do zinco, pois atinge seu  $q_e$  máximo em um valor mais elevado que as demais isotermas, enquanto a lama ativada com HCl apresenta os menores valores de  $q_e$  em relação aos outros tipos de lama.

A análise de adequação dos modelos aos dados experimentais foi feita por meio dos valores de ERM (Tabela 17). Para todos os tipos de lama vermelha, os menores ERM encontrados, em valores absolutos, foram para o modelo de Freundlich, evidenciando melhor ajustamento deste modelo aos dados, em relação ao modelo de Langmuir. Isso também pode ser observado na Figura 27, pois os valores calculados pelo modelo de Freundlich estão mais próximos aos experimentais. De acordo com cálculo do ERM e a comparação com os dados experimentais, pode-se dizer que o modelo de Freundlich representa melhor a adsorção de zinco pela lama vermelha.

Figura 26 – Isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir de zinco para todos os tipos de lama vermelha.



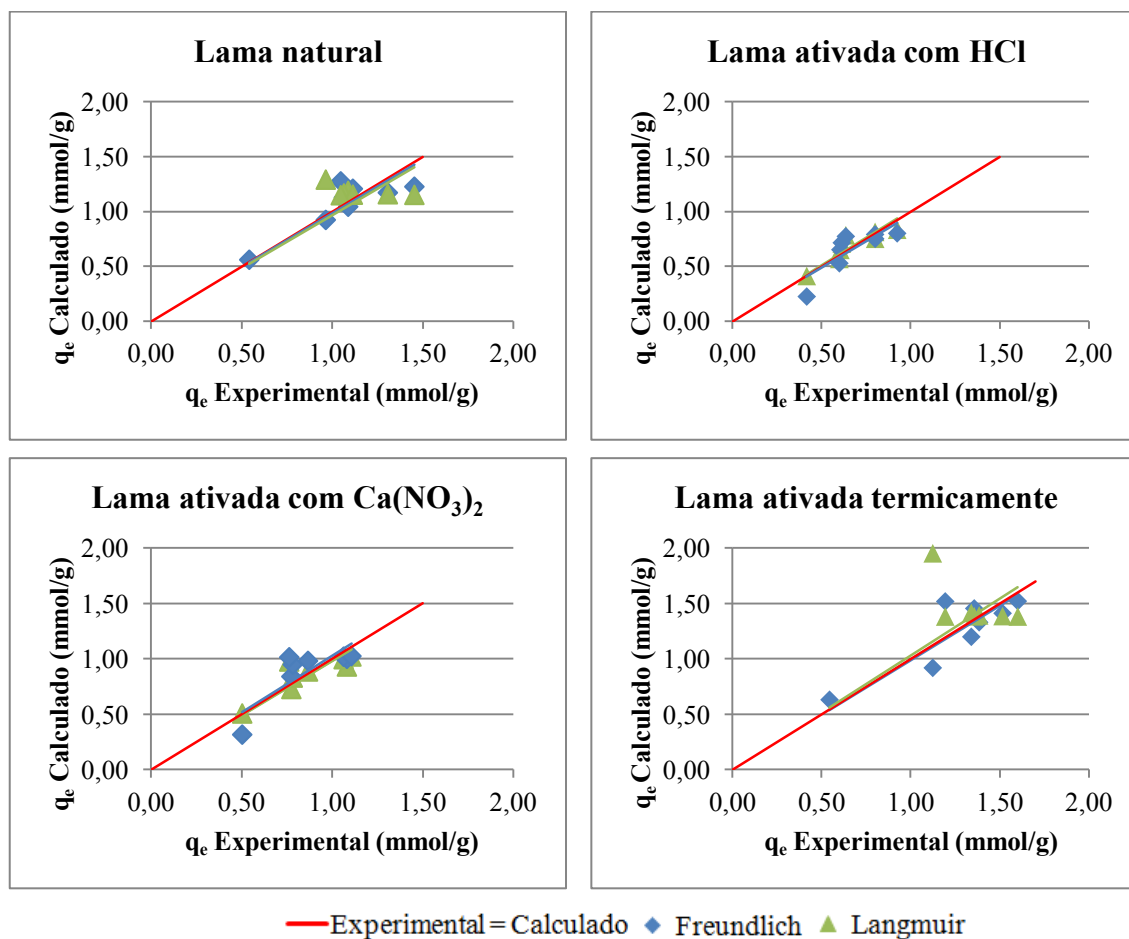
Fonte: O autor (2015).

Tabela 17 – Valores de ERM dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção de zinco por todos os tipos de lama vermelha.

	ERM Freundlich	ERM Langmuir
<b>Lama Natural</b>	-0,59	11,72
<b>Lama ativada com HCl</b>	-3,36	4,00
<b>Lama ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	-0,65	-2,69
<b>Lama ativada termicamente</b>	-0,94	6,85

Fonte: O autor (2015).

Figura 27 - Comparação entre os valores experimentais e os valores calculado de  $q_e$  pelos modelos de Freundlich e Langmuir para o zinco.



Fonte: O autor (2015).

### 5.2.2.3 Fatores determinantes para a adsorção

De acordo com Smiciklas et al. (2014), a sodalita, um dos minerais presentes na lama vermelha, apresenta elevada capacidade tamponante de pH, é bom trocador de cátions e possui a superfície negativamente carregada permanentemente. Além disso, como ela pode precipitar na superfície de outras fases minerais, ela aumenta, como um todo, a reatividade da superfície da lama vermelha. Esses mesmos autores concluíram que o tratamento com HCl causa a dissolução total da sodalita e parcial da calcita, e estas perdas fazem com que a lama vermelha perca a capacidade de imobilizar cátions metálicos aquosos. Isto pode ter ocorrido no presente estudo, uma vez que a lama natural apresentou maior capacidade de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  que a lama ativada com HCl. Embora a ativação tenha causado aumento da área superficial específica da lama, o pequeno diâmetro dos poros também pode ter impedido a adsorção dos cátions metálicos.

No caso da ativação com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , pode ter ocorrido o preenchimento de alguns sítios da superfície da lama vermelha com os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , o que dificultou a adsorção dos cátions metálicos. Porém, algumas fases minerais importantes para a adsorção foram mantidas em relação à lama natural. Isso fez com que a capacidade de adsorção deste tipo de lama fosse maior que a da lama ativada por HCl.

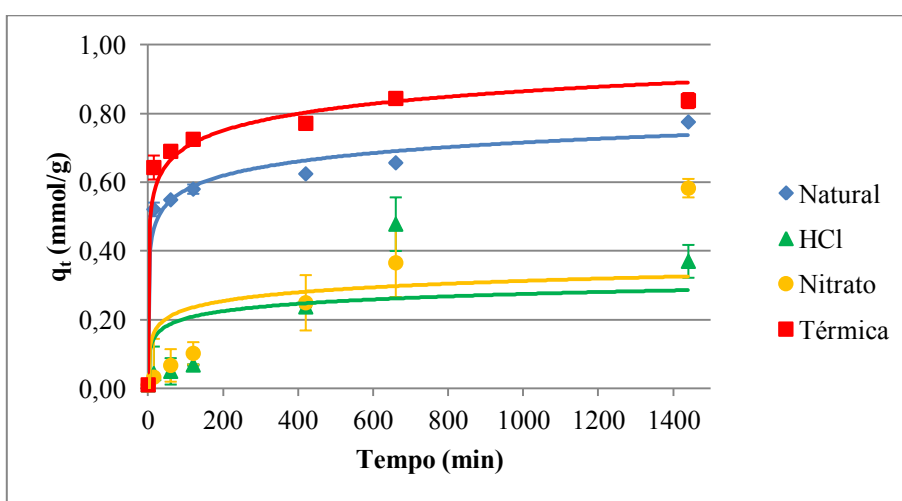
Smiljanic et al. (2010) afirmam que a ativação térmica causa mudanças físicas e químicas na lama vermelha, como mudança no tamanho dos grãos e nos tamanhos e formas dos poros, e alterações nas fases minerais, incluindo decomposição, formação e transformação delas. Em seu estudo, eles observaram que a ativação térmica causou a desidratação da gibbsita presente na lama vermelha, o que aumentou a porosidade e a área superficial da lama vermelha, o que ocorreu no presente estudo também. Além disso, Nadaroglu et al. (2010) e Santona et al. (2006) apontam os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, como a hematita e as aluminas de transição, presentes em maior quantidade na lama vermelha tratada termicamente, como importantes componentes ativos na adsorção de metais. Por essas razões, a lama vermelha ativada termicamente apresentou maior capacidade de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em relação às demais ativações.

Além dos componentes ativos da lama vermelha, o pH também influencia na capacidade de adsorção. O pH das amostras, para os experimentos com ambos os metais, variou entre 5 e 5,5. Como o pH do meio em que ocorreu a adsorção possuía valor menor que o PCZ da lama vermelha, que variou de 8,1 a 11,4, como visto no item 5.1.3, esperava-se que a superfície da lama vermelha possuísse cargas positivas, o que não favorece a adsorção dos cátions metálicos. Porém, de acordo com Mon et al. (2005), a sodalita, presente em todos os tipos de lama vermelha utilizados neste estudo, é um tectossilicato composto por sódio, que possui cadeias e canais em sua estrutura cristalina e apresenta cadeias , compostas por anéis de seis membros. Nestes espaços a superfície da sodalita está carregada negativamente devido à substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . Assim, os cátions metálicos entram nos canais e cadeias da sodalita para balancear a carga da estrutura, ocorrendo então, a adsorção dos metais. Além disso, a adsorção dos metais nos óxidos e hidróxidos de Fe e Al ocorreu nas superfícies positivamente carregadas devido à formação de complexos de esfera interna (SANTONA et al., 2006).

### 5.2.3 Cinética da reação de adsorção

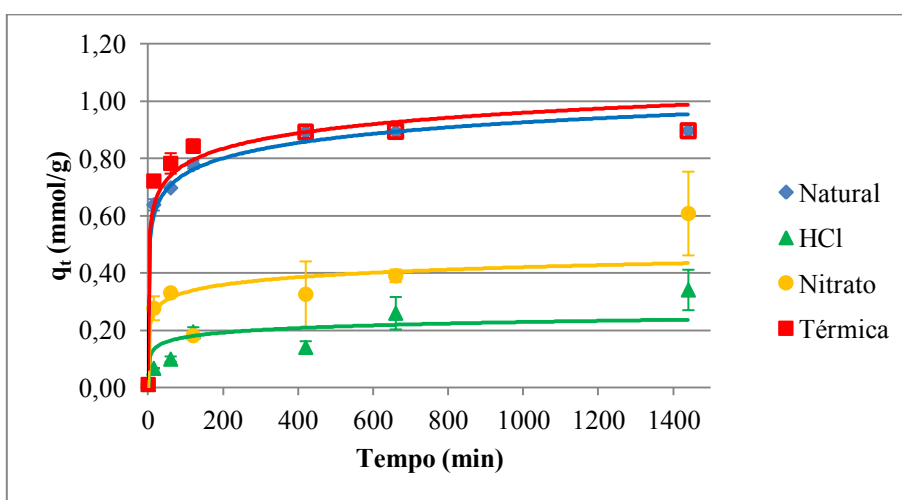
Após o cálculo das médias das triplicatas, foram encontrados os valores de  $C_0$ , e os valores de  $C_e$  nos tempos de 15, 60, 120, 420, 660 e 1440 minutos, em pH 5-5,5, e então foram calculados os valores de  $q_t$ , que possibilitaram a elaboração dos gráficos  $q_t$  versus  $t$ , que estão apresentados nas Figuras 28 e 29, com os desvios-padrão associados, para o níquel e o zinco, respectivamente, para todos os tipos de lama. Por meio destes gráficos foi possível determinar-se o tempo de equilíbrio da reação de adsorção.

Figura 28 – Tempo de equilíbrio da adsorção de níquel.



Fonte: O autor (2015).

Figura 29 – Tempo de equilíbrio da adsorção de zinco.

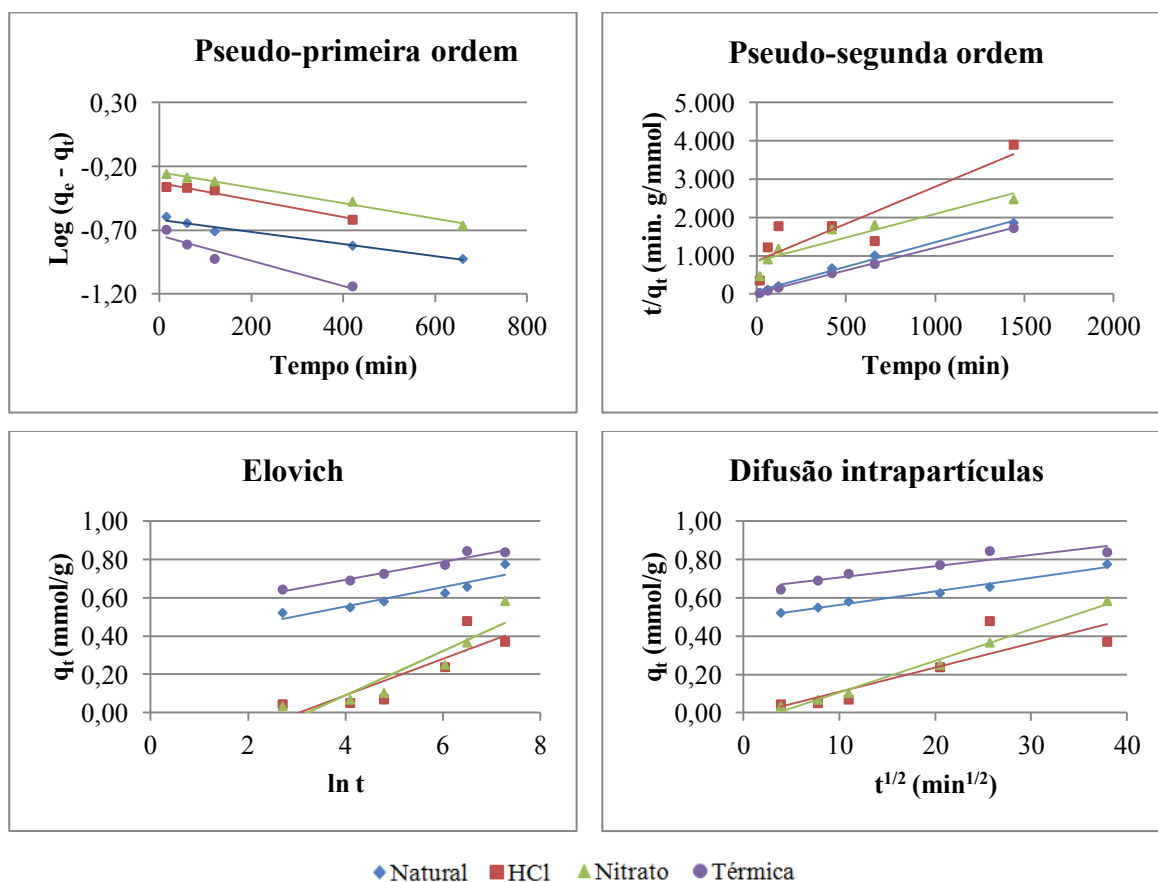


Fonte: O autor (2015).

Por meio da análise dos gráficos (Figuras 28 e 29), percebeu-se que há um aumento significativo na quantidade de metal adsorvido entre o tempo zero (solução em branco) e 120 minutos, para ambos os metais e todos os tipos de lama vermelha. A partir dos 420 minutos, houve estabilização do valor de  $q_t$ , indicando que o tempo de equilíbrio foi atingido, para ambos os metais e todos os tipos de lama vermelha. Então, o tempo de 7 horas foi escolhido como o tempo de equilíbrio, utilizado para a realização do experimento de termodinâmica.

Os gráficos na forma linearizada dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich (ELO) e difusão intrapartículas (DIF), para o níquel, estão apresentados na Figura 30 e os parâmetros obtidos para cada modelo estão apresentados na Tabela 18, assim como o  $q_e$  máximo experimental, obtido no tempo de equilíbrio.

Figura 30 – Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas para o níquel, para todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).



Tabela 18 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de níquel pela lama vermelha natural, ativada com HCl, com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e termicamente.

	Níquel			
	Natural	HCl	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Térmica
$q_{e(\text{exp})}$ (mmol/g)	0,77	0,48	0,58	0,84
<b>Pseudo-primeira ordem</b>				
$q_e$ (mmol/g)	0,24	0,47	0,57	0,18
$k_1 \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	1,15	1,61	1,38	2,30
$R^2$	0,97	0,98	0,99	0,92
<b>Pseudo-segunda ordem</b>				
$q_e$ (mmol/g)	0,78	0,52	0,81	0,85
$k_2 \times 10^3$ (g/(mmol.min))	25,42	4,39	1,75	73,40
$R^2$	0,99	0,79	0,87	0,99
<b>Elovich</b>				
$\alpha$ (mmol/(g.min))	59,87	0,0052	0,0046	2511,65
$\beta$ (g/mmol)	19,96	10,16	8,67	21,46
$R^2$	0,86	0,75	0,84	0,95
<b>Difusão Intrapartículas</b>				
$k_{int}$ (mmol/(g.min <sup>1/2</sup> ))	0,0071	0,0126	0,0165	0,0059
$C$	0,49	-0,02	-0,06	0,65
$R^2$	0,98	0,76	0,99	0,87

Fonte: O autor (2015).

Os valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $k_1$ ) indicaram que a velocidade de remoção de níquel foi maior para a lama ativada termicamente ( $2,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), seguida pela ativação com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,38 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), pela ativação com HCl ( $1,61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) e, por último, pela lama natural ( $1,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Os parâmetros obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem mostram que a constante de velocidade ( $k_2$ ) para a adsorção de níquel foi maior para a lama ativada termicamente ( $73,40 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol.min})$ ), seguida pela lama natural ( $25,42 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol.min})$ ), pela lama ativada com HCl ( $4,39 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol.min})$ ) e pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,35 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol.min})$ ).

Comparando-se a adequação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais com base nos valores de ERM (Tabela 19), percebe-se que os valores absolutos são menores para o modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, percebe-se nos gráficos da Figura 31, que os valores calculados por esse modelo, estão próximos aos valores experimentais. Observando a Tabela 18, percebe-se que os valores de  $q_e$  calculados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, para as lamas natural e ativada termicamente estão mais próximos aos valores experimentais  $q_{e(exp)}$  que os calculados pelo modelo de pseudo-primeira, enquanto que para as lamas ativadas com HCl e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , os valores de  $q_e$  calculados pelo modelo de pseudo-primeira ordem estão mais próximos aos valores experimentais  $q_{e(exp)}$ . Porém, de acordo com o método de análise do ajuste do modelo aos dados experimentais, pode-se dizer que a reação de adsorção de níquel por todos os tipos de lama vermelha segue o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na suposição de que o mecanismo limitante da velocidade pode envolver forças de valência por meio da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1998b). Os valores de  $R^2$  para os dois modelos e todos os tipos de lama variaram de 0,79 a 0,99 e foram considerados altos, indicando linearidade dos dados.

Tabela 19 – Valores de ERM para os modelos cinéticos, para o níquel.

	ERM PPO	ERM PSO	ERM ELO	ERM DIF
<b>Natural</b>	88,54	12,73	-0,16	0,15
<b>HCl</b>	15,14	-0,95	-27,86	-14,55
<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	22,11	1,66	22,78	9,74
<b>Térmica</b>	89,54	5,54	-0,07	-0,61

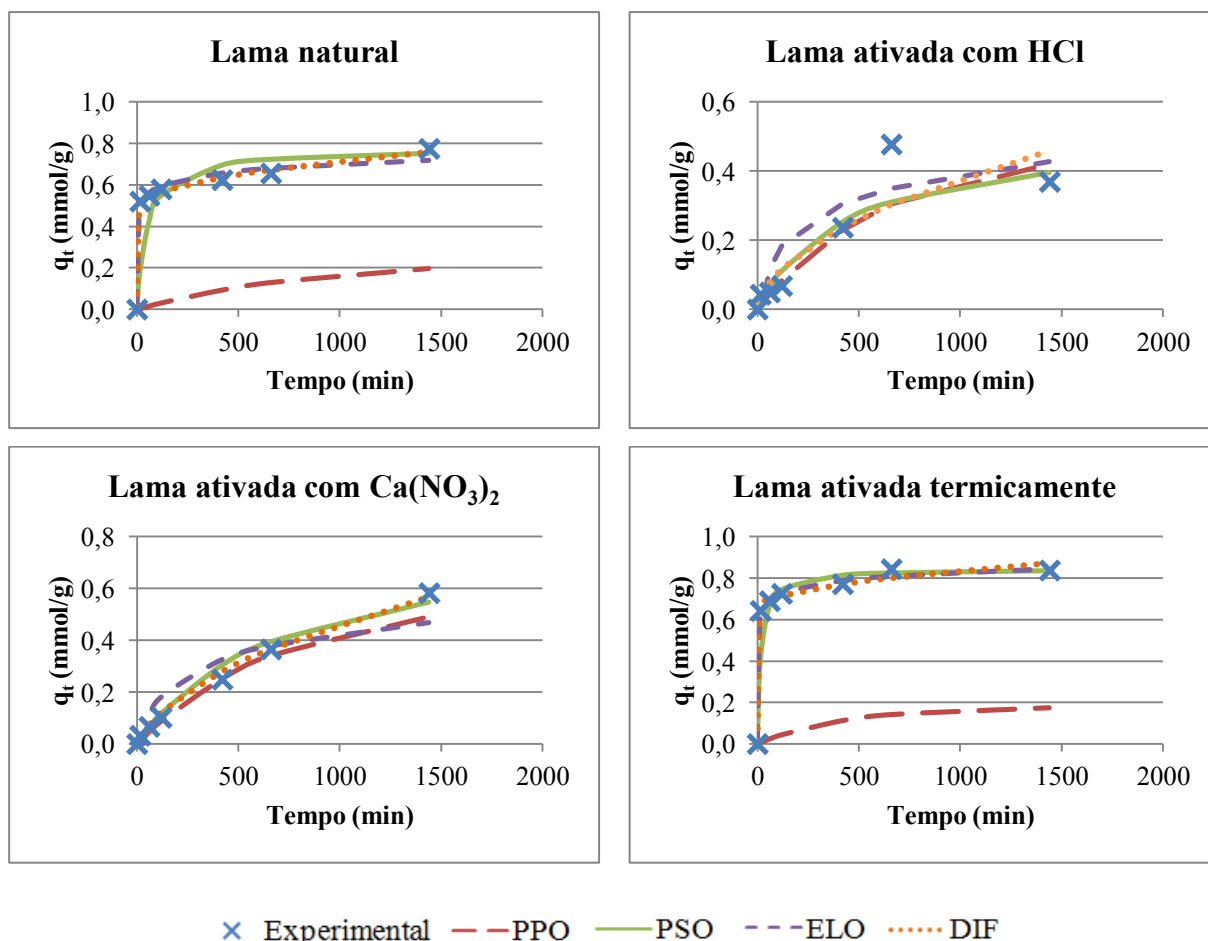
Fonte: O autor (2015).

De acordo com Rudzinski e Panczyk (2002 apud ÖNAL, 2006), o modelo de Elovich é usado para descrever a cinética de segunda ordem assumindo que as superfícies sólidas são energeticamente heterogêneas. O parâmetro  $\alpha$ , que é a velocidade inicial de adsorção, teve seu valor mais elevado encontrado para a lama ativada termicamente (2511,65 mmol/(g.min)), seguida pela lama natural (58,87 mmol/(g.min)), pela lama ativada com HCl (0,0052 mmol/(g.min)) e pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,0046 mmol/(g.min)). O parâmetro  $\beta$  está relacionado à extensão da cobertura da superfície do adsorvente e apresentou o maior valor para a lama ativada termicamente (21,46 g/mmol),

seguida pela lama natural (19,96 g/mmol), pela lama ativada com HCl (10,16 g/mmol) e pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (8,67 g/mmol).

Os valores da constante de velocidade ( $k_{int}$ ) do modelo de difusão intrapartículas foram maiores para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,0165  $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ), seguida pela lama ativada com HCl (0,0126  $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ), pela lama natural (0,0071  $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ) e pela lama ativada termicamente (0,0059  $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ). Em muitos processos de adsorção, o adsorvato é transportado do volume da solução para a fase sólida por meio da difusão intrapartículas. Porém, se a difusão intrapartículas for o mecanismo limitante de velocidade, é essencial que a reta do gráfico do modelo linearizado passe pela origem (CHOWDHURY et al., 2011).

Figura 31- Comparação dos valores de  $q_t$  obtidos pelos modelos cinéticos com os experimentais, para o níquel.



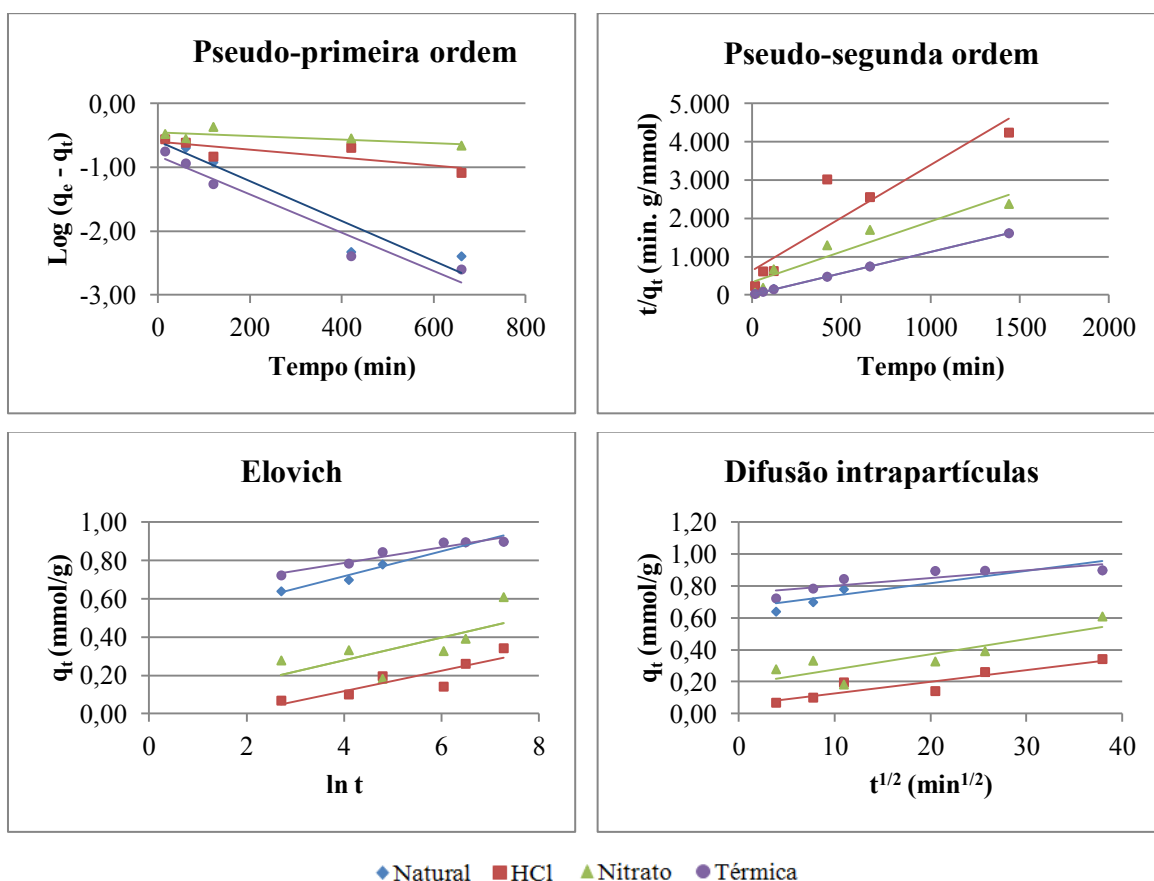
Fonte: O autor (2015).

Com exceção dos valores absolutos de ERM (Tabela 19) para a lama ativada termicamente, os demais valores absolutos para o modelo de difusão intrapartículas foram

menores que os calculados para o modelo de Elovich. Porém, a Figura 31 mostra que os valores de  $q_t$  calculados por ambos os modelos estão próximos aos valores experimentais. Além disso, no caso do modelo de difusão intrapartículas, o intercepto não se igualou a zero, porém mostrou valores bem próximos a ele. Pode-se concluir que a adsorção superficial e a difusão intrapartículas ocorreram simultaneamente durante a adsorção do níquel pela lama vermelha. Os valores de  $R^2$  para os dois modelos e todos os tipos de lama variaram de 0,75 a 0,99 e foram considerados altos, indicando linearidade dos dados.

Os gráficos na forma linearizada dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas, para o zinco, estão apresentados na Figura 32 e os parâmetros obtidos para cada modelo estão apresentados na Tabela 20, assim como o  $q_e$  máximo obtido no tempo de equilíbrio.

Figura 32 – Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas para o zinco, para todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de zinco pela lama vermelha natural, ativada com HCl, com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e termicamente.

	<b>Zinco</b>			
	<b>Natural</b>	<b>HCl</b>	<b><math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2</math></b>	<b>Térmica</b>
$q_{e(\text{exp})}$ (mmol/g)	0,90	0,34	0,61	0,90
<b>Pseudo-primeira ordem</b>				
$q_e$ (mmol/g)	0,26	0,25	0,35	0,15
$k_1$ ( $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )	7,13	1,39	0,69	6,91
$R^2$	0,92	0,65	0,51	0,94
<b>Pseudo-segunda ordem</b>				
$q_e$ (mmol/g)	0,90	0,36	0,63	0,90
$k_2$ ( $\times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol}\cdot\text{min})$ )	88,16	12,13	7,67	177,68
$R^2$	0,99	0,85	0,90	1,00
<b>Elovich</b>				
$\alpha$ (mmol/(g.min))	76,75	0,0086	0,12	129905,8
$\beta$ (g/mmol)	15,41	18,62	17,01	24,10
$R^2$	0,94	0,77	0,48	0,93
<b>Difusão Intrapartículas</b>				
$k_{int}$ (mmol/(g.min <sup>1/2</sup> ))	0,0078	0,0074	0,0096	0,0048
$C$	0,66	0,05	0,18	0,75
$R^2$	0,78	0,84	0,73	0,72

Fonte: O autor (2015).

No caso do zinco, os valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $k_1$ ) indicaram que a velocidade de remoção foi maior para a lama natural ( $7,13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), seguida pela lama ativada termicamente ( $6,91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), pela ativação com HCl ( $1,39 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) e, por último, pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $0,69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Os parâmetros obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem mostram que a constante de velocidade ( $k_2$ ) para a adsorção do zinco foi maior para a lama ativada termicamente ( $177,68 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol}\cdot\text{min})$ ), seguida pela lama natural ( $88,16 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol}\cdot\text{min})$ ), pela lama ativada com HCl ( $12,13 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol}\cdot\text{min})$ ) e pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $7,67 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mmol}\cdot\text{min})$ ).

A Tabela 21 mostra que foram obtidos valores absolutos menores de ERM para o modelo de pseudo-segunda ordem, em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem. Além disso, percebe-se na Figura 33, que os valores calculados por esse modelo, estão mais próximos aos valores experimentais, assim como os valores de  $q_e$  calculados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, apresentados na Tabela 20, estão mais próximos aos valores experimentais  $q_{e(exp)}$  que os calculados pelo modelo de pseudo-primeira, para todas as lamas. Assim, pode-se dizer que a reação de adsorção de zinco por todos os tipos de lama vermelha segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Os valores de  $R^2$  para o modelo de pseudo-segunda ordem, para todos os tipos de lamas, variaram de 0,85 a 1,00 e foram considerados altos, indicando linearidade dos dados. O modelo de pseudo-primeira ordem, por sua vez, apresentou valores de  $R^2$  de 0,65 e 0,51, para as lamas ativadas com HCl e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente, que foram considerados baixos, indicando a não linearidade dos dados, o que, possivelmente, sugere o uso de um modelo não linear para representação dos dados experimentais. Porém, para a lama natural e ativação térmica, os valores de  $R^2$  foram de 0,92 e 0,94, respectivamente, indicando linearidade dos dados.

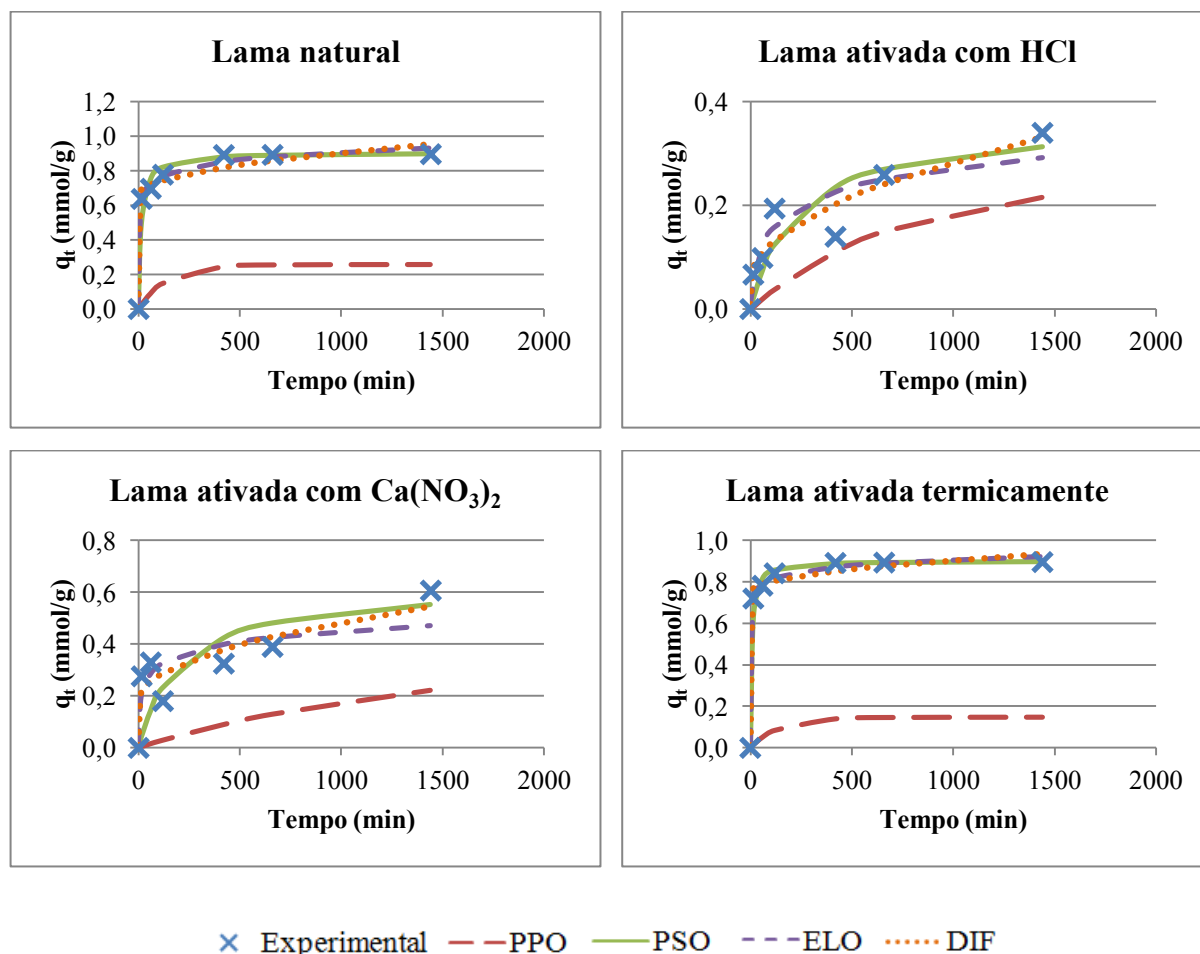
Tabela 21 - Valores de ERM para os modelos cinéticos, para o zinco.

	<b>ERM PPO</b>	<b>ERM PSO</b>	<b>ERM ELO</b>	<b>ERM DIF</b>
<b>Natural</b>	79,94	1,87	-0,14	-0,42
<b>HCl</b>	58,78	9,96	-3,61	-5,93
<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	80,29	11,32	-8,29	-5,24
<b>Térmica</b>	88,81	1,06	-0,06	-0,18

Fonte: O autor (2015).

O parâmetro  $\alpha$ , do modelo de Elovich, teve seu valor mais elevado encontrado para a lama ativada termicamente (129905,8 mmol/(g.min)), seguida pela lama natural (76,75 mmol/(g.min)), pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,12 mmol/(g.min)) e pela lama ativada com HCl (0,0086 mmol/(g.min)). O parâmetro  $\beta$  apresentou o maior valor para a lama ativada termicamente (24,10 g/mmol), seguida pela lama ativada com HCl (18,62 g/mmol), pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (17,01 g/mmol) e pela lama natural (15,41 g/mmol). No caso do modelo de difusão intrapartículas, na adsorção do zinco, o valor da constante de velocidade ( $k_{int}$ ) foi maior para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,0096 mmol/g/min<sup>-1/2</sup>), seguida pela lama natural (0,0078 mmol/(g.min<sup>1/2</sup>)), pela lama ativada com HCl (0,0074 mmol/(g.min<sup>1/2</sup>)), e pela lama ativada termicamente (0,0048 mmol/(g.min<sup>1/2</sup>)).

Figura 33 – Comparação dos valores de  $q_t$  obtidos pelos modelos cinéticos com os experimentais, para o zinco.



Fonte: O autor (2015).

Os valores absolutos de ERM calculados para o modelo de Elovich (Tabela 21) foram menores que os calculados para o modelo de difusão intrapartículas para as lamas natural, ativada com HCl e ativada termicamente. Apenas para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  o valor absoluto do ERM calculado para o modelo de difusão intrapartículas foi menor. Porém, a Figura 33 mostra que os valores de  $q_t$  calculados por ambos os modelos estão próximos aos valores experimentais. Os valores de  $R^2$  para o modelo de Elovich foram de 0,94, 0,77 e 0,93 para as lamas natural, ativada com HCl e ativada termicamente, respectivamente, e foram considerados altos, indicando a linearidade dos dados. Para este mesmo modelo, o valor de  $R^2$  para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  foi de 0,48, considerado baixo, indicando a não linearidade dos dados. Isso sugere que talvez o uso de um modelo não linear para representação dos dados experimentais desta ativação seja mais indicado. Para o modelo de difusão intrapartículas, foram obtidos os valores de  $R^2$  igual a 0,78 para a lama natural e igual a 0,84 para a lama ativada com HCl, considerados altos, indicando a

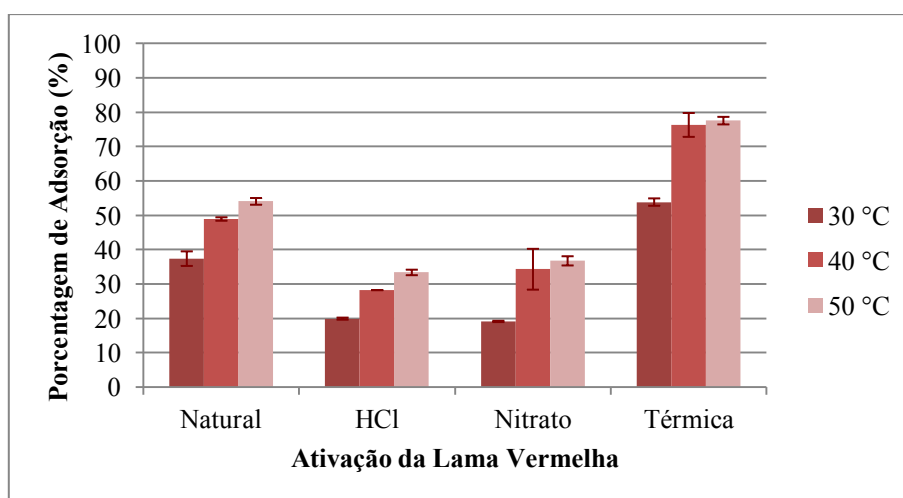
linearidade dos dados. Porém, para as lamas ativadas com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e termicamente, os valores foram de 0,73 e de 0,72, respectivamente, considerados baixos, indicando a não linearidade dos dados, o que sugere o uso de um modelo não linear para representação dos dados experimentais destas ativações.

#### 5.2.4 Termodinâmica da reação de adsorção

Os resultados da porcentagem de adsorção de níquel e zinco por todos os tipos de lama vermelha em função da variação de temperatura, em pH 5-5,5, com seus desvios-padrão associados, estão apresentados nas Figuras 34 e 35.

De acordo com as Figuras 34 e 35, para ambos os metais e para todos os tipos de lama, conforme a temperatura aumenta a porcentagem de adsorção dos metais também aumenta. As maiores porcentagens de adsorção de níquel, para todos os tipos de lama vermelha, ocorreram a 50 °C (323 K), com 54% para a lama natural, 33% para a lama ativada com HCl, 37% para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 78% para a lama ativada termicamente. Para o zinco, as maiores porcentagens de adsorção também foram a 50 °C (323 K), com 71% para a lama natural, 39% para a lama ativada com HCl, 65% para a lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 91% para a lama ativada termicamente. Isso ocorre pois o aumento da temperatura causa aumento na mobilidade dos íons metálicos e uma redução nas forças que atuam desacelerando a difusão de íons, resultando no aumento da capacidade de adsorção do adsorvente (NADOROGLU et al., 2010).

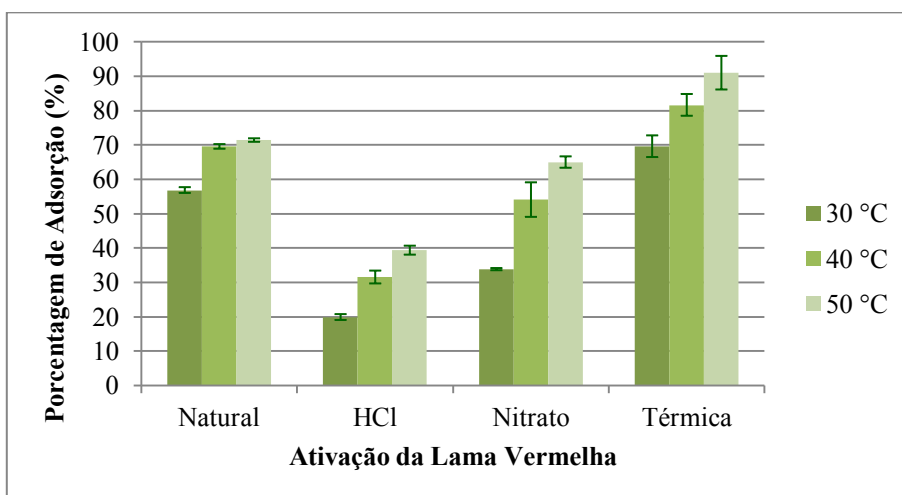
Figura 34 – Efeito da temperatura na adsorção de níquel pela lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).



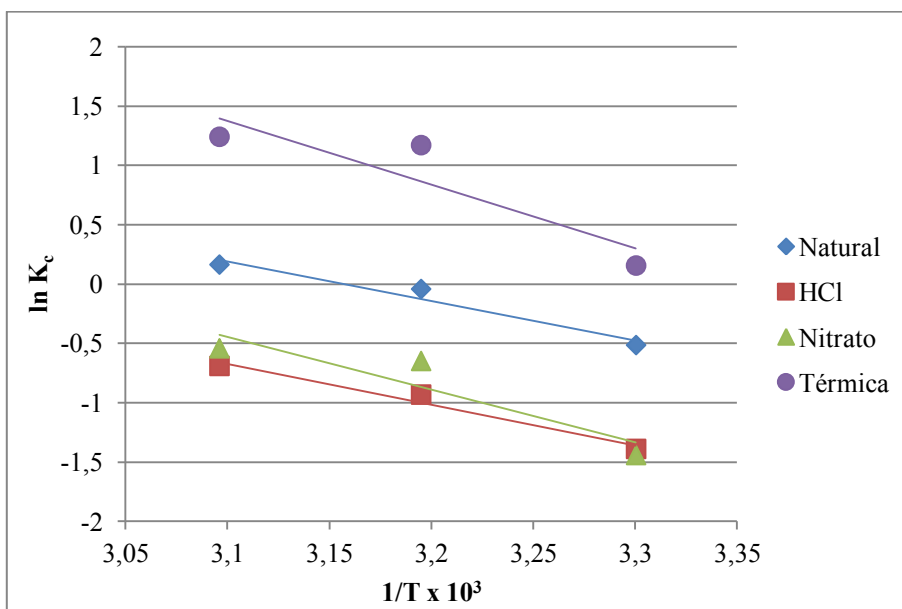
Figura 35 - Efeito da temperatura na adsorção de zinco pela lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

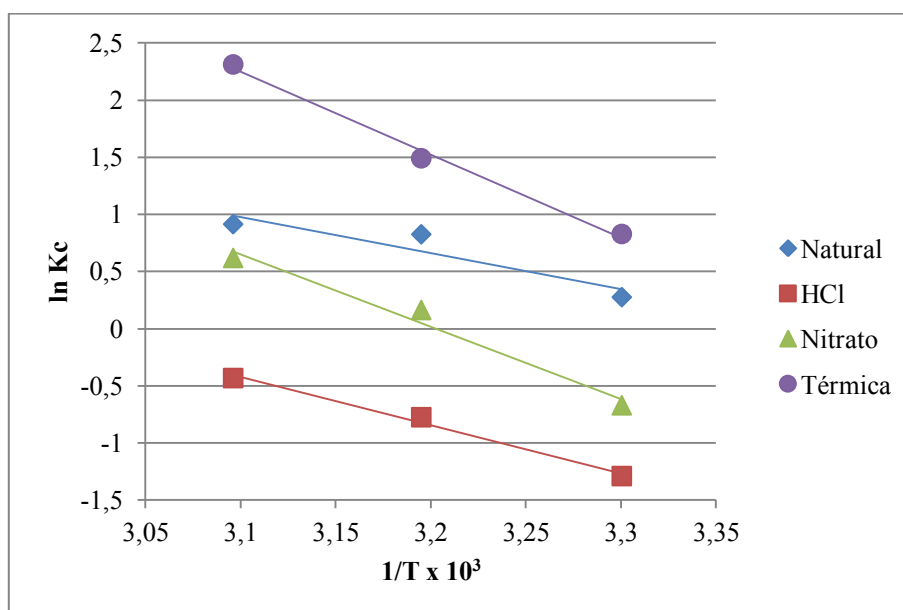
Os gráficos obtidos pela equação de van't Hoff estão apresentados nas figuras 36 e 37 e os parâmetros termodinâmicos obtidos por meio deles estão apresentados na Tabela 22.

Figura 36 – Gráfico da equação de van't Hoff da adsorção de níquel para todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

Figura 37 – Gráfico da equação de van't Hoff da adsorção de zinco para todos os tipos de lama vermelha.



Fonte: O autor (2015).

Tabela 22 - Parâmetros termodinâmicos para o níquel e o zinco.

Metal	Lama Vermelha	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/(mol.K))	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
				303 K	313 K	323 K
<b>Níquel</b>	Natural	27,69	87,27	1,30	1,13	-0,44
	HCl	28,54	82,89	3,50	2,43	1,86
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	36,86	110,54	3,63	1,69	1,46
	Térmica	44,52	149,42	-0,39	-3,04	-3,33
<b>Zinco</b>	Natural	26,17	89,24	-0,69	-2,15	-2,45
	HCl	34,94	104,78	3,25	2,02	1,16
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52,58	168,40	1,69	-0,42	-1,66
	Térmica	60,24	205,41	-2,08	-3,88	-6,20

Fonte: O autor (2015).

A variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) apresentou valores de 7,69 a 44,52 kJ/mol para o níquel e de 26,17 a 60,24 kJ/mol para o zinco. Os valores positivos em todos os casos indicam que a adsorção de níquel e zinco pela lama vermelha trata-se de uma reação endotérmica, ou seja, a reação recebe energia do meio externo, na forma de calor, quando ocorre. Os valores de variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) variaram de 82,89 a 205,41 J/(mol.K)

para o níquel e de 89,24 a 205,41 (J/(mol.K)) para o zinco. Os valores obtidos em todos os casos foram positivos, indicando afinidade entre os metais e todos os tipos de lama vermelha.

A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) apresentou valores negativos, em todas as temperaturas, apenas para a adsorção de níquel pela lama vermelha ativada termicamente (-0,39; -3,04 e -3,33 kJ/mol) e para a adsorção de zinco pela lama natural (-0,69; -2,15 e -2,45 kJ/mol) e pela lama ativada termicamente (-2,08; -3,88 e -6,20 kJ/mol). Para adsorção de níquel pela lama vermelha natural, na temperatura de 323 K, e para a adsorção de zinco pela lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a 313 e 323 K, os valores de  $\Delta G^\circ$  também apresentaram-se negativos. Esses valores negativos indicam a viabilidade e espontaneidade da reação de adsorção. As demais reações, que apresentaram valores positivos de  $\Delta G^\circ$  em certas temperaturas, não ocorrem de forma espontânea. Os valores absolutos de  $\Delta G^\circ$  cresceram gradualmente com a variação de temperatura, para a adsorção de níquel pela lama vermelha ativada termicamente e para a adsorção de zinco pela lama natural e pela lama ativada termicamente, indicando que a afinidade dos metais pelos adsorventes cresceu com o aumento da temperatura, confirmando a natureza endotérmica do processo de adsorção.

## 6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que a lama vermelha coletada na cidade de Alumínio - SP é um material com granulometria correspondente à argila, possui pH altamente alcalino e sua condutividade elétrica é diminuída quando ativada por tratamento térmico e químico. Além disso, possui um elevado ponto de carga zero e sua capacidade de troca catiônica se assemelha à encontrada na literatura. Quanto a sua área superficial específica, houve um aumento quando a lama vermelha passou por ativações. Em relação à composição mineralógica, a lama natural é constituída por gibbsita, caulinita, quartzo, goethita, dickita, hematita, sodalita e calcita. A ativação com HCl causou a dissolução parcial da caulinita e da sodalita. A lama ativada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  apresentou maior quantidade de calcita e menor quantidade de sodalita, em relação à lama natural. A lama ativada termicamente apresentou hematita, formada devido à desidroxilação da goethita, e a gibbsita sofreu desidratação, sendo transformada em aluminas de transição.

Dentre os valores escolhidos para o experimento com variação de pH, o pH 7 foi o que apresentou melhores condições para a adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela lama vermelha natural e ativada. Porém, os demais experimentos foram realizados em pH 5-5,5, por tratar-se do pH natural do meio e não causar prejuízo à capacidade de adsorção da lama vermelha, além de evitar o uso de reagentes para ajuste do pH.

Em relação à capacidade de adsorção, pode-se concluir que a lama vermelha mostrou-se um adsorvente efetivo, capaz de remover os metais  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas das amostras, sendo a adsorção melhor ajustada ao modelo de Freundlich. A lama vermelha que apresentou maior capacidade de adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foi a ativada termicamente a 400 °C, cujos valores foram de 1,86 mmol/g e 1,43 mmol/g, respectivamente. Isto ocorreu pois esta lama apresentou maior área superficial específica, em relação à lama natural, e componentes ativos importantes para a adsorção de metais: os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, como a hematita e as aluminas de transição, além do mineral sodalita.

Na maioria dos resultados, as lamas ativadas com HCl e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  não se mostraram mais eficientes como adsorvente que a lama natural, e conseqüentemente, que a lama ativada termicamente. A menor capacidade de adsorção, em relação aos demais tipos de lama, encontrada para a lama ativada com HCl, pode ter ocorrido devido à dissolução da sodalita, e ao pequeno tamanho dos poros. No caso da ativação com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , pode ter

ocorrido o preenchimento de alguns sítios da superfície da lama vermelha com os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , o que dificultou a adsorção dos cátions metálicos.

Em relação ao estudo cinético, o tempo de equilíbrio encontrado para a reação de adsorção de ambos os metais, foi de 7 horas. A adsorção de ambos os metais em todos os tipos de lama vermelha seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, de acordo com os resultados da aplicação dos modelos de Elovich e difusão intrapartículas, pode-se concluir que a adsorção superficial e a difusão intrapartículas ocorreram simultaneamente, no processo de adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$ . Nos estudos termodinâmicos, concluiu-se que a porcentagem de metal adsorvido aumentou com o aumento da temperatura, para ambos os metais e todos os tipos de lama. Além disso, os valores positivos de variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) indicaram que a adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela lama vermelha trata-se de uma reação endotérmica, e os valores positivos de variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) indicaram a afinidade entre os metais e todos os tipos de lama vermelha. Sendo assim, as melhores condições de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , com os parâmetros utilizados neste estudo, seriam obtidas com a utilização da lama vermelha ativada termicamente a 400 °C como adsorvente, em pH entre 5 e 5,5, com tempo de contato mínimo de 7 horas, a 50 °C.

Por fim, conclui-se que a lama vermelha tanto em sua forma natural, quanto ativada, é um adsorvente efetivo, capaz de remover  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas, e surge como importante alternativa para tratamento de águas e efluentes, uma vez que é um material eficiente para remoção de metais e com baixo custo de aquisição, pois trata-se de um resíduo oriundo da indústria do alumínio, contribuindo também, por outro lado, para a diminuição dos resíduos gerados, dos custos de armazenamento e do impacto ambiental causado por esta atividade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. Associação Brasileira do Alumínio, 2014. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, p. 36-59, 2011.

AGRITEMPO. Sistema de Monitoramento Agrometeorológico. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2012. **Capacidade de troca catiônica ou CTC**. Disponível em: <<http://www.agritempo.gov.br/agritempo/jsp/Glossario/index.jsp>>. Acesso em: 25 set. 2012.

AGUIAR, M.R.M.P; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, p. 1145-1154, 2002.

AKIN, I; ARSLAN, G; TOR, A; ERSOZ, M; CENGELÖGLU, Y. Arsenic (V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235-236, p. 62-68, 2012.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <[http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca\\_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1)>. Acesso em: 15 out. 2014.

ANTUNES, M.L.P; COUPERTHWAITTE, 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**, v.51, p. 775–779, 2012.

APAK, R; GUCLU, K; TURGUT, M.H. Modeling of copper (II), cadmium (II) and lead (II) adsorption on red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 203, 122-130, 1998a.

APAK, R; TÜTEM, E; HÜGÜL, M; HIZAL, J. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). **Water Research**, v. 32, p. 430-440, 1998b.

BALOMENOS, E; GIANOPOULOU, I; PANIAS, D; PASPALIARIS, I. A novel red mud treatment process. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL AND HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT, 3., 2012, Crete. p. 1-7. Disponível em: <[http://www.labmet.ntua.gr/ENEXAL/news/CRETE%202012\\_Red%20mud.pdf](http://www.labmet.ntua.gr/ENEXAL/news/CRETE%202012_Red%20mud.pdf)>. Acesso em: 01 jun. 2015.

BEHNAMFARD, A; SALARIRAD, M.M; VEGLIÒ, F. Removal of Zn(II) ions from aqueous solutions by ethyl xanthate impregnated activated carbons. **Hydrometallurgy**, v. 144–145, p. 39–53, 2014.

BET - BRUNAUER, S; EMMETT, P.H; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p. 309-319, 1938.

BHAT, A; KHALIL, H; UL HAQ BHAT, I; BANTHIA, A. Dielectric and Material Properties of Poly (Vinyl Alcohol): Based Modified Red Mud Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20(2), p. 395-403, 2012.

BHATTACHARYA, A. K; MANDAL, S. N; DASA, S. K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, p.43–51, 2006.

BHATTACHARYYA, K. G; GUPTA, S. S. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v.136, p.1–13, 2008.

BOYD, G.E; ADAMSON, A.W; MYERS Jr., L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 2836-2848, 1947.

BURKOV, K; KARAVAN, S; PINCHUK, O. Red mud for purification of galvanic wastewater. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 85(12), p. 1838-1844, 2012.

CAMARGO, O.A; MONIZ, A.C; JORGE, J.A; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do instituto agrônomo de Campinas.** (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada). Campinas: Instituto Agrônomo, 2009.

CAO, J; YAN, Z; DENG, Q; WANG, Y; YUAN, Z; SUN, G; JIA, T; WANG, X; BALA, H; ZHANG, Z. Mesoporous modified-red-mud supported Ni catalysts for ammonia decomposition to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39(11), p. 5747-5755, 2014.

CAPPAL, G; DE GIOANNIS, G; MUNTONI, A; SPIGA, D; ZIJLSTRA, J.J.P. Combined use of a transformed red mud reactive barrier and electrokinetics for remediation of Cr/As contaminated soil. **Chemosphere**, v. 86(4), p. 400-408, 2012.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais.** São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.

CENGELOGLU, Y; TOR, A; ERSOZ, M; TURGUT, M.H. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. **Separation and Purification Technology**, v.51, p. 374-378, 2006.

CETESB. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. **Níquel e seus compostos.** 2012a. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2012.

CETESB. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. **Zinco**. 2012b. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/zinco.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2012.

CHEUNG, C.W; PORTER, J.F; MCKAY, G. Sorption kinetics for the removal of cooper and zinc from effluents using bone char. **Separation and Purification Technology**, v. 19, p. 55-64, 2000.

CHOWDHURY, S; MISHRA, R; SAHA, P; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, v.265, p. 159-168, 2011.

CHRISTANTE, L. Danúbio Vermelho. **Unesp Ciência**. Ano 2, n. 15, p. 28-31, dez. 2010. Disponível em: <[http://www.unesp.br/aci\\_ses/revista\\_unesciencia/edicao\\_15/](http://www.unesp.br/aci_ses/revista_unesciencia/edicao_15/)>. Acesso: 15 dez. 2010.

CHUNHUA, S; YINGQUN, M; CHUXIA, L. Red mud as a carbon sink: Variability, affecting factors and environmental significance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 54-59, 2013.

CNI – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **A sustentabilidade da indústria brasileira do alumínio**. Brasília: CNI, 2012.

CONSTANTINO, V.R.L; ARAKI, K; SILVA, D.O; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da Bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v.25, p. 490-498, 2002.

COSTA, E.T.S; GUILHERME, L.R.G; CURI, N; LOPES, G; VISOLI, E.L; OLIVEIRA, L.C.A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v.32, p. 868-847, 2009.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: RiMA, 2005. 2 V.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª edição rev. atual. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997.

EPA – Environmental Protection Agency, Electronic code of federal regulations. Title 40, Part 261, Sect 4 (b) (7) (ii) (c). Disponível em: <<http://ecfr.gpoaccess.gov>>. Acesso em: 25 ago. 2014.

ERDEM, M; ALTUNDOGAN, H.S; TUMEN, F. Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite. **Minerals Engineering**, v. 17, p. 1045-1052, 2004.

FEBRIANTO, J; KOSASIH, A. N; SUNARSO, J; JU, Y. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.



FEIGL, V; ANTON, A; UZIGNER, N; GRUIZ, K. Red Mud as a Chemical Stabilizer for Soil Contaminated with Toxic Metals. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223(3), p. 1237-1247, 2012.

FU, J; SONG, R; MAO, W; WANG, Q; AN, S; ZENG, Q; ZHUA, H. Adsorption of disperse blue 2BLN by microwave activated red mud. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 30, p. 558-566, 2010.

GEYIKÇI, F; KILIÇ, E; ÇORUH, S; ELEVLI, S. Modeling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 53-59, 2012.

GOOGLE MAPS. Imagem de satélite. Disponível em: <<https://maps.google.com.br/>> Acesso em: 28 ago. 2014.

GOSSET, T; TRANCART, J.L; THEVENOT, D.R. Batch metal removal by peat kinetics and thermodynamics. **Water Research**, v.20, p. 21-26, 1986.

GRÄFE, M; POWER, G; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, v. 108 , p. 60-79, 2011.

GREENWOOD, N. N; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2<sup>nd</sup> edition. Oxford: Elsevier Ltd., 1997.

GRUDIĆ, V.V; BRAŠANAC, S; VUKAŠINOVIĆ-PEŠIĆ, V.L; BLAGOJEVIĆ, N.Z. Sorption of cadmium from water using neutralized red mud and activated neutralized red mud. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 8, p. 933-943, 2013.

GUPTA, V.K; GUPTA, M; SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste. **Water Research**, v. 35, p. 1125-1134, 2001.

GUPTA, V.K; SHARMA, S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 3612-3617, 2002.

HANNACHI, Y; SHAPOVALOV, N. A; HANNACHI, A. Adsorption of Nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27(1), p.152-158, 2010.

HE, H; YUE, Q; QI, Y; GAO, B; ZHAO, Y; YU, H; LI, J; LI, Q; WANG, Y.B. The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 67-73, 2012a.

HE, H; YUE, Q; SU, Y; GAO, B; GAO, Y; WANG, J; YU, H. Preparation and mechanism of the sintered bricks produced from Yellow River silt and red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203-204, p.53-61, 2012b.

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.

HO, G.E; GIBBS, R.A; MATHEW, K. Bacteria and virus removal from secondary effluent in sand and red mud columns. **Water Science and Technology**, v.23, p.261-270, 1991.

HO, Y.S; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **ICHEM E**, v. 76, p. 332-340, 1998a.

HO, Y.S; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 183-191, 1998b.

HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-456, 1999a.

HO, Y.S; MCKAY, G. The sorption of lead(II) ions on peat. **Water Research**, v. 33, p. 578-584, 1999b.

HO, Y.S; WASE, D.A.J; FORSTER, C.F. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Water Research**, v.29, p.1327–1332, 1995.

HO, Y.S; WASE, D.A.J; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v.17, p. 71-77, 1996.

HO, Y.S; WASE, D.A.J; FORSTER, C.F. The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Trans IChemE**, v.72, p. 185–194, 1994.

JUANG, R; CHEN, M. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.36, p. 813-820, 1997.

KARIMI, E; TEIXEIRA, I.F; RIBEIRO, L.P; GOMEZ, A; LAGO, R.M; PENNER, G; KYCIA, S.W; SCHLAF, M. Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste as the catalyst. **Catalysis Today**, v. 190(1), p.73-88, 2012.

KENG, J.C.W; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. *Proceed. Soil & Crop Science Society*, v. 33 p 119-126, 1974.

KLAUBER, C; GRÄFE, M; POWER, G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, v. 108, p. 11-32, 2011.

KLUTE, A. **Methods of Soil Analysis Part 1, Physical and Mineralogical Methods**. In: GEE, G. G.; BAUDER J. W. Particle Size Analysis, p. 383-411, 1986.

LI, G; LIU, M; RAO, M; JIANG, T; ZHUANG, J; ZHANG, Y. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p.774-780, 2014.

LIANG, W; COUPERTHWAITE, S. J; KAUR, G; YAN, C; JONHSTONE, D. W; MILLAR, G. J. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 423, p. 158-165, 2014.

LIMA, T.N; NASCIMENTO, C.R; LEMOS, F.A. Aplicação da lama vermelha na captura de carbono. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 28., 2010, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, 2010. p. 1-6. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_XVIII\\_jic\\_2010/Thaise\\_Lima.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XVIII_jic_2010/Thaise_Lima.pdf)>. Acesso em: 01 jun. 2015.

LUO, H; HUANG, S; LUO, L; WU, G; LIU, Y. Modified granulation of red mud by weak gelling and its application to stabilization of Pb. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, p. 265-273, 2012.

MANUAL Técnico de Pedologia. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais; Virlei Alvaro de Oliveira (coordenador). Rio de Janeiro: IBGE, 2007.

MANUAL Técnico de Pedologia. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais; Celso Gutemberg Souza (coordenador). Rio de Janeiro: IBGE, 1995.

MÁRTIRES, R.A.C. **Alumínio**. In: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. 2009. p. 179-197. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 10 dez. 2010.

MÁRTIRES, R.A.C. **Alumínio**. In: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral - Sumário Mineral, 2011. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 10 set. 2012.

MISHRA, S.P; SINGH, V.K. Efficient removal of cadmium ions from aqueous solutions by hydrous ceric oxide - a radiotracer study. **Radiochimica Acta**, v. 68, p. 251–256, 1995.

MISHRA, S.P; SINGH, V.K; TIWARI, D. Radiotracer technique in adsorption study: Part XIV. Efficient removal of mercury from aqueous solutions by hydrous zirconium oxide. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 47, p. 15-21, 1996.

MON, J; DENG, Y; FLURY, M; HARSH, J.B. Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 277-286, 2005.

NADAROGLU, H; KALKAN, E; DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. **Desalination**, v.251, p.90–95, 2010.

NEVES, C.A.R. **Zinco**. In: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral - Sumário Mineral, 2011. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 10 set. 2012.

OLIVEIRA, A.A.S; COSTA, D.A.S; TEIXEIRA, I.F; MOURA, F.C.C. Gold nanoparticles supported on modified red mud for biphasic oxidation of sulfur compounds: A synergistic effect. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 475-482, 2015.

ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v.B137, p. 1719-1728, 2006.

PALMER, S.J., NOTHLING, M., BAKON, K.H., FROST, R.L. Thermally activated seawater neutralised red mud used for removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, p. 147-154, 2010.

PÉREZ MARÍN, A.B; AGUILAR, M.I; MESEGUER, V.F; ORTUÑO, J.F; SÁEZ, J; LLORENS, M. Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: batch and continuous studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 199-206, 2009.

PÉREZ-VILLAREJO, L; CORPAS-IGLESIAS, F.A; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S; ARTIAGA, R; PASCUAL-COSP, J. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 656-665, 2012.

PRADHAN, J; DAS, S.N; THAKUR, R.S. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 217, p. 137-141, 1999.

PULFORD, I.D; HARGREAVES, J.S.J; DURISOVÁ, J; KRAMULOVA, B; GIRARD, C; BALAKRISHNAN, M; BATRA, V.S; RICO, J.L. Carbonised red mud - A new water treatment product made from a waste material. **Journal of Environmental Management**, v. 100, p. 59-64, 2012.

RAI, S; WASEWAR, K.L; MUKHOPADHYAY, J; YOO, C.K; USLU, H. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. **Archives of Environmental Science**, v. 6, p. 13-33, 2012.

RATNAMALA, G.M; VIDYA SHETTY, K; SRINIKETHAN, G. Removal of remazol brilliant blue dye from dye-contaminated water by adsorption using red mud: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 223, p. 6187-6199, 2012.

RENFORTH, P; MAYES, W.M; JARVIS, A.P; BURKE, I.T; MANNING, D.A.C; GRUIZ, K. Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing. **The Science of the Total Environment**, v. 421-422, p.253-259, 2012.

RESENDE, E. C. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/redutivos**. 2012. 145 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012. Disponível em: <<http://pct.capes.gov.br/teses/2012/32004010013P8/TES.PDF>>. Acesso em: 01 jun. 2015.

RUYTERS, S; MERTENS, J; VASSILIEVA, E; DEHANDSCHUTTER, B; POFFIJN, A; SMOLDERS, E. The red mud accident in Ajka (Hungary): plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 1616-1622, 2011.

SAHU, R. C; PATEL, R; RAY, B. C. Adsorption of Zn(II) on activated red mud: Neutralized by CO<sub>2</sub>. **Desalination**, v. 266, p. 93–97, 2011.

SAMOUHOS, M; TAXIARCHOU, M; TSAKIRIDIS, P.E; POTIRIADIS, K. Greek “red mud” residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254– 255, p. 193– 205, 2013.

SANTANA, A. L. **Alumínio**. In: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2013. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 25 ago. 2014.

SANTONA, L; CASTALDI, P; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.324-329, 2006.

SAPUTRA, E; MUHAMMAD, S; SUN, H; ANG, H.M; TADÉ, M.O; WANG, S. Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. **Catalysis Today**, v. 190(1), p. 68-72, 2012.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SHAKER, M. A; ALBISHRI, H. M. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. **Chemosphere**, v. 111, p. 587-595, 2014.

SHARMA, D.C; FORSTER, C. F. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. **Water SA**, v. 22, p. 153-160, 1996.

SHARMA, D.C; FORSTER, C. F. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 27, p. 1201-1208, 1993.

SHARMA, D.C; FORSTER, C. F. The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mold. **Bioresource Technology**, v. 49, p. 31-40, 1994.

SHIAO, S.J; AKASHI, K. Phosphate removal from aqueous-solution from activated red mud. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v.49, p. 280-285, 1977.

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.

SMICIKLAS, I; SMILJANIC, S; PERIC-GRUJIC, A; M. ŠLJIVIC-IVANOVIC, M; MITRIC, M; ANTONOVIC, D. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 27-35, 2014.

SMICIKLAS, I; SMILJANIC, S; PERIC-GRUJIC, A; ŠLJIVIC-IVANOVIC, M; ANTONOVIC, D. The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 327–335, 2013.

SMILJANIC, S; SMICIKLAS, I; PERIC-GRUJIC, A; LONCAR, B; MITRI, M. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni<sup>2+</sup> ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 75–83, 2010.

SOARES, D. A. **Estudo da adsorção de níquel e zinco por meio do carvão ativado de osso de boi**. 2012. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

SOUZA, K. C; ANTUNES, M. L. P; COUPERTHWAITE, S. J; CONCEIÇÃO, F. T; BARRS, T. R; FROST, R. Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 396, p. 210-2014, 2013.

SOUZA, R.S; CHAVES, L.H.G; FERNANDES, J.D. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias** v.2, n.2, p.123-127, 2007.

SUSHIL, S; BATRA, V.S. Modification of red mud by acid treatment and its application for CO removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203-204, p. 264-273, 2012.

TAYLOR, R, W; HASSAN, K; MEHADI, A.A; SHUFORD, J.W. Kinetics of zinc sorption by soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 26, p. 1761-1771, 1995.

TCHOBANOGLIOUS, G; BURTON, F. L; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: Treatment and reuse**. Metcalf & Eddy, Inc. 4<sup>th</sup> edition/revised. Boston: McGraw-Hill., 2003.

TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, A.A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

VALLADARES, G.S; PEREIRA, M.G; ALVES,G.C. NOTA - Aplicação de duas isotermas de adsorção de boro em solos de baixada do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 361-365, 1998.

VERWEIJ, W. **CHEAQS PRO 2014.1**, A program for calculating CHEmical Equilibria in AQUatic Systems; Netherlands, 1999-2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3<sup>a</sup> edição. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

WANG, W; WANG, X; ZHU, J; WANG, P; MA, C. Experimental Investigation and Modeling of Sulfoaluminate Cement Preparation Using Desulfurization Gypsum and Red Mud. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52(3), pp.1261-1266, 2013.

YE, N; YANG, J; KE, X; ZHU, J; LI, Y; XIANG, C; WANG, H; LI, L; XIAO, B. Synthesis and Characterization of Geopolymer from Bayer Red Mud with Thermal Pretreatment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97(5), p. 1652-1660, 2014.

ZHANG, H; YANG, J; YU, W; LUO, S; PENG, L; SHEN, X; SHI, Y; ZHANG, S; SONG, J; YE, N; LI, Y; YANG, C; LIANG, S. Mechanism of red mud combined with Fenton's reagent in sewage sludge conditioning. **Water Research**, v. 59, p. 239-247, 2014.

ZHOU, Y; HAYNES, R. J. A Comparison of Inorganic Solid Wastes as Adsorbents of Heavy Metal Cations in Aqueous Solution and Their Capacity for Desorption and Regeneration. **Water, Air & Soil Pollution**, v.218, p.457-470, 2011.