

Artigo Técnico

Adsorção de Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas usando anidrita e lama vermelha

Adsorption of Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions using anhydrite and red mud

Fabiano Tomazini da Conceição¹, Beatriz Cestaro Pichinelli², Mariana Scicia Gabriel da Silva², Maria Lúcia Pereira Antunes³, Mayara Sakamoto Lopes⁴, Rodrigo Braga Moruzzi¹

RESUMO

Vários minerais e resíduos industriais têm sido estudados para uso como adsorvente, entre eles a lama vermelha e a anidrita. A lama vermelha é um resíduo insolúvel gerado em grande quantidade durante o processamento da bauxita. A anidrita é um sulfato de cálcio (CaSO_4) cristalizado sob a forma rômica e usada como matéria-prima na indústria. Nesta investigação, a capacidade de adsorção de Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} pela anidrita e pela lama vermelha foi avaliada usando isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Os materiais empregados apresentaram adsorção $\geq 75 \pm 1\%$ para todos os metais em soluções aquosas com concentração de $0,5 \text{ mmol} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$. As isotermas baseadas no modelo de Langmuir foram as mais apropriadas para descrever o fenômeno de remoção de Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} para a anidrita e a lama vermelha, com valores de capacidade máxima de adsorção de $0,47$ e $0,51 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para o Cd^{2+} , $1,18$ e $1,56 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para o Ni^{2+} e $0,84$ e $1,47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para o Zn^{2+} , respectivamente. Esses valores foram superiores a outros valores exibidos por materiais empregados como adsorventes descritos em estudos prévios.

Palavras-chave: lama vermelha; anidrita; metais; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Various minerals and industrial waste have been studied for use as an adsorbent, in particular the anhydrite and the red mud. The red mud is an insoluble residue that is generated in large quantities during the processing of bauxite. The anhydrite is a calcium sulfate (CaSO_4), crystallized as a rhombic way, and used as raw material in the industry. In this study, the Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} adsorption capacity by anhydrite and by red mud was evaluated using adsorption isotherms obtained by the Langmuir and Freundlich models. The materials used showed adsorption $\geq 75 \pm 1\%$ for all metals in aqueous solutions with a concentration of $0.5 \text{ mmol} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$. The Langmuir isotherm was more appropriate to describe the phenomenon of Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} removal, with highest adsorption capacity at 0.47 and $0.51 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ for Cd^{2+} , 1.18 and $1.56 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ for Ni^{2+} , and 0.84 and $1.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ for Zn^{2+} , respectively. These values were higher than those ones obtained for other materials described in previous studies.

Keywords: red mud; anhydrite; metals; wastewater treatment.

INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente tem causado grande transtorno aos ecossistemas e à vida humana. Essa degradação provoca desequilíbrio da biosfera, contaminação de águas, solos e ar, limitando seus usos pelas atividades humanas, porém o homem depende desses recursos para sobreviver com qualidade de vida e saúde. A liberação de metais no meio ambiente por indústrias é uma das principais causas da poluição. Embora alguns metais sejam essenciais para os seres vivos, outros, se ingeridos em altas concentrações, sofrem o efeito da

amplificação biológica, podendo causar efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos, levando até a morte (AGUIAR; NOVAES, 2002; VON SPERLING, 2005).

Entre esses metais, destacam-se o Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , pois são amplamente aplicados em atividades industriais. Esses elementos não podem ser degradados naturalmente, permanecendo no meio por tempo indeterminado, disponíveis para plantas e animais com a possível transferência deles para cadeias alimentares humanas. O Cd^{2+} é usado sobretudo como anticorrosivo em aço galvanizado, pigmento em plásticos,

¹Livre-docente pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP). Professor Adjunto no Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP - Rio Claro (SP), Brasil.

²Doutoranda em Engenharia Civil e Ambiental pela UNESP/FEB - Bauru (SP), Brasil.

³Livre-docente pela UNESP. Professor Adjunto no Departamento de Engenharia Ambiental da UNESP - Sorocaba (SP), Brasil.

⁴Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental pela UNESP/FEB - Bauru (SP), Brasil.

Endereço para correspondência: Rodrigo Braga Moruzzi - Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Avenida 24-A, 1515 - Bela Vista - 13506-900 - Rio Claro (SP), Brasil - E-mail: rmoruzzi@rc.unesp.br

Recebido: 03/03/15 - **Aceito:** 04/04/16 - **Reg. ABES:** 146698

manufatura de pilhas e baterias de níquel cádmio e em componentes eletrônicos e reatores nucleares (CETESB, 2012a). De acordo com Cetesb (2012b), o Ni^{2+} é empregado na fabricação de aço inoxidável, na composição de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias, na galvanoplastia do cromo e como catalisador em algumas reações de hidrogenação na fabricação de alimentos. A galvanização é a fonte de consumo do Zn^{2+} mais importante no Brasil e também aparece na composição de várias ligas, nas indústrias de cerâmica, borracha, tinta, têxtil, na preservação de madeiras e em compostos na indústria farmacêutica (CETESB, 2012c; NEVES, 2012).

Existem diversas alternativas tecnológicas para remoção desses metais em efluentes industriais, como: precipitação, filtração por membrana, troca iônica, eletrolise e adsorção (NADAROGLU *et al.*, 2010). Entre as técnicas utilizadas atualmente para a remoção de metais, destaca-se a adsorção, pois ela tem se mostrado mais eficiente e de fácil manipulação (WANG *et al.*, 2008). A adsorção consiste em uma operação de transferência de massa na qual as substâncias presentes na fase líquida são adsorvidas ou acumuladas na fase sólida para posterior remoção (CRITTENDEN *et al.*, 2005). Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. Desse modo, o mecanismo de retenção de impurezas contempla ações físicas, as quais são determinadas pela interação das forças entre água-adsorvente-adsorvato (ANTUNES *et al.*, 2012; DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Para adsorção química, o fator primário que controla a extensão da reação é o tipo de interação que ocorre na superfície. Em ambos os casos, a área de superfície e o tamanho dos poros são parâmetros fundamentais (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

Porém, dependendo do material adsorvente, a adsorção pode ser inviável economicamente e não atingir a eficiência requerida. Dessa forma, justifica-se a necessidade do desenvolvimento de adsorventes alternativos para tratamento de efluentes industriais contaminados por metais. A literatura apresenta diversos materiais adsorventes como alternativa aos tradicionais. Entre eles, está a lama vermelha (LV), para a adsorção de metais (GUPTA *et al.*, 2001; LOPEZ *et al.*, 1998; NADAROGLU *et al.*, 2010; SAHU *et al.*, 2011; SANTONA *et al.*, 2006; SMIČIKLAS *et al.*, 2013; 2014; VACLAVIKOVA *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2008). Todavia, até o presente momento, não foram encontrados relatos científicos do uso da anidrita como adsorvente de metais.

A anidrita é um sulfato de cálcio (CaSO_4) cristalizado sob a forma rômica usada como matéria-prima na indústria química e na fabricação de fertilizantes e cimento. A LV consiste num rejeito gerado em grandes quantidades por meio da extração de alumínio da bauxita, via processo Bayer. Como a quantidade de LV gerada pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida, sua disposição necessita de uma área extensa, o que contribui para o aumento do custo do processo de produção do alumínio. Embora não seja classificada como rejeito perigoso (EPA, 2014), a LV tem potencial para provocar contaminação de águas superficiais e subterrâneas e também causar chuvas cáusticas, atingindo flora e fauna de regiões vizinhas.

Assim, considerando os problemas para saúde pública e ambientais ocasionados pela presença de Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em efluentes industriais, o objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade de adsorção desses metais pela anidrita e LV, mediante isotermas de adsorção obtidas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, buscando descobrir qual desses materiais é mais eficiente para a adsorção de metais. Além disso, os resultados obtidos permitiram averiguar se a anidrita e a LV podem ser uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais, capazes de substituir as resinas utilizadas atualmente para essas finalidades.

METODOLOGIA

A amostra de LV bruta foi coletada na barragem de rejeito em uma empresa produtora de alumínio localizada na cidade de Alumínio, próximo ao município de Sorocaba, interior de São Paulo. A LV utilizada neste estudo teve a mesma origem da lama investigada e caracterizada por Jesus *et al.* (2015), com pH 10,3, área superficial específica de $18,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro dos poros de 1 a $4 \text{ } \mu\text{m}$. As amostras de LV natural foram destorroadas em cadinhos de porcelana e passadas em uma peneira com abertura de $150 \text{ } \mu\text{m}$. Já a amostra de anidrita foi cedida por um fabricante que a emprega para o tratamento de efluentes.

As análises mineralógicas da anidrita e LV foram realizadas por difração de raios X no difratômetro Siemens D5000, com radiação de Cu ($\text{WL}=1,542 \text{ } \text{Å}$) e filtro de Ni. A velocidade do goniômetro foi definida com 3° por minuto e tempo de exposição de 1 segundo a cada passo de $0,05^\circ$. Outro método aplicado para a visualização e identificação mineralógica foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de espectrometria de energia dispersiva acoplado (MEV-EDS), utilizando MEV modelo Field Emission Gun JSM 6330F, marca JEOL.

Os procedimentos para os testes de adsorção foram conduzidos em pH de 5,0 a 5,5, que, de acordo com Santona *et al.* (2006), é a melhor condição de pH para adsorção de metais em LV. Para efeito de comparação, foram adotados os mesmos procedimentos para anidrita, não sendo investigada a adsorção em outros valores de pH. Assim, era possível que a anidrita apresentasse resultados superiores aos relatados. Os experimentos foram feitos variando os adsorventes (anidrita e LV) e os metais (Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}). As soluções de metais foram preparadas em oito diferentes concentrações, de 0,5 a $4,0 \text{ mmol} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$, a partir de seus sais: nitrato de cádmio tetra-hidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Para cada metal foi realizado o teste de adsorção com a anidrita e a LV, sendo utilizado um adsorvente por vez. Para isso, foi adicionado 1 g de adsorvente a cada uma das soluções. Agitaram-se as amostras durante 24 h, a 145 rpm. As fases líquido/sólido foram separadas por centrifugação a 3.000 rpm por 20 minutos. O sobrenadante foi retirado e transferido para recipientes, onde se adicionou 0,2 mL de HNO_3 14 N para preservação da amostra. Todos os testes aconteceram em triplicata.

Além disso, foram preparadas soluções em branco, ou seja, soluções dos metais sem adição do adsorvente, sendo estas também preservadas e empregadas para correção das leituras.

As concentrações dos metais nas soluções, após a reação de adsorção, foram quantificadas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), no Departamento de Engenharia Civil da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) de Bauru, São Paulo. A quantidade de metal retida no adsorvente q_e (mmol.g⁻¹) foi calculada pela relação de balanço de massa apresentada na Equação 1. A porcentagem de adsorção (%R) de cada metal foi obtida por meio da Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \tag{1}$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} . 100 \tag{2}$$

Em que:

C_0 e C_e = concentração inicial e de equilíbrio do metal, respectivamente (mmol.25mL⁻¹);

V = volume da solução (25 mL);

m = massa de adsorvente (1 g).

Para descrever a adsorção foram utilizados os modelos de isotermas propostos por Freundlich e por Langmuir (CRITTENDEN *et al.*, 2005), conforme Equações 3 e 4, nessa ordem.

$$q_e = K_F . C_e^{\frac{1}{n}} \tag{3}$$

$$q_e = \frac{(q_m . K_L . C_e)}{(1 + K_L . C_e)} \tag{4}$$

Em que:

K_F = parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich (mmol.g⁻¹)(L.mmol⁻¹)^{1/n};

1/n = intensidade de adsorção;

q_m = capacidade máxima de adsorção (mmol.g⁻¹);

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (mL.mmol⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características da anidrita e da lama vermelha e porcentagem de adsorção de Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺

A morfologia dos minerais da LV foi observada por intermédio de MEV-EDS. Todas as amostras apresentaram partículas com diferentes tamanhos e formas (Figura 1A), com o diâmetro das partículas variando de <1 a 10 µm. A Figura 1B ilustra o difratograma obtido para a LV. A LV exibiu a seguinte mineralogia: muscovita (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂), goethita (FeOOH), calcita (CaCO₃), sodalita (Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂) e gibbsita (Al(OH)₃), além de pequena quantidade de quartzo (SiO₂) e rutilo (TiO₂). A mesma mineralogia foi descrita por Souza *et al.* (2013a; 2013b).

As porcentagens de adsorção de Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ obtidas para a anidrita e LV são expostas na Figura 2.

A análise da eficiência de remoção de Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ mostrou que houve porcentagem de remoção diferente para a anidrita e a LV. A porcentagem máxima de remoção de Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ pela anidrita foi de 95±1%, 98±1% e 99±1%, respectivamente, para a concentração inicial de 0,5 mmol.25 mL⁻¹. Para a LV, considerando a mesma concentração, a porcentagem máxima de adsorção foi de 75±1% para o Cd²⁺, 98±1% para o Ni²⁺ e 99±1% para o Zn²⁺. Já para concentrações maiores, a LV demonstrou as melhores porcentagens de adsorção para todos os metais,

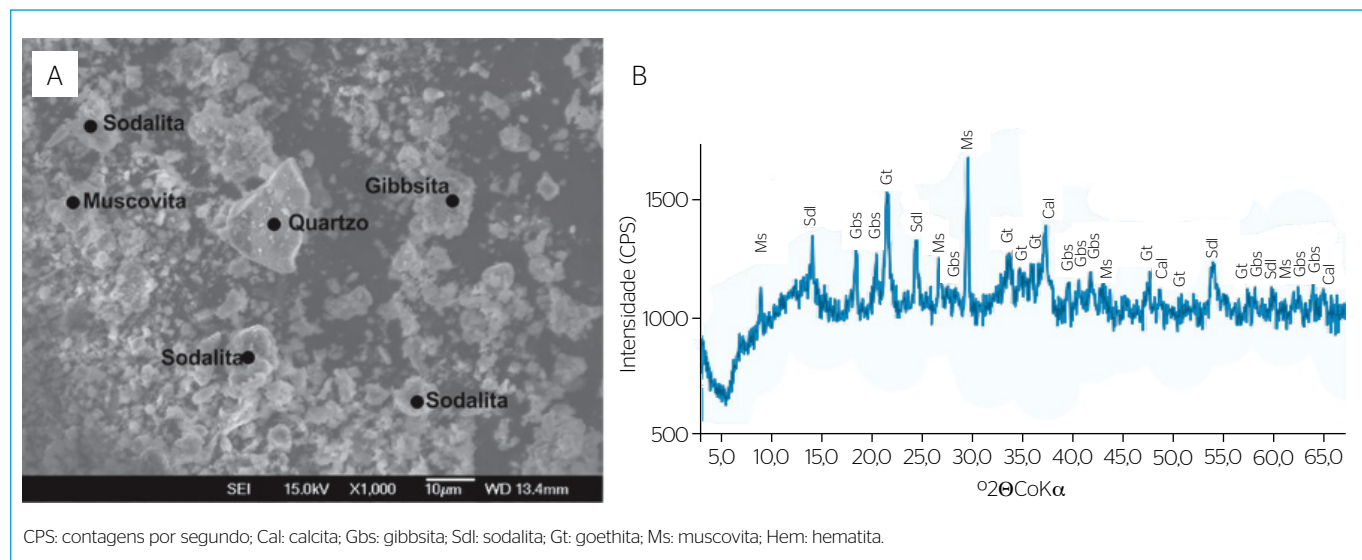


Figura 1 - Fotomicrografia dos grãos minerais (A) e difratogramas (B) obtidos para a lama vermelha.

em relação à anidrita, de acordo com a seguinte ordem para concentração de 4,0 mmol.25 mL⁻¹: Ni²⁺>Zn²⁺>Cd²⁺.

No caso da LV, a sodalita, que é um tectossilicato de cálcio e sódio, tem sua estrutura porosa aberta e pode ser tida como um material com propriedades do tipo zeólita. Essa fase cristalina foi encontrada na amostra de LV estudada neste trabalho. Esse mineral pode ser a principal fase associada à capacidade de adsorção da LV. Como o pH de equilíbrio das soluções aquosas usadas nos experimentos foi menor do que o ponto de carga zero da lama vermelha (cerca de 9,0, de acordo com Antunes et al., 2012), ou seja, 5,5, existe densidade de carga positiva na superfície da LV. Contudo a sodalita é constituída por anéis de seis membros em sua estrutura com β-cavidades de 0,22 ηm diâmetro, os quais são carregados negativamente, por conta da substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ (MON et al., 2005). Portanto, Ni²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ podem ser trocados por cátions presentes nas β-cavidades, as quais são responsáveis pelo equilíbrio da carga do quadro estrutural de sodalita. Assim, a LV, com grande quantidade de sodalita, tem alta capacidade de remoção de Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺.

Isotermas de adsorção de Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺

As isotermas de adsorção de Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ elaboradas com os valores observados e aqueles obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich

para a anidrita e LV encontram-se na Figura 3. Na Tabela 1 estão os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Para a anidrita e a LV foram obtidos os seguintes valores de K_L (mL.mmol⁻¹): -9,83 e -4,01 para o Cd²⁺, -43,55 e 11,39 para o Ni²⁺, e -24,69 e 5,47 para o Zn²⁺, respectivamente. Os valores de K_F (mmol.g⁻¹)

Tabela 1 - Coeficientes experimentais de ajuste linear das isotermas de Langmuir e Freundlich para a lama vermelha e anidrita.

Parâmetros de Langmuir	Cd ²⁺ LV	Cd ²⁺ A	Ni ²⁺ LV	Ni ²⁺ A	Zn ²⁺ LV	Zn ²⁺ A
q _m (mmol.g ⁻¹)	0,51	0,47	1,56	1,18	1,47	0,84
q _m (mg.g ⁻¹)	57	53	92	70	96	55
K _L (mL.mmol ⁻¹)	-4,01	-9,83	11,39	-43,55	5,47	-24,69
R ²	0,72	0,91	0,97	0,97	0,97	0,98
Parâmetros de Freundlich	Cd ²⁺ LV	Cd ²⁺ A	Ni ²⁺ LV	Ni ²⁺ A	Zn ²⁺ LV	Zn ²⁺ A
K _F (mmol.g ⁻¹) (L.mmol ⁻¹) ^{1/n}	0,58	0,51	1,34	1,24	1,18	1,20
1/n	0,12	0,002	0,19	0,07	0,14	-0,07
R ²	0,10	0,001	0,93	0,31	0,87	0,59

LV: lama vermelha; A: anidrita; q_m: capacidade máxima de adsorção; K_L: constante de equilíbrio de adsorção; K_F: parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich; 1/n: intensidade de adsorção.

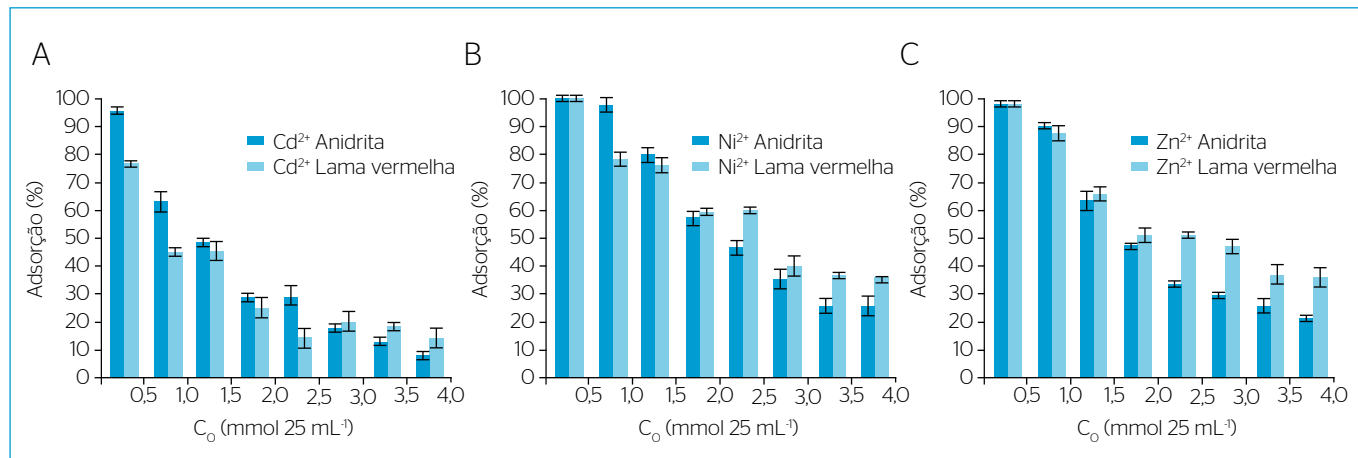


Figura 2 - Porcentagens de adsorção de Cd²⁺ (A), Ni²⁺ (B) e Zn²⁺ (C) obtidas para a anidrita e lama vermelha.

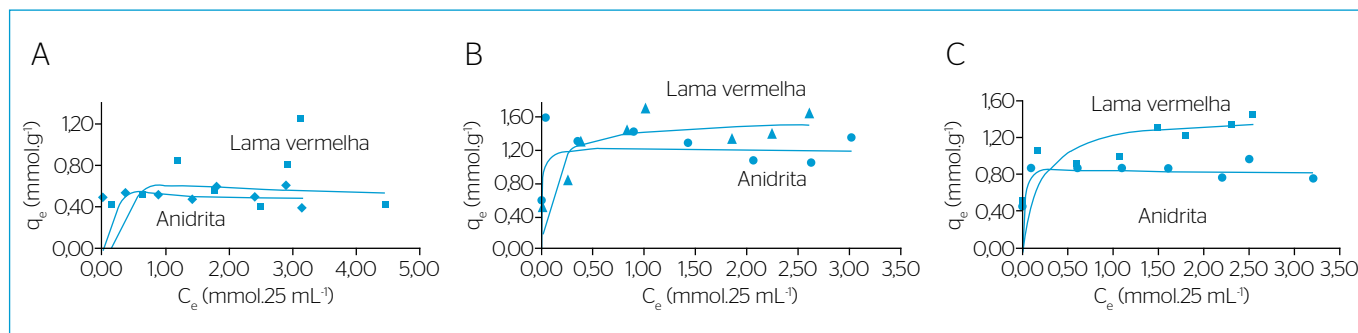


Figura 3 - Isotermas de adsorção de Cd²⁺ (A), Ni²⁺ (B) e Zn²⁺ (C) usando o modelo de Langmuir.

(mL.g⁻¹)^{1/n} para a anidrita e a LV foram 0,47 e 0,51 para o Cd²⁺, 1,18 e 1,56 para o Ni²⁺ e 0,84 e 1,47 para o Zn²⁺, nessa ordem. Os melhores ajustes para ambos os adsorventes foram obtidos por intermédio do modelo da isoterma de Langmuir (Figura 3) para o Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺, evidenciados pelos valores do coeficiente de determinação (R²), expostos na Tabela 1.

A capacidade máxima de adsorção (q_m), obtida pela isoterma de Langmuir, para as amostras de anidrita foi de 0,47 mmol.g⁻¹ ou 53 mg.g⁻¹ para o Cd²⁺, 1,18 mmol.g⁻¹ ou 70 mg.g⁻¹ para o Ni²⁺ e 0,84 mmol.g⁻¹ ou 55 mg.g⁻¹ para o Zn²⁺. Para a LV os valores de q_m foram de 0,51 mmol.g⁻¹ ou 57 mg.g⁻¹ para o Cd²⁺, 1,56 mmol.g⁻¹ ou 92 mg.g⁻¹ para o Ni²⁺ e 1,47 mmol.g⁻¹ ou 96 mg.g⁻¹ para o Zn²⁺. Assim, observa-se que a LV possui maior capacidade de adsorção do que a anidrita para todos os metais estudados, embora esse adsorvente também tenha alcançado valores elevados de adsorção. Sahu *et al.* (2011) obtiveram valor de q_m igual a 14,92 mg Zn²⁺.g⁻¹ usando LV ativada por CO₂. Já Santona *et al.* (2006) acharam valores de q_m de 151 e de 102 mg Cd²⁺.g⁻¹ e de 161 e de 103 mg Zn²⁺.g⁻¹, para a LV natural e ativada com HCl 0,05N, respectivamente.

Sari e Tuzen (2014) relatam capacidade máxima de adsorção (q_m) de 36,47 mg Cd²⁺.g⁻¹ usando caulinita modificada. Machida *et al.* (2012), por sua vez, apresentam valores de 28 mg Cd²⁺.g⁻¹ e de 14,56 mg Cd²⁺.g⁻¹ com utilização de sílica mesoporosa funcionalizada com grupo amino (HMS-NH₂) e com grupo mercapto (HMS-SH), respectivamente. Os mesmos autores obtiveram o valor de 12,32 mg Cd²⁺.g⁻¹, quando do emprego de carvão ativado funcionalizado com grupo carboxílico (AC-COOH). Cutillas-Barreiro *et al.* (2014) encontraram valor de 4,50 mg Cd²⁺.g⁻¹ com o uso de casca de pinheiro como adsorvente. Na Tabela 1, pode-se ver que os valores deste estudo são superiores aos relatados na bibliografia mencionada.

Além disso, percebeu-se que a capacidade de adsorção de níquel utilizando anidrita e LV foi maior do que a encontrada por Cheng *et al.*

(2014) para esponja quelante de álcool polivinílico (65,39 mg Ni²⁺.g⁻¹), por Soco e Kalembkiewicz (2013) para cinzas de carvão (7,10 mg Ni²⁺.g⁻¹), por Kamari *et al.* (2014) para borra do coco (5,86 mg Ni²⁺.g⁻¹), e por Cutillas-Barreiro *et al.* (2014) para casca de pinheiro (1,78 mg Ni²⁺.g⁻¹).

A capacidade de adsorção de zinco com anidrita e LV também foi superior à encontrada por Meitei e Prasad (2014) para macrófitas *Spirodela polyrhiza* (L.) (28,50 mg Zn²⁺.g⁻¹), por Behnamfard *et al.* (2014) para carvão de casca de coco tratado com etil xantato de potássio (17,54 mg Zn²⁺.g⁻¹), por Shrestha *et al.* (2013) para fibra de carvão de casca de coco (9,43 mg Zn²⁺.g⁻¹), e por Cutillas-Barreiro (2014) para casca de pinheiro (2,16 mg Zn²⁺.g⁻¹).

CONCLUSÕES

Neste estudo, a caracterização da anidrita e da LV e a adsorção de Cd²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ por esses materiais foram investigadas. As análises mineralógicas mostraram que o principal adsorvente da LV pode ser a sodalita, um tectossilicato de cálcio e sódio constituído por anéis de seis membros em sua estrutura com β-cavidades carregados negativamente. Os materiais usados apresentaram adsorção ≥75±1% para todos os metais em soluções aquosas com concentração de 0,5 mmol.25 mL⁻¹. A máxima capacidade de adsorção para a anidrita e a LV foi de 0,47 e 0,51 mmol.g⁻¹ para o Cd²⁺, 1,18 e 1,56 mmol.g⁻¹ para o Ni²⁺ e 0,84 e 1,47 mmol.g⁻¹ para o Zn²⁺, respectivamente, sendo esses valores maiores do que os reportados em outras investigações de adsorção de metais. Assim, os resultados sugerem que a anidrita e a LV possuem potencial para serem utilizadas como adsorventes. Pesquisas futuras envolvendo amostras coletadas em estações em tratamento de efluentes derivados de atividades industriais devem ser conduzidas a fim de confirmar a aplicação desses adsorventes.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M.R.M.P. & NOVAES, A.C. (2002) Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6, p. 1145-1154.
- ANTUNES, M.L.P.; COUPERTHWAITE, S.J.; CONCEIÇÃO, F.T.; JESUS, C.P.C.; KIYOHARA, P.K.; COELHO, A.C.V.; FROST, R.L. (2012) Red mud from Brazil: thermal behavior and physical properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 2, p. 775-779.
- BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M.M.; VEGLIÒ, F. (2014) Removal of Zn(II) ions from aqueous solutions by ethyl xanthate impregnated activated carbons. *Hydrometallurgy*, v. 144-145, p. 39-53.
- CHENG, C.; WANG, J.; YANG, X.; LI, A.; PHILIPPE, C. (2014) Adsorption of Ni(II) and Cd(II) from water by novel chelating sponge and the effect of alkali-earth metal ions on the adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 264, p. 332-341.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. (2012a) Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Cádmio e seus compostos*. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cadmio-1.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2014.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO - CETESB. (2012b) Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Níquel e seus compostos*. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/niquel.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2014.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO - CETESB. (2012c) Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Zinco*. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/zinco.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2014.

- CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLIOUS, G. (2005) *Water treatment: principles and design*. 2. ed. Nova York: Wiley, 1968 p.
- CUTILLAS-BARREIRO, L.; ANSIAS-MANSO, L.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; NÓVOA-MUÑOZ, J.C.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M.J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. (2014) Pine bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: batch-type and stirred flow chamber experiments. *Journal of Environmental Management*, v. 144, p. 258-264.
- DI BERNARDO, L. & DANTAS, A.D. (2005) *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: RiMa. v. 2. 1566 p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. (2014) Electronic code of federal regulations. Title 40, Part 261, Sect. 4 (b) (7) (ii) (c). Disponível em: <<http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=96c4af7daccbba8a642144670eef722d&mc=true&node=pt40.26.261&rgn=d iv5>>. Acesso em: 25 ago. 2014.
- GUPTA, V.K.; GUPTA, M.; SHARMA, S. (2001) Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud: an aluminum industry waste. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1125-1134.
- JESUS, C.P.C.; ANTUNES, M.L.P.; CONCEIÇÃO, F.T.; NAVARRO, G.R.B.; MORUZZI, R.B. (2015) Removal of reactive dye from aqueous solution using thermally treated red mud. *Desalination and Water Treatment*, v. 55, n. 4, p. 1040-1047.
- KAMARI, A.; YUSOFF, S.N.M.; ABDULLAH, F.; PUTRA, W.P. (2014) Biosorptive removal of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue: adsorption and characterization studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 4, p. 1912-1919.
- LÓPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NUÑEZ, A.; RUBINOS, D.; BARRAL, M.T. (1998) Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*, v. 32, n. 4, p. 1314-1322.
- MACHIDA, M.; FOTOOHI, B.; YOSHIMASA, A.; OHBA, T.; KANO, H.; MERCIER, L. (2012) Cadmium(II) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 221-222, p. 220-227.
- MEITEI, M.D. & PRASAD, M.N.V. (2014) Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrriza* (L.) Schleiden: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecological Engineering*, v. 71, p. 308-317.
- MON, J.; DENG, Y.; FLURY, M.; HARSH, J.B. (2005) Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, p. 277-286.
- NADAROGLU, H.; KALKAN, E.; DEMIR, N. (2010) Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, v. 251, n. 1-3, p. 90-95.
- NEVES, C.A.R. (2012) Zinco. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Sumário Mineral*, 2011. Brasília: DNPM. p. 115-116. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2011>>. Acesso em: 10 set. 2014.
- SAHU, R.C.; PATEL, R.; RAY, B.C. (2011) Adsorption of Zn(II) on activated red mud: neutralized by CO₂. *Desalination*, v. 266, n. 1-3, p. 93-97.
- SANTONA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. (2006) Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 2, p. 324-329.
- SARI, A. & TUZEN, M. (2014) Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. *Applied Clay Science*, v. 88-89, p. 63-72.
- SHRESTHA, S.; SON, G.; LEE, S.H.; LEE, T.G. (2013) Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber. *Chemosphere*, v. 92, n. 8, p. 1053-1061.
- SMIČIKLAS, I.; SMILJANIC, S.; PERIC-GRUJIC, A.; ŠLJIVIC-IVANOVIC, M.; ANTONOVIC, D. (2013) The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry. *Chemical Engineering Journal*, v. 214, p. 327-335.
- SMIČIKLAS, I.; SMILJANIC, S.; PERIC-GRUJIC, A.; ŠLJIVIC-IVANOVIC, M.; MITRIC, M.; ANTONOVIC, D. (2014) Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability. *Chemical Engineering Journal*, v. 242, p. 27-35.
- SOCO, E. & KALEMBKIEWICZ, J. (2013) Adsorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 3, p. 581-588.
- SOUZA, K.C.; ANTUNES, M.L.P.; CONCEIÇÃO, F.T. (2013a) Adsorção de corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, v. 36, n. 5, p. 651-656.
- SOUZA, K.C.; ANTUNES, M.L.P.; COUPERTHWAITE, S.J.; CONCEIÇÃO, F.T.; BARROS, T.R.; FROST, R. (2013b) Adsorption of reactive dye on seawater-neutralized bauxite refinery residue. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 396, p. 210-214.
- VACLAVIKOVA, M.; MISAELIDES, P.; GALLIOS, G.; JAKABSKY, S.; HREDZAK, S. (2005) Removal of cadmium, zinc, copper and lead by red mud, an iron oxides containing hydrometallurgical waste. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 155, p. 517-525.
- VON SPERLING, M. (2005) *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3. ed. Belo Horizonte: Editora da UFMG. 452 p.
- WANG, S.; ANG, H.M.; TADÉ, M.O. (2008) Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, v. 72, n. 11, p. 1621-1635.