



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

MARIANA SCICIA GABRIEL DA SILVA

**ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR
LAMA VERMELHA NATURAL E COM DIFERENTES ATIVAÇÕES**

Bauru
2015



MARIANA SCICIA GABRIEL DA SILVA

**ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR
LAMA VERMELHA NATURAL E COM DIFERENTES ATIVAÇÕES**

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



Silva, Mariana Scicia Gabriel da.

Adsorção de cádmio e chumbo em solução aquosa por
lama vermelha natural e com diferentes ativações /
Mariana Scicia Gabriel da Silva, 2015
92 f. : il.

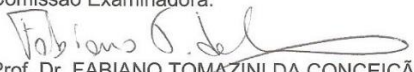
Orientador: Fabiano Tomazini da Conceição

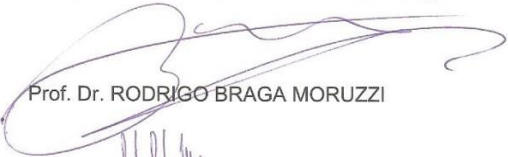
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2015

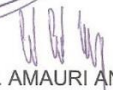
1. Cádmio. 2. Chumbo. 3. Lama vermelha. 4.
Adsorção. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIANA SCICIA GABRIEL DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DO(A) FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de agosto do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) 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) Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento / Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Prof. Dr. RODRIGO BRAGA MORUZZI do(a) Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento / Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO do(a) Centro de Estudos Ambientais Rio Claro/UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARIANA SCICIA GABRIEL DA SILVA, intitulada "ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR LAMA VERMELHA NATURAL E COM DIFERENTES ATIVAÇÕES". 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


Prof. Dr. RODRIGO BRAGA MORUZZI


Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho aos meus pais, Ana Lucia e Adinael, ao meu irmão Henrique e ao meu
noivo Leonardo.”

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Ana Lucia e Adinael, pois se hoje consigo concluir esse trabalho de mestrado é graças aos seus esforços, a educação e a criação que eles me proporcionaram.

Gostaria de agradecer ao meu noivo Leonardo pelo seu companheirismo, sua paciência e compreensão durante esse trabalhoso estudo.

Gostaria de agradecer a todos meus amigos e familiares que me acompanharam nessa formação, sempre me apoiando e incentivando com muito amor e carinho.

Gostaria de agradecer ao meu professor e orientador Fabiano por sua longa parceria desde a iniciação científica até então, por acreditar em mim e em minhas capacidades, sempre me guiando e me mostrando caminhos.

Gostaria de agradecer a minha amiga e parceira deste trabalho, Beatriz, já que vivemos juntas essa mesma experiência de vida, onde pudemos encontrar suporte uma na outra. Tenho certeza que sem ela tudo seria mais difícil e monótono.

Gostaria de agradecer ao professor Rodrigo Moruzzi, por acompanhar esse trabalho e sempre auxiliar com suas boas sugestões e ideias.

Gostaria de agradecer a todos os funcionários do DEPLAN- UNESP Campus Rio Claro, especialmente ao secretário Bira pelo seu excelente trabalho sempre passando confiança e tranquilidade, e à técnica de laboratório Sueli por nos oferecer um laboratório de qualidade e nos auxiliar nas pesquisas.

Gostaria de agradecer a todos os funcionários, professores e alunos do CEA - UNESP Campus de Rio Claro, especialmente ao professor Amauri por nos permitir usar os laboratórios desta unidade sempre dando o apoio e o suporte necessário.

Gostaria de agradecer a professora Malu da UNESP Campus Sorocaba, e o professor Guilherme da UNESP Campus Rio Claro, por auxiliar com algumas análises fundamentais para este trabalho.

RESUMO

Alguns elementos são considerados tóxicos, mesmo em baixas concentrações, causando diversos problemas de saúde pública. Dentre os metais tóxicos, o cádmio e chumbo possuem destaque, pois são amplamente utilizados em atividades industriais, podendo provocar contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas. Diversas alternativas vêm sendo estudadas para a remoção destes metais. A indústria de alumínio gera um subproduto conhecido como lama vermelha, formado em larga escala necessitando de extensa área para sua disposição. Estudos vêm sendo feitos com o objetivo de reduzir a quantidade gerada de rejeitos por meio de tecnologias que possibilitem sua reutilização. Uma alternativa é o uso da lama vermelha como adsorvedor para tratamento de áreas contaminadas e efluentes líquidos, que quando ativada por tratamento térmico e químico tem apresentado aumento das propriedades de adsorção. Assim, na primeira etapa deste trabalho amostras de lama vermelha foram ativadas por tratamento térmico e químico, caracterizadas, obtidas as isotermas de adsorção, utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich. Posteriormente, foram analisadas a influência de diferentes valores do pH e da temperatura na adsorção e obtidos o tempo de equilíbrio e cinética da reação de adsorção, permitindo quantificar o potencial de adsorção de cádmio e chumbo. A lama vermelha é um material argiloso, com mesoporos e com elevado teor alcalino, além de alta condutividade elétrica. Na maior parte dos casos estudados neste trabalho, as amostras foram melhores descritas pelo modelo de Freundlich, sendo que a lama vermelha ativada termicamente a 400^oC apresentou a melhor capacidade de adsorção, 0,96 mmol/g de Cd²⁺ e 2,93 mmol/g de Pb²⁺. Em todos os casos, a maior eficiência de adsorção ocorreu em pH próximo a 7, o tempo de equilíbrio foi próximo a 420 minutos, a cinética da reação obedeceu melhor ao modelo de pseudo segunda ordem e ocorreram reações endotérmicas.

Palavras-chave: Cádmio. Chumbo. Lama vermelha. Adsorção.

ABSTRACT

Some elements are considered toxic, even in low concentrations, causing many public health problems. Among the toxic metals cadmium and lead have highlighted, as they are widely used in industrial activities, can cause contamination of soil and surface water and groundwater. Several alternatives are being studied for the removal of these metals. The aluminum industry generates a by-product known as red mud, formed large-scale requiring large area for your disposal. Studies have been made in order to reduce the amount of waste generated through technologies that will enable their reuse. An alternative is the use of red mud as adsorbent for treating contaminated liquids and waste areas, which when activated by heat and chemical treatment have shown increased adsorption properties. Thus, in the first step of this work red mud samples were activated by heat and chemical treatment, characterized the adsorption isotherms obtained using the Langmuir model and Freundlich. Subsequently, we analyzed the effect of different values of pH and temperature in the adsorption and obtained time balance and adsorption kinetics of the reaction, allowing to quantify the adsorption potential of cadmium and lead. The red mud is a clay material with mesoporous and high alkaline content, and high electrical conductivity. In most cases studied, the samples were best described by the Freundlich model, and the red mud thermally activated 400⁰C showed the best adsorption capacity 0.96 mmol/g Cd²⁺ and 2.93 mmol/g Pb²⁺. In all cases, the greater adsorption efficiency occurred at pH around 7, the equilibration time was close to 420 minutes, the reaction kinetics followed best to the pseudo second order model and endothermic reactions occurred.

Keywords: Cadmium. Lead. Red mud. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução das produções de bauxita, alumina e alumínio no Brasil.....	10
Figura 2 - Diagrama simplificado do processo Bayer.	12
Figura 3 – Equipamento <i>Thermo ICAP - 6000</i>	17
Figura 4 - Imagem de satélite da lagoa de decantação de lama vermelha em Alumínio – SP.	25
Figura 5 - Vista aérea da empresa na cidade de Alumínio (SP).	26
Figura 6 - Amostras de lama vermelha natural e ativada a 400°C, HCl 0,05 N e Ca(NO ₃) ₂ 0,1 N.....	28
Figura 7 - Guia para Classes de Textura.	39
Figura 8 - Guia para Grupamento de Classes de Textura	40
Figura 9 - Difrátogramas de raios X para a lama natural, ativada térmica e quimicamente....	45
Figura 10 - Fotos dos grãos minerais para a lama natural.	46
Figura 11 - Fotos dos grãos minerais para a lama ativada com HCl.	46
Figura 12 - Fotos dos grãos minerais para a lama ativada com Ca(NO ₃) ₂	47
Figura 13 - Fotos dos grãos minerais para a lama ativada a 400°C.	47
Figura 14 - Isotermas de adsorção de cádmio para os quatro tipos de lama, natural, ativada com HCl, ativada com Ca(NO ₃) ₂ e ativada termicamente (condições: pH 5-5,5, temperatura 298 K, tempo de contato 24h).....	50
Figura 15 - Isotermas de adsorção de chumbo para os quatro tipos de lama, natural, ativada com HCl, ativada com Ca(NO ₃) ₂ e ativada termicamente (condições: pH 5-5,5, temperatura 298 K, tempo de contato 24h).....	50
Figura 16 - Valores de q_e calculado x q_e experimental para diferentes modelos matemáticos na adsorção de Cd ²⁺	54
Figura 17 - Valores de q_e calculado x q_e experimental para diferentes modelos matemáticos na adsorção de Pb ²⁺	54
Figura 18 - Adsorção de Cd ²⁺ em diferentes pH.....	56
Figura 19 - Adsorção de Pb ²⁺ em diferentes pH.	57
Figura 20 - Adsorção de Cd ²⁺ em tempos diferentes.....	58
Figura 21 - Adsorção de Pb ²⁺ em tempos diferentes.	58
Figura 22 - Modelo pseudo primeira ordem, adsorção de Cd ²⁺	59
Figura 23 - Modelo pseudo primeira ordem, adsorção de Pb ²⁺	60

Figura 24 - Modelo pseudo segunda ordem, adsorção de Cd^{2+}	60
Figura 25 - Modelo pseudo segunda ordem, adsorção de Pb^{2+}	61
Figura 26 - Modelo de Elovich, adsorção de Cd^{2+}	63
Figura 27 - Modelo de Elovich, adsorção de Pb^{2+}	63
Figura 28 - Modelo de difusão intrapartículas, adsorção de Cd^{2+}	64
Figura 29 - Modelo de difusão intrapartículas, adsorção de Pb^{2+}	64
Figura 30 - Valores de q_e calculado x tempo para diferentes modelos cinéticos na adsorção de Cd^{2+}	66
Figura 31 - Valores de q_e calculado x tempo para diferentes modelos cinéticos na adsorção de Pb^{2+}	66
Figura 32 - Adsorção de Cd^{2+} em diferentes temperaturas.	67
Figura 33 - Adsorção de Pb^{2+} em diferentes temperaturas.	67
Figura 34 - Adsorção de Cd^{2+} com influência da temperatura.	68
Figura 35 - Adsorção de Pb^{2+} com influência da temperatura.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reserva e produção mundial de bauxita	9
Tabela 2 - Distribuição da produção de bauxita e localização por empresa em 2008.	10
Tabela 3 - Resultados da caracterização das amostras de lama vermelha natural e ativada.	40
Tabela 4 - Resultados das porcentagens da análise química (%).	43
Tabela 5 - Valores obtidos para C_0 (mmol/25mL) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}	48
Tabela 6 - Valores de C_e e q_e para lama natural (C_{eN} e q_{eN}) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}	48
Tabela 7 - Valores de C_e e q_e para lama ativada com ácido clorídrico (C_{eH} e q_{eH}) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}	49
Tabela 8 - Valores de C_e e q_e para lama ativada com nitrato de cálcio (C_{eNIT} e q_{eNIT}) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}	49
Tabela 9 - Valores de C_e e q_e para lama ativada termicamente a 400°C (C_{eT} e q_{eT}) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}	49
Tabela 10 - Valores de K_{ad} , $1/n$, R^2 e ERM para as diferentes ativações da lama, adsorção de Cd^{2+}	51
Tabela 11 - Valores de K_{ad} , $1/n$, R^2 e ERM para as diferentes ativações da lama, adsorção de Pb^{2+}	51
Tabela 12 - Valores de q_{max} , b , R^2 e ERM para as diferentes ativações da lama, adsorção de Cd^{2+}	52
Tabela 13 - Valores de q_{max} , b , R^2 e ERM para as diferentes ativações da lama, adsorção de Pb^{2+}	52
Tabela 14 - Comparação das capacidades de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} para diferentes tipos de lama vermelha (RM) com valores encontrados na literatura.	55
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}	61
Tabela 15 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}	69

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
SUMÁRIO.....	VI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Metais pesados	4
3.1.1. <i>Cádmio</i>	4
3.1.2. <i>Chumbo</i>	6
3.2. Alternativas para remoção de metais pesados em efluentes industriais.....	7
3.3. Processo de obtenção de alumínio e produção mundial.....	8
3.4. A bauxita e seu processo industrial	11
3.5. Características da lama vermelha	13
3.6. Granulometria.....	15
3.7. A espectrometria de fluorescência de raio X (FRX)	15
3.8. Difração de raio X (DRX)	16
3.9. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)	16
3.10. Isotermas de adsorção e modelos matemáticos	17
3.10.1. <i>Modelo de Langmuir</i>	18
3.10.2. <i>Modelo de Freundlich</i>	18
3.11. Cinética da reação e modelos matemáticos	19
3.11.1. <i>Modelo de pseudo primeira ordem</i>	20
3.11.2. <i>Modelo de pseudo segunda ordem</i>	20
3.11.3. <i>Modelo de Elovich</i>	21
3.11.4. <i>Modelo de difusão intrapartículas</i>	22
3.12. A temperatura no processo de adsorção	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Amostras de lama vermelha	25

4.2.	Secagem e análise granulométrica	26
4.3.	Ativação da lama vermelha	27
4.4.	Determinação do pH e condutividade elétrica	28
4.5.	Determinação do ponto de carga zero - PCZ	29
4.6.	Determinação da capacidade de troca catiônica.....	29
4.7.	Caracterização da área superficial específica.....	30
4.8.	Análise química.....	31
4.9.	Identificação mineralógica	31
4.10.	Preparação para os testes de adsorção	32
4.11.	Isotermas de adsorção	32
4.12.	Variação do pH no processo de adsorção.....	34
4.13.	Tempo de equilíbrio e cinética da reação	35
4.14.	Variação da temperatura no processo de adsorção.....	36
4.15.	Técnica de identificação do melhor ajuste matemático aos dados experimentais	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1.	Frações granulométricas.....	39
5.2.	Caracterização da lama vermelha.....	40
5.2.1.	<i>pH e condutividade elétrica</i>	41
5.2.2.	<i>Ponto de carga zero - PCZ</i>	41
5.2.3.	<i>Capacidade de troca catiônica - CTC</i>	41
5.2.4.	<i>Área superficial específica</i>	42
5.2.5.	<i>Tamanho dos poros</i>	42
5.2.6.	<i>Análise química</i>	42
5.2.7.	<i>Identificação mineralógica</i>	43
5.3.	Isotermas de adsorção	48
5.4.	Influência do pH.....	56
5.5.	Tempo de equilíbrio	58
5.6.	Cinética da reação	59
5.7.	Influência da temperatura.....	67
6.	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1. INTRODUÇÃO

Determinados elementos químicos são identificados como tóxicos e podem causar diversos problemas de saúde pública, até mesmo se forem encontrados em baixas concentrações. Dentre estes elementos estão os metais pesados, que possuem propriedades toxicológicas específicas e são amplamente utilizados em atividades industriais, principalmente o cádmio (Cd^{2+}) e o chumbo (Pb^{2+}). O aumento da concentração destes metais nos efluentes líquidos pode causar problemas ambientais, como a contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas. Diversas alternativas vêm sendo estudadas para a remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , tanto em áreas contaminadas como em efluentes líquidos. O potencial adsorvedor do resíduo conhecido por lama vermelha “red mud” gerado da indústria do alumínio, é uma alternativa para remoção desses metais em efluentes líquidos.

O alumínio é um elemento químico existente em abundância no mundo, suas características como alta resistência, ductilidade e maleabilidade, além de leveza e durabilidade justificam o crescente aumento em nível comercial desse importante material que integra modernidade nas vidas das pessoas. Em contrapartida, a produção de alumínio requer grande quantidade de energia e geraram rejeitos em volumes que implicam negativamente no meio ambiente.

A lama vermelha é um subproduto da indústria de alumínio gerada em larga escala necessitando de extensa área para sua disposição. Segundo a Environmental Protection Agency (EPA), ela não é classificada como um rejeito perigoso, mas tem potencial para provocar contaminação de águas superficiais e subterrâneas e também pode causar chuvas cáusticas, atingindo a vegetação e os animais de regiões vizinhas.

A utilização da lama vermelha para outros fins como remediação de áreas contaminadas ou tratamento de água e efluentes líquidos, pode trazer benefícios econômicos e ambientais. Muitos estudos vêm sendo feitos com o objetivo de reduzir a quantidade gerada de rejeitos. A lama vermelha pode ser usada como adsorvedor para tratamento de áreas contaminadas, águas para abastecimento e efluentes líquidos.

Quando ativada por tratamento térmico e químico, a lama vermelha tem apresentado propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo, e isso tem permitido novas possibilidades para sua reutilização. O tratamento térmico provoca

um rearranjo estrutural e aumento da área superficial específica. A ativação com HCl é capaz de remover fósforo inorgânico e metais, além do aumento da área superficial específica, já a ativação com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extrai a fase trocável dos metais presentes na lama vermelha (SANTONA *et al.* 2006).

Amostras de lama vermelha coletadas na cidade de Alumínio (SP) foram ativadas por tratamento térmico e químico e caracterizadas quanto à mineralogia e composição química. Foram obtidas as isotermas de adsorção para o Cd^{2+} e Pb^{2+} , a partir da quantificação destes metais por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich, permitindo quantificar seu potencial para a adsorção destes metais. A comparação entre as diferentes formas da lama vermelha permitirão avaliar qual metodologia é mais adequada para se obter a melhor capacidade de adsorção da lama coletada.

Além disso, a influência de diferentes valores do pH e da temperatura, a análise do tempo de equilíbrio e da reação cinética, utilizando os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas, no processo de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pela lama vermelha natural e ativada térmica e quimicamente, torna-se de fundamental importância para investigar a viabilidade da utilização da lama vermelha como um adsorvedor de baixo custo para o tratamento de efluentes líquidos contaminados por metais e para futuros estudos nesta área, já que a literatura não apresenta os resultados mostrando as características da lama vermelha produzida no Brasil quando ativada dessas formas.

2. OBJETIVOS

Esse estudo teve o objetivo de investigar a viabilidade da utilização da lama vermelha como um adsorvedor de baixo custo para o tratamento de efluentes líquidos contaminados por cádmio e chumbo, comparando a capacidade de adsorção entre a lama vermelha natural e diferentes ativações.

Além disso, avaliar como sua ativação por tratamento térmico e químico pode influenciar na propriedade de adsorção da lama vermelha para os metais cádmio e chumbo, analisar a influência do pH e da temperatura, o tempo de equilíbrio e a cinética da reação no processo de adsorção desses metais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Metais pesados

O desenvolvimento industrial nos últimos anos tem sido um dos principais responsáveis pelo uso de metais pesados em seus processos. São considerados metais pesados um grupo de elementos químicos com propriedades químicas e toxicológicas específicas, e que apresentam efeitos adversos à saúde humana. Segundo Cetesb (2014), metais pesados são metais recalcitrantes, naturalmente não biodegradáveis, estão presentes na composição de muitos pesticidas e se acumulam progressivamente na cadeia trófica. Pequenas concentrações de alguns desses metais são essenciais para desenvolver funções vitais no organismo, porém são apontados como tóxicos se encontrados em altas concentrações. Outro problema relacionado aos metais pesados é seu efeito bioacumulativo, ou seja, o organismo não é capaz de sintetizar ou destruir esses elementos, ficando acumulado ao longo da cadeia alimentar (NEVES, 1980 apud AGUIAR, 2002).

Os metais pesados são usados na fabricação de diversos materiais, dentre eles baterias e pilhas, por isso tem grande utilidade na indústria e na vida humana. O aumento da concentração de muitos metais pesados em especial cádmio e chumbo, nos efluentes líquidos causa um grave problema ambiental, a contaminação da água e do solo, intensificando o risco de toxicidade. Os principais problemas ambientais quanto à contaminação por metais pesados dizem respeito ao cádmio, chumbo, cobre e mercúrio (CETESB, 2014). Esses elementos não devem ser descartados na rede pública, já que a maioria dos tratamentos biológicos existentes atualmente não consegue eliminá-los (AGUIAR, 2002). Estudos estão sendo feitos para encontrar tratamentos mais adequados e eficientes.

3.1.1. Cádmio

O cádmio é um elemento químico classificado como metal de transição, pertencente ao grupo IIB ou 12 da tabela periódica, possui número atômico 48 e símbolo Cd, é encontrado no estado sólido à temperatura ambiente, e é considerado um dos metais mais tóxicos. Foi descoberto por Friedrich Strohmeyer, um químico alemão, em 1817, que ao aquecer a

calamita (carbonato de zinco – ZnCO_3) observou uma coloração diferente e suspeitou a presença de um novo metal desconhecido.

É encontrado na natureza ligado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo. O metal cádmio é utilizado principalmente como anticorrosivo em aço galvanizado; o sulfeto de cádmio e selênio como pigmentos em plásticos e os compostos de cádmio na manufatura de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e reatores nucleares (CETESB, 2012a).

O cádmio na atmosfera é originado naturalmente devido a atividades vulcânicas, erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e incêndios florestais. A origem antropogênica inclui atividades mineradoras, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio. O cádmio também está presente como constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis, cimento e fertilizantes fosfatados.

O cádmio adsorvido a argila ou material orgânico pode entrar na cadeia alimentar. O pH é fator determinante para a disponibilidade do metal em solos e sedimentos; quanto maior a acidez maior a disponibilidade. O Cd^{2+} acumula-se em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Concentrações elevadas, de 2 a 30 mg/kg de cádmio por peso úmido, são encontradas em moluscos e crustáceos (CETESB, 2012a).

A principal fonte de exposição ao cádmio são os alimentos, isso para a população geral e não fumante. Acredita-se que os vegetais contem maiores quantidades de cádmio do que os produtos de origem animal, devido à aplicação de certos fertilizantes no solo. As folhas de tabaco acumulam naturalmente altas quantidades desse metal, tornando os fumantes mais expostos a esse elemento tóxico quando comparado a população que não possui o hábito de fumar.

A exposição aguda pode ocorrer por ingestão de bebidas e alimentos contendo concentrações relativamente altas do metal, podendo causar sinais e sintomas gastrintestinais, como náuseas, vômitos, diarreias e dores abdominais. A inalação pode levar à pneumonite química e ao edema pulmonar. Os principais efeitos observados na exposição crônica são doença pulmonar crônica obstrutiva e enfisema, além de distúrbio crônico dos túbulos renais (CETESB, 2012a).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o cádmio e seus compostos como cancerígenos para o ser humano, com base em evidência de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos por via inalatória (CETESB, 2012a).

3.1.2. Chumbo

O chumbo é um elemento químico classificado como metal representativo, pertencente ao grupo IVA ou 14 da tabela periódica, possui número atômico 82 e símbolo Pb, é encontrado no estado sólido à temperatura ambiente, e é considerado um metal tóxico e um dos mais perigosos pela quantidade e severidade de seus efeitos. É um metal muito difundido na natureza e de fácil extração, por isso é usado desde a antiguidade por pelo menos 7 mil anos.

É encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente ligado a minérios, principalmente aos que contêm zinco. A principal fonte primária de chumbo é o sulfeto de chumbo (galena), o minério mais comum. O chumbo metálico é a forma mais usada em diferentes aplicações, como componente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva e revestimento de cabos. O chumbo forma óxidos que são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, esmaltes, vidros e componentes para borracha. Outra forma são os sais de chumbo, que compõem a base de tintas e pigmentos.

O chumbo presente na atmosfera e liberado ao ambiente é de fonte antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. Houve diminuição nos níveis de chumbo no ar após a proibição do uso de chumbo tetraetila como aditivo da gasolina no Brasil e em vários outros países. A quantidade de Pb^{2+} encontrada no solo geralmente é relativamente baixa e maior na superfície devido à precipitação atmosférica. Na água, normalmente a contaminação ocorre devido aos despejos industriais, principalmente siderúrgicas.

A exposição humana ocorre por via oral ou inalatória, principalmente da ingestão de alimentos e inalação de material particulado contaminado. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso central mais sensível, tanto em crianças quanto em adultos (CETESB, 2012b). Outros efeitos indesejáveis da exposição ao chumbo são abortos,

diminuição da fertilidade do homem por danos ao esperma, crianças com dificuldade de aprendizagem e modificações no comportamento, como agressão, impulsividade e hipersensibilidade. A população fumante também está exposta por via inalatória, pois há uma quantidade desse metal presente nos cigarros.

Os compostos orgânicos de chumbo, como chumbo tetraetila e tetrametila, se comportam como gases no trato respiratório e são mais absorvidos que as partículas de chumbo inorgânico, sendo absorvidos também através da pele (CETESB, 2012b). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano, o chumbo é classificado como possível cancerígeno, e seus os compostos orgânicos como não classificáveis quanto à oncogenicidade (CETESB, 2012b).

3.2. Alternativas para remoção de metais pesados em efluentes industriais

Existem diversas alternativas tecnológicas para remoção de metais pesados em efluentes industriais, dentre elas estão: precipitação, filtração por membrana, troca iônica, eletrólise e adsorção (NADAROGLU *et al.* 2010). Porém, esses métodos podem possuir custo elevado de aplicação e podem não atingir a eficiência desejada. Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de remediação ambiental e tratamento de efluentes industriais que não alterem as características do meio ambiente e possuam baixo custo.

Dentre as técnicas utilizadas atualmente para remoção de metais, destaca-se a adsorção, pois ela tem se mostrado mais eficiente e de fácil manipulação. A adsorção consiste na adesão de moléculas (adsorvato) a uma superfície sólida (adsorvente). 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 uma interação física, não provocando modificações químicas sobre o adsorvato (DI BERNARDO & DANTAS, 2005; ANTUNES *et al.*, 2012).

Diferentes materiais e rejeitos industriais, como por exemplo, biomassa natural, vermiculita, zeólita natural, dentre outros, são utilizados como adsorventes para a remoção de

metais de solos contaminados ou efluentes industriais, podendo destacar, dentre eles, a lama vermelha “red mud”, subproduto do beneficiamento da bauxita (NADAROGLU *et al.* 2010).

3.3. Processo de obtenção de alumínio e produção mundial

O processo produtivo para obtenção do alumínio metálico envolve o beneficiamento do minério bauxita. A bauxita é constituída essencialmente por um ou vários dos hidróxidos de alumínio e algumas impurezas (SANTOS, 1989). Primeiramente o minério passa por um sistema de lavagem e dissolução em soda cáustica, obtendo-se a alumina como um produto intermediário, que através de processo eletrolítico é transformada em alumínio metálico, um material resistente, anticorrosivo, reciclável, leve, maleável e bom condutor de calor e eletricidade (ANDRADE *et al.*, 2001).

No setor econômico, o alumínio pode ser considerado um produto de grande importância, aplicado em diversos setores industriais, sendo o consumo mundial de alumínio primário concentrado nos segmentos de embalagem, transporte e construção civil, além de automobilístico, eletro-eletrônico, petroquímico, metalúrgico entre outros. De acordo com Mártires (2009), aproximadamente 92% da produção mundial da bauxita é utilizada na produção de alumina, que é o óxido de alumínio (Al_2O_3). A redução eletrolítica da alumina elimina o oxigênio e produz o alumínio metálico. São necessárias cerca de 5 toneladas de bauxita para produzir 1 tonelada de alumínio.

Segundo Mártires (2009), as reservas brasileiras de bauxita medidas, indicadas e inferidas, somam 3,4 bilhões de toneladas, o que corresponde a 10% das reservas mundiais, o que coloca a reserva do Brasil como a terceira maior do mundo, atrás de Guiné (25%) e Austrália (23%). A Amazônia abrange mais de 90% dessas reservas, lá se encontram várias minas, entre elas as das empresas Mineração Rio Norte (MRN), Companhia Vale, Alcoa e CBA.

Acredita-se que as reservas mundiais existentes de bauxita são suficientes para atender a demanda atual e ainda suportar um crescimento da produção mundial. As reservas de bauxita do tipo tri-hidratadas ocorrem em países como: Guiné, Austrália, China, Brasil, Jamaica e Índia. Bauxitas deste tipo apresentam custos mais baixos na sua transformação em

alumina, que as do tipo mono-hidratadas, encontradas na França, Grécia e Hungria, pois requerem pressões e temperaturas mais baixas (MÁRTIRES, 2009).

Nos últimos anos, houve aumento da produção mundial de bauxita, de alumina e de alumínio. O Brasil teve em 2013, aumento de suas reservas devido à reavaliação dos depósitos e chegou a 714 milhões de toneladas (MÁRTIRES, 2014). A Tabela 1 estão apresentados os valores correspondentes às reservas (2013) e produção (2012 e 2013) mundial de bauxita.

Na Figura 1 está apresentada a evolução das produções de bauxita, alumina e alumínio no Brasil entre 1995 e 2008 e entre 1995 e 2007, respectivamente. As principais empresas de mineração atuantes na exploração de bauxita no Brasil estão apresentadas na Tabela 2, juntamente com suas produções em 2008. Em 1993, 68% da produção brasileira de bauxita tinham como destino o mercado externo. Em 1995, as exportações diminuíram para 49% e, então, o abastecimento ao mercado doméstico passou a crescer visando suprir as refinarias de alumina que passaram a expandir suas capacidades. Em 2008, as exportações se mantiveram no mesmo nível de 2007, com os principais destinos: EUA (39%), Canadá (30%), Irlanda (19%), Ucrânia (6%) e outros (6%) (MÁRTIRES, 2009).

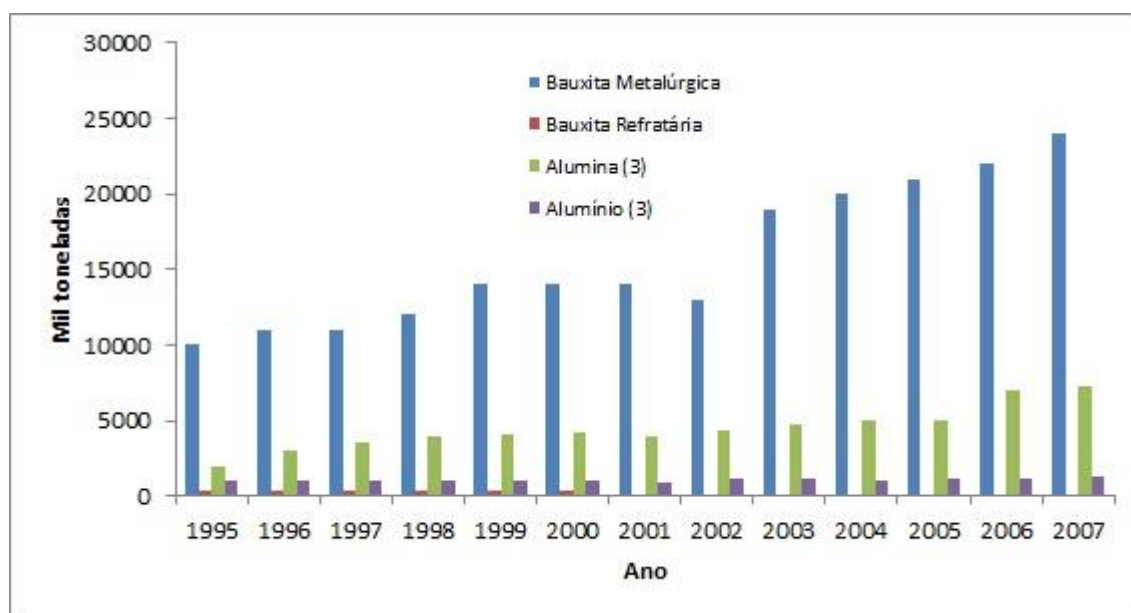
Tabela 1 - Reserva e produção mundial de bauxita

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾⁽²⁾ (10 ⁶ t)	Produção (10 ³ t)		
Países	2013 ^(p)	2012 ^(r)	2013 ^(p)	(%)
Brasil	714	33.260	32.867	12,7
Austrália	6.000	76.300	77.000	29,9
China	830	47.000	47.000	18,2
Indonésia	1.000	29.000	30.000	11,6
Índia	540	19.000	19.000	7,4
Guiné	7.400	17.800	17.000	6,6
Jamaica	2.000	9.340	9.500	3,7
Rússia	200	5.720	5.200	2
Cazaquistão	160	5.170	5.100	2
Outros Países	6.850	14.830	15.250	5,9
Total	25.694	257.420	257.917	100

Fonte: DNPM/DIPLAM apud MÁRTIRES (2014).

Notas: ^(p) Dados preliminares, exceto Brasil; ^(r) revisado. ⁽¹⁾ reserva lavrável de bauxita, para o Brasil; ⁽²⁾ reserva econômica de bauxita, para os demais países.

Figura 1 - Evolução das produções de bauxita, alumina e alumínio no Brasil.



Fonte: adaptado de MÁRTIRES (2009).

Devido à utilização intensiva de energia na indústria do alumínio, o comportamento do mineral-negócio no setor indica uma forte tendência à desativação de capacidade instalada em alguns países. Países como EUA, Japão e Canadá eram os maiores produtores mundiais de alumínio na década de 80, mas vêm progressivamente reduzindo sua capacidade instalada de produção e, hoje, estão sendo superados por outros países produtores tais como China, Austrália e Rússia. Ainda de acordo com o estudo de Mártires (2009), 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.

Tabela 2 - Distribuição da produção de bauxita e localização por empresa em 2008.

EMPRESA /UF	PRODUÇÃO (10 ³ t)	(%)
Min. Rio do Norte S.A. (MRN) – PA	18.500	68,4
Cia Vale – PA	4.403	16,3
Novelis do Brasil Ltda – MG	460	1,7
Alcoa Alumínio S/A – MG	1.200	4,4
CBA – Cia. Brasileira de Alumínio-SP	2.200	8,1
Outros*	290	1,1
T O T A L	27.053	100,0

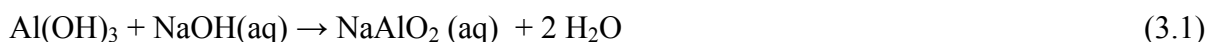
Fonte: Associação Brasileira do Alumínio - ABAL (2009) apud MÁRTIRES (2009).

*Inclui a produção de bauxita refratária das empresas Curimbaba Ltda. e Rio Pomba Mineração Ltda.

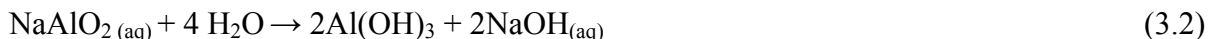
3.4. A bauxita e seu processo industrial

A bauxita é resultado de intemperismo e lixiviação de várias rochas, ocorrendo geralmente em clima tropical ou subtropical, e é fonte mineral para obtenção de alumina (Al_2O_3). Sua nomenclatura deriva-se da região onde foi observada pela primeira vez, em Les Baux na França, pelo geólogo Pierre Berthier, em 1821. A maior parte da extração mundial de bauxita é usada como matéria-prima para a fabricação de alumina.

Para o refino da bauxita é utilizado o processo Bayer (Figura 2), desenvolvido e patentado pelo químico soviético Karl Josef Bayer em 1888 (HIND *et al*, 1999). A meta desse processo é a produção de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e alumina (Al_2O_3). O processo Bayer utiliza-se da propriedade dos hidróxidos de alumínio presentes na bauxita dissolverem-se em solução de soda cáustica quente, produzindo uma solução de aluminato de sódio supersaturada. O controle da concentração de soda cáustica e de alumina nas soluções de aluminato de sódio no processo Bayer é muito importante para se evitar a autoprecipitação do alumínio hidratado e otimizar a eficiência de produção (ESCOBAR, 2004). Inicialmente, neste processo, ocorre a etapa de digestão, na qual à bauxita moída é adicionada a solução de NaOH sob determinadas condições de pressão e temperatura. Assim as espécies que contém alumínio são dissolvidas formando um “licor verde”. Pode-se representar essa etapa pela Equação 3.1.



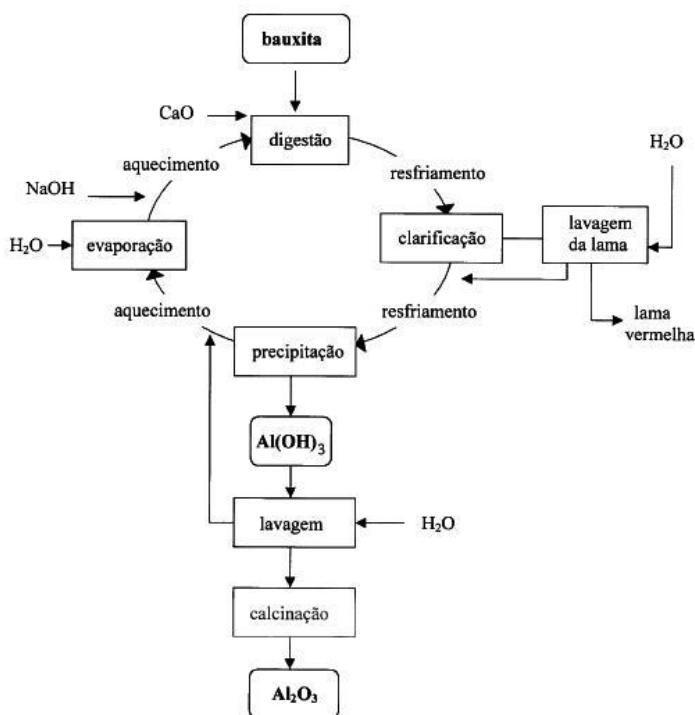
Ainda na etapa de digestão, ocorre também a adição de CaO para reduzir a quantidade de íons de carbonato e fosfato dissolvidos no meio. Logo em seguida, ocorre a etapa de clarificação que tem como objetivo remover os resíduos de óxido de ferro e outros compostos, os quais darão origem a um resíduo insolúvel denominado lama vermelha “red mud”. Logo após, é feita a separação da fase sólida (resíduos insolúveis) da líquida através de filtração e espessamento (processo de decantação). O material filtrado é esfriado e vai para a etapa de precipitação. Nesta, ocorre a adição de cristais de hidróxido de alumínio para estimular a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Equação 3.2). O hidróxido de alumínio precipitado é calcinado e transformado em alumina (Al_2O_3) (ANTUNES, 1998).



A lama vermelha da mineração de alumínio chamada de “red mud” é um resíduo gerado em grandes proporções pela extração do alumínio da bauxita via processo Bayer. Este resíduo é tratado de maneira a que se possa recuperar certa quantidade de NaOH e, posteriormente, o material é disposto em locais adequados denominados lagoas de disposição. As lagoas devem ser adequadamente projetadas para se evitar o risco de contaminação ambiental.

A quantidade de lama vermelha gerada pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida. Dados da literatura mostram que uma variação entre 0,3 e 2,5 toneladas de lama vermelha são geradas a cada tonelada de alumina produzida. De acordo com as informações de Mártires (2009), a produção mundial de alumina em 2008 alcançou 60 milhões de toneladas, o que resultou em uma geração de grande quantidade de lama vermelha.

Figura 2 - Diagrama simplificado do processo Bayer.



Fonte: CONSTANTINO *et al.* (2002).

3.5. Características da lama vermelha

A lama vermelha é um resíduo insolúvel, altamente alcalino e faz parte de um grupo de rejeitos conhecido como “*tailings*” (SILVA FILHO *et al.*, 2007), resultantes do processamento de minérios e compostos por partículas muito finas. Sua composição química apresenta principalmente óxidos de ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além de óxidos de outros metais e hidróxidos de alumínio remanescentes, mas as concentrações podem variar dependendo da origem da bauxita e das técnicas industriais empregadas (MERCURY *et al.*, 2010). Como a produção de alumina gera quantidade de lama vermelha, para sua disposição é necessária uma grande área, o que contribui como custo adicional e permanente ao processo de produção do alumínio.

A lama vermelha não é consideravelmente tóxica e, segundo a Environmental Protection Agency (EPA) não é classificada como um rejeito perigoso, mas tem potencial de contaminação por NaOH, Fe, Al 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, consequentes, chuvas cáusticas; e impacto visual devido à extensa área utilizada (SILVA FILHO *et al.*, 2007; HIND *et al.*, 1999). Porém, há discordâncias entre alguns autores quanto à toxicidade “devido à presença de elevados valores de cálcio e hidróxido de sódio, é considerada tóxica, na medida em que pode constituir um perigo para as populações vizinhas (HIND *et al.*, 1999). Outros relatos encontrados na literatura apontam para os riscos ao meio ambiente associados à lama vermelha, em função de sua elevada alcalinidade e capacidade de troca iônica (LI, 2001 apud SILVA FILHO, 2008; COLLAZO *et al.*, 2005; apud SILVA FILHO, 2008).

A disposição incorreta da lama vermelha ou encerramento inadequado das atividades podem causar contaminação do solo, danos à flora e à fauna, contaminação das águas superficiais e subterrâneas, corrosão de equipamentos metálicos inclusive impacto visual sobre extensas áreas. De acordo com Silva Filho *et al.*, (2007), em 2003 no município de Barcarena (PA) ocorreu um vazamento de lama vermelha, que atingiu as nascentes do rio Murucupi e provocou mudança na coloração das águas, devido ao aumento nas concentrações de alumínio e sódio. Em São Paulo (SP), no ano de 2004, houve o vazamento próximo a 900 mil litros de lama vermelha, alcançando o córrego do Bugre, rio Varzão e Pirajibu, na bacia do Rio Sorocaba. Comprometendo a qualidade das águas, causando danos à fauna, como a

mortandade de peixes. Em outubro de 2010, na cidade húngara de Ajka, uma área extensa foi inundada e destruída devido ao rompimento de um reservatório de lama vermelha, que atingiu o rio Danúbio. Acredita-se no vazamento próximo a 700 milhões de litros de lama vermelha com elevado pH, na ordem de 13, altamente alcalino (CHRISTANTE, 2010).

Nos últimos anos diversos estudos estão sendo desenvolvidos para motivar diversos benefícios econômicos e ambientais com a reutilização da lama vermelha. Na área de engenharia civil vem sendo desenvolvidos estudos empregando a lama vermelha na produção de cimento (TSAKIRIDS *et al.*, 2004; PAN *et al.*, 2003). No ramo da agricultura, pode ser utilizada para correção de solos ácidos devido sua alcalinidade, fornecer ferro para o solo e atuar como auxiliar no aumento da retenção de fósforo (HIND *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2008). Na indústria química, sua ação catalisadora é utilizada em várias aplicações: na remoção de enxofre presente no querosene, degradação de compostos orgânicos voláteis e degradação de cloreto de polivinila, sendo também utilizada como pigmentos de tintas anti-corrosivas (YANIK *et al.*, 2001; HIND *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2008). A lama vermelha, com a adição de resíduos adsorvidos pode ser inertizada, podendo ser utilizada na indústria cerâmica, na fabricação de tijolos, telhas, isolantes, entre outros (SGLAVO *et al.*, 2000; HIND *et al.*, 1999).

Uma série de trabalhos apresentam a capacidade de adsorção da lama vermelha para fósforo (SHIAO *et al.*, 1977; DE-BASHAN *et al.*, 2004; MOHANTY *et al.*, 2004), metais pesados (GUPTA *et al.*, 2001; SANTONA *et al.*, 2006; CASTALDI *et al.*, 2008), arsênico (As) (FUHRMAN *et al.*, 2005; FUHRMAN *et al.*, 2004; BERTOCCHI *et al.*, 2006) corantes (SILVA FILHO *et al.*, 2008; GUPTA *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2005), gases (WANG *et al.*, 2008; JONES *et al.*, 2006), radioisótopos (APAK *et al.*, 1995), bactérias e vírus (HO *et al.*, 1991) e até chorume (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

A partir da reutilização da lama vermelha, diversos produtos podem ser gerados, sendo que estes produtos estão sendo patenteados. Um caso conhecido e bem sucedido é da Virotec International Ltd. (Austrália) que aperfeiçoou e patenteou um método de ativação da lama vermelha utilizando água do mar, onde os adsorventes constituídos a partir desse método de ativação recebem o nome de Bauxsol® (BRUNORI *et al.*, 2005).

Quando ativada por tratamento térmico e químico, a lama vermelha tem apresentado propriedades de adsorção e isso tem permitido novas possibilidades para sua reutilização. Essas técnicas de tratamento podem ser empregadas de forma a melhorar a capacidade de

adsorção da lama vermelha, pois o tratamento térmico provoca a volatilização de alguns elementos presentes na lama e, consequente rearranjo de sua estrutura, além de aumentar sua área superficial específica. A ativação com HCl é capaz de remover fósforo inorgânico e metais presentes na lama e também aumentar sua área superficial específica, e a ativação com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extrai a fase trocável dos metais presentes na lama vermelha (SANTONA *et al.* 2006).

3.6. Granulometria

A granulometria de um material representa as quantidades relativas das frações de argila, silte e areia que estão contidas nesse material. Essas frações se diferenciam de acordo com o tamanho de suas partículas.

Considerada como uma das características físicas mais estáveis, a granulometria torna-se um elemento de grande importância na descrição, identificação e classificação do mesmo, sendo uma propriedade básica que não está sujeita a mudanças rápidas (FERREIRA *et al.*, 2003 apud JESUS, 2011).

A análise granulométrica e a avaliação da textura de partículas sólidas compreendem a determinação do tamanho e a frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho (LIMA & LUZ, 2001). Utilizando a mesma técnica para analisar o solo, é realizada em três etapas, a primeira é a aplicação de pré-tratamentos para remoção de agentes cimentantes e flocculantes, como matéria orgânica, óxidos de Fe, carbonatos e sais solúveis, a segunda etapa é a dispersão da amostra de solo, baseada em processos químicos e desagregação mecânica, e a terceira é a quantificação das frações da lama através da separação por peneiramento e sedimentação (RUIZ, 2005).

3.7. A espectrometria de fluorescência de raio X (FRX)

A análise por fluorescência de raios-X determina a composição de amostras sólidas.

O sistema de radiação X ioniza níveis internos dos átomos constituintes de uma amostra. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, esses átomos podem liberar o excesso de energia através da emissão de um fóton X, de energia igual à energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição (JESUS, 2011). Esta radiação tem comprimento de onda bem definido para cada elemento, possibilitando identificar e quantificar elementos constituintes da amostra.

3.8. Difração de raio X (DRX)

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo adequada para caracterização de argilominerais porque, além da identificação dos elementos químicos presentes, indica a forma em que estes ocorrem na estrutura do material (JESUS, 2011).

Na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, em que parte deles são espalhados pela camada de átomos superficial e outros passam para as próximas camadas, dependendo do ângulo, originando assim o fenômeno de difração (ALBERS *et al.*, 2002).

3.9. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

Plasma é a mistura de gases condutores contendo uma concentração significativa de cátions e elétrons. No plasma de argônio, utilizado pela espectrometria atômica neste estudo, íons argônio e elétrons são as espécies condutoras principais, embora cátions da amostra também contribuam. A amostra é introduzida no ICP OES pelo nebulizador de vidro concêntrico. O argônio em alta velocidade pulveriza o líquido da amostra em gotas finas de vários tamanhos, que são então, carregadas para dentro do plasma por meio de arraste (SKOOG, 2004).

O equipamento utilizado neste trabalho é da marca *Thermo ICAP - 6000*, pertence ao CEA (Centro de Estudos Ambientais) da UNESP Rio Claro e está ilustrado na Figura 3.

As amostras precisam de diluição para que possa se realizar as leituras. Após leitura pelo aparelho, os valores obtidos das concentrações de cádmio e chumbo presentes nas amostras foram apresentados na unidade de ppm.

Figura 3 – Equipamento *Thermo ICAP - 6000*.



Fonte: O autor (2015).

3.10. Isotermas de adsorção e modelos matemáticos

Adsorção é quando uma substância fica acumulada em uma interface. Os processos de adsorção são exotérmicos, então o aumento da temperatura diminui a quantidade de substância adsorvida. Se a temperatura for constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração de adsorvato, essa relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida por isotermas de adsorção, que são usadas para modelagem e representação matemática do fenômeno da adsorção. A literatura apresenta diversos modelos de isotermas, neste trabalho foram usados dois modelos, Langmuir e Freundlich.

3.10.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos modelos teóricos de adsorção mais simples e considera o equilíbrio das taxas de adsorção e dessorção do adsorvato. Este modelo considera que a superfície do sólido contém sítios ativos onde ocorre a adsorção, esses sítios são todos equivalentes, ou seja, possuem mesma entalpia de adsorção e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. O modelo de Langmuir supõe que a adsorção completa-se quando todos os sítios forem completados formando uma única camada de adsorvato.

A expressão matemática do modelo de Langmuir, apresentada na Equação 3.3, relaciona a concentração de equilíbrio na fase sólida (q_e) com a concentração de equilíbrio na fase fluida (C_e) através de dois parâmetros: a concentração máxima na monocamada (q_{max}) e uma constante de equilíbrio (b) (ZANIN, 2011).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3.3)$$

Onde:

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

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

b, q_{max} : coeficientes a serem determinados experimentalmente.

3.10.2. Modelo de Freundlich

O outro modelo é o de Freundlich também muito utilizado para representação de dados, trata-se de uma isoterma de modelo matemático empírico contendo dois parâmetros que devem ser ajustados conforme dados experimentais, k e n , constantes empíricas sem significado físico.

A equação de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção, e apresenta a seguinte forma:

$$q_e = k_{ad} \cdot c_e^{1/n} \quad \text{onde } n > 1 \quad (3.4)$$

Onde:

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

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

K_{ad} , n : coeficientes a serem determinados empiricamente.

O modelo de Freundlich tem a capacidade de representar adsorventes com sítios ativos com diferentes entalpias de adsorção (ZANIN, 2011).

3.11. Cinética da reação e modelos matemáticos

A cinética está relacionada ao movimento de um processo, com modificações das características físicas ou químicas em função do tempo. Modelos cinéticos podem ser empregados para descrever o principal mecanismo que controla o processo de adsorção e como o material adsorvente se comporta.

Diversos modelos matemáticos podem ser aplicados para explicar a cinética da reação e analisar o mecanismo de controle do processo de adsorção, como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos mais comumente utilizados são os de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, aplicados neste estudo.

3.11.1. Modelo de pseudo primeira ordem

A equação de Lagergren é a equação de velocidade de adsorção mais amplamente utilizada para a sorção de solutos a partir de uma solução líquida (CHEUNG *et al.*, 2000). A equação de pseudo primeira ordem de Lagergren é expressa como (HO & MCKAY, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.5)$$

Após a integração e aplicação das condições de contorno $t = 0$ e $t = t$, $q_t = 0$ e $q_t = q_t$, a equação se torna:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.6)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida (mmol/g) no equilíbrio;

q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mmol/g);

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

Na maioria dos casos da literatura, a equação de pseudo primeira ordem de Lagergren não se ajusta tão bem para todos os intervalos de tempo, geralmente é aplicado ao longo dos primeiros 20 a 30 minutos do processo de sorção (HO & MCKAY, 1998).

3.11.2. Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo cinético de pseudo segunda ordem sugere processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (HO & MCKAY, 2000 apud ALVES, 2012; HO, 2006 apud ALVES, 2012). A equação para o modelo cinético de pseudo segunda ordem proposto por Ho e McKay (1998), é dado por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.7)$$

Integrando a equação anterior e fazendo um rearranjo dos termos, sua forma linear torna-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.8)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida (mmol/g) no equilíbrio;

q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mmol/g);

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

Se a cinética de pseudo segunda ordem é aplicável, o gráfico de t/q_t em função de t dará uma relação linear, em que q_e e k_2 podem ser determinados a partir da inclinação e intercepção da reta.

3.11.3. Modelo de Elovich

A equação de Elovich considera uma diminuição exponencial da taxa de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida e é usualmente utilizada para determinar a cinética de quimissorção (CHIEN & CLAYTON, 1980 apud ALVES, 2012). A equação Elovich não prevê qualquer mecanismo definitivo, mas é útil para a descrição da adsorção sobre adsorventes altamente heterogêneos (ELSHAFEI *et al.*, 2009). A equação de Elovich é geralmente expressa por (LOW, 1960 apud CHEUNG *et al.*, 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q^t} \quad (3.9)$$

Onde:

q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mmol/g);

α : taxa de sorção inicial (mmol/(g.min));

β : extensão da cobertura superficial e energia de ativação para quimissorção (g/mmol).

Se t for muito maior que t_0 , a equação anterior pode ser simplificada para:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.10)$$

Essa equação de Elovich vai ser utilizada para testar sua aplicabilidade para a cinética de sorção. Assim, as constantes podem ser obtidas a partir da inclinação e intercepção da reta no gráfico de q_t em função de $\ln t$.

3.11.4. Modelo de difusão intrapartículas

Os modelos de transporte de massa por difusão são de grande importância em processos que a troca e a ligação iônica não prevalecem como nos processos de quimissorção. Esses modelos geralmente estão baseados em um ou mais mecanismos, como: transporte de massa para superfície externa do adsorvente ou da camada limite em torno da partícula; transferência de massa por difusão dentro da estrutura interna da partícula adsorvente por sítios disponíveis; adsorção num local de superfície (HO & MCKAY, 1998). Neste estudo o modelo de difusão intrapartícula foi aplicado e seus parâmetros foram determinados através da seguinte equação (WEBER & MORRIS, 1963 apud ÖNAL, 2006):

$$qt = ki t^{0,5} + C \quad (3.11)$$

Onde:

q_t : a quantidade adsorvida (mmol/g);

C : intercepção da reta no gráfico de q_t em função de $t^{0,5}$;

k_i : constante de difusão intrapartícula (mmol/(g.min)).

3.12. A temperatura no processo de adsorção

A análise da influência da temperatura é relevante, pois permite verificar a natureza das reações de adsorção, sendo que estas podem ser reações endotérmicas ou exotérmicas. A influência da temperatura sobre a transferência de massa de solutos é complexa, pois o transporte para os locais de ligação por difusão e quimiossorção aumenta com o aumento da temperatura (SITE, 2001 apud ELSHAFEI *et al.*, 2009).

As alterações na energia livre padrão ou energia de Gibbs (ΔG) em J/mol, a entalpia (ΔH) em kJ/mol e entropia (ΔS) em J/mol/K de adsorção foram calculadas a partir da seguinte equação (ONAL, 2006):

$$\Delta G^\circ = -R T \ln k_c \quad (3.12)$$

Onde:

R : constante do gás (J/(mol.K));

K_c : constante de equilíbrio;

T : temperatura (K).

O valor de K_c é calculada a partir da equação:

$$k_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (3.13)$$

Onde:

C_{Ae} e C_e : concentração de equilíbrio de íons do adsorvato no adsorvente e na solução (mmol/mL), respectivamente.

Entalpia e entropia padrão de adsorção podem ser calculadas a partir de equação van't Hoff (ONAL, 2006):

$$\ln k_c = - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (3.14)$$

Onde:

$-\Delta H/R$: inclinação da reta no gráfico de van't Hoff;

$\Delta S/R$: interceptação no gráfico de van't Hoff.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras de lama vermelha

A lama vermelha utilizada neste trabalho é de uma empresa produtora de alumínio localizada na cidade de Alumínio, interior de São Paulo (Figura 4).

Figura 4 - Imagem de satélite da lagoa de decantação de lama vermelha em Alumínio – SP.



Fonte: Google Earth (2015).

Esta empresa é a maior indústria integrada de alumínio do mundo, realizando desde o processamento da bauxita até a fabricação de produtos. Além disso, assumiu em 2005 a posição de segunda maior produtora de alumínio primário do país, tendo elevado sua produção de 340 para 400 mil toneladas por ano. Na Figura 5 está apresentada uma vista aérea da indústria na cidade de Alumínio (SP).

Figura 5 - Vista aérea da empresa na cidade de Alumínio (SP).



Fonte: Companhia Brasileira de Alumínio – CBA (2015).

4.2. Secagem e análise granulométrica

Dando início aos experimentos, as amostras de lama vermelha foram secas na estufa durante 24 horas a 60°C. Posteriormente, foram separadas 4 amostras de 100 g cada, para futura realização de experimentos com a lama natural e ativadas.

Para a análise granulométrica das amostras de lama vermelha “*in natura*”, seguiu-se os procedimentos descritos por Klute (1986). Primeiramente preparou-se o dispersante químico. Foram pesados 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. Foram pesados 50 g da lama vermelha “*in natura*” e adicionados 250 ml do dispersante químico, esta solução foi levada à agitação por 17 horas à 170 rpm.

Após a agitação, a solução foi transferida para uma proveta de 1000 ml e seu volume foi completado com água destilada. A suspensão foi agitada durante um minuto. Então, o densímetro foi colocado na solução e iniciou-se a contagem do tempo com um cronômetro. Após 35 s, a leitura do densímetro foi efetuada durante 5 s. Após duas horas, a leitura foi efetuada novamente, seguindo o mesmo protocolo.

As frações granulométricas foram calculadas a partir das equações:

$$\% \text{ argila} = [(L2 - LB) / (50 \times f)] \times 100 \quad (4.1)$$

$$\% \text{ silte} = \{[(LI - LB) - (L2 - LB)] / (50 \times f)\} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\% \text{ areia} = \{[(50 \times f) - (LI - LB)] / (50 \times f)\} \times 100 \quad (4.3)$$

Onde:

LB: Leitura do branco;

LI: Primeira leitura;

L2: Segunda leitura

f: fator de correção devido a umidade (neste caso não houve umidade).

4.3. Ativação da lama vermelha

Todas as amostras a serem ativadas foram destorroadas em cadinhos de porcelana e passadas na peneira com aberturas de 150 µm. Os procedimentos foram feitos com quatro tratamentos diferentes, sendo um deles a lama vermelha natural.

Iniciando a ativação, as amostras da lama vermelha foram colocadas em béqueres, misturadas ao HCl 0,05 N, sendo um grama de lama vermelha por 25 mL de HCl 0,05 N. Os béqueres com a mistura foram colocados na mesa agitadora por 2 horas. Em seguida, os béqueres permaneceram em repouso para decantação da lama ativada. Então, o sobrenadante foi retirado por meio de uma pequena mangueira e à lama vermelha restante foi acrescentada água destilada, repetindo-se o processo por mais uma vez. A lama restante foi seca durante a noite a 60°C na estufa. A técnica de tratamento com ácido é uma forma de melhorar a adsorção da lama vermelha, pois é capaz de remover fósforo inorgânico e metais pesados dela. (SANTONA, 2006).

No tratamento térmico da lama vermelha também foram utilizadas amostras de aproximadamente 100 g cada. As amostras foram levadas à mufla à 400°C, durante duas horas.

O tratamento com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N também foi realizado em amostras de aproximadamente 100 g cada, seguindo os mesmos procedimentos da ativação com HCl 0,05 N. As amostras de lama vermelha após as ativações estão ilustradas na Figura 6.

Para cada ativação de lama vermelha, bem como para a lama “*in natura*” foram determinados o pH, a condutividade elétrica, o ponto de carga zero (PCZ), a capacidade de troca catiônica (CTC), a caracterização da área superficial e a identificação mineralógica.

Figura 6 - Amostras de lama vermelha natural e ativada a 400°C, HCl 0,05 N e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N.



Fonte: O autor (2015).

4.4. Determinação do pH e condutividade elétrica

Os valores de pH e condutividade elétrica foram determinados na proporção 1:25 (grama de lama vermelha por mL de água destilada e deionizada) (EMBRAPA, 1997). Misturou-se 1 grama de lama à 25 mL de água destilada e iniciou-se a medição. Na determinação do pH foi utilizado o peagâmetro *pH 100 EcoSense (YSI) – Model: pH 100*. Já 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 (1,0 mmol/L) de condutividade conhecida, ou seja, 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C.

4.5. Determinação do ponto de carga zero - PCZ

O ponto de carga zero (PCZ) é uma determinação de muita importância em solos que apresentam a possibilidade de reverter a carga superficial líquida, de negativa para positiva, com a diminuição do pH. O PCZ pode ser determinado e definido como o pH da solução em equilíbrio com a lama vermelha na 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 solos e a matéria orgânica, para abaixá-lo.

Foi determinado o PCZ para se ter uma referência da carga líquida da superfície dos adsorventes para um determinado valor de pH. Os adsorventes podem apresentar cargas negativas quando o pH do meio for maior que o PCZ e cargas positivas quando o valor de pH estiver abaixo do PCZ. O cálculo do PCZ foi feito de acordo com Keng & Uehara (1974), por meio da Equação 4.4.

$$\text{PCZ} = (2 \times \text{pH}_{\text{KCl}}) - (\text{pH}_{\text{água}}) \quad (4.4)$$

Foi necessário medir o pH em solução de KCl, para determinação do PCZ, para isso pesou-se 1g de cada amostra, adicionou-se a cada amostra 25mL de KCl 1 mol/L, agitou-se a solução e então, realizou-se a medição do pH com o peagâmetro.

4.6. Determinação da capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi realizada de acordo com o procedimento de Embrapa (1997), sendo obtida através da Equação 4.5.

$$CTC = [8 (MEDTA.Vb) - (MEDTA.Vam)].10^6 \quad (4.5)$$

Onde:

CTC: capacidade de troca catiônica (mmol(+)/kg);

MEDTA: concentração molar do EDTA (mol/L);

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

Vam: volume de EDTA gasto na titulação da amostra (L).

4.7. Caracterização da área superficial específica

As amostras de lama vermelha foram caracterizadas quanto a sua área específica superficial a partir das curvas de adsorção de nitrogênio.

A técnica de adsorção física de nitrogênio consiste na passagem de nitrogênio gasoso sobre o sólido a pressões relativas. O nitrogênio adsorvido causa alteração na composição do gás de saída, detectada por condutividade térmica, e a dessorção ocorre pelo aquecimento da amostra devido à retirada do frasco contendo o nitrogênio líquido. Os picos de adsorção e dessorção são registrados com sinais contrários, porém com a mesma linha base que corresponde à posição de equilíbrio da amostra (RODRIGUES, 2008 apud JESUS, 2011).

As amostras foram degaseificadas à temperatura de 200°C, durante um período de 8 horas, antes de serem analisadas. Para obtenção das isotermas de adsorção de nitrogênio, à temperatura de -196°C e faixa de vapor de 0,01 a 0,99, foi utilizando o equipamento *Micromeritics – Asap Tristar 3000*. Utilizando-se o modelo matemático de brunauer, emmett e teller (Bet - Brunauer *et al.*, 1938), baseado na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas, foram calculadas as áreas superficiais específicas e tamanhos dos grãos.

4.8. Análise química

A análise química dos quatro tipos de lama vermelha estudados neste trabalho, foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), empregando amostra fundida em matriz de Borato e, posteriormente, foram prensadas. Essa técnica analítica forneceu informação qualitativa e quantitativa sobre a composição química elementar das amostras. O equipamento utilizado para a obtenção das medidas de FRX foi um espectrômetro seqüencial Philips, modelo PW 2400, nos laboratórios do IGCE-UNESP (LABOGEO), Rio Claro. Os elementos foram detectados em pastilhas fundidas preparadas a partir da fusão de 0,72 g de amostra misturados a 6,5 g de tetraborato de lítio.

Em seguida foram pesados 7,0 g de amostra e 1,75 g de cera em pó, homogeneizados, prensados com Prensa Herzog, identificados e levados para leitura.

4.9. Identificação mineralógica

As análises mineralógicas por difração de raios X (DRX) das lamas naturais e ativadas foram realizadas em um difratômetro, medidas com radiação de Cu ($WL = 1,542\text{\AA}$) e filtro de Ni. A velocidade do goniômetro foi definida com 3 graus por minuto e tempo de exposição de 1s por cada passo de $0,05^\circ$.

O estudo morfológico foi feito por um Microscópio Eletrônico de Varredura e um sistema de espectrometria de energia dispersiva acoplado - MEV-EDS (*JEOL JSM-6010LA*) através das micrografias obtidas por elétrons secundários (SEI), do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba, sendo que quatro regiões diferentes das amostras foram analisadas, com os aumentos de 950, 2500, 5000 e 9500 vezes. A análise elementar foi feita por um Espectrômetro de Dispersão de Energia acoplado ao MEV, foram analisadas três regiões diferentes, cada uma com seis pontos, dando um total de 18 pontos, por amostra. As amostras foram fixadas no suporte com o auxílio de uma fita de carbono.

Para evitar o carregamento de algumas amostras e perda da qualidade da imagem, estas foram recobertas por um filme fino de ouro e platina através do equipamento *Denton*

Vacuum Desk V, do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba.

Esta técnica permite inferir fases minerais com porcentagem de ocorrência menor que 5%, fator limitante para a difração de raios X.

4.10. Preparação para os testes de adsorção

A preparação de amostras foi realizada de acordo com os procedimentos de Santona *et al.* (2006). Primeiramente foram preparadas soluções de oito diferentes concentrações de nitrato de cádmio tetrahidratado, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, variando de 0,5 mmol/25ml a 4,0 mmol/25ml para ambos os metais. A cada uma das soluções foi adicionado 1 g de cada forma da lama vermelha. As soluções foram agitadas a 145 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente (próximo a 25°) e em seguida, decantadas. Retirou-se o sobrenadante e foram levados à centrífuga durante 20 minutos a 3000 rpm. Finalmente, foram transferidos os sobrenadantes da solução e adicionado ácido nítrico, para evitar deposição do metal no recipiente. O pH natural da mistura foi medido em torno de 5 e 5,5. Foram armazenados em geladeira.

No total, foram analisadas 246 amostras, sendo 123 de cada metal: oito concentrações diferentes para quatro ativações diferentes da lama vermelha em triplicata; mais oito concentrações diferentes para o branco em triplicata; mais o branco de água e ácido para cada metal.

4.11. Isotermas de adsorção

A adsorção de moléculas nos minerais da lama vermelha pode ser representada por uma equação química do seguinte tipo:

$$a + b \leftrightarrow ab \quad (4.6)$$

Onde:

a : substância adsorvida (adsorvato), no caso, o Cd^{2+} e/ou o Pb^{2+} ;

b : adsorvente, no caso, a lama vermelha;

ab : composto adsorvido.

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de substância que pode ser retida na superfície do mesmo. Há muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água, os mais comuns são o de Freundlich e o de Langmuir. A Equação 3.3 de Langmuir e a Equação 3.4 de Freundlich são empíricas e muito utilizadas porque descrevem com precisão os dados de ensaios de adsorção.

A partir dos valores obtidos com a leitura do equipamento *Thermo ICAP - 6000*, foram calculadas as médias das triplicatas, quando o valor de uma das amostras destoava consideravelmente das outras, esse foi descartado. As concentrações iniciais a serem utilizadas nos cálculos foram obtidas a partir da análise dos brancos. O branco de ácido nítrico e água também foram quantificados pelo *Thermo ICAP - 6000*, mas devido ao baixíssimo valor obtido, ele foi desconsiderado nos cálculos.

Os valores de q_e , em mmol/g, foram calculados de acordo com Tchobanoglous (2003). Primeiramente, conheceram-se as concentrações iniciais do metal nas amostras, que no caso, foram os valores obtidos para o branco, que foram semelhantes aos esperados teoricamente. Então, utilizou-se a equação:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V \quad (4.7)$$

Onde:

C_0 : concentração inicial do metal (mmol/25mL);

C_e : concentração do metal obtida na leitura do equipamento *Thermo ICAP - 6000* (mmol/25mL);

m : massa do adsorvente (g);

V : volume da solução (mL).

Além disso, foram calculados os desvios padrão dos resultados obtidos das amostras em triplicatas.

4.12. Variação do pH no processo de adsorção

Para a análise da influência do pH na adsorção foram feitos os procedimentos de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} de acordo com os procedimentos de Santona *et al.* (2006), para as quatro formas da lama vermelha, controlando diferentes valores de pH de tal modo que verificasse o melhor pH para a adsorção. Para cada amostra de Cd^{2+} , uma solução contendo 1 grama de lama e metal na concentração 1 mmol/25ml foi incluída. Para cada amostra de Pb^{2+} , uma solução contendo 0,5 grama de lama e metal na concentração de 0,5 mmol/25ml foi incluída. Foram ajustados 5 valores de pH diferentes: pH 2, 4, 7, 10 e 12. Os procedimentos foram feitos em triplicata utilizando o pH de bancada QX 1500 QUALXTRON. Em seguida as amostras foram colocadas na mesa agitadora durante 5 horas a 145 rpm e a cada 15 minutos era feito o controle do pH com gotículas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio diluídos. Em seguida, as soluções foram decantadas para a retirada do sobrenadante e levados à centrífuga a 3000 rpm durante 25 minutos. Finalmente, os sobrenadantes foram transferidos para os tubos de 5 ml adicionando ácido nítrico, para evitar deposição do metal no recipiente. Foram armazenados em geladeira.

A partir dos valores obtidos com a leitura do equipamento *Thermo ICAP - 6000*, foram calculadas as médias das triplicatas, quando o valor de uma das amostras destoava consideravelmente das outras, esse foi descartado. As concentrações iniciais a serem utilizadas nos cálculos foram obtidas a partir da análise dos brancos. As porcentagens foram calculadas de acordo com a Equação (4.8):

$$\text{Porcentagem de Adsorção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (4.8)$$

Onde:

C_0 : concentração inicial do metal (mmol/25mL);

C_e : concentração do metal obtida na leitura do equipamento *Thermo ICAP - 6000* (mmol/25mL).

Além disso, foram calculados os desvios padrão das porcentagens calculadas para as amostras em triplicatas.

No total, foram analisadas 150 amostras, sendo 75 de cada metal: uma concentração para as quatro formas diferentes da lama vermelha e para o branco, todos em triplicata, para cada pH analisado.

4.13. Tempo de equilíbrio e cinética da reação

Para análise do tempo de equilíbrio na adsorção foram feitos os procedimentos de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} de acordo com os procedimentos de Santona *et al.* (2006), para as quatro formas da lama vermelha. Durante o procedimento da adsorção, as amostras contendo lama e metal, foram interrompidas em diferentes tempos de tal modo que verificasse o tempo necessário para ocorrer a máxima adsorção. Para cada amostra, uma solução contendo 1 grama de lama e metal na concentração 1 mmol/25ml foi incluída. Os procedimentos foram feitos em triplicata. As amostras foram colocadas na mesa agitadora a 145 rpm e retiradas em 6 tempos diferentes, a primeira amostra aos 15 minutos, depois 60, 120, 420, 660 e 1440 minutos. Cada amostra retirada foi decantada para a retirada do sobrenadante e levada a centrífuga a 3000 rpm durante 25 minutos. Os sobrenadantes foram transferidos para os tubos de 5 ml adicionando ácido nítrico, para evitar deposição do metal no recipiente. Foram armazenados em geladeira.

A partir dos valores obtidos com a leitura do equipamento *Thermo ICAP - 6000*, foram calculadas as médias das triplicatas, quando o valor de uma das amostras destoava

consideravelmente das outras, esse foi descartado. As concentrações iniciais a serem utilizadas nos cálculos foram obtidas a partir da análise dos brancos. Os valores de q_e , em mmol/g, foram calculados conhecendo as concentrações iniciais do metal nas amostras, que no caso, foram os valores obtidos para o branco, utilizando a Equação (4.7).

Além disso, foram calculados os desvios padrão dos resultados obtidos das amostras em triplicatas.

Os estudos da cinética de reação foram realizados de acordo com os dados utilizados para verificar o tempo de equilíbrio da adsorção, a partir de gráficos de q_e (mmol/g) em função do tempo, possibilitando realizar o ajuste em quatro modelos matemáticos: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartículas.

No total, foram analisadas 180 amostras, sendo 90 de cada metal: uma concentração para as quatro formas diferentes da lama vermelha e para o branco, todos em triplicata, para cada tempo analisado.

4.14. Variação da temperatura no processo de adsorção

Para análise da variação de temperatura na adsorção foram feitos os procedimentos de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} de acordo com os procedimentos de Santana *et al.* (2006), para as quatro formas da lama vermelha, para diferentes temperaturas. Para cada amostra, uma solução contendo 0,5 grama de lama e metal na concentração 1 mmol/25ml foi incluída. Foram analisadas três temperaturas diferentes: 303 K (30°C), 313 K (40°C), 323 K (50°C). Os procedimentos foram feitos em triplicata. Em seguida as amostras foram colocadas na mesa agitadora a 145 rpm, dentro da capela fechada, controlando a temperatura com duas chapas aquecedoras ao redor. Após 7 horas de tempo de contato, as amostras foram retiradas e decantadas para a retirada do sobrenadante, e então seguiram para a centrifuga a 3000 rpm durante 25 minutos. Finalmente, os sobrenadantes foram transferidos para os tubos de 5 ml adicionando ácido nítrico, para evitar deposição do metal no recipiente. Foram armazenados em geladeira.

A partir dos valores obtidos com a leitura do equipamento *Thermo ICAP - 6000*, foram calculadas as médias das triplicatas, quando o valor de uma das amostras destoava

consideravelmente das outras, esse foi descartado. As concentrações iniciais a serem utilizadas nos cálculos foram obtidas a partir da análise dos brancos. As porcentagens foram calculadas de acordo com a equação (4.8).

Além disso, foram calculados os desvios padrão das porcentagens calculadas para as amostras em triplicatas.

No total, foram analisadas 30 amostras, sendo 15 de cada metal: uma concentração para as quatro diferentes formas da lama vermelha e para o branco, todos em triplicata.

4.15. Técnica de identificação do melhor ajuste matemático aos dados experimentais

O ajuste dos dados é de grande importância para encontrar uma equação que possa ser usada na comparação de diferentes adsorventes, além de aperfeiçoar o sistema de adsorção. Para examinar a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração de adsorvato, vários modelos são amplamente utilizados para ajustar os dados (BEHNAMFARD *et al.*, 2014).

De maneira a encontrar o modelo mais adequado para a adsorção de cádmio e chumbo pela lama vermelha natural e ativada, foram avaliados os parâmetros dos modelos matemáticos, incluindo os modelos das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir, e os modelos da cinética de reação de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartículas.

O método consiste na aplicação do erro relativo médio (ERM) para testar o modelo de melhor ajuste aos dados amostrados. O menor valor de ERM indica estimativa mais precisa dos valores de q_e (BEHNAMFARD *et al.*, 2014). O valor de *ERM* pode ser calculado pela seguinte Equação 4.9:

$$ERM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left\| \frac{(q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})}{q_{e \text{ exp}}} \right\| i \quad (4.9)$$

Onde:

$q_{e \text{ exp}}$: são concentrações obtidas experimentalmente (mmol/g);

$q_{e \text{ cal}}$: concentrações calculadas (mmol/g);

N : número de medições realizadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

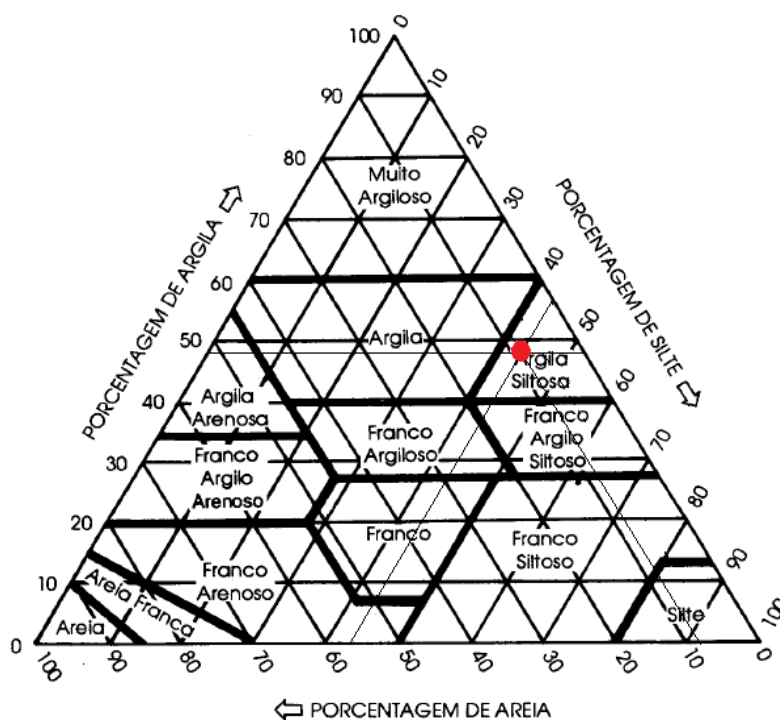
5.1. Frações granulométricas

Os resultados obtidos para frações granulométricas das amostras de lama vermelha mostram que ela apresenta em média, 49% de fração argila, 42% silte e 9% areia.

A argila é caracterizada por ter dimensões inferiores a 0,002 mm, elevada coesão, grande porosidade e fenômeno de adsorção intenso. As dimensões do silte variam entre 0,053 e 0,002 mm, também possui coesão e existência de fenômenos de adsorção, sua porosidade pode variar de média a pequena dependendo do arranjo das partículas.

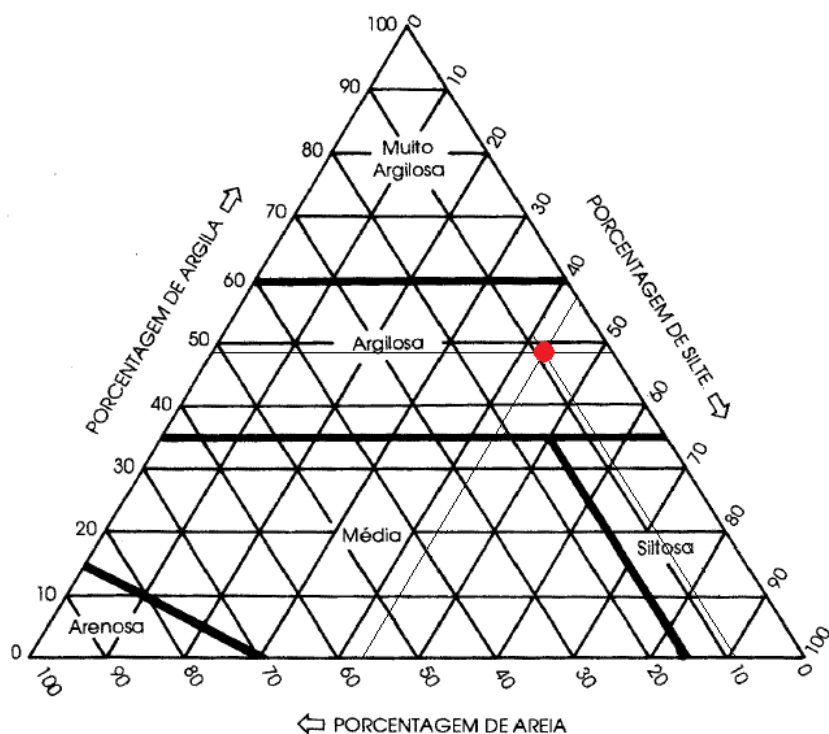
De acordo com o guia para classes de textura (Figura 7) e o guia para agrupamento de classes de textura (Figura 8), presentes no MANUAL TÉCNICO DE PEDOLOGIA do IBGE de 1994, as amostras de lama vermelha pertencem à classe de textura “argila siltosa” e “argilosa”, respectivamente.

Figura 7 - Guia para Classes de Textura.



Fonte: adaptado de Manual técnico de pedologia (1994).

Figura 8 - Guia para Grupamento de Classes de Textura



Fonte: adaptado de Manual técnico de pedologia (1994).

5.2. Caracterização da lama vermelha

Os resultados obtidos para a caracterização da lama vermelha natural e ativada térmica e quimicamente estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da caracterização das amostras de lama vermelha natural e ativada.

	Natural	Térmica a 400°C	HCl 0,05 N	Ca(NO ₃) ₂ 0,1 N
pH	10,2	11,2	8,7	8,1
Condutividade (µS/cm)	3800,0	1700,0	270,0	138,0
CTC (mmol₍₊₎/g)	109,0	100,5	112,0	109,5
Área superficial específica (m²/g)	31,0	56,0	79,0	40,0
Tamanho do poros (nm)	3,0 a 4,0	1,0 a 4,0	3,0 a 4,0	3,0 a 4,0
PCZ	8,8	7,7	9,9	11,3

5.2.1. *pH e condutividade elétrica*

A lama vermelha “*in natura*” possui um pH alcalino, com valor médio de 10,2, e alta condutividade elétrica (3800,0 $\mu\text{s}/\text{cm}$). Após as ativações com HCl e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ propostas, os valores de pH e condutividade elétrica reduziram-se para valores de 8,7 e 8,1 e 270,0 e 138,0 $\mu\text{s}/\text{cm}$, respectivamente. Já a ativação térmica elevou os valores de pH de 10,2 para 11,2 e diminuíram os valores de condutividade elétrica de 3800,0 para 1700,0 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

5.2.2. *Ponto de carga zero - PCZ*

A amostra que apresentou maior PCZ foi a lama ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ com 11,3. Em seguida foi a ativação com HCl, com 9,9 e pela lama natural com 8,8. Já o resultado mais baixo de PCZ encontrado foi de 7,7, obtido para a amostra ativada termicamente.

5.2.3. *Capacidade de troca catiônica - CTC*

A lama ativada com HCl apresentou a maior CTC com 112,0 mmol/g, evidenciando uma maior combinação química e reversível com cátions e, conseqüentemente, uma maior competência em reter poluentes orgânicos, íons, bactérias, vírus, microrganismos. (ARAÚJO, 1999 apud LARANJEIRA, 2003). A lama ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ apresentou o segundo maior resultado com 109,5 mmol/g, seguida da lama natural com 109,0 mmol/g e da ativada termicamente, com 100,5 mmol/g. Os valores encontrados estão dentro do esperado, uma vez que valores próximos foram encontrados na literatura, como 106,5 mmol(+)/kg (SANTONA *et al.*, 2006) e 120,6 mmol(+)/kg (COSTA *et al.*, 2009) para a lama vermelha natural e 98,2 mmol(+)/kg (SANTONA *et al.*, 2006) para a lama tratada com ácido clorídrico.

5.2.4. Área superficial específica

A amostra de lama tratada com HCl apresenta maior área superficial específica de 79,0 m²/g, indicando uma maior possibilidade de reação, mas não significa que esse tipo de ativação é o melhor para a adsorção dos metais. É necessário avaliar se as espécies minerais responsáveis pela adsorção dos metais que aparecem na amostra e verificar se são suficientes para a eficiência da adsorção.

A amostra ativada termicamente apresentou área específica equivalente a 56,0 m²/g, já a ativada com Ca(NO₃)₂ apresentou 40,0 m²/g e, finalmente, a natural apresentou 31,0 m²/g.

5.2.5. Tamanho dos poros

Em relação ao tamanho dos poros, o diâmetro dos poros para a lama vermelha natural e ativada quimicamente estão entre 3,0 a 4,0 nm e são classificadas como mesoporos. A amostra de lama vermelha ativada a 400°C apresentou diâmetros que variam entre 1,0 a 4,0 nm, podendo ser classificados como micro a mesoporos. De acordo com Antunes *et al.* (2012), o surgimento de microporos em alguns minerais pode ser explicado devido ao tratamento térmico da lama vermelha natural.

5.2.6. Análise química

Por meio da fluorescência de raios-X, foram analisados os elementos maiores contidos em 4 amostras de lama vermelha, com vistas à obtenção de suas concentrações. Os resultados das análises são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados das porcentagens da análise química (%).

Lama Vermelha	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
Natural	16,06	11,20	15,50	38,56	0,28	0,14	4,11	4,84	0,26	0,36	8,70
HCl	14,85	8,72	16,49	35,06	0,27	0,12	8,19	2,31	0,29	0,39	13,32
Nitrato	16,56	7,39	25,06	39,57	0,40	0,11	6,12	2,40	0,68	0,47	1,24
Térmica	16,29	8,66	17,50	35,77	0,24	0,10	3,55	4,45	0,37	0,37	12,70

As amostras possuem teores de Fe₂O₃ variando de 35 a 39 %, Al₂O₃ de 15 a 25 % e SiO₂ de 14 a 16 %, indicando que possuem maiores percentuais de hematita, alumina e quartzo, respectivamente. Ainda foi constatado que todas as amostras possuem baixos teores de MnO, MgO, K₂O e P₂O₅ na sua composição.

5.2.7. Identificação mineralógica

Através da análise dos difratogramas de raio X, a lama vermelha em sua forma natural apresentou dickita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) componente do grupo caulinita, sodalita (Na₈(ClOH)₂(Al₆Si₆O₂₄)), gibbsita (Al(OH)₃), goehtita (FeOOH), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), hematita (Fe₂O₃), quartzo (SiO₂) e calcita (CaCO₃). Sendo os maiores picos para a gibbsita e goehtita. Para determinar a mineralogia pelo MEV-EDS, analisaram-se as imagens juntamente com os gráficos de picos dos elementos químicos, gerados pelo equipamento. Na Figura 10 foi possível identificar apenas a sodalita e gibbsita, devido à escolha do ponto para amostragem e a presença de elementos químicos que compõem essas estruturas, como sódio e silício para a sodalita e alumínio para a gibbsita.

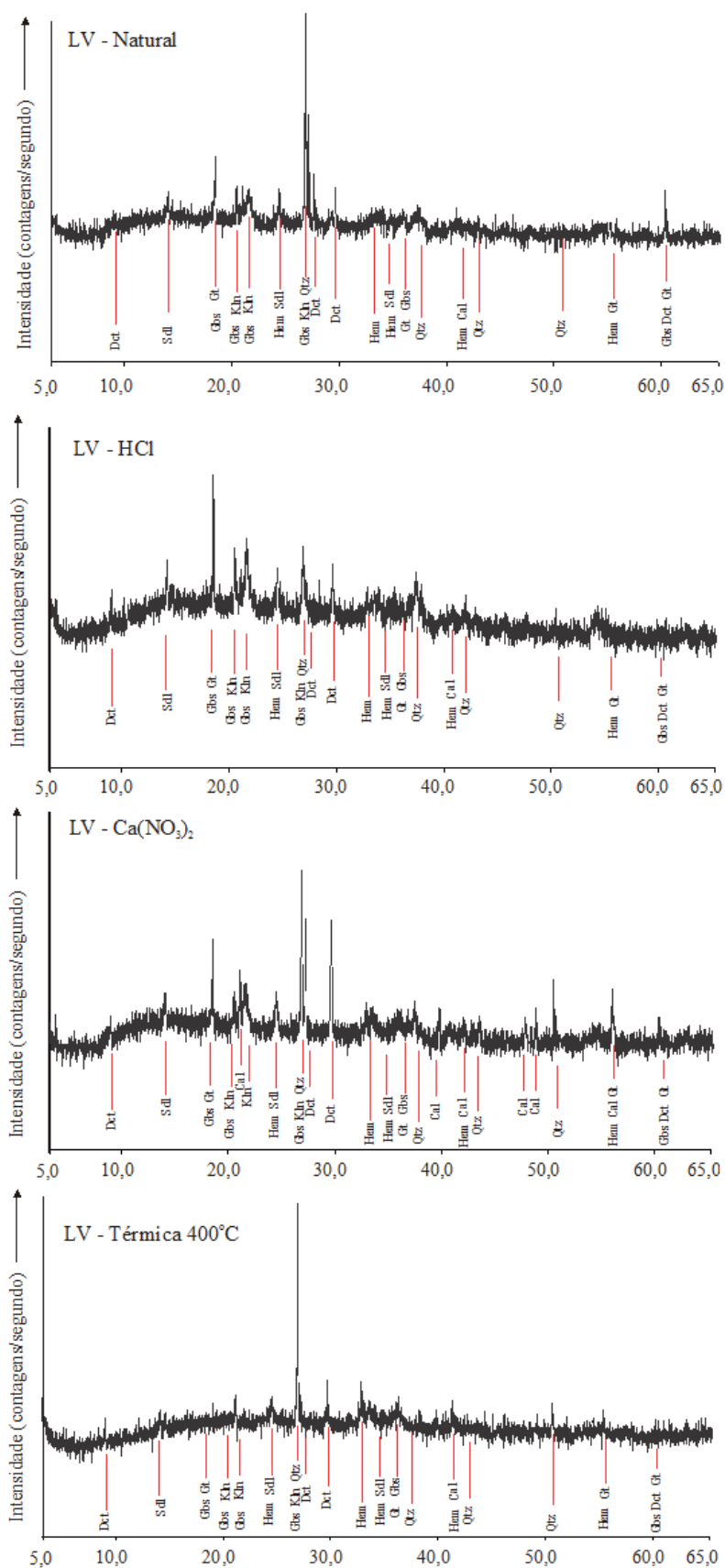
O difratograma da lama ativada com HCl apresentou os mesmos minerais da lama natural, diferenciando-se apenas nos tamanhos dos picos porém em quantidade próxima (Figura 9). O mesmo aconteceu na análise do MEV-EDS, sendo identificados sodalita e gibbsita (Figura 11).

Para a lama ativada com Ca(NO₃)₂, além dos mesmos minerais identificados para a lama natural e ativada com HCl, o difratograma identificou maior quantidade de calcita devido a sua própria composição química (Figura 9). Os outros minerais se apresentaram em quantidades próximas as outras formas da lama. Na análise do MEV-EDS, em dois pontos da Figura 12, além de elementos que compõem a sodalita houve a quantificação de cálcio,

caracterizando uma sodalita com cálcio adsorvido, nos outros pontos foram identificados sodalita e gibbsita.

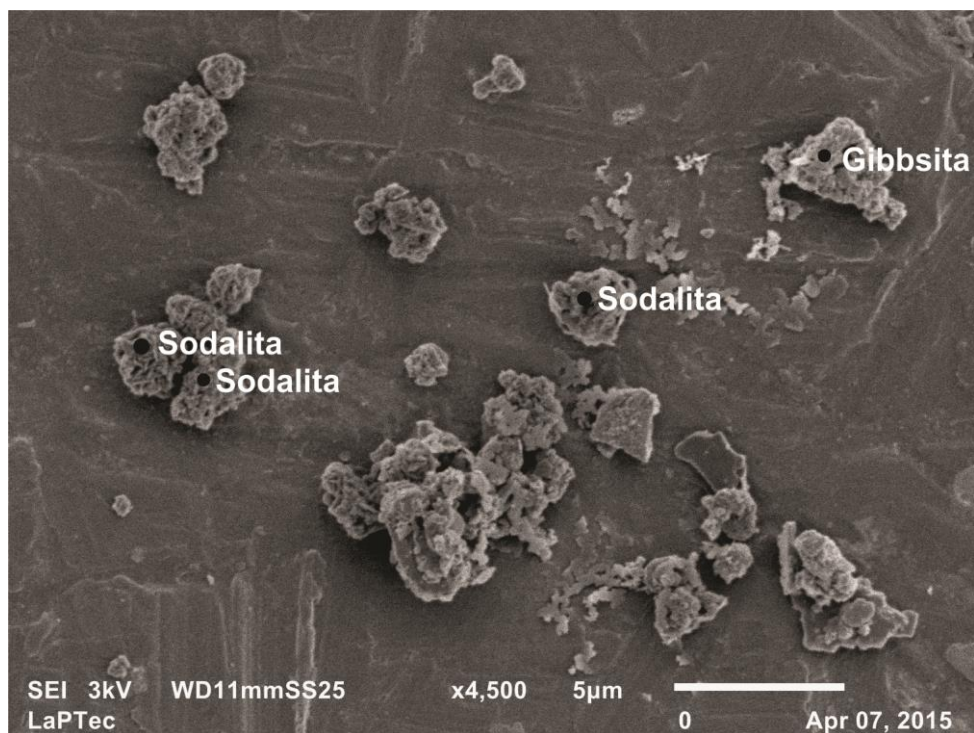
Por fim, comparando o difratograma da lama ativada termicamente a 400°C com os demais, no geral os picos dos minerais se mostraram menores, principalmente para goehtita e gibbsita. Já os picos de hematita se mostraram um pouco maiores. Este resultado significa que possivelmente houve a desidroxilação da goehtita para a formação da hematita. Além disso, o pico menos evidente da gibbsita evidencia uma reação de desidratação formando aluminas de transição. Na Figura 13, além de sodalita e gibbsita, em um dos pontos quantificados verificou-se a presença do elemento potássio que, juntamente com alumínio e silício também identificados, compõe a muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$).

Figura 9 - Difrátogramas de raios X para a lama natural, ativada térmica e quimicamente.



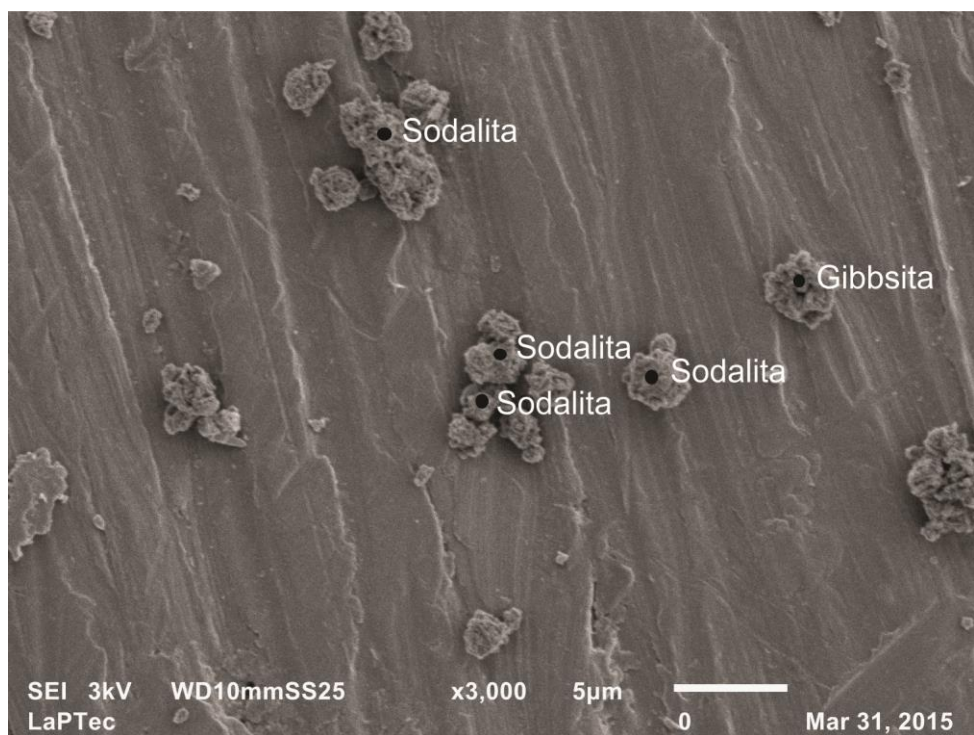
Fonte: O autor (2015).

Figura 10 - Fotos dos grãos minerais para a lama natural.



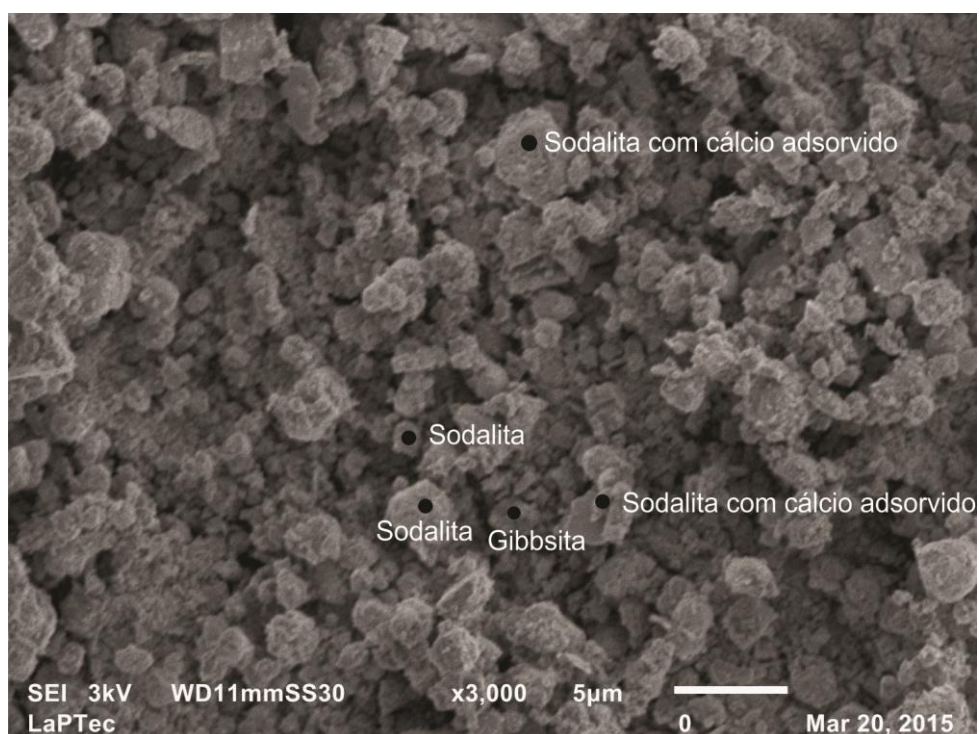
Fonte: O autor (2015).

Figura 11 - Fotos dos grãos minerais para a lama ativada com HCl.



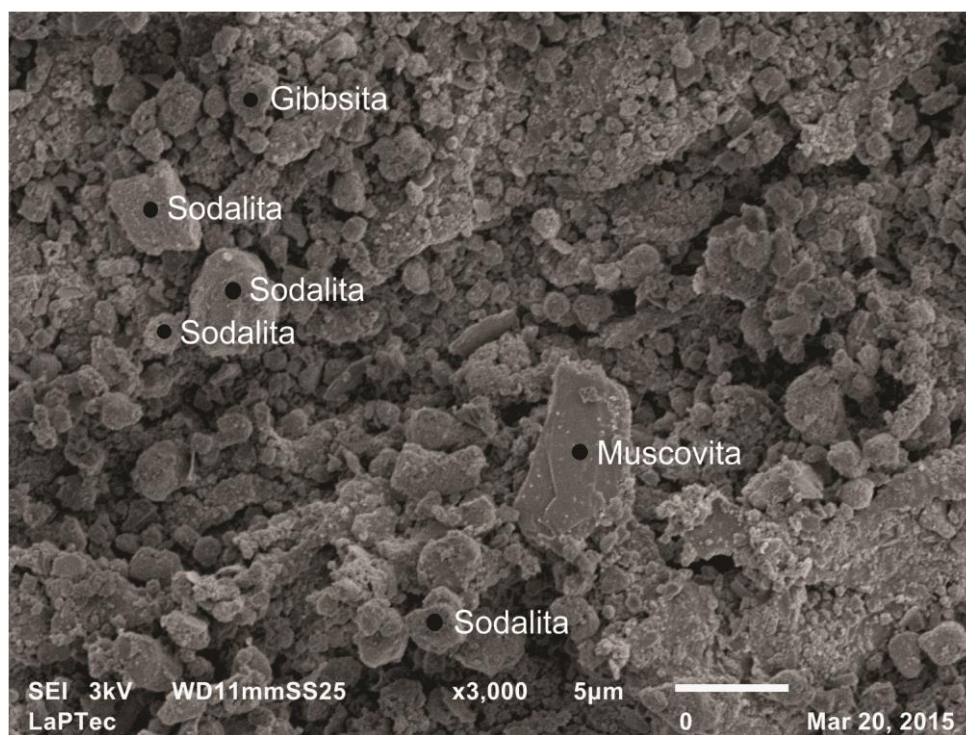
Fonte: O autor (2015).

Figura 12 - Fotos dos grãos minerais para a lama ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.



Fonte: O autor (2015).

Figura 13 - Fotos dos grãos minerais para a lama ativada a 400°C.



Fonte: O autor (2015).

5.3. Isotermas de adsorção

Os valores das concentrações iniciais obtidos através das análises dos brancos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores obtidos para C_0 (mmol/25mL) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Cádmio	Chumbo
C_0 (mmol/25mL)	C_0 (mmol/25mL)
0,57	0,80
1,17	1,25
2,15	1,73
2,52	2,41
2,99	4,30
3,79	5,80
4,13	6,31
4,70	7,25

Os valores obtidos para C_e e q_e , que foram utilizados para os dois modelos, estão apresentados nas Tabelas 6 a 9, para os quatro tipos de lama vermelha utilizados, para adsorção de cádmio e chumbo.

Analisando as Tabelas 6 a 9 pode-se perceber que lama ativada termicamente é a que apresenta os valores mais elevados de q_e , portanto possui a maior capacidade de adsorção de cádmio e chumbo, pois atinge seu $q_e \text{ máx}$ em um valor mais elevado que as demais isotermas. Além disso, infere-se que a lama ativada com HCl apresenta os menores valores de q_e em relação aos outros tipos de lama.

Tabela 6 - Valores de C_e e q_e para lama natural (C_{eN} e q_{eN}) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Cádmio		Chumbo	
C_{eN}	q_{eN}	C_{eN}	q_{eN}
0,50	0,07	0,03	0,77
0,60	0,56	0,14	1,10
1,17	0,98	0,40	1,33
1,62	0,90	0,52	1,88
2,49	0,51	2,01	2,29
2,82	0,98	3,58	2,22
3,03	1,10	4,39	1,92
4,65	0,06	5,10	2,15

Tabela 7 - Valores de C_e e q_e para lama ativada com ácido clorídrico (C_{eH} e q_{eH}) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Cádmio		Chumbo	
C_{eH}	q_{eH}	C_{eH}	q_{eH}
0,48	0,10	0,22	0,58
1,00	0,17	0,61	0,64
1,79	0,36	1,08	0,65
2,39	0,13	1,88	0,53
2,89	0,10	2,07	1,00
3,54	0,25	4,44	1,36
3,99	0,14	5,02	1,29
4,57	0,14	5,75	1,50

Tabela 8 - Valores de C_e e q_e para lama ativada com nitrato de cálcio (C_{eNIT} e q_{eNIT}) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

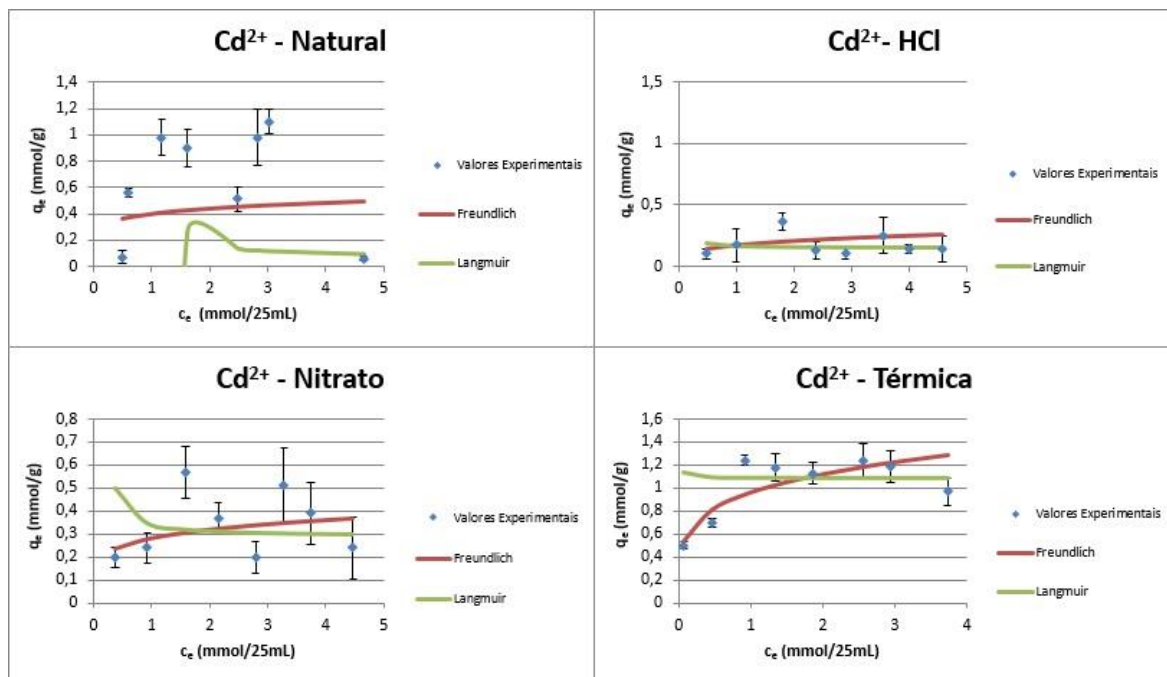
Cádmio		Chumbo	
C_{eNIT}	q_{eNIT} mmol/g	C_{eNIT}	q_{eNIT}
0,37	0,20	0,003	0,80
0,93	0,24	0,02	1,23
1,58	0,57	0,22	1,51
2,15	0,37	0,71	1,70
2,79	0,20	2,07	2,22
3,28	0,51	3,27	2,53
3,74	0,39	4,18	2,13
4,47	0,24	5,10	2,15

Tabela 9 - Valores de C_e e q_e para lama ativada termicamente a 400°C (C_{eT} e q_{eT}) para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Cádmio		Chumbo	
C_{eT}	q_{eT}	C_{eT}	q_{eT}
0,07	0,50	0,005	0,80
0,47	0,70	0,01	1,24
0,91	1,24	0,11	1,61
1,34	1,18	0,34	2,07
1,86	1,13	1,26	3,03
2,56	1,24	2,23	3,56
2,94	1,19	2,54	3,77
3,73	0,97	3,18	4,07

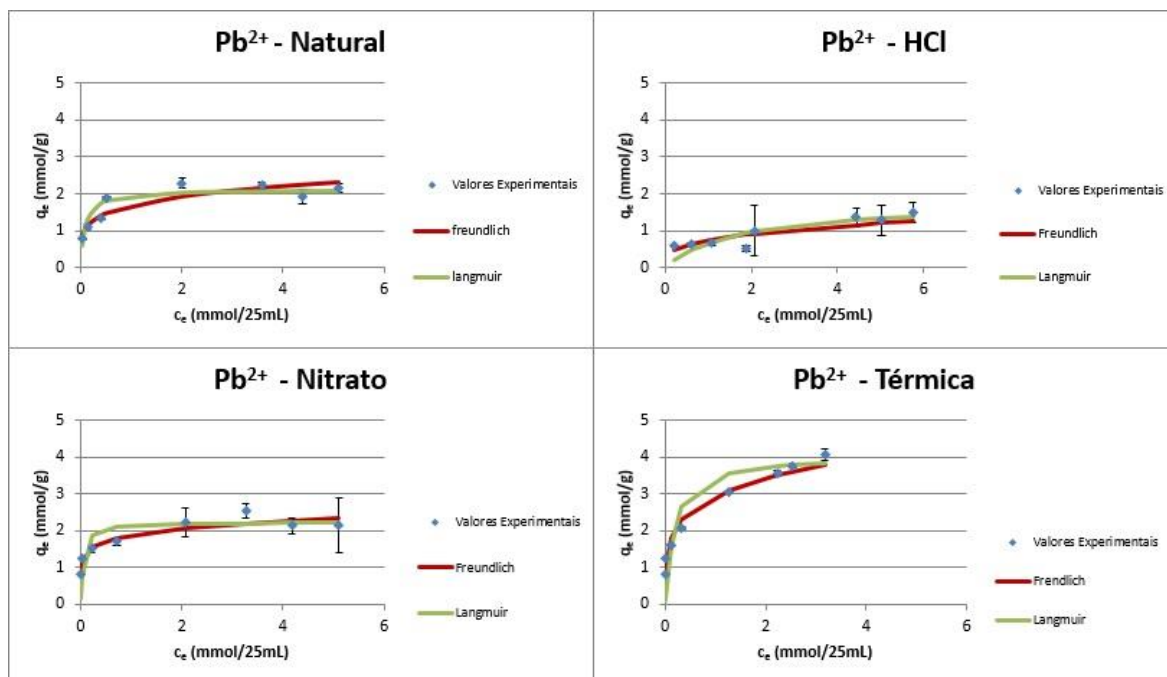
As Figuras 14 e 15 ilustram as isotermas de adsorção ($q_e \times C_e$), com os desvios padrão, do cádmio e do chumbo respectivamente, para os quatro tipos de lama vermelha utilizados.

Figura 14 - Isotermas de adsorção de cádmio para os quatro tipos de lama, natural, ativada com HCl, ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e ativada termicamente (condições: pH 5-5,5, temperatura 298 K, tempo de contato 24h).



Fonte: O autor (2015).

Figura 15 - Isotermas de adsorção de chumbo para os quatro tipos de lama, natural, ativada com HCl, ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e ativada termicamente (condições: pH 5-5,5, temperatura 298 K, tempo de contato 24h).



Fonte: O autor (2015).

Então, para ajustamento ao modelo de Freundlich, foram calculados os logs de C_e e q_e e as isotermas de adsorção foram linearizadas. A partir de suas equações da reta pode-se obter os parâmetros K_{ad} , $1/n$, R^2 e ERM. Os valores obtidos estão apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Valores de K_{ad} , $1/n$, R^2 e ERM para as diferentes ativações da lama, adsorção de Cd^{2+} .

	$K_{ad} (mmol/g)$	$1/n$	R^2	ERM
Lama natural	0,40	0,14	0,01	109,22
Lama ativada com HCl	0,17	0,28	0,09	44,79
Lama ativada com $Ca(NO_3)_2$	0,28	0,17	0,12	6,99
Lama ativada termicamente	0,96	0,22	0,74	1,40

Tabela 11 - Valores de K_{ad} , $1/n$, R^2 e ERM para as diferentes ativações da lama, adsorção de Pb^{2+} .

	$K_{ad} (mmol/g)$	$1/n$	R^2	ERM
Lama natural	1,68	0,20	0,88	0,58
Lama ativada com HCl	0,73	0,31	0,67	1,61
Lama ativada com $Ca(NO_3)_2$	1,88	0,13	0,95	0,34
Lama ativada termicamente	2,93	0,22	0,96	0,49

O parâmetro K_{ad} 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_{ad} e, para valores fixos de K_{ad} 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.

Analisando-se a Tabela 10, é possível perceber que o tipo de lama vermelha que apresentou o maior K_{ad} para o Cd^{2+} foi a lama ativada termicamente (0,96 mmol/g), seguida pela lama natural (0,40 mmol/g), pela lama ativada com $Ca(NO_3)_2$ (0,28 mmol/g) e pela lama ativada com HCl (0,17 mmol/g). Já pela Tabela 11, percebe-se que o tipo de lama vermelha que apresentou o maior K_{ad} para o Pb^{2+} também foi a lama ativada termicamente (2,93 mmol/g), seguida pela lama ativada com $Ca(NO_3)_2$ (1,88 mmol/g), pela lama natural (1,68 mmol/g), e pela lama ativada com HCl (0,73 mmol/g). Embora esses valores sejam bem próximos, pode-se constatar que a lama vermelha ativada termicamente

apresentou a maior capacidade de adsorção tanto do cádmio quanto do chumbo e a lama ativada com HCl, a menor para ambos.

Para ajustar os dados ao modelo de Langmuir, foram calculados os valores de C_e/q_e , assim as isotermas de adsorção foram linearizadas. A partir de suas equações da reta pode-se obter os parâmetros q_{max} , b , R^2 e ERM . Os valores obtidos estão apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Valores de q_{max} , b , R^2 e ERM para as diferentes ativações da lama, adsorção de Cd^{2+} .

	q_{max} (mmol/g)	b	R^2	ERM
Lama natural	0,07	-0,84	0,52	51,28
Lama ativada com HCl	0,14	-8,54	0,75	8,06
Lama ativada com $Ca(NO_3)_2$	0,29	-6,41	0,70	18,26
Lama ativada termicamente	1,09	-331,03	0,96	19,47

Tabela 13 - Valores de q_{max} , b , R^2 e ERM para as diferentes ativações da lama, adsorção de Pb^{2+} .

	q_{max} (mmol/g)	b	R^2	ERM
Lama natural	2,13	11,37	0,99	1,37
Lama ativada com HCl	1,79	0,57	0,76	3,53
Lama ativada com $Ca(NO_3)_2$	2,23	23,90	0,99	10,59
Lama ativada termicamente	4,04	5,76	0,98	16,38

O coeficiente q_{max} 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.

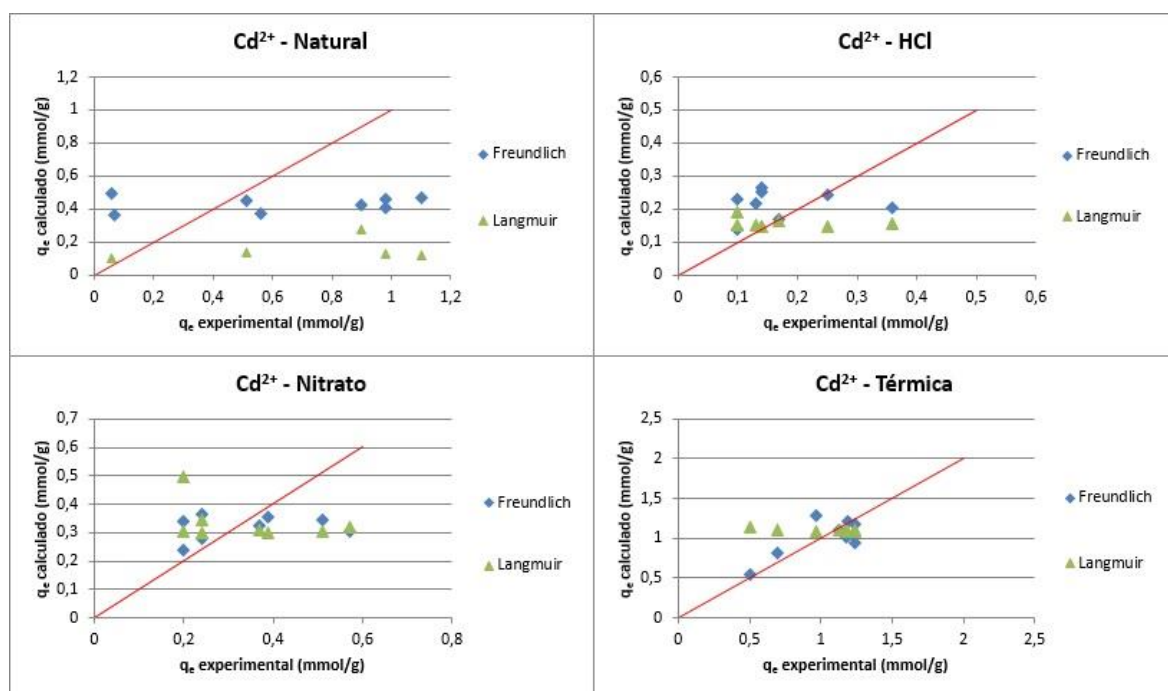
O tipo de lama vermelha que apresentou o maior q_{max} para o Cd^{2+} foi a lama ativada termicamente (1,09 mmol/g), seguida pela lama ativada com $Ca(NO_3)_2$ (0,29 mmol/g), pela lama ativada com HCl (0,14 mmol/g) e pela lama natural (0,07 mmol/g). Para o Pb^{2+} , percebe-se que o tipo de lama vermelha que apresentou o maior q_{max} também foi a lama ativada termicamente (4,04 mmol/g), seguida pela lama ativada com $Ca(NO_3)_2$ (2,23 mmol/g), pela lama natural (2,13 mmol/g) e pela lama ativada com HCl (1,79 mmol/g). É possível perceber que a lama vermelha ativada termicamente apresentou a maior capacidade de adsorção tanto do cádmio quanto do chumbo, pois suporta a maior quantidade do metal em

sua superfície; a menor capacidade de adsorção do cádmio foi para a lama natural, já para o chumbo foi a lama ativada com HCl.

Na adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} para todas as formas de ativações e também para a lama natural, percebe-se que o R^2 do modelo de Langmuir é maior que o R^2 do modelo de Freundlich, evidenciando uma melhor linearidade dos dados experimentais ao modelo de adsorção de Langmuir. Enquanto valores baixos de R^2 obtidos pelo modelo de Freundlich mostram a não linearidade. No entanto, o valor do ERM para o modelo de Freundlich na adsorção de Cd^{2+} por lama ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e termicamente, e de Pb^{2+} em todos os casos, foi menor do que para o modelo de Langmuir, isto indica que a melhor asserção de valores experimentais, nesses casos, é possível usando este modelo matemático. Já para a adsorção de Cd^{2+} por lama natural e ativada com HCl, o menor valor de ERM foi obtido para o modelo de Langmuir, mostrando que esse modelo se ajusta melhor a esses dados.

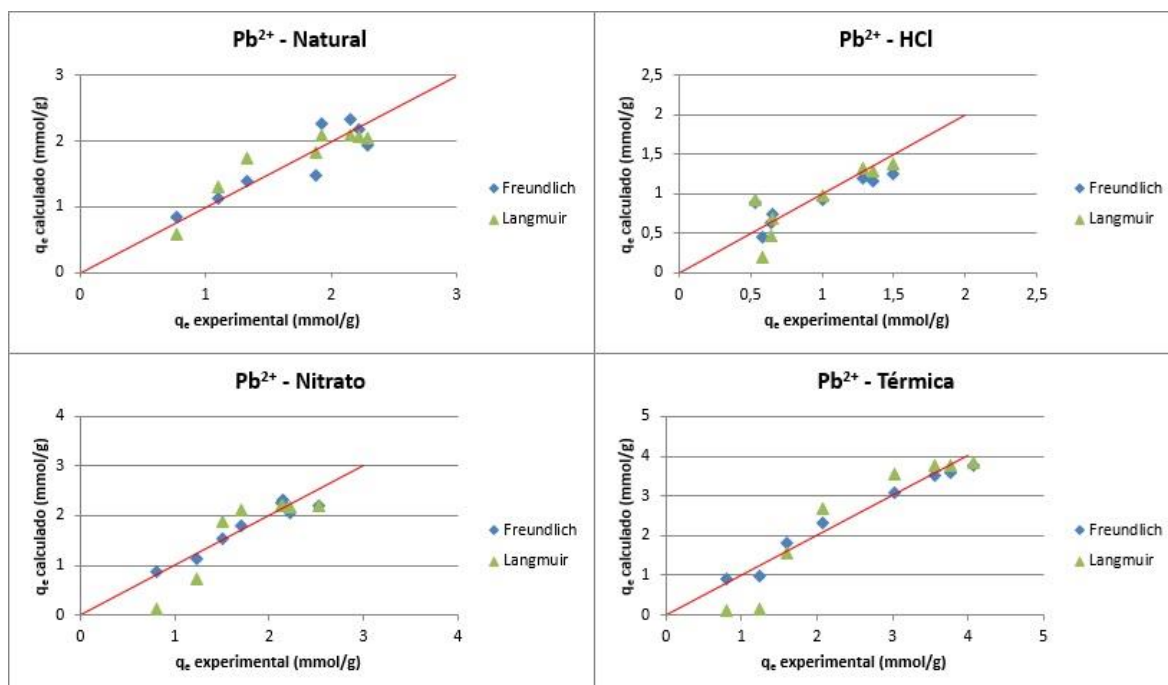
Para melhor comparação dos modelos matemáticos, nas Figuras 16 e 17 estão apresentados os gráficos de q_e calculados pelos modelos por q_e obtidos experimentalmente. Esses gráficos mostram que a proximidade dos valores de q_e calculado e q_e experimental foram muito similares para os dois modelos em todos os casos, com exceção apenas da adsorção de Cd^{2+} com lama natural e ativada com HCl. O modelo de Freundlich teve o q_e calculado ligeiramente mais próximo do q_e experimental principalmente para lama ativada termicamente na adsorção de Cd^{2+} e para todas as lamas na adsorção de Pb^{2+} , quando comparados ao modelo de Langmuir.

Figura 16 - Valores de q_e calculado x q_e experimental para diferentes modelos matemáticos na adsorção de Cd^{2+} .



Fonte: O autor (2015).

Figura 17 - Valores de q_e calculado x q_e experimental para diferentes modelos matemáticos na adsorção de Pb^{2+} .



Fonte: O autor (2015).

De maneira geral, a ativação que mais apresentou efeito sobre a capacidade de adsorção da lama vermelha foi a térmica a 400°C para ambos os metais e modelos. A

capacidade de adsorção dos metais pela lama vermelha pode ser comparada com valores encontrados na literatura (Tabela 14). No caso do cádmio, os valores encontrados neste estudo para a lama vermelha ativada termicamente só são menores que os apresentados por Santona *et al.* (2006) para lama natural. Porém, os resultados são maiores que os obtidos por Vaclavikova *et al.* (2005), Gupta *et al.* (2001) e Santona *et al.* (2006) para a lama vermelha natural e Lopez *et al.* (1998) e Apak *et al.* (1998) para lama vermelha ativada com sulfato de cálcio e HCl, respectivamente. Já em relação ao chumbo, todos os valores obtidos neste trabalho foram maiores que os encontrados por Apak *et al.* (1998) e Gupta *et al.* (2001), apenas o valor para lama vermelha ativada com ácido clorídrico foi menor que o encontrado por Santona *et al.* (2006) para a lama natural. As diferenças de adsorção devem estar atribuídas a diferentes condições de ativação das lamas vermelhas e até mesmo aos minerais descritos em cada tipo de lama vermelha estudada.

Tabela 14 - Comparação das capacidades de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} para diferentes tipos de lama vermelha (RM) com valores encontrados na literatura.

Metal	Adsorvente	Adsorção (mmol/g)	Referência
Cd^{2+}	RM – natural	0,88	Presente estudo
	RM – HCl	0,14	Presente estudo
	RM – térmica	1,09	Presente estudo
	RM – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,29	Presente estudo
	RM – CaSO_4	0,09	Lopez <i>et al.</i> (1998)
	RM – natural	1,35	Santona <i>et al.</i> (2006)
	RM – HCl	0,91	Santona <i>et al.</i> (2006)
	RM – HCl	0,95	Apak <i>et al.</i> (1998)
	RM – natural	0,61	Vaclavikova <i>et al.</i> (2005)
	RM – natural	0,10	Gupta <i>et al.</i> (2001)
Pb^{2+}	RM – natural	2,13	Presente estudo
	RM – HCl	1,79	Presente estudo
	RM – térmica	4,04	Presente estudo
	RM – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,23	Presente estudo
	RM – HCl	0,84	Apak <i>et al.</i> (1998)
	RM – natural	1,88	Santona <i>et al.</i> (2006)
	RM – HCl	0,77	Santona <i>et al.</i> (2006)
	RM – térmica + H_2O_2	0,35	Gupta <i>et al.</i> (2001)

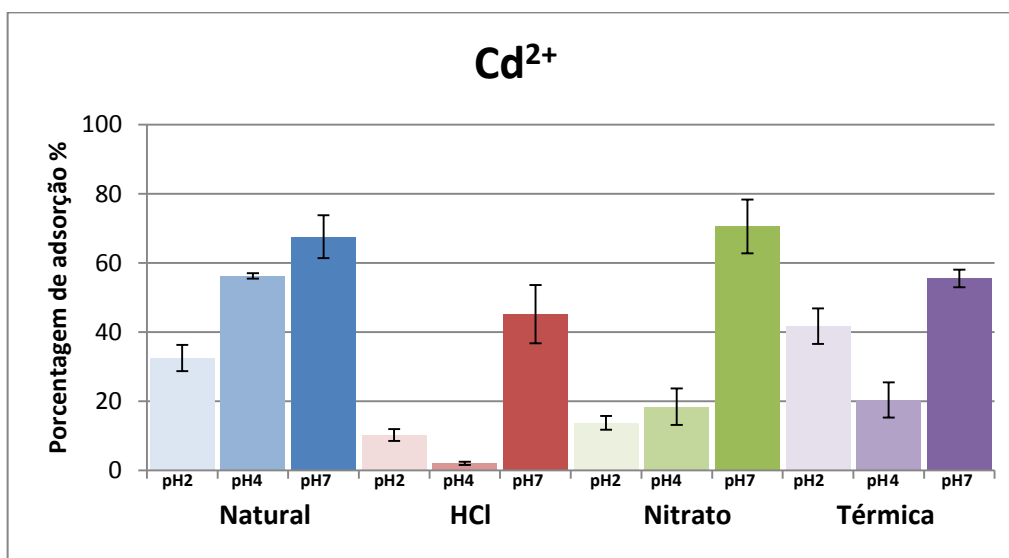
5.4. Influência do pH

Os ensaios de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , para todas as lamas, foram realizados para pH 2, 4, 7, 10 e 12. Para pH 10 e 12, os resultados mostraram adsorção total, na verdade essa adsorção pode não ter ocorrido totalmente pois existe a possibilidade de precipitação de metal nesses casos. De acordo com software CHEAQS, um programa de cálculo de equilíbrio químico que também resolve problemas de especiação em sistemas aquosos, foi possível verificar as porcentagens dissolvidas de metais para cada pH. Os resultados foram gerados especificando no programa as concentrações dos metais e os valores de pH das soluções.

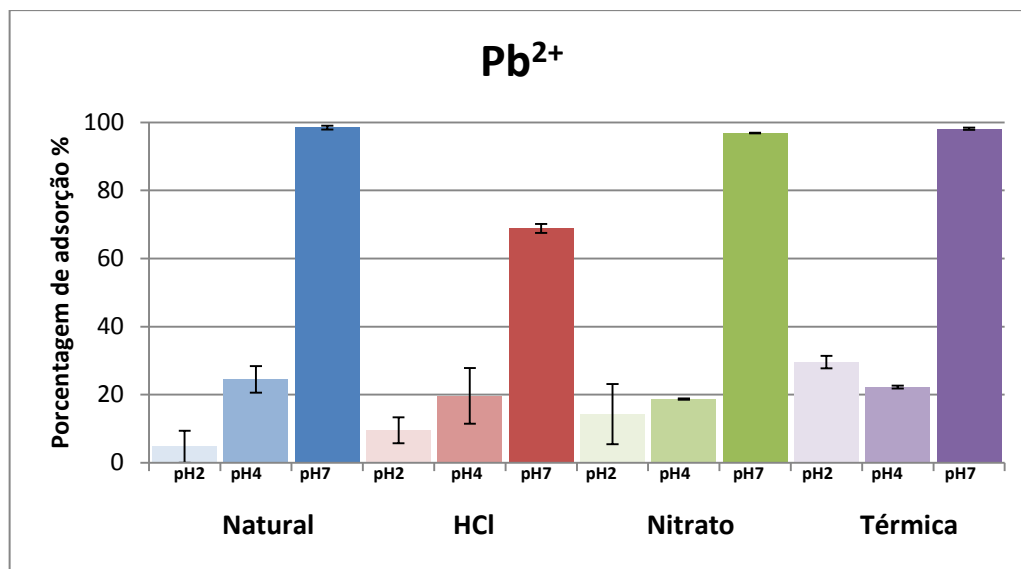
Esses resultados mostraram que para as soluções dos dois metais em pH 2, 4 e 7 existem 100% de espécies dissolvidas. Enquanto que para pH 10 e 12, tanto para o Cd^{2+} quanto para o Pb^{2+} , há espécies sólidas quase totalmente, mostrando 100% de espécies sólidas em pH 10 e 12 para o Cd^{2+} e, 99,73% em pH 10 e 98,55% em pH 12 de espécies sólidas para o Pb^{2+} . Sendo assim, não foi possível considerar os valores de pH mais altos, necessitando de mais estudos específicos sobre o comportamento do Cd^{2+} e do Pb^{2+} nessas condições.

Para identificar o melhor pH no processo da adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , para todas as quatro formas de lama, foram gerados gráficos com as porcentagens de adsorção e seus desvios padrão, em pH 2, 4 e 7 (Figuras 18 e 19).

Figura 18 - Adsorção de Cd^{2+} em diferentes pH.



Fonte: O autor (2015).

Figura 19 - Adsorção de Pb^{2+} em diferentes pH.

Fonte: O autor (2015).

Observou-se que para a maioria desses ensaios, o melhor pH se concentrou na faixa entre pH 4 e 7, com exceção da lama ativada termicamente para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , e da lama ativada com HCl para adsorção de Cd^{2+} , onde o pH 4 apresentou a menor porcentagem de adsorção. Em todos os casos a melhor eficiência de adsorção se mostrou próxima a neutralidade, em pH 7.

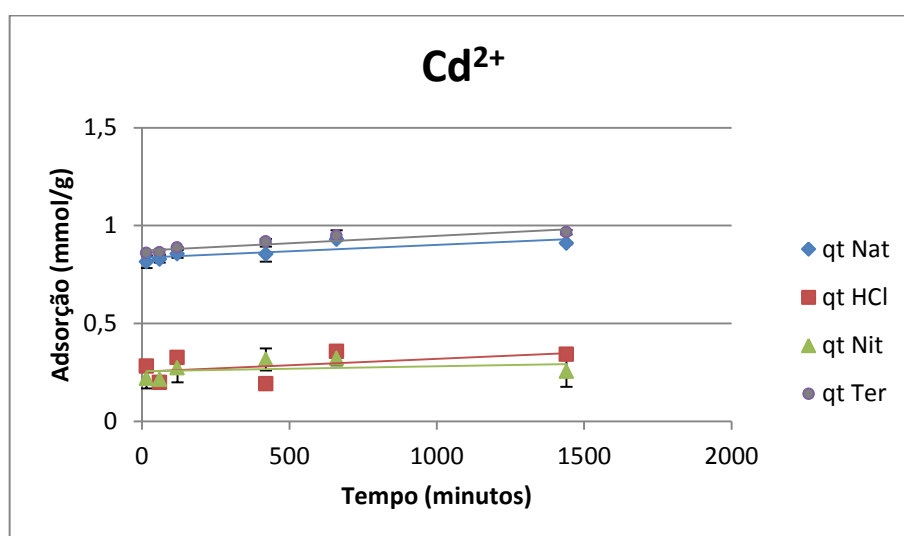
Alguns valores do desvio padrão encontrados foram muito pequenos e praticamente imperceptíveis nos gráficos, como o caso do pH 4 e 7 da lama ativada com $Ca(NO_3)_2$ e termicamente para o chumbo.

Os ensaios de adsorção para os cálculos das isotermas foram realizados com o pH naturalmente ácido da mistura, lama e solução do metal, indicando valores próximos a 5 e 5,5. Alguns desses resultados de adsorção foram ainda maiores comparado aos ensaios em pH 7, e outros resultados foram semelhantes. Neste estudo, mesmo após a constatação da melhor eficiência de adsorção em pH 7 dentre os valores de pH estudados, as análises foram feitas utilizando o pH natural da mistura para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , principalmente devido a eficiência semelhante nos dois casos e a facilidade nos ensaios.

5.5. Tempo de equilíbrio

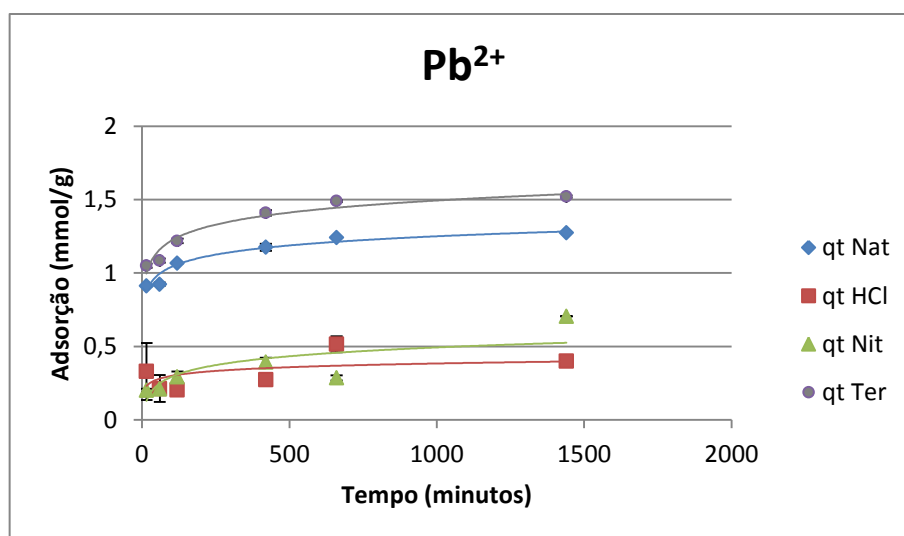
Os resultados dos ensaios de tempo de equilíbrio do processo de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} e seus desvios padrão, para todas as formas de lama, natural e ativada, são apresentados em gráficos que mostram as concentrações de adsorção por diferentes tempos, 15, 60, 120, 420, 660 e 1440 minutos (Figuras 20 e 21).

Figura 20 - Adsorção de Cd^{2+} em tempos diferentes.



Fonte: O autor (2015).

Figura 21 - Adsorção de Pb^{2+} em tempos diferentes.



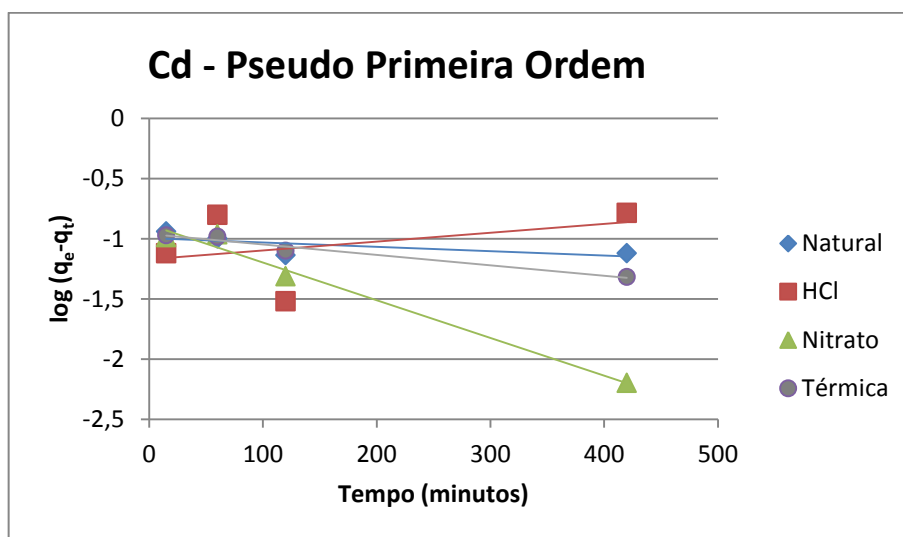
Fonte: O autor (2015).

Nas Figuras 22 e 23, pode-se observar que a estabilização inicia a partir de 420 minutos para todas as formas de lama e para os dois metais. Sendo este tempo de 7 horas, considerado como tempo mínimo para os ensaios de adsorção. Todos os valores do desvio padrão encontrados foram muito pequenos, a maior parte deles é praticamente imperceptível nos gráficos.

5.6. Cinética da reação

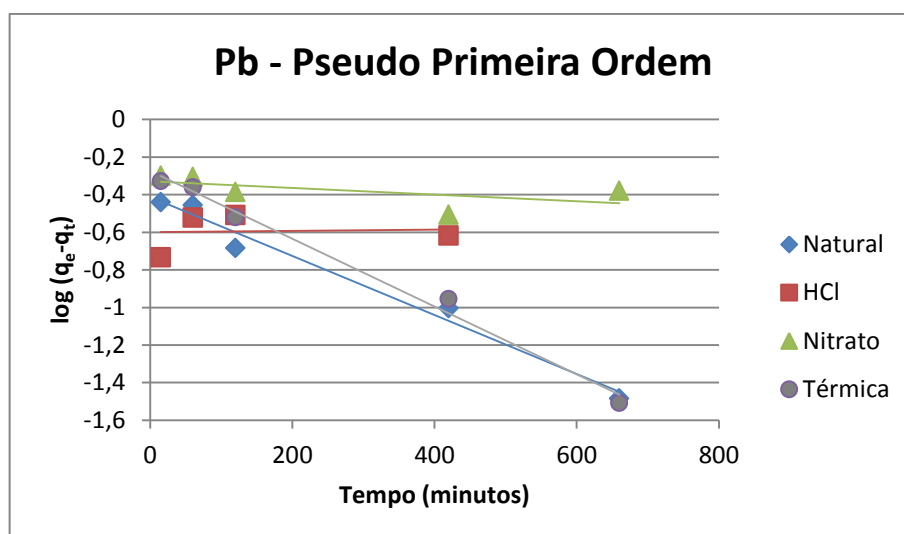
Os dados experimentais de análise de adsorção cinética foram aplicados em quatro modelos de cinética, como descritos anteriormente. De acordo com os resultados da quantidade adsorvida de metais em função do tempo e das curvas de tempo de equilíbrio, foi possível fazer o estudo da cinética da reação para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} e para todas as formas de lama. Os resultados da aplicação do modelo pseudo primeira ordem para Cd^{2+} e Pb^{2+} , são mostrados nas Figuras 24 e 25 onde apresentam os valores de $\log (q_e - q_t)$ calculados, em função do tempo.

Figura 22 - Modelo pseudo primeira ordem, adsorção de Cd^{2+} .



Fonte: O autor (2015).

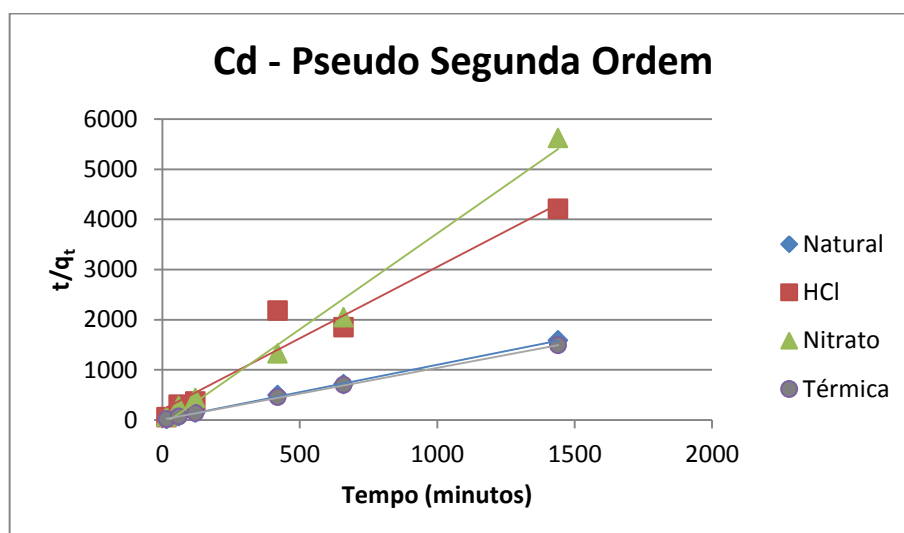
Figura 23 - Modelo pseudo primeira ordem, adsorção de Pb^{2+} .



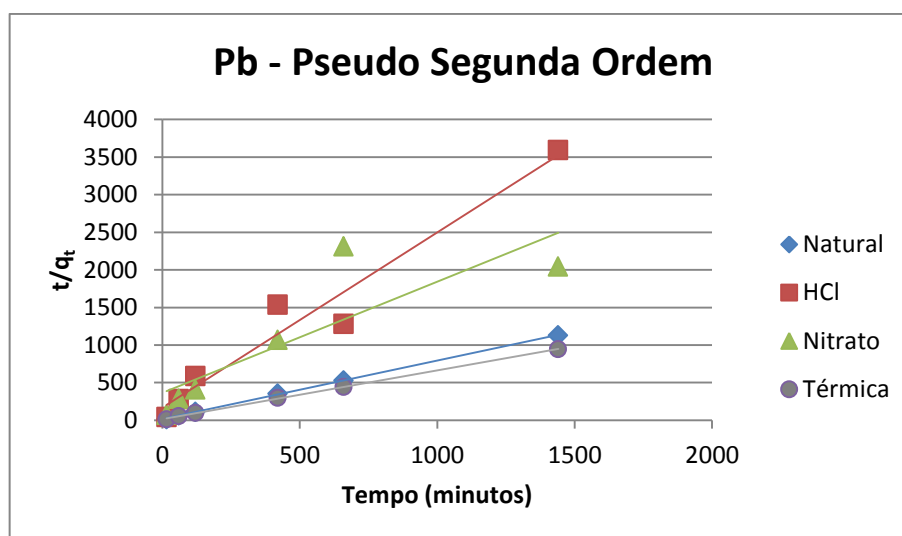
Fonte: O autor (2015).

As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados da aplicação do modelo pseudo segunda ordem mostrando os valores de t/q_t em função do tempo para Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente.

Figura 24 - Modelo pseudo segunda ordem, adsorção de Cd^{2+} .



Fonte: O autor (2015).

Figura 25 - Modelo pseudo segunda ordem, adsorção de Pb^{2+} .

Fonte: O autor (2015).

Para ajustes dos modelos da cinética de reação de todas as formas de lama e para adsorção dos dois metais, foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

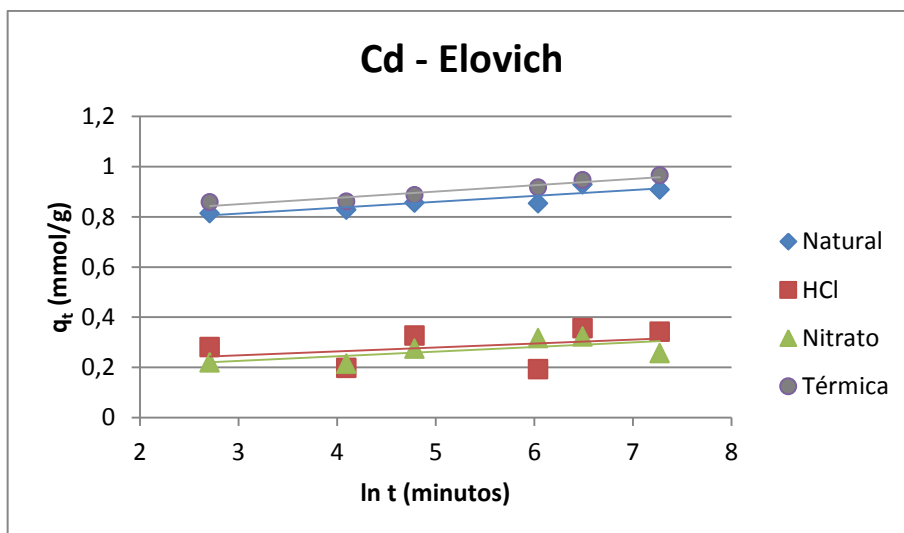
	Cádmio				Chumbo			
	Natural	HCl	Nitrato	Térmica	Natural	HCl	Nitrato	Térmica
$q_e \text{ exp (mmol/g)}$	0,93	0,36	0,32	0,97	1,28	0,51	0,71	1,52
Pseudo primeira ordem								
$q_e \text{ (mmol/g)}$	0,10	0,07	0,13	0,12	0,39	0,25	0,47	0,53
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	-9,20E-4	-1,61E-3	7,14E-3	-2,53E-3	3,70E-3	-7,00E-5	4,60E-4	4,15E-3
R^2	0,48	0,15	0,98	0,97	0,98	0,003	0,33	0,99
ERM	107,97	71,73	69,22	189,34	0,82	1,02	0,81	0,78
Pseudo segunda ordem								
$q_e \text{ (mmol/g)}$	0,92	0,35	0,26	0,97	1,29	0,43	0,68	1,54
$k_2 \text{ (g/mmol min}^{-1}\text{)}$	0,14	0,04	-0,14	0,09	0,03	0,03	0,01	0,03
R^2	0,99	0,94	0,99	0,99	0,99	0,95	0,71	0,99
ERM	4,07	14,74	22,20	5,93	0,06	0,07	0,13	0,05
Elovich								
$\alpha \text{ (mmol/g min}^{-1}\text{)}$	1,42E+12	6946,46	190,16	4,93E+11	95,25	1,30	0,03	35,02
$\beta \text{ (g/mmol)}$	42,74	64,52	54,05	39,53	11,09	27,32	11,52	8,43
R^2	0,77	0,13	0,45	0,92	0,95	0,27	0,61	0,94
ERM	0,02	5,72	1,43	0,01	1,00E-3	0,09	0,05	1,00E-3
Intrapartícula								
$k_i \text{ (mmol/g min}^{-1}\text{)}$	3,00E-3	3,00E-3	2,00E-3	3,00E-3	0,01	0,01	0,01	0,02
C	0,81	0,24	0,24	0,85	0,89	0,22	0,12	1,02
R^2	0,75	0,21	0,25	0,96	0,88	0,39	0,78	0,89
ERM	0,15	5,46	1,74	0,03	2,00E-3	0,07	0,03	2,00E-3

Comparando os parâmetros dos modelos pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem apresentados na Tabela 14, pode-se observar que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo pseudo segunda ordem, já que os valores do erro relativo médio (ERM) foram menores em todos os casos. Além disso, os valores do coeficiente de determinação (R^2) também foram maiores, em todos os casos, para o modelo pseudo segunda ordem, indicando uma melhor linearidade dos dados experimentais a esse modelo do que o modelo pseudo primeira ordem, e estão bem próximo a 1, com exceção da adsorção de Pb para lama ativada com nitrato. Os valores de k_1 e k_2 foram calculados da interceptação da reta nos respectivos gráficos, e mostram a velocidade de remoção. Outra comparação pode ser feita com os valores de q_e , uma vez que para o modelo pseudo. segunda ordem os valores de q_e estão bem mais próximos aos valores de $q_{e\ exp}$ do que o modelo pseudo primeira ordem.

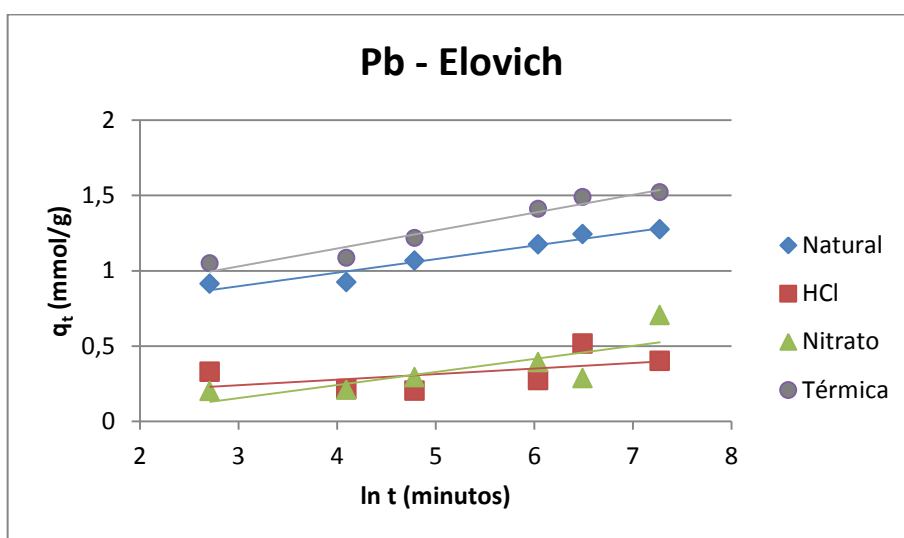
O melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem sugere processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (HO & MCKAY, 2000; HO, 2006 apud ALVES, 2012).

Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, não contemplam as variáveis do processo de adsorção definitivo, por isso outros modelos cinéticos, incluindo Elovich e difusão intrapartículas, foram testados.

As Figuras 26 e 27 apresentam q_t em função de $\ln t$ da aplicação do modelo de Elovich para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em todas as formas de lama, respectivamente. Os parâmetros α , β e R^2 estão apresentados na Tabela 14.

Figura 26 - Modelo de Elovich, adsorção de Cd^{2+} .

Fonte: O autor (2015).

Figura 27 - Modelo de Elovich, adsorção de Pb^{2+} .

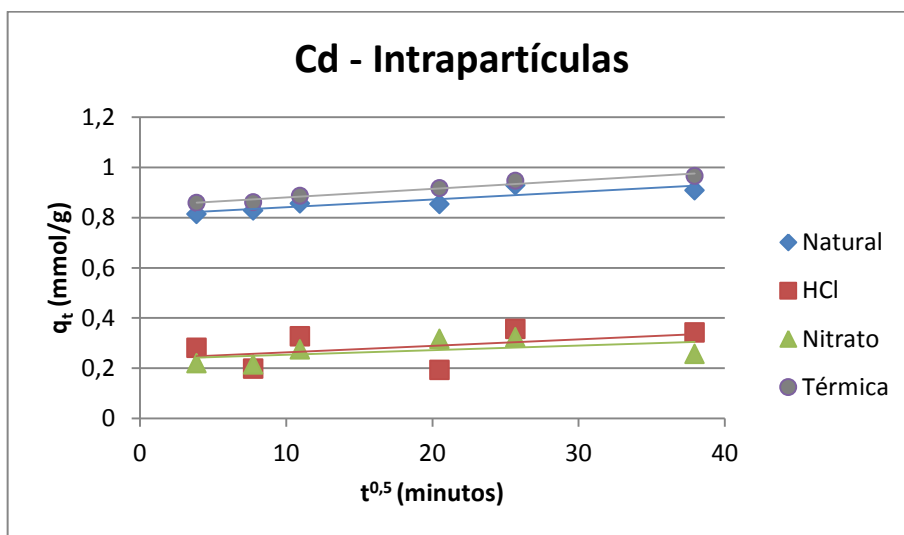
Fonte: O autor (2015).

O parâmetro β indica o número de sítios disponíveis para a adsorção, e também a extensão da cobertura de superfície e energia de ativação para quissorção, o parâmetro α indica a velocidade de adsorção inicial (ÖNAL, 2006). Os coeficientes de determinação calculados para este modelo se mostraram muito baixos, evidenciando a não linearidade dos dados experimentais ao modelo, sendo que neste caso a aplicação de um modelo não linear provavelmente seria mais interessante.

Sendo assim, os parâmetros calculados não indicam que interações químicas prevaleçam no processo, sugerindo que a quimiossorção não é o passo limitante para a adsorção.

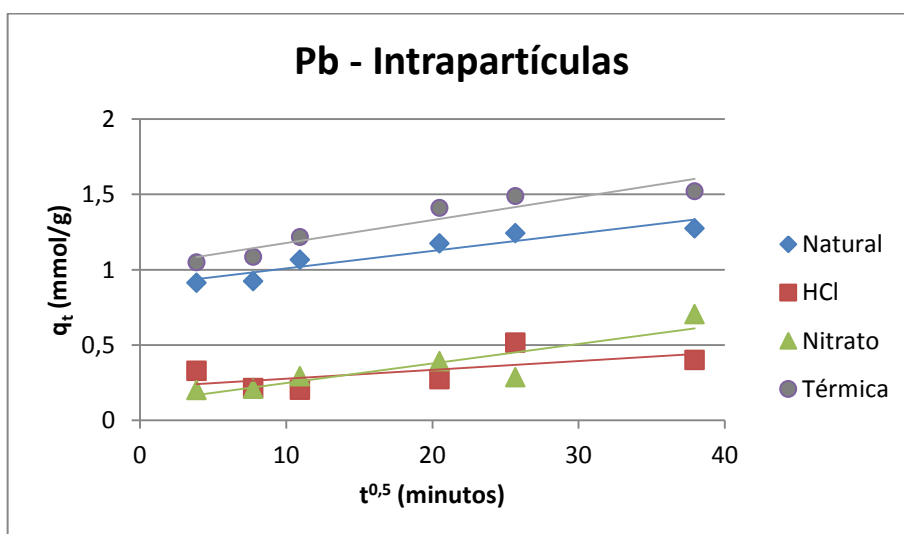
Em muitos processos de adsorção o transporte pode ser feito por difusão intrapartícula. Aplicando o modelo de difusão intrapartícula foram obtidos os parâmetros K_i (mmol/g/min), C e R^2 , que estão apresentados na Tabela 14. Os valores de q_t em função de $t^{0,5}$ para os dois metais e todas as formas de lama foram apresentados nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 - Modelo de difusão intrapartículas, adsorção de Cd^{2+} .



Fonte: O autor (2015).

Figura 29 - Modelo de difusão intrapartículas, adsorção de Pb^{2+} .



Fonte: O autor (2015).

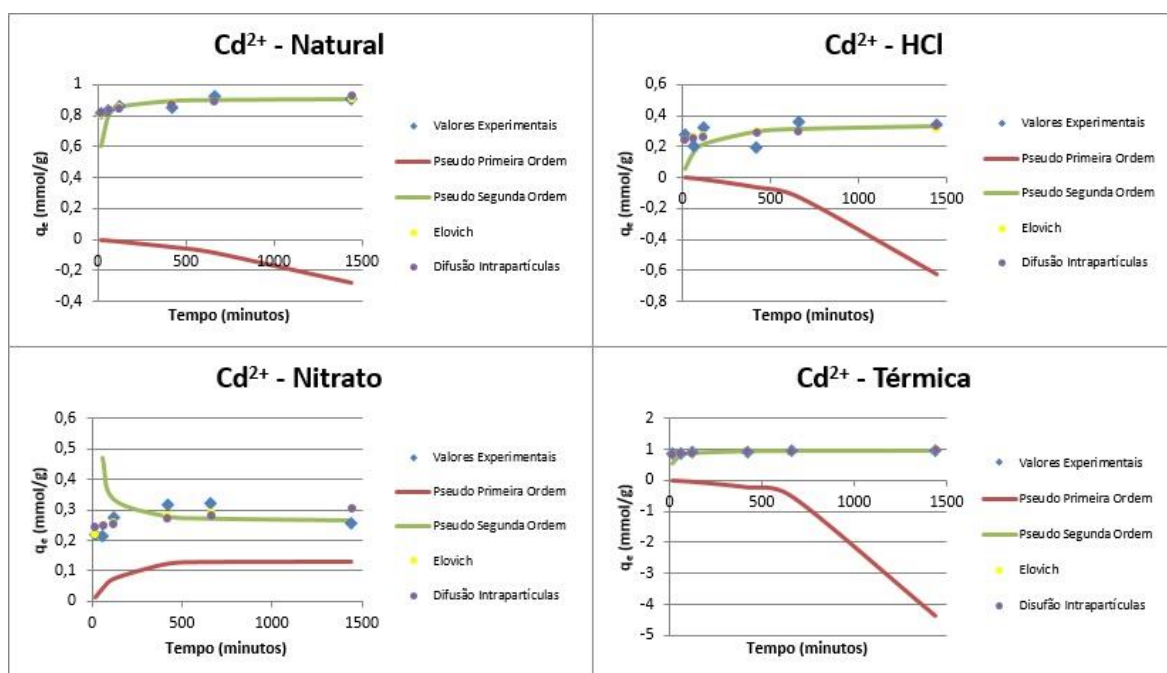
Os valores de k_i são determinados pela inclinação do gráfico. Os valores de R^2 apresentados na Tabela 14 para este modelo são muito baixos, portanto neste caso, a aplicação de um modelo não linear provavelmente seria mais interessante. Os valores de C são diferentes de zero, indicando que as retas não passaram pela origem, portanto o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e, no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (WEBER & MORRIS, 1963 apud BERTOLINI & FUNGARO, 2011).

Sendo assim, a difusão intrapartícula não é considerada como um fator limitante para a transferência de massa e a taxa de agitação pode ser considerada como insuficientemente alta de modo que a transferência de massa intrapartícula não limita a difusão (NETA *et al.*, 2012).

Se analisarmos individualmente os valores do *ERM* para esses dois últimos modelos citados, poderíamos sugerir que o modelo de Elovich se ajusta melhor aos dados experimentais para adsorção de Cd^{2+} com lama natural, ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e termicamente, e para adsorção de Pb^{2+} com lama natural e ativada termicamente, já que os valores são menores. Enquanto que para lama ativada com HCl na adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , e com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na adsorção de Pb^{2+} , se ajustaria melhor o modelo de Difusão Intrapartícula. Porém os parâmetros devem ser analisados conjuntamente.

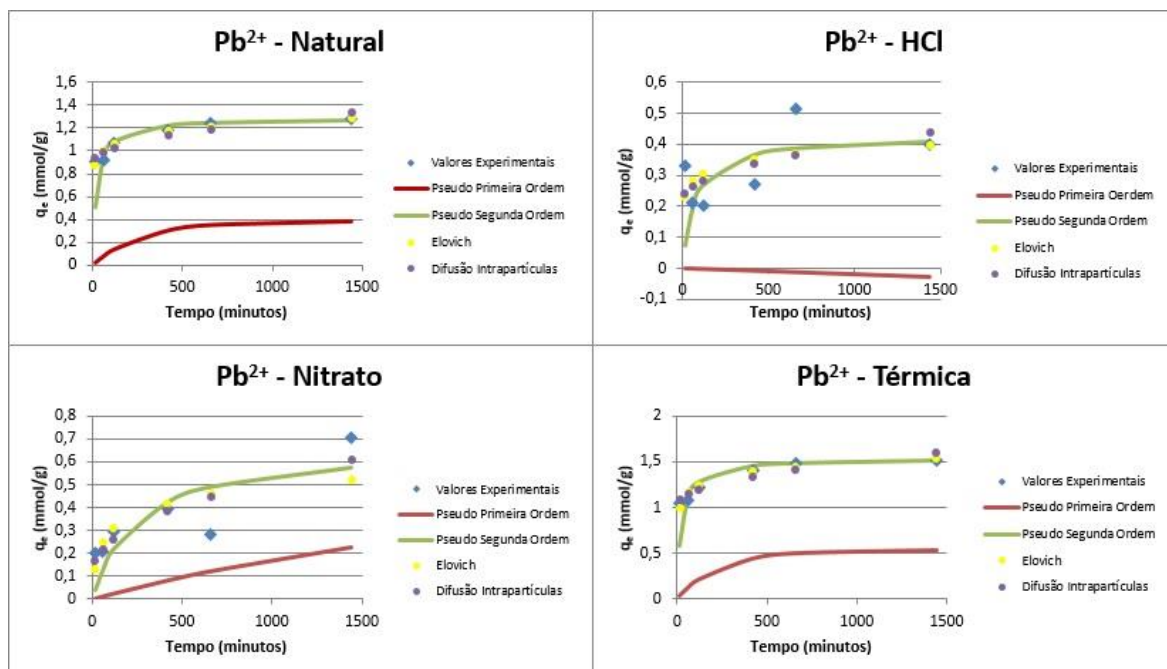
Para melhor comparação dos quatro modelos da cinética de reação, as Figuras 30 e 31 apresentam os gráficos de q_e calculado por cada modelo x tempo. Esses gráficos reforçam o que já foi discutido, o modelo pseudo segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais em todos os casos. Analisando os modelos de Elovich e Difusão Intrapartículas, percebe-se que os valores estão praticamente sobrepostos, dificultando a visualização dos gráficos, porém os valores encontrados para os parâmetros constataram que esses modelos não explicam os dados experimentais.

Figura 30 - Valores de q_e calculado x tempo para diferentes modelos cinéticos na adsorção de Cd^{2+} .



Fonte: O autor (2015).

Figura 31 - Valores de q_e calculado x tempo para diferentes modelos cinéticos na adsorção de Pb^{2+} .

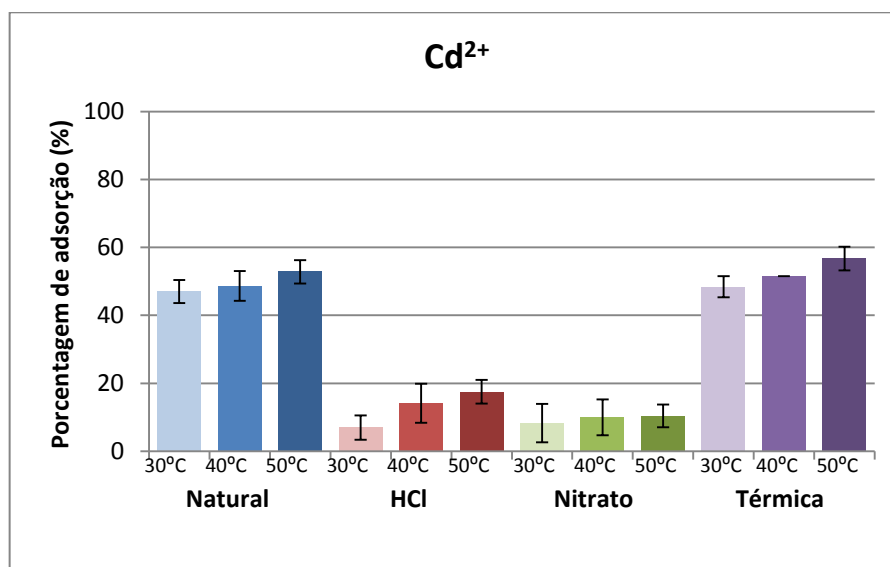


Fonte: O autor (2015).

5.7. Influência da temperatura

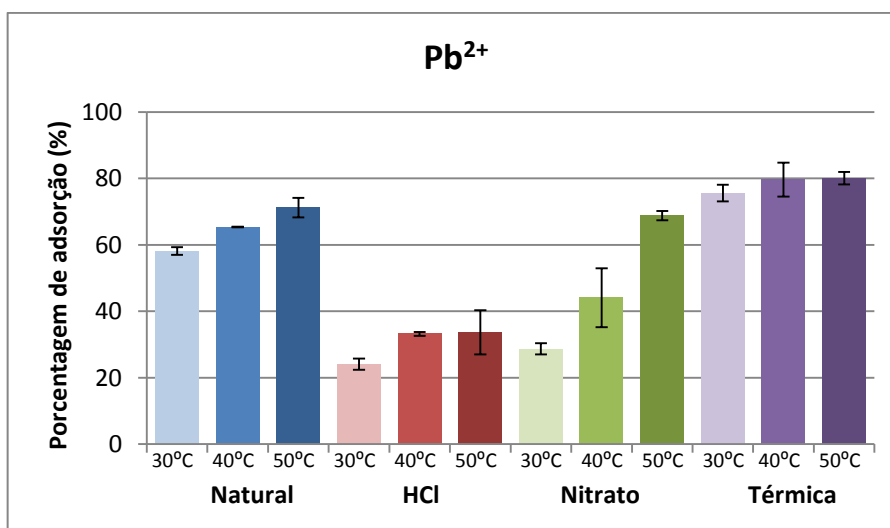
A porcentagem de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} e seus desvios padrão, para todos os tipos de lama em temperaturas diferentes, ou seja, 30°C , 40°C e 50°C , estão apresentados nas Figuras 32 e 33.

Figura 32 - Adsorção de Cd^{2+} em diferentes temperaturas.



Fonte: O autor (2015).

Figura 33 - Adsorção de Pb^{2+} em diferentes temperaturas.

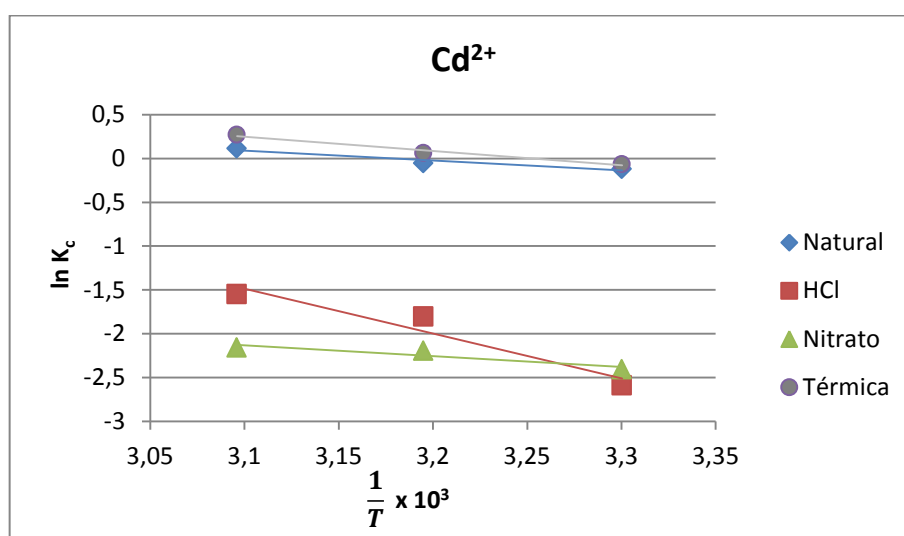


Fonte: O autor (2015).

Observando as Figuras 32 e 33 nota-se que a porcentagem de remoção, em todos os casos, aumenta levemente com o aumento da temperatura. Alguns valores do desvio padrão encontrados foram muito pequenos e praticamente imperceptíveis nos gráficos, como o caso da adsorção térmica de cádmio à 40° e, adsorção de chumbo com lama natural à 40°.

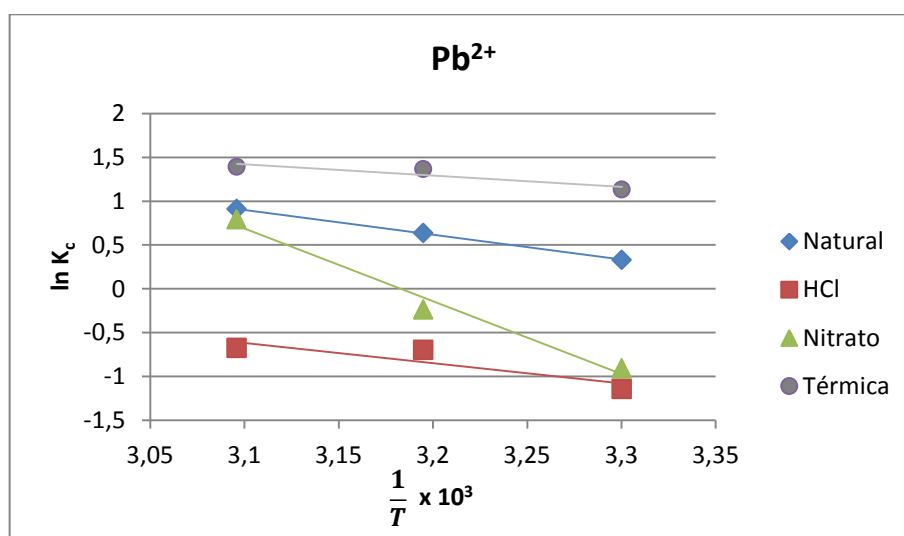
Os valores de $\ln K_c$ em função de $1/T \cdot 10^3$ para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em todas as formas de lama estão apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente.

Figura 34 - Adsorção de Cd^{2+} com influência da temperatura.



Fonte: O autor (2015).

Figura 35 - Adsorção de Pb^{2+} com influência da temperatura.



Fonte: O autor (2015).

De acordo com as Figuras 34 e 35 e aplicação das equações termodinâmicas foi possível calcular e obter os valores para os parâmetros termodinâmicos. Os valores de ΔH (kJ/mol), ΔS (J/mol/K), ΔG (J/mol) para as três temperaturas, para todas as formas de lamas e para adsorção dos dois metais, estão apresentadas na Tabela 15.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 15 é possível verificar valores positivos para variação de entalpia, significando ocorrer, nos processos de adsorção, reações endotérmicas. Os valores positivos da variação de entropia indicam afinidade do material adsorvente, no caso a lama vermelha natural e ativada, por Cd^{2+} e Pb^{2+} (CHOWDHURY *et al.*, 2011). Para a energia livre de Gibbs, observam-se valores negativos e positivos para ΔG . Valores negativos para ΔG confirmam a viabilidade do processo e natureza espontânea de adsorção, que é o caso apenas para lama natural a 323 K, e lama térmica a 313 K e 323 K, na adsorção de Cd^{2+} e, lama natural e térmica para as três temperaturas estudadas, na adsorção de Pb^{2+} . O crescimento do valor absoluto de ΔG com o aumento da temperatura sugerem aumento da afinidade de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pela lama vermelha com a temperatura (CHOWDHURY *et al.*, 2011).

Tabela 15 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

		Natural	HCl	Nitrato	Térmica
Cd^{2+}	ΔH (kJ/mol)	0,14	0,62	0,15	0,19
	ΔS (J/mol/K)	29,71	119,35	13,93	43,89
	303	297,23	6519,89	6058,81	158,74
	ΔG (J/mol) 313	140,75	4696,68	5711,65	-163,20
	323	-302,99	4160,24	5789,26	-724,05
Pb^{2+}	ΔH (kJ/mol)	0,34	0,28	0,99	0,16
	ΔS (J/mol/K)	80,46	54,44	219,46	44,96
	303	-828,17	2885,66	2289,75	-2847,53
	ΔG (J/mol) 313	-1656,28	1819,18	619,48	-3555,94
	323	-2436,32	1819,51	-2122,25	-3735,47

6. CONCLUSÕES

As diferenças de adsorção devem estar atribuídas a diferentes condições de ativação das lamas vermelhas e até mesmo aos minerais descritos em cada tipo de lama vermelha estudada.

Assim, pode-se concluir que a lama vermelha coletada na cidade de Alumínio foi um adsorvedor efetivo tanto para o modelo de Freundlich, adsorvendo 0,96 mmol/g de Cd^{2+} e 2,93 mmol/g de Pb^{2+} para lama ativada termicamente, 0,40 mmol/g de Cd^{2+} e 1,68 mmol/g de Pb^{2+} para lama natural, 0,28 mmol/g de Cd^{2+} e 1,88 mmol/g de Pb^{2+} para lama ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,17 mmol/g de Cd^{2+} e 0,73 mmol/g de Pb^{2+} para lama ativada com HCl. Quanto para o modelo de Langmuir, adsorvendo 1,09 mmol/g de Cd^{2+} e 4,04 mmol/g de Pb^{2+} para lama ativada termicamente, 0,07 mmol/g de Cd^{2+} e 2,13 mmol/g de Pb^{2+} para lama natural, 0,29 mmol/g de Cd^{2+} e 2,23 mmol/g de Pb^{2+} para lama ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,14 mmol/g de Cd^{2+} e 1,79 mmol/g de Pb^{2+} para lama ativada com HCl.

Portanto, foi capaz de remover os metais cádmio e chumbo das amostras, apresentando-se como um material alternativo e de baixo custo, sendo que seu desempenho foi melhor para as concentrações mais baixas de cada metal. A lama vermelha ativada termicamente a 400°C foi a apresentou maior capacidade de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Feitas as caracterizações, concluiu-se que a lama vermelha produzida na cidade de Alumínio (SP) é um material argiloso, com mesoporos e com elevado teor alcalino, além de alta condutividade elétrica. Houve mudança na área superficial específica quando a lama vermelha foi ativada termicamente a 400°C, devido a uma transição mineral de goethita para hematita e gibbsita para alumina.

A caracterização feita ao longo deste estudo permite indicar que a lama vermelha natural ou ativada térmica ou quimicamente tem potencial de uso para estudos da capacidade de adsorção de vários contaminantes e/ou poluentes. Além disso, a presença de óxidos de ferro é um importante aspecto na aplicação de ferro como coagulante.

Na maior parte dos casos estudados neste trabalho, as amostras foram melhores descritas pelo modelo de Freundlich, exceto nos casos da adsorção de Cd^{2+} por lama natural e ativada com HCl. Pode-se afirmar que a adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} ocorre em sítios ativos com diferentes entalpias de adsorção. A lama vermelha ativada termicamente a 400°C apresentou a

maior capacidade de adsorção tanto do Cd^{2+} quanto do Pb^{2+} , pois suporta a maior quantidade do metal em sua superfície. A maior eficiência de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} para lama vermelha natural e ativada térmica e quimicamente ocorre em pH próximo a neutralidade, especificamente em pH 7.

O tempo de equilíbrio do processo de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} para todas as formas de lama é de 420 minutos (7 horas). A cinética da reação de adsorção para esse processo obedece melhor ao modelo de pseudo segunda ordem. O aumento da temperatura na adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} para lama vermelha natural e ativada provocou melhor eficiência de remoção, sendo que em todos os casos ocorreram reações endotérmicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154. 2002.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica* 48, v. 305, p. 34-37. 2002.
- ALVES, C. C. O. Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Programa de pós-graduação em Ciência dos Alimentos. Belo Horizonte, MG. 2012.
- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; GANDRA, G. T. A indústria do alumínio: desempenho e impactos da crise energética. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, N. 14, 2001. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em: 2 dez. 2014.
- ANTUNES M. L. P. Estudo de formação e caracterização de hidróxidos de alumínio por métodos óptico-eletrônicos. 144 f. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo. p. 144. 1998.
- ANTUNES, M. L. P.; SANTOS, H. S. Thermal transformation of synthetic bayerite and nordstrandite as studied by electron-optical methods. In: DOMINGUEZ, E.A.; MAS, G.R; CRAVERO, F. (Org.). 2001. A clay odyssey. Proceedings of the 12th International Clay Conference. Netherlands: Elsevier. p. 387-394. 2003.
- ANTUNES, M. L. P.; COUPERTHWAIT, S. J.; CONCEIÇÃO, F. T.; JESUS, C. P. C.; KIYOHARA, P. K.; COELHO, A. C. V.; FROST, R. L. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. *Ind Eng Chem Res*, v. 51, p. 775-779. 2012.
-

APAK, R.; ANTUN, G.; GUÇLU, K.; TUTEM, E.; KESKIN, G. Sorptive removal of Cesium-137 and Sr-90 from water by unconventional sorbents. 1. Usage of bauxite wastes (red muds). *J. Nucl. Sci. Technol.*, v. 32, p. 1008-1017. 1995.

APAK R.; GUÇLU K.; TURGUT M. H. Modeling of Copper (II), Cadmium (II), and Lead (II) adsorption on red mud. *J. Colloids Interf. Sci.*, v.23, p.122–130. 1998.

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

BERTOCCHI, A. F.; GHIANI, M.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *J. Hazard. Mater.*, v. 134, p. 112-119. 2006.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada d carvão. 3rd International Workshop – Advances in Cleaner Production – Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World, São Paulo, Brasil, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319. 1938.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *J. Hazard Mater.*, v. 117, p. 55-63. 2005.

CASTALDI, P.; SIVETTI, M.; SANTONA, L.; ENZO, S.; MELIS, P. XRD, FTIR, and Thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metal, *Clays and Clay Minerals*, v. 56, p. 461-469. 2008.

CETESB. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. Cádmio. 2012a. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2013.

CETESB. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. Chumbo. 2012b. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2013.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 18 dez. 2014.

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetics for the removal of copper 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_unespciencia/acervo/15/a-face-vermelha-do-aluminio>. Acesso: 10 dez. 2013.

COMPANHIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO - CBA. Disponível em: < <http://www.cia-brasileira-aluminio.com.br> >. Acesso em: 2 out. 2013.

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.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water Res.*, v. 38, p. 4222-4246. 2004.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. Métodos e técnicas de tratamento de água – 2 V, 2nd edn. RiMa, São Carlos, 2005.

ELSHAFEI, G. S.; NASR, I. N.; HASSAN, A. S. M.; MOHAMMAD, S. G. M.. Kinetics and thermodynamics of adsorption of cadusafos on soils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 1608-1616. 2009.

EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2ed., 212 p., 1997.

ESCOBAR, E. M. Determinação simultânea, em linha, da concentração de soda cáustica e de alumina em solução de aluminato de sódio do processo Bayer de produção de óxido de alumínio. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, SP. 2004

FUHRMAN, H. G.; TJEEL, J. C.; MCCONCHIE, D. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (BAUXSOL). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 271, p. 313-320. 2004.

FUHRMAN, H. G.; BREGNHO, J. H.; MCCONCHIE, D. Arsenate removal from water using sand-red mud collumns. *Water Res.*, v. 39, p. 2944-2954. 2005.

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 Res.*, v. 35, p. 1125-1134. 2001.

GUPTA, V. K.; SUHAS, I. A.; SAINI, V. K. Removal of rhodamine B, fast green and Methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 1740-1747. 2004.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, 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 vírus removal from secondary effluent in sand and red mud columns. *Water Sci. Technol.*, v. 23, p. 261-270. 1991.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, v. 76, Part B. 1998.

JESUS, C. P. C. Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade na adsorção do corante têxtil reativo azul 19. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Estadual Paulista, Bauru. 2011.

JONES, G.; JOSHI, G.; CLARK, M.; MCCONCHIE, D. Carbon capture and aluminum industry: preliminary studies. *Environ. Chem.*, v. 3, p. 297-303. 2006.

KENG, J. C. W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. *Proced. Soil Crop. Sci. Soc.*, v. 33, p 119-126. 1974.

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.

LARANJEIRA, L. R. Utilização da lógica difusa na caracterização de áreas favoráveis à disposição de resíduos sólidos no município de Americana (SP). Pós-graduação em Geociências. Área de concentração em Geociências e Meio Ambiente. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Campus de Rio Claro. p 61-62. 2003.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. *Ver. Esc. Minas*, v. 54, n. 2. 2001.

LOPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NUNEZ, A.; RUBINOS, D.; BARRAL, M.T. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Res.* v. 32, p. 1314– 1322. 1998.

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, 1994.

MÁRTIRES, R. A. C. Alumínio. In: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Economia Mineral do Brasil 2009. p. 179-197. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 10 nov. 2014.

MÁRTIRES, R. A. C. Alumínio. In: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2014. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 10 nov. 2014.

MERCURY, J. M. R.; GALDINO, L. G.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; PAIVA, A. E. M.; CABRAL, A. A.; ANGÉLICA, R. S. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. Revista Matéria, v. 15, n. 3, p. 445-460. 2010.

MOHANTY, S.; PRADHAN, J.; DAS, S. N.; THANKUS, R. S. Removal of phosphorus from aqueous solution using alumized red mud. Int. J. Environ. Stud., v. 61, p. 687-697. 2004.

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

NETA, J. J. S.; SILVA, C. J.; MOREIRA, G. C.; REIS, C.; REIS, E. L. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de Mabea fistulifera Mart. como biossorvente. Revista Ambiente & Água – Na Interdisciplinary Journal of Applied Science, v. 7, n. 1, p. 104-119. 2012.

ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. Journal of Hazardous Materials B, v. 137, p. 1719-1728. 2006.

PAN Z., LI D., YU J., YANG N. Properties and microstructure of the hardened alkaliactivated red mud-slag cementitious material. Cement and Concrete Research, v. 33, N. 9, p. 1437 – 1441. 2003.

RUIZ, H. A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila). R. Bras. Ci. Solo, v. 29, p.297-300. 2005.

SANTONA, L.; CASTALDI, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals. *J. Hazard Mater.*, v. 136, p. 324-329. 2006.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas vol.1*. São Paulo: Ed. E. Blucher. 1989.

SGLAVO, V. M.; MAURINA, S.; CONCI, A.; SALVIATI, A.; CARTURAN, G.; COCCO, G. Bauxita “red mud” in the ceramic industry. Part2: production of Clay- based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 245-252. 2000.

SHIAO, S. J.; AKASHI, K. Phosphate removal from aqueous-solution from activated red mud. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 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.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M.; OLIVEIRA, E. H. C.; BRANDER JUNIOR, W. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 31, p.985-989. 2008.

SKOOG, D. A. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 8ed. Canadá. Editora Thomsom, 2004.

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

TSAKIRIDS, P. E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTAKADIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of cement portland clinker, *J. Hazard. Mater.*, v. 116, p. 103-110. 2004.

VACLAVIKOVA, M.; MISAEILIDES, P.; GALLIOS, G.; JAKABSKY, S.; HREDZAK, S. Removal of cadmium, zinc, copper and lead by red mud, an iron oxides containing hydrometallurgical waste. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 155, p. 517–525. 2005.

WANG, S. B.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z. H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Res.*, v. 39, p. 129-138. 2005.

WANG, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, v. 72, p. 1621-1635. 2008.

YANIK, J.; UDDINB, M.; IKEUCHIB, K.; SAKATAB, Y. The Catalytic Effect of red mudo n the degradation of poly (vinyl chloride) containing polymer misture into fuel oil. *Polymer Degradation and stability*, v. 73, p. 335-346. 2001.

ZANIN, T. L. Estudo de adsorção de cátions em cerâmica com zeólita de cinzas de carvão mineral. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curitiba 2011.
