



Universidade Estadual Paulista  
"Júlio de Mesquita Filho"

Programa Interunidades

unesp 

---

**Doutorado**  
**Engenharia Civil e Ambiental**

**MARIANA SCICIA GABRIEL DA SILVA**

**MECANISMOS DE REMOÇÃO DE Cd(II), Ni(II), Pb(II) E Zn(II)  
PELA LAMA VERMELHA NATURAL E COM DIFERENTES ATIVAÇÕES**

Bauru  
2020



**MARIANA SCICIA GABRIEL DA SILVA**

**MECANISMOS DE REMOÇÃO DE Cd(II), Ni(II), Pb(II) E Zn(II)  
PELA LAMA VERMELHA NATURAL E COM DIFERENTES ATIVAÇÕES**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutora 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  
2020



|       |   |
|-------|---|
| S586m | <p>Silva, Mariana Scicia Gabriel da</p> <p>Mecanismos de remoção de Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pela lama vermelha natural e com diferentes ativações / Mariana Scicia Gabriel da Silva. -- Bauru, 2020</p> <p>79 f.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia, Bauru</p> <p>Orientador: Fabiano Tomazini da Conceição</p> <p>1. Lama vermelha. 2. Metais pesados. 3. Avaliação ambiental. I. Título.</p> |
|-------|---|

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Engenharia, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARIANA SCICIA GABRIEL DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 29 dias do mês de janeiro do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) IGCE - UNESP Rio Claro, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FABIANO TOMAZINI DA CONCEIÇÃO - Orientador(a) do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. RODRIGO BRAGA MORUZZI do(a) Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento - DEPLAN / Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) de Rio Claro – UNESP, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / ICT - Unesp / Sorocaba, Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGARIO do(a) CEA / UNESP/Rio Claro (SP), Dr. ALEXANDRE MARTINS FERNANDES do(a) Autônomo / Limeira (SP), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MARIANA SCICIA GABRIEL DA SILVA, intitulada **MECANISMOS DE REMOÇÃO DE CD(II), NI(II), PB(II) E ZN(II) PELA 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: aprovada - 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<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA

Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGARIO

Dr. ALEXANDRE MARTINS FERNANDES

*Dedico este trabalho a minha amada avó Mariazinha, o maior exemplo de amor e família que eu poderia ter. Uma mulher simples, de pouca instrução, mas que me ensinou enormes valores da vida. Partiu inesperadamente deixando boas lembranças e muita saudade.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Ana e Adinael, que sempre priorizaram ao máximo meus estudos, e se pude chegar até aqui, com certeza é uma conquista deles, que sempre acreditaram na educação. Ao meu irmão, Henrique, que teve muita paciência e sempre que possível atendeu meus pedidos de ajuda.

Ao meu marido, Leonardo, pela compreensão durante os momentos mais difíceis, pelo apoio e carinho, sempre muito paciente, me dando força e coragem para enfrentar cada etapa desse trabalho, e em todos os momentos sempre esteve ao meu lado.

A toda minha família, principalmente avô Salvador, tia Paula, tio Fernando, tia Andrea, primos Bruna, Eduardo e João Paulo, que sempre estiveram muito próximos, dando o carinho que mais precisei. A família do meu marido, Analice, Marcos, Breno e Letícia, que também acompanharam toda a minha jornada durante esse trabalho. A todos meus amigos que foram a válvula de escape fundamental nos momentos de descontração e alegria.

Ao Prof. Amauri, a Lauren e, toda equipe do CEA, pela parceria durante os experimentos, sempre muito prestativos, dedicados, trocando muitas ideias e conhecimentos.

Ao DEPLAN pelo apoio estrutural e acolhimento. Especialmente o Prof. Moruzzi que considero uma grande referência na pesquisa e docência, sempre muito atencioso, com qualidades que admiro muito. Ao secretário Bira por todo o suporte, carinho e risadas descontraídas, deixando mais leve essa loucura que foi o doutorado. Às técnicas do laboratório, Sueli e Carol, sempre disponíveis e muito profissionais, não deixaram me faltar nada, inclusive me “salvando” de um pequeno acidente no laboratório, quando quebrei um béquer e cortei a mão, me rendendo alguns pontos. Ao Alexandre que, com sua experiência, sempre me deu dicas e muita força durante o processo. À Cássia e a Magali, que aguentaram minhas lamentações, me deram conselhos e proporcionaram bons momentos.

A Profa. Malu, que apesar da distância, sempre participou e colaborou para o desenvolvimento desse estudo e de todo o trabalho.

Ao Prof. Fabiano que me acompanha desde a iniciação científica, durante a graduação, durante o mestrado e finalmente o doutorado. Foram anos de parceria, aprendizado e admiração. Não consigo imaginar como seria essa trajetória sem sua orientação, sempre me incentivou a seguir carreira acadêmica e foi fundamental para o meu crescimento, sou imensamente grata por tudo isso que vivi, obrigada.

Meus sinceros agradecimentos a cada um que participou de alguma forma dessa etapa da minha vida!

## RESUMO

A concentração de metais traços em sua forma biodisponível no ambiente pode causar prejuízos à biota. Diversas alternativas tecnológicas estão disponíveis atualmente para remover metais traços dos efluentes: precipitação química, troca iônica, eletrólise, osmose reversa e adsorção. A lama vermelha é um resíduo do processo industrial de alumínio com alto potencial de remoção de metais em efluentes. Os mecanismos de remoção de metais traços utilizando a lama vermelha ainda são obscuros. Esse estudo utilizou a técnica de extração sequencial aplicada a lama vermelha, para verificar as formas químicas dos metais e analisou sistematicamente os processos de remoção de Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pela lama vermelha natural e com diferentes ativações. Para cádmio, chumbo e zinco o principal componente ativo foram os carbonatos, já para níquel foram os óxidos de ferro. Os principais minerais formados para a remoção de metais foram principalmente calcita, otavita, zaratita, cerussita e esmitsonita. Com base nos resultados obtidos neste estudo é possível afirmar que a adsorção não é o principal mecanismo responsável pela remoção de Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) na lama vermelha natural e com diferentes ativações, havendo, portanto, reações mais complexas envolvidas no processo de remoção destes metais.

## ABSTRACT

The concentration of trace metals in their bioavailable form in the environment can cause damage to the biota. Several technological alternatives are currently available to remove trace metals from effluents: chemical precipitation, ion exchange, electrolysis, reverse osmosis and adsorption. Red mud is a residue from the aluminum industrial process with high potential for removing metals in effluents. The mechanisms for removing trace metals using red mud are still unclear. This study used the sequential extraction technique applied to red mud, to verify the chemical forms of metals and systematically analyzed the processes of removing Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by natural red mud and with different activations. For cadmium, lead and zinc the main active component were carbonates, while for nickel the main active component were iron oxides. The main minerals formed to remove metals were mainly calcite, otavite, zaratite, cerussite and esmitsonite. Based on the results obtained in this study, it is possible to determine that adsorption is not the main mechanism responsible for the removal of Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) in natural red mud and with different activations, therefore, there are more complex reactions involved in the process of removing these metals.

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Diagrama simplificado do processo Bayer (adaptado de CONSTANTINO <i>et al.</i> , 2002)..... | 14 |
| Figura 2 - Ilustração do funcionamento do processo Bayer (VILLAR, 2002).....                           | 15 |
| Figura 3 - Processo de tratamento químico da lama vermelha.....  | 23 |
| Figura 4: Frações granulométricas encontradas na lama vermelha. ....                                   | 32 |
| Figura 5: Difractogramas de raios-X da lama vermelha natural e com diferentes ativações ....           | 34 |
| Figura 6: MEV-EDS da lama natural e com diferentes ativações.....                                      | 35 |
| Figura 7: Remoção de Cd(II) com variação de pH.....  | 36 |
| Figura 8: Remoção de Ni(II) com variação de pH. ....   | 36 |
| Figura 9: Remoção de Pb(II) com variação de pH. ....   | 37 |
| Figura 10: Remoção de Zn(II) com variação de pH. ....  | 37 |
| Figura 11: Remoção de Cd(II) com variação de temperatura. ....   | 38 |
| Figura 12: Remoção de Ni(II) com variação de temperatura. ....   | 39 |
| Figura 13: Remoção de Pb(II) com variação de temperatura.....  | 39 |
| Figura 14: Remoção de Zn(II) com variação de temperatura.....  | 40 |
| Figura 15: Capacidade de remoção de Cd(II) com variação da concentração inicial. ....                  | 41 |
| Figura 16: Capacidade de remoção de Ni(II) com variação da concentração inicial. ....                  | 41 |
| Figura 17: Capacidade de remoção de Pb(II) com variação da concentração inicial.....                   | 42 |
| Figura 18: Capacidade de remoção de Zn(II) com variação da concentração inicial.....                   | 42 |
| Figura 19: Remoção de Cd(II) com variação do tempo. ....   | 44 |
| Figura 20: Remoção de Ni(II) com variação do tempo.....  | 44 |
| Figura 21: Remoção de Pb(II) com variação do tempo.....  | 44 |
| Figura 22: Remoção de Zn(II) com variação do tempo.....  | 45 |
| Figura 23: Extração sequencial e seletiva de Cd(II).....   | 46 |
| Figura 24: Extração sequencial e seletiva de Ni(II). ....  | 46 |
| Figura 25: Extração sequencial e seletiva de Pb(II). ....  | 47 |
| Figura 26: Extração sequencial e seletiva de Zn(II). ....  | 47 |
| Figura 27: MEV-EDS do mineral otavita precipitado na lama vermelha tratada termicamente. ....          | 49 |
| Figura 28: MEV-EDS do mineral cerussita precipitado na lama vermelha tratada termicamente. ....        | 49 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 29: MEV-EDS do mineral esmitsonita precipitado na lama vermelha tratada termicamente. .... | 50 |
|---|----|

## **Lista de Tabelas**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Porcentagens dos principais óxidos na análise química (%)..... | 33 |
|---|----|

## 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. Efeitos adversos causados por metais .....  | 4   |
| 3.1.1. Níquel .....  | 5   |
| 3.1.2. Zinco.....  | 6   |
| 3.1.3. Cádmio.....   | 7   |
| 3.1.4. Chumbo .....  | 8   |
| 3.2. Remoção de Metais.....  | 9   |
| 3.2.1. Precipitação química.....   | 9   |
| 3.2.2. Troca iônica .....  | 9   |
| 3.2.3. Eletrólise.....   | 10  |
| 3.2.5. Osmose reversa.....   | 10  |
| 3.2.6. Adsorção.....   | 11  |
| 3.3. Processo de produção industrial de alumínio.....                                  | 13  |
| 3.4. A lama vermelha .....   | 15  |
| 3.4.1 Composição e Características .....   | 15  |
| 3.4.2 Disposição .....   | 16  |
| 3.4.3 Aplicações .....   | 17  |
| 3.5. Técnicas de Caracterização do Material de Estudo .....                            | 18  |
| 3.5.1. Granulometria.....  | 18  |
| 3.5.2. Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-x (DRX)..  | 18  |
| 3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....                                 | 19  |
| 3.5.4. Extração Sequencial Seletiva.....   | 20  |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 22  |
| 4.1. Preparação das amostras de lama vermelha natural e com diferentes ativações ..... | 22  |
| 4.2. Caracterização da lama vermelha natural .....                                     | 23  |

|  |    |
|--|----|
| 4.2.1 Granulometria.....   | 23 |
| 4.2.2. Determinação do pH e condutividade elétrica.....                | 24 |
| 4.2.3. Determinação da capacidade de troca catiônica.....              | 24 |
| 4.2.4 Caracterização da área superficial específica.....               | 25 |
| 4.3. Análise química, identificação mineralógica e MEV-EDS.....        | 25 |
| 4.4. Estudo da capacidade de remoção de metais.....                    | 26 |
| 4.5. Variação do pH e da temperatura.....                              | 27 |
| 4.6. Máxima capacidade de remoção de metais traços.....                | 28 |
| 4.7. Variação do tempo de equilíbrio de remoção de metais traços.....  | 29 |
| 4.8. Extração Sequencial Seletiva.....                                 | 29 |
| 4.9. Quantificação da concentração dos metais.....                     | 31 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....  | 32 |
| 5.1. Propriedades e Composição da Lama Vermelha <i>in natura</i> ..... | 32 |
| 5.2. Aspectos químicos e mineralógicos.....                            | 32 |
| 5.3. Efeito do pH na remoção dos metais traços.....                    | 36 |
| 5.4. Efeito da temperatura na remoção dos metais traços.....           | 38 |
| 5.5. Capacidade máxima de remoção de metais.....                       | 40 |
| 5.6. Efeito do Tempo de Reação na Remoção de Metais.....               | 43 |
| 5.7. Extração sequencial e seletiva.....                               | 45 |
| 5.8. Mecanismos de remoção dos metais traços.....                      | 47 |
| 6. CONCLUSÕES.....   | 51 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                     | 52 |

## 1. INTRODUÇÃO

Alguns elementos metálicos são importantes ao desenvolvimento e equilíbrio do corpo humano, como cálcio, magnésio, potássio e sódio, outros possuem funções vitais no organismo, porém apenas em pequenas quantidades ou concentrações, como é o caso do níquel e zinco (AGUIAR; NOVAES, 2002; VON SPERLING, 2005). Além disso, alguns metais traços como o cádmio e o chumbo, que mesmo em baixas concentrações, são considerados tóxicos aos organismos vivos e ao meio ambiente (CAVALCANTI, 2009). A concentração de metais traços no meio ambiente depende das diferentes características naturais que envolvem os ciclos biogeoquímicos, podendo causar problemas à biota, principalmente se estes metais estiverem em sua forma biodisponível e forem assimilados por organismos vivos (AGUIAR; NOVAES, 2002; VON SPERLING, 2005). Contudo, as atividades humanas vêm alterando todo o ciclo biogeoquímico natural, introduzindo metais traços no meio ambiente e, conseqüentemente, afetando a biodisponibilidade e toxicidade destes metais aos organismos vivos (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Os metais traços podem estar ligados a diferentes elementos químicos formando minerais como silicatos, carbonatos, óxidos, sulfetos e outros (DEVESA-REY; DÍAZ-FIERROS; BARRAL, 2010). Além disso, os metais traços podem estar associados a diferentes fases, tais como: solúvel ou ligados às argilas (cátions trocáveis), à matéria orgânica, aos carbonatos e aos óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês (DEVESA-REY; DÍAZ-FIERROS; BARRAL, 2010). Para entender o comportamento dos metais traços em solos ou sedimentos, a determinação de sua concentração total não é suficiente, sendo necessária uma especiação química para indicar sua forma individual, a qual fornece informações importantes e influencia na mobilidade, na biodisponibilidade e na toxicidade aos organismos (PORTO *et al.*, 2014).

A técnica de extração sequencial seletiva é um processo químico para extração seletiva de metais em solos e sedimentos. Esse método identifica os metais em frações: fração trocável, fração ligada a carbonatos; fração ligada a óxidos de ferro e manganês; fração ligada à matéria orgânica e sulfetos, e fração residual ou remanescente associada às estruturas dos minerais (VELIMIROVIĆ *et al.*, 2011; CORINGA *et al.*, 2016). Utilizar a extração sequencial seletiva na lama vermelha, caracteriza uma nova aplicação da técnica, permitindo identificar as formas químicas de metais presentes na lama vermelha.

A lama vermelha é um resíduo insolúvel gerado em grandes quantidades durante o processo de beneficiamento da bauxita, a quantidade gerada pode chegar ao dobro da

quantidade de alumina produzida, sendo disposta em locais apropriados (HIND; BHARGAVA; GROCCOTT, 1999). A aplicação da lama vermelha torna-se interessante já que o Brasil é um grande produtor de alumínio no mundo e, portanto, anualmente, dispõe uma quantidade enorme de lama vermelha. Apesar de haver várias tecnologias disponíveis para remover metais traços dos efluentes industriais, como a precipitação química, a troca iônica, eletrólise, a osmose reversa e a adsorção (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003; NADAROGLU, KALKAN, DEMIR, 2010), a lama vermelha vem sendo empregada como um material natural para o tratamento de efluentes líquidos e gasosos em razão de suas características e propriedades específicas (BURKOV; KARAVAN; PINCHUK, 2012; ZHANG *et al.*, 2014).

Estudos foram feitos para verificar a remoção de metais traços utilizando a lama vermelha (CICCU *et al.*, 2003; LOMBI *et al.*, 2002), os quais consideram a adsorção como o principal mecanismo de remoção de metais traços pela lama vermelha. Porém, recentemente, um estudo realizado por Qi Xuejiao *et al.* (2018) propôs que a precipitação foi o principal mecanismo de remoção de Cu(II) pela lama vermelha. Assim, este trabalho teve como objetivo analisar sistematicamente o mecanismo de remoção de Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pela lama vermelha natural e com diferentes ativações, proporcionando um melhor entendimento deste fenômeno, o qual pode ser usado para em futuros estudos que envolvam a remoção destes metais pelos diferentes tipos de lama vermelha geradas durante o processo Bayer ao redor do mundo.

## 2. OBJETIVOS

Esta pesquisa teve por objetivo analisar os mecanismos de remoção de Cd(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pela lama vermelha natural e com diferentes ativações, obtida como resíduo do processo industrial do alumínio na cidade de Alumínio SP.

A análise envolve a caracterização das propriedades físicas, químicas e mineralógicas da lama vermelha e com diferentes ativações, a avaliação das melhores faixas de pH e máximas capacidades de remoção para a remoção destes metais traços, determinação do tempo necessário para atingir a máxima remoção, verificação da influência da temperatura e, aplicação da extração sequencial seletiva, para verificar em quais frações estes metais traços estão incorporados.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Efeitos adversos causados por metais

O avanço tecnológico em nossa sociedade demanda cada vez mais o uso de diferentes elementos químicos, é o caso, por exemplo, dos elementos metálicos. Os metais podem ser encontrados na natureza em abundância, com exceção apenas dos elementos metálicos pertencentes ao grupo dos metais traços, que apresentam baixa abundância natural, menor que 0,1 % (VON SPERLING, 2005). Elementos desse grupo específico apresentam densidade superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  ou número atômico maior que 20, e possuem propriedades químicas e toxicológicas específicas, podendo causar prejuízos à saúde humana dependendo da concentração. Os metais traços também possuem efeito bioacumulativo, também conhecido por amplificação biológica, esse efeito ocorre quando o organismo não consegue sintetizar esses elementos e eles se acumulam ao longo de cadeias alimentares, podendo potencializar seu efeito negativo ao longo do tempo (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Os efeitos adversos da exposição humana aos metais traços são conhecidos, mesmo assim essa exposição continua sendo frequente, tendo aumentado principalmente nos países menos desenvolvidos. A exposição a esses elementos pode ocorrer por ingestão ou inalação, a proximidade com locais industriais ou de descarte impróprios aumentam o risco de toxicidade, assim como áreas de subsistências devido à deficiência em saneamento básico e maiores possibilidades de contaminação do solo e da água. A ação tóxica dos metais traços em seres humanos se dá devido à intensa afinidade de cátions metálicos pelo enxofre do grupo sulfidril, presente nas enzimas responsáveis pelo controle da velocidade de reações metabólicas importantes ao organismo, onde os metais traços atacam essas enzimas impactando na atividade enzimática e fazendo com que sua ação não ocorra normalmente e afete a saúde humana negativamente (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BAIRD; CANN, 2011).

A contaminação ambiental por metais traços pode afetar os solos e sedimentos, pois eles não se imobilizam quimicamente nesses ambientes. Ocorre também em ecossistemas aquáticos devido ao efeito bioacumulativo, e na atmosfera, em forma de gases ou adsorvidos em material particulado em suspensão (AGUIAR; NOVAES, 2002; CAVALCANTI, 2009). Na água, os metais traços são encontrados naturalmente ou por influência antrópica. Sua forma natural provém direto da dissolução de rochas, enquanto as origens antrópicas podem variar, sendo as mais comuns provenientes de efluentes industriais, mineração, rompimento de barragem, descarte incorreto de resíduos eletrônicos e uso de fertilizantes na agricultura. A

poluição de corpos d'água é um grave problema ambiental, causa alterações nas características físicas, químicas e biológicas das águas, interferindo em sua qualidade e impossibilitando o consumo humano (AGUIAR; NOVAES, 2002).

A composição química de efluentes industriais contendo compostos orgânicos e inorgânicos pode inibir processos de tratamentos biológicos normalmente utilizados, portanto efluentes contendo esses metais traços não devem ser descartados na rede pública para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico (AGUIAR; NOVAES, 2002). Assim, é necessário realizar uma etapa de tratamento químico antes do tratamento biológico. O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004).

### *3.1.1. Níquel*

Classificado como metal de transição, o níquel é um elemento químico pertencente ao grupo VIII B ou 10 da tabela periódica, possui número atômico 28 e símbolo Ni, é encontrado no estado sólido à temperatura ambiente. Bastante disseminado na natureza, formando ligas metálicas com o elemento ferro, um metal usado desde a antiguidade.

O níquel é um metal extremamente duro e de aparência brilhante, resistente a ações da atmosfera e ácidos, portanto, bastante utilizado na fabricação de aço inoxidável, na galvanoplastia do cromo e como catalisador em algumas reações de hidrogenação na fabricação de alimentos com gorduras líquidas. Ele também é utilizado nas indústrias de produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias (CAVALCANTI, 2009; CETESB, 2012a).

Normalmente, este elemento é encontrado na natureza em muitos minerais na forma de compostos. Alguns dos sais de níquel, como acetato, nitrato, sulfato amoniacal e sulfato, são altamente solúveis em água, podendo contaminar águas superficiais e subterrâneas. O níquel se combina com cianeto e forma um complexo relativamente estável, que pode estar presente em águas moderadamente alcalinas em concentrações maiores que 100 mg/L, sem afetar a vida marinha. Porém, em águas ácidas, esse complexo se rompe e libera ácido cianídrico (CAVALCANTI, 2009).

A exposição humana ao níquel em elevadas concentrações, seja por contato ou consumo, pode levar a efeitos como dor de estômago e alterações sanguíneas e renais. Em casos de contato prolongado, podem aparecer efeitos graves, como bronquite crônica,

diminuição da função pulmonar e câncer nos pulmões e seios nasais. O níquel metálico e em forma de ligas são possíveis cancerígenos para o ser humano (CETESB, 2012a). Em pequenas quantidades, o níquel possui função biológica benéfica, pois está envolvido em processos metabólicos que regulam o bom funcionamento do corpo humano.

### 3.1.2. Zinco

Classificado como metal de transição, o zinco é um elemento químico pertencente ao grupo 12 ou IIB da tabela periódica, possui número atômico 30 e símbolo Zn, é encontrado na natureza no estado sólido à temperatura ambiente. Possui aplicação histórica, principalmente como liga metálica.

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

A exposição humana ao zinco pode ocorrer por via oral, seu consumo em grandes quantidades, seja por água, alimentos ou suplementos nutricionais, pode afetar a saúde humana (CETESB, 2012b). A ingestão aguda de altas doses pode provocar cólicas estomacais, náuseas e vômitos. A ingestão de altas doses por vários meses pode causar anemia, danos ao pâncreas e diminuição do colesterol HDL. Embora seja prejudicial à saúde em altas concentrações, em pequenas quantidades o zinco é essencial para o corpo humano interferindo no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimulando atividades enzimáticas, auxiliando o sistema imunológico, e outros benefícios à nutrição humana, possui um consumo de ingestão recomendado de 10 a 15 mg/dia. A maior toxicidade do zinco é manifestada nos peixes e na vida aquática, pois até mesmo em baixas concentrações, o metal é capaz de formar compostos com a mucosa que cobre as guelras dos peixes (CAVALCANTI, 2009).

### 3.1.3. Cádmio

Classificado como metal de transição, o cádmio é um elemento químico 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. Em 1817 foi descoberto por Friedrich Strohmeyer, um químico alemão, que ao aquecer a calamita (carbonato de zinco –  $ZnCO_3$ ) observou uma coloração diferente e suspeitou a presença de um novo metal desconhecido.

Naturalmente pode ser encontrado 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, 2012c).

O cádmio possui origem antropogênica de atividades mineradoras, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam este metal. Está presente também 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. Na atmosfera, é originado naturalmente devido às atividades vulcânicas, erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e incêndios florestais.

Para a população geral e não fumante, a principal fonte de exposição ao cádmio são os alimentos. Adsorvido a argila ou material orgânico pode entrar na cadeia alimentar. 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. 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, 2012c).

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, 2012c). 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, 2012c).

#### 3.1.4. Chumbo

Classificado como metal representativo, o chumbo é um elemento químico 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. Bastante disseminado na natureza e de fácil extração, é um metal usado desde a antiguidade por pelo menos sete mil anos.

Apresenta-se na natureza em quantidades escassas, geralmente está 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 e liberado na atmosfera é de fonte antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. No solo, a quantidade de  $Pb^{2+}$  é relativamente baixa e, devido à precipitação atmosférica, se concentra na superfície. Na água, a contaminação é consequência de despejos industriais, principalmente de siderúrgicas.

A exposição humana ao chumbo pode ocorrer 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 o mais sensível, tanto em crianças quanto em adultos (CETESB, 2012d). A exposição ao chumbo pode causar outros efeitos negativos como 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, possuem comportamento de gases no trato respiratório e são mais absorvidos que as partículas de

chumbo inorgânico, sendo absorvidos também através da pele (CETESB, 2012d). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano, e seus os compostos orgânicos como não classificáveis quanto à oncogenicidade (CETESB, 2012d).

### **3.2. Remoção de Metais**

Para remover metais pesados dos efluentes existem diversas alternativas tecnológicas disponíveis atualmente, como a precipitação química, a troca iônica, eletrólise, a osmose reversa e a adsorção (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003; NADAROGLU, KALKAN, DEMIR, 2010), sendo cada um destes processos explicados brevemente abaixo.

#### *3.2.1. Precipitação química*

A precipitação química é uma das técnicas mais utilizadas para o tratamento de efluentes contendo determinadas concentrações de metais pesados. Esse processo envolve a adição de produtos químicos para alterar o equilíbrio químico modificando o estado físico de íons metálicos solúveis dissolvidos e facilitar a remoção por sedimentação (METCALF, 2015). Os produtos químicos adicionados reagem com os metais em solução, formam hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) ou sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ), e produzem precipitados. Os hidróxidos são formados a partir de ajustes de pH da água residuária para diminuir a solubilidade dos metais dissolvidos e, conseqüentemente, conseguir formar os precipitados sob a forma de hidróxidos metálicos, cada metal possui um pH ótimo específico de insolubilidade (CAVALCANTI, 2009). As concentrações de metais residuais mínimas obtidas desse processo dependem da temperatura e da matéria orgânica presente nas águas residuárias. Uma das desvantagens da técnica de precipitação química é o aumento na quantidade dos sólidos dissolvidos totais no efluente que está sendo tratado (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

#### *3.2.2. Troca iônica*

Outra tecnologia para remoção de metais de efluentes é a troca iônica, que consiste em substituir íons indesejáveis por uma quantidade equivalente de espécies iônicas de uma matriz sólida insolúvel (HABASHI, 1993), ou seja, é uma troca de íons de uma espécie de material insolúvel por íons de outra espécie diferente em solução. Quando é usado para a remoção e recuperação de metais valiosos, a viabilidade econômica da troca iônica para remover metais

traços aumenta significativamente, para que isso aconteça, são utilizadas resinas que têm maior seletividade pelos metais traços de interesse (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Os materiais mais conhecidos utilizados nessa técnica são as zeólitas, resinas catiônicas e aniônicas fortes e fracas, resinas quelantes e biomassas microbianas e vegetais. Os materiais de biomassa são geralmente mais baratos e abundantes, comparados a outras resinas disponíveis no mercado. Zeólitas naturais, clinoptilolita e chabazite vêm sendo utilizadas para tratamentos de águas residuárias que contém diferentes metais. Resinas quelantes vêm sendo produzidas para ter maior seletividade para metais específicos, como cobre, níquel, cádmio e zinco (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). O processo de troca iônica depende do pH, a maioria dos metais se liga melhor em pH elevado, devido à menor competição dos prótons pelos sítios de adsorção. As condições de operação e dos efluentes determinam a seletividade da resina, o pH, a temperatura, as outras espécies iônicas presentes e o cenário químico. A presença de oxidantes, partículas, solventes e polímeros podem afetar o desempenho das resinas de troca catiônica (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

### 3.2.3 *Eletrólise*

Eletrólise é um processo eletroquímico que consiste na aplicação de um potencial por uma fonte externa de corrente provocando uma reação química de oxi-redução não espontânea no meio aquoso (MAHAN; MYERS, 2003; RUIZ; GUERRERO, 2002). Este tipo de tratamento tem sua limitação no uso de eletricidade, sejam fontes convencionais ou alternativas de energia e isso, pode elevar o custo do processo. O método da eletrólise é altamente dependente das características químicas do meio aquoso, principalmente a condutividade elétrica, porém, outras características também podem influenciar o processo, como por exemplo, o pH, tamanho da partícula e concentrações dos constituintes. Alumínio e ferro são materiais adequados e comumente utilizados por serem eficazes e disponíveis (MOLLAH *et al.*, 2001).

### 3.2.5. *Osmose reversa*

A osmose reversa é um processo de filtração por membrana, ou seja, a remoção de metais pesados ocorre através de uma membrana semipermeável que retém solutos e permite apenas a passagem da água. Diferente do fenômeno da osmose, em que duas soluções de diferentes concentrações separadas por uma membrana semipermeável tendem ao equilíbrio

ficando com a mesma concentração devido à migração natural, por pressão osmótica, na osmose reversa é necessário impor uma pressão maior que a pressão osmótica na solução mais concentrada, para força-la a passar pela membrana em direção à solução menos concentrada (CAVALCANTI, 2009). No tratamento de efluentes essa técnica remove os constituintes orgânicos e inorgânicos dissolvidos remanescentes após o tratamento avançado de filtração e microfiltração (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). A total separação dos sólidos dissolvidos não é possível devido ao tamanho e à carga dos íons, alguns íons passam pela membrana com facilidade, porém, os íons metálicos maiores e de altíssima carga positiva, como  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , atravessam a membrana com dificuldade (CAVALCANTI, 2009).

### 3.2.6. Adsorção

A adsorção em um sistema sólido-líquido é um processo de transferência e acúmulo de moléculas de uma fase líquida para a interface de uma fase sólida. A atração dos constituintes que estão em solução pela superfície sólida acontece devido à existência de interações com os sítios superficiais existentes na fase sólida (STUMM; MORGAN, 1996). A substância removida da fase líquida é denominada adsorvato, enquanto o sólido onde essa substância se deposita é conhecido por adsorvente. O fenômeno de adsorção é bastante complexo, pois possui algumas variáveis que dependem da quantidade e do tamanho da partícula do adsorvente, da temperatura da fase líquida, do pH do meio, do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, da estrutura do material e da dosagem do adsorvente.

Algumas forças são responsáveis pelo processo de atração das moléculas do fluido pela superfície sólida, as principais incluem (CRITTENDEN *et al.*, 2005; TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003): Forças de Coulomb; Íon-dipolo; Interações dipolo-dipolo; Forças de van der Waals; Pontes de hidrogênio. A efetividade dos adsorventes depende da sua grande área superficial específica em relação ao seu volume e sua afinidade preferencial por alguns constituintes na fase líquida, sendo que o adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativado, pois possui custo menos elevado comparado a outros tipos, como os polímeros sintéticos e compostos de sílica (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Outros materiais usados como adsorventes, principalmente na área industrial, são a alumina ativada e algumas argilas, além de materiais não convencionais compostos de ferro, como a lama galvânica e a escória de alto-forno, e resíduos da indústria agropecuária (HO; MCKAY, 1999; ÖZACAR; AYHAN SENGIL 2005; WANG; WU, 2006).

A posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre o adsorvente determina o tipo de ligação e se o processo é adsorção física ou química (MCKAY, 1996). A adsorção física ou fisiossorção ocorre quando há forças de van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), são interações com energia de adsorção mais fraca em relação à quimiossorção e do tipo reversível (COELHO *et al.*, 2014). É uma reação rápida e permite a recuperação do adsorvato através do processo inverso, denominado dessorção (ADAMSON; GAST, 1997). Já na adsorção química ou quimiossorção ocorre a troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente, portanto, as ligações são do tipo iônica ou covalente, caracterizando interações mais fortes e normalmente irreversíveis (MELO, 2009). A adsorção química possui entalpia muito maior que a adsorção física, e quase sempre é uma reação endotérmica e praticamente irreversível (ANDIA, 2009; SCHIMMEL, 2008). Muitas vezes, diferenciar esses processos pode ser bastante complicado e, em algumas situações poderá ocorrer a fisiossorção e a quimiossorção ao mesmo tempo, por isso o termo “sorção” é muito utilizado (CAVALCANTI, 2009).

A cinética de adsorção ocorre em várias etapas, inicialmente acontece de forma rápida, devido à adsorção na superfície externa do adsorvente, quando a velocidade diminui o processo de adsorção acontece na superfície interna do adsorvente, essa etapa mais lenta é definida como a limitante de velocidade (COELHO *et al.*, 2014). No momento em que a velocidade de sorção se torna igual à velocidade de dessorção, o equilíbrio é atingido e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente é alcançada. A capacidade máxima de adsorção teórica, para um contaminante específico, pode ser determinada por meio do desenvolvimento de sua isoterma de adsorção (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Para analisar a cinética de adsorção podem ser utilizados vários modelos, como: reação química, controle da difusão e transferência de massa (ÖNAL, 2006). A adsorção é um método eficiente utilizado para remover metais de efluentes e diversas pesquisas estão sendo realizadas para encontrar bons adsorventes de baixo custo de modo que seja possível substituir o uso do carvão ativado, entre os adsorventes estudados estão materiais naturais, rejeitos e subprodutos industriais, como por exemplo, biomassa natural, vermiculita, zeólita natural, lama vermelha, dentre outros (AHMARUZZAMAN, 2011; GEYIKÇI *et al.*, 2012; NADAROGLU, KALKAN, DEMIR, 2010).

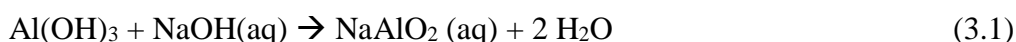
### 3.3. Processo de produção industrial de alumínio

O mineral utilizado como fonte principal para a extração de alumínio metálico é a bauxita, sendo ela constituída essencialmente por um ou vários dos hidróxidos de alumínio e algumas impurezas (SOUZA SANTOS, 1989). O alumínio possui propriedades como leveza, maleabilidade, ductibilidade, alta condutividade elétrica, resistência à corrosão, que o torna atraente no mercado (ALBRAS, 2009).

A bauxita pode se formar a partir de qualquer rocha portadora de alumínio e condições físico-químicas apropriadas (VILLAR, 2002). A composição desse mineral varia conforme o estado de hidroxilação da alumina, se for formada a partir de diásporo ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{AlOOH}$ ) o teor de alumina será maior, enquanto da gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), apresentará um teor reduzido de alumina.

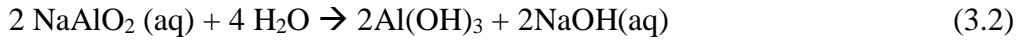
De acordo com Mártires (2009), aproximadamente 92% da produção mundial da bauxita é utilizada na produção de alumina, que é o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). No Brasil, as principais jazidas desse minério encontram-se nos estados do Pará e Minas Gerais (ABAL, 2014). O alumínio metálico é produzido através de uma redução eletrolítica da alumina, eliminando o oxigênio. Em média, são necessárias cerca de 5 toneladas de bauxita para produzir 1 tonelada de alumínio.

O procedimento de refino da bauxita foi desenvolvido pelo químico soviético Karl Josef Bayer em 1888 e patenteado como processo Bayer (Figuras 1 e 2) (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999). O processo Bayer compreende a digestão da bauxita triturada, se utilizando da propriedade dos hidróxidos de alumínio, presentes na bauxita dissolverem-se em solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Neste processo, primeiramente ocorre à etapa de digestão, na qual à bauxita moída é adicionada a solução de  $\text{NaOH}$  sob determinadas condições de pressão e temperatura. Assim as espécies que contêm 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  $\text{CaO}$  para reduzir a quantidade de íons de carbonato e fosfato dissolvidos no meio. Logo em seguida, ocorre a segunda etapa, a de clarificação, que tem como objetivo remover os resíduos de óxido de ferro e outros compostos, os quais darão origem a um resíduo insolúvel constituído de diversos óxidos e, denominado lama vermelha (“red mud”). Logo após essas etapas, é feita a separação da fase sólida (resíduos insolúveis) da fase líquida através de filtração e espessamento (processo de

decantação). O material filtrado é esfriado, e vai à etapa de precipitação. Nesta etapa, 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (ANTUNES, 1998; ANTUNES *et al.*, 2003).



O resíduo insolúvel gerado é caracterizado como uma lama muito fina e rica em óxidos de ferro, por isso é conhecida e denominada pela indústria de refino da alumina de lama vermelha. A composição desse resíduo, além dos óxidos insolúveis de ferro, também contém quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e traços de aluminatos de cálcio e dióxido de titânio. Durante a etapa da clarificação no processo Bayer também são geradas, porém em menor quantidade, algumas partículas mais grosseiras, como areias. A lama vermelha passa por um processo de lavagem, através da sedimentação com fluxo de água em contracorrente e posterior deságue para a recuperação do NaOH (VILLAR, 2002).

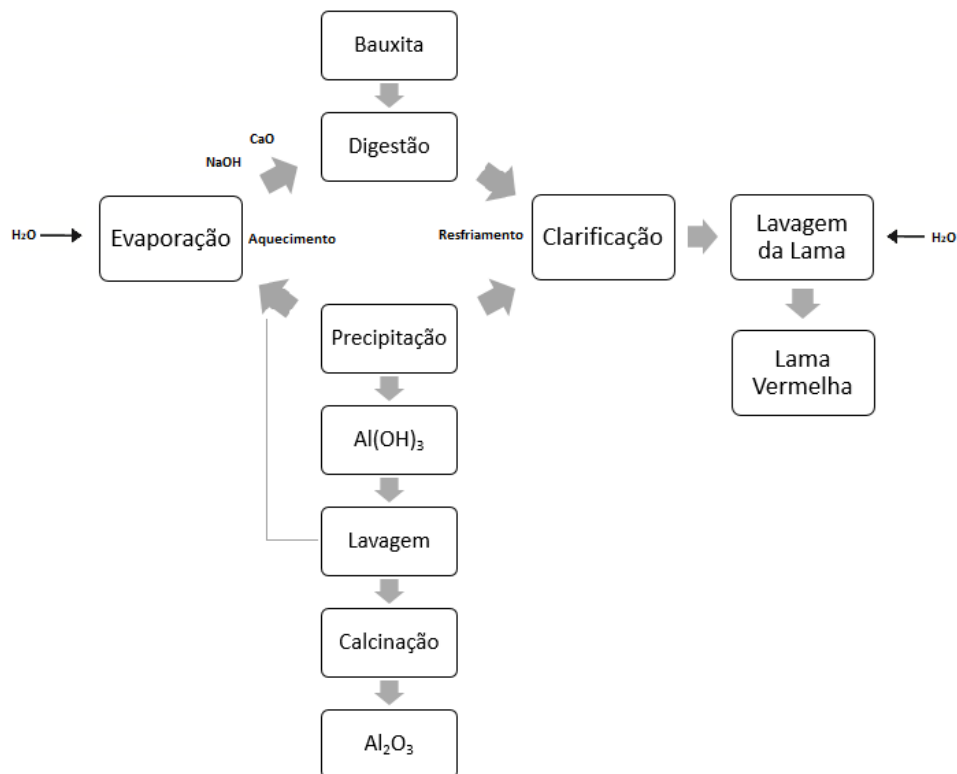


Figura 1 - Diagrama simplificado do processo Bayer (adaptado de CONSTANTINO *et al.*, 2002).

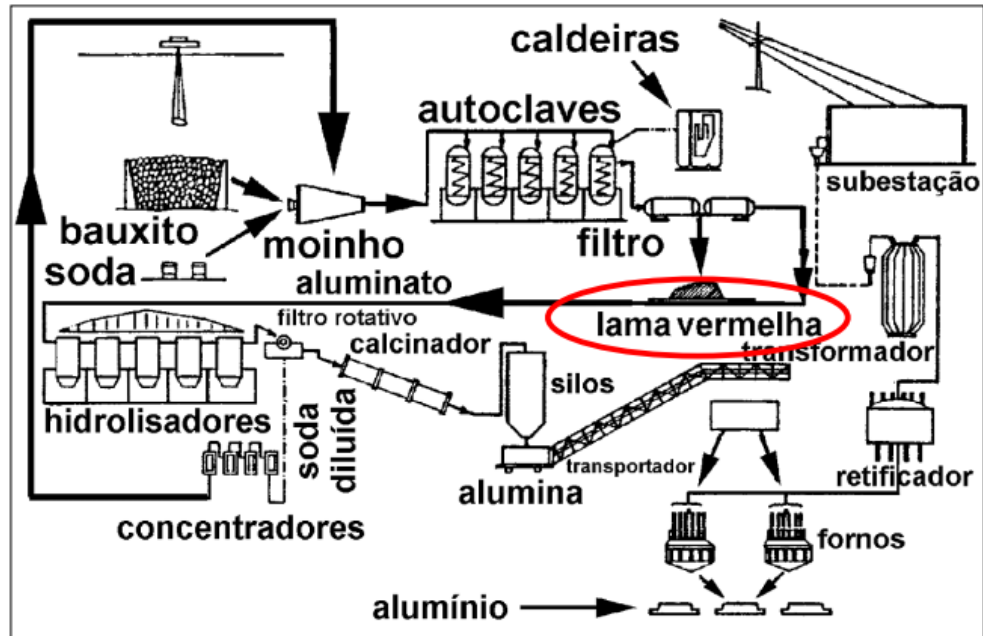


Figura 2 - Ilustração do funcionamento do processo Bayer (VILLAR, 2002)

### 3.4. A lama vermelha

#### 3.4.1 Composição e Características

O resíduo insolúvel do processo de produção industrial do alumínio denominado lama vermelha (“red mud”), passa por um tratamento para conseguir recuperar certa quantidade de NaOH e, então, é disposto em locais adequados denominados lagoas de disposição. A lama vermelha faz parte de um grupo de rejeitos conhecidos como “tailings” (SILVA FILHO; ALVES; MOTTA, 2007), resultantes do processamento de minérios e compostos por partículas muito finas.

A lama vermelha é um material com composição química variável, essa variação ocorre de acordo com a natureza da bauxita e também do processo empregado na produção de alumínio. A lama vermelha retém óxidos de ferro, titânio e sílica presente na bauxita, além de hidróxidos de alumínio que não foram extraídos durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (MCCONCHIE; CLARK; DAVIES-MCCONCHIE, 2002). De acordo com Pontikes *et al.* (2003), o resíduo de produção do alumínio contém sílica, alumínio, ferro, cálcio, titânio, e componentes secundários como Na, K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn dentre outros.

Segundo a Environmental Protection Agency (EPA), a lama vermelha não é classificada como um resíduo perigoso, mas tem potencial para contaminar águas superficiais e subterrâneas por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; contato direto com animais, plantas e seres

humanos; formação de nuvens de poeira alcalina, devido ao carreamento, pelo vento, de partículas de depósitos de lama seca e consequentes chuvas cáusticas; e impacto visual devido à extensa área utilizada (SILVA FILHO; ALVES; MOTTA, 2007; HIND; BHARGAVA; GROCCOTT, 1999).

### *3.4.2 Disposição*

A disposição da lama vermelha pode ser feita de duas maneiras, disposição seca e disposição úmida. Embora a disposição seca produza menor quantidade de lama vermelha, no Brasil, a técnica de disposição para resíduos de mineração e processamento de bauxita mais utilizada é por via úmida (SILVA FILHO; ALVES; MOTTA, 2007). Os locais para disposição da lama vermelha via úmida são conhecidos como lagoas de disposição, formados por diques ou barragens, em que a separação de fases ocorre no local de disposição, formando uma fase sólida sedimentada no fundo e um sobrenadante alcalino.

Quando o projeto das lagoas é adequado, diminui consideravelmente os riscos de contaminação ambiental. Por outro lado, a disposição incorreta da lama vermelha em locais inapropriados, ou ainda, encerramento das atividades sem a adequada proteção do meio ambiente, podem ocasionar acidentes ambientais. O volume de resíduo gerado é grande, portanto a área necessária para a disposição final na lagoa também deve ser grande, consequentemente os custos associados são elevados. É necessária uma impermeabilização da área antes da disposição, feita normalmente por meio de membranas plásticas ou outros materiais impermeáveis, de modo que não haja contaminação do solo e lençol freático. A vida útil dessa área é curta, cerca de 4 a 7 anos, e sua recuperação é um processo lento.

De acordo com Silva Filho, Alves, Motta (2007), ocorreu um vazamento de lama vermelha em 2003 no município de Barcarena (PA), 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 e nos rios 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). Assim, é possível considerar a lama vermelha como um passivo ambiental relevante para a indústria de

alumínio, pois possui riscos de contaminação do meio ambiente e altos custos associados ao seu manejo e disposição representando uma parcela considerável dos custos de produção da alumina.

### 3.4.3 Aplicações

Nos últimos anos diversos estudos estão sendo desenvolvidos para motivar benefícios econômicos e ambientais com a reutilização da lama vermelha. A lama vermelha pode ser aplicada em diferentes contextos, na área de engenharia civil vem sendo desenvolvidos estudos empregando a lama vermelha na produção de cimento (TSAKIRIDS; AGATZINI-LEONARDOU; OUSTAKADIS, 2004; PAN *et al.*, 2003), fabricação de cerâmica (VIEIRA; GOMES, 2006) e no recobrimento de aterros e pavimentação (KIRKPATRICK, 1996).

A aplicação no ramo da agricultura pode ser utilizada para correção de solos ácidos devido sua alcalinidade, por fornecer ferro para o solo e atuar como auxiliar no aumento da retenção de fósforo (HIND; BHARGAVA; GROCCOTT, 1999; SUMMERS; RIVERS; CLARKE, 2002; WANG; ANG; TADÉ, 2008) e na imobilização de metais pesados em solos contaminados (CICCU *et al.*, 2003; LOMBI *et al.*, 2002).

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; BHARGAVA; GROCCOTT, 1999; WANG; ANG; TADÉ, 2008). Pode ser usada também para a remoção de ácido sulfídrico (SAHU; PATEL; RAY, 2011), e remoção de fluoreto de soluções aquosas (TOR; CENGELGLU; ERSOZ, 2009).

Em consequência do alto potencial de remoção da lama vermelha, ela pode ser aplicada para este fim, em processos de remoção de diferentes materiais. Uma série de trabalhos apresentam a capacidade de adsorção da lama vermelha para fósforo (SHIAO; AKASHI, 1977; DEBASHA; BASHAN, 2004; MOHANTY; PRADHAN; THANKUS, 2004), metais pesados (GUPTA; GUPTA; SHARMA, 2001; NADAROGLU, KALKAN, DEMIR, 2010; SANTONA; CASTALDI; MELIS, 2006; CASTALDI *et al.*, 2008; FUHRMAN; TJEEL; MCCONCHIE, 2004), arsênico (As) (FUHRMAN; TJEEL; MCCONCHIE, 2004; FUHRMAN; HEALY; MCCONCHIE, 2005; BERTOCCHI *et al.*, 2006) corantes (SILVA FILHO *et al.*, 2008; GUPTA, SUHAS; SAINI, 2004; WANG *et al.*, 2005), gases (WANG;

ANG; TADÉ, 2008; JONES *et al.*, 2006), radioisótopos (APAK *et al.*, 1995), bactérias e vírus (HO; GIBBS; MATHEW, 1991) e até churume (SILVA FILHO; ALVES; MOTTA, 2007).

A lama vermelha com a adição de resíduos removidos pode ser inertizada, sendo assim utilizada na indústria cerâmica, na fabricação de tijolos, telhas, isolantes, entre outros (SGLAVO *et al.*, 2000; HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999). Além disso, a partir da reutilização da lama vermelha diversos produtos podem ser gerados, esses produtos estão sendo patenteados, como o caso 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).

### **3.5. Técnicas de Caracterização do Material de Estudo**

#### *3.5.1. Granulometria*

Os materiais sólidos possuem diferentes granulometrias. Essa granulometria representa as quantidades relativas das frações de argila, silte e areia que estão contidas em um determinado material, como por exemplo, o solo. Essas frações se diferenciam de acordo com o tamanho de suas partículas. A granulometria pode ser vista como uma característica física com alta estabilidade, tornando-se um componente 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).

#### *3.5.2. Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-x (DRX)*

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X é utilizada para a determinação da 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. Esta radiação tem comprimento de onda bem definido para cada elemento, possibilitando identificar e quantificar elementos constituintes da amostra.

Uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos é a difratometria de raios-X, sendo adequada para caracterização de argilominerais, já que, além da identificação dos elementos químicos presentes, indica a forma em que estes ocorrem na estrutura do material. Em grande parte dos sólidos, a ordenação dos átomos se dá 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 é espalhada 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).

### 3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que pode fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de um material sólido (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). É utilizada em várias áreas do conhecimento para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos, além disso, fornece informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (REED, 1996; DUARTE *et al.*, 2003). A imagem pode apresentar diferentes características, já que resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material analisado. Os sinais mais utilizados para obter a imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), capaz de determinar a composição qualitativa e semiquantitativa de amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, podendo variar conforme as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. (DUARTE *et al.*, 2003).

Entre as vantagens de se utilizar o MEV/EDS está a rapidez e praticidade na preparação de amostras, além de ser um método não destrutivo e permitir analisar a mesma amostra mais de uma vez. Dependendo da análise, é possível utilizar amostras brutas, polidas ou lapidadas, desde que suas propriedades estejam expostas na superfície e seja possível interagir com o feixe de elétrons. Essa técnica analítica possui limitações na identificação de minerais que apresentam a mesma composição química, porém estruturas diferentes, os polimorfos. Outra limitação dessa técnica está na dificuldade de identificar determinadas fases minerais, pois elementos químicos com baixo número atômico não são identificados pelo EDS.

#### 3.5.4. Extração Sequencial Seletiva

De acordo com a IUPAC, a especiação química é a distribuição das diferentes espécies de um elemento químico em uma amostra. (IUPAC, 2019.) Os metais podem apresentar diferentes formas químicas: solúvel, trocável, ligados à matéria orgânica, ligados aos óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos ou silicatos (DEVESA-REY; DÍAZ-FIERROS; BARRAL, 2010).

O fracionamento dos metais contidos em solos ou sedimentos em formas geoquímicas específicas contribui para a avaliação ambiental. A extração sequencial seletiva é um dos diversos processos químico para extração seletiva de metais, esse método utiliza reagentes apropriados, também chamados de extratores, que devem responder especificamente na forma geoquímica para o qual foi escolhido (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979). De acordo com Bacon, Hewitt, Cooper (2005), os extratores podem ser eletrólitos inertes, agentes redutores, agentes oxidantes, ácidos fortes e ácidos fracos, dependendo da solubilidade em meio aquoso podem ser fracos, como a água, ou fortes, como um ácido concentrado. A extração sequencial seletiva simula as várias modificações naturais e antropogênicas possíveis nas condições ambientais (ácido, alcalino, oxidante ou redutor) em que a fase sólida está inserida (FÖRSTNER, 1995; MARTINS *et al.* 2013; CORINGA *et al.*, 2016). A extração sequencial seletiva identifica os metais em frações: fração trocável, fração ligada a carbonatos; fração ligada a óxidos de ferro e manganês; fração ligada à matéria orgânica e sulfetos, e fração residual ou remanescente associada às estruturas dos minerais (VELIMIROVIĆ *et al.*, 2011; CORINGA *et al.*, 2016).

Na área científica já foram desenvolvidos e apresentados diversos procedimentos de extração sequencial seletiva. A variedade nos tipos de fracionamentos indica a ausência de um método padrão para avaliação da mobilidade dos metais nesses compartimentos (SANTOS;

SOUZA; SANTOS, 2013). O método desenvolvido por Tessier, Campbell, Bisson (1979) foi um dos precursores da extração sequencial de metais em solos e sedimentos e um dos mais utilizados para avaliar a mobilidade de elementos traços em sedimentos de rios. Esse método pode identificar metais nas formas químicas mais lábeis (como na fase trocável e associada ao carbonato) ou mais estáveis, de menor mobilidade e/ou biodisponibilidade (ligadas às fases de óxido de Fe e Mn e à matéria orgânica) (SANTOS; SOUZA; SANTOS, 2013).

A extração sequencial seletiva de Tessier é um método clássico e usado em muitos trabalhos (ANDREI *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2015; LUAN *et al.*, 2009; MA *et al.*, 2009) por ser operacionalmente definido, mas é particularmente pouco confiável (ALBORÉS *et al.*, 2000; ANJU; BANERJEE, 2010). Contudo, se as amostras forem tratadas de forma idêntica e sendo possível estabelecer tendências entre as fases, o método ainda é bem aceitável.

As falhas apontadas nos métodos de extração sequencial envolvem possíveis redistribuições do metal entre fases, seletividade dos reagentes e falta de concordância entre os resultados (KERSTEN; FÖRSTNER, 1987; KHEBOIA; BAUER, 1987). No geral, os métodos de extração devem ser devidamente melhorados, porém ainda são a melhor forma de se avaliar a distribuição dos metais entre as fases geoquímicas existentes (QUEVAUVILLER; RAURET; GRIEPINK, 1993).

O método de extração sequencial é trabalhoso e um pouco demorado, principalmente por ser feito em etapas. Porém, é capaz de fornecer informações detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência, disponibilidade, mobilização e transporte de metais pesados e a sua precisão e exatidão do procedimento da extração sequencial (LOPES, 2010).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Preparação das amostras de lama vermelha natural e com diferentes ativações

A ativação térmica ou química da lama vermelha pode potencializar a remoção de metais e íons metálicos tóxicos, ânions inorgânicos e orgânicos, e bactérias (RAI *et al.*, 2012). Alguns estudos visando a neutralização da lama vermelha foram realizados, tais como lavagem simples com água, fervura com ácido, ativação com ácido e com CO<sub>2</sub> (APAK; GLUKU; TURGUT, 1998; APAK *et al.*, 1998; CENGELÖGLU *et al.*, 2006; GRUDIĆ *et al.*, 2013; LIANG *et al.*, 2014; NADAROGLU, KALKAN, DEMIR, 2010; SAHU; PATEL; RAY, 2011; SANTONA; CASTALDI; MELIS, 2006; SMICIKLAS *et al.*, 2014;). Outras formas de ativação química também mostraram eficiência de remoção, como a utilização de água marinha, térmica, com temperaturas variando de 200 a 900°C e com peróxido de hidrogênio (APAK; GLUKU; TURGUT, 1998; ERDEM; ALTUNDOGAN; TUMEN, 2004; GRUDIĆ *et al.*, 2013; GUPTA, SHARMA, 2002; PALMER *et al.*, 2010; SMILJANIC *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2013).

Este estudo utilizou amostras de lama vermelha coletadas na cidade de Alumínio, interior do estado de São Paulo. Nesta cidade está localizada a maior indústria integrada de alumínio do mundo, atuando desde o processamento da bauxita até a fabricação de produtos. Em 2005, assumiu a posição de segunda maior produtora de alumínio primário do país, tendo elevado sua produção de 340 para mais de 400 mil toneladas por ano.

A amostra de lama vermelha coletada estava altamente úmida, portanto, primeiramente, foi seca a 60°C em estufa durante 24 horas, dando início aos experimentos. Após a secagem, foram divididas em quatro porções, uma para ser utilizada em sua forma natural e as outras três para posteriormente serem tratadas através de diferentes ativações, sendo duas porções para ativação química, cada uma utilizando uma substância química, e a outra porção para ativação térmica. As amostras foram destorroadas em cadinhos de porcelana e passadas na peneira com aberturas de 150 µm.

Iniciando os tratamentos químicos, cada uma das porções das amostras da lama vermelha foi colocada em béquer e misturada à solução química. Para a primeira ativação, a lama vermelha foi misturada a uma solução de HCl 0,05 N, na proporção de 1 g de lama vermelha para 25 mL de HCl 0,05 N. Os béqueres contendo a mistura foram agitados em mesa agitadora durante 2 horas. Após a agitação, os béqueres permaneceram em repouso por aproximadamente 2 horas para decantação da lama ativada. Então, o sobrenadante foi retirado

e descartado por sifonação. A lama restante foi lavada adicionando-se água destilada, e repetindo os processos de agitação, decantação e retirada do sobrenadante, por mais uma vez. A lama restante foi encaminhada para a estufa a 60°C para eliminar todo o excesso de umidade, até que estivesse totalmente seca. Para o segundo tratamento, foi utilizada uma solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,1 N seguindo os mesmos procedimentos aplicados para a ativação com HCl 0,05 N, apenas alterando a substância química. A Figura 3 apresenta esquematicamente todas as etapas para o tratamento químico da lama.

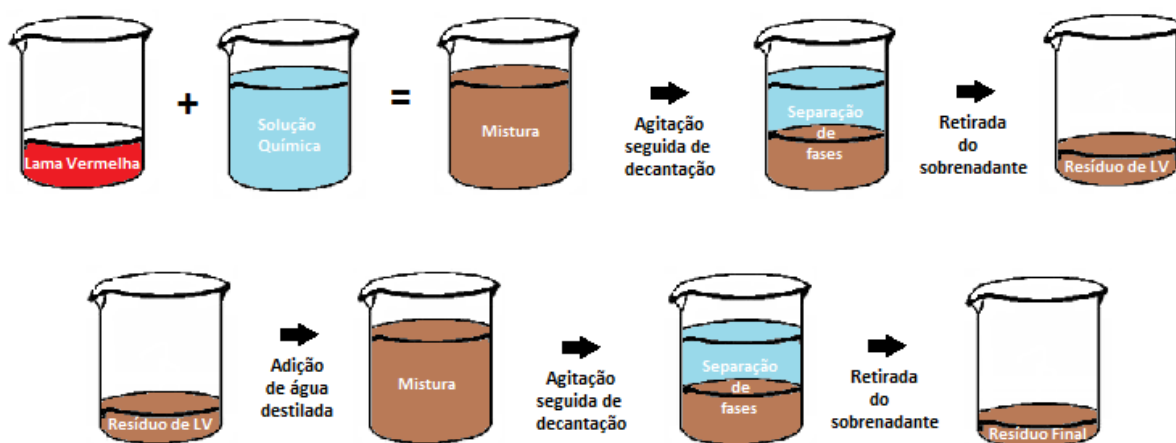


Figura 3 - Processo de tratamento químico da lama vermelha.

No tratamento com ativação térmica, a porção de amostra da lama vermelha já seca e peneirada, foi aquecida a alta temperatura. Para o aquecimento, foi utilizado um forno do tipo mufla, onde as amostras permaneceram por duas horas em temperatura constante de 400°C.

## 4.2. Caracterização da lama vermelha natural

A caracterização das amostras de lama vermelha natural envolveu a determinação do pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica, área superficial específica e tamanho dos poros.

### 4.2.1 Granulometria

Para a análise granulométrica das amostras de lama vermelha, seguiram-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 natural e adicionados 250 mL do dispersante químico, esta solução foi levada à agitação por 17 horas a 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 1 min. 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:

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

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

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

Sendo:

*LB*: Leitura do branco;

*LI*: Primeira leitura;

*L2*: Segunda leitura

*f*: fator de correção devido à umidade.

#### 4.2.2. Determinação do pH e condutividade elétrica

Os valores de pH e condutividade elétrica foram determinados na proporção 1:25 (1 g de lama vermelha por mL de água ultrapura) (EMBRAPA, 1997). Misturou-se 1 g 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 Condutímetro *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 condutímetro 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  $25^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.3. 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 4.4.

$$CTC = [8.(MEDTA.Vb) - (MEDTA.Vam)].10^6 \quad (4.4)$$

Sendo:

*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).

#### 4.2.4 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; EMMETT; TELLER, 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.

### 4.3. Análise química, identificação mineralógica e MEV-EDS

Para a quantificação dos elementos maiores (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) químicos na lama vermelha natural e com diferentes ativações foi utilizada a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). Esta técnica emprega amostra fundida em matriz de Borato e, posteriormente, essa amostra é prensada.

Trata-se de uma técnica analítica capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre a composição química elementar das amostras.

O equipamento utilizado para a análise e obtenção das medidas de FRX foi um espectrômetro sequencial Philips, modelo PW 2400, do laboratório LABOGEO que pertence ao IGCE-UNESP, no Campus de 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.

As análises mineralógicas foram realizadas utilizando a técnica de difratometria de raios X para determinação da mineralogia das amostras de lama vermelha natural e com diferentes ativações. Trata-se de um método que utiliza *software* próprio, identificando, de forma rápida, os minerais presentes na amostra. As análises foram realizadas em um Difratômetro de Raios X, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\text{WL}=1,54056 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni. A velocidade do goniômetro foi definida com 3 graus por minuto e tempo de exposição de 1 s por cada passo de  $0,05^\circ$ .

Para o estudo morfológico foi utilizado 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), foram utilizados dois equipamentos, um deles pertence ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba e o outro pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Geologia (Petrologia e Metalogenia) da UNESP de Rio Claro. Neste método a variação dos tons de cinza representa diferenças composicionais. As imagens foram adquiridas em ambos os modos: SEI e EDS. As amostras foram fixadas na lâmina 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*, no mesmo laboratório da UNESP de Sorocaba.

#### **4.4. Estudo da capacidade de remoção de metais**

As amostras foram preparadas de acordo com os procedimentos de Santona, Castaldi, Melis (2006). Primeiramente, foram preparadas soluções com concentração de 1,0 mmol/25ml a partir dos sais hidratados de metais, nitrato de cádmio tetrahidratado -  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nitrato de níquel hexahidratado -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrato de chumbo -

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e nitrato de zinco hexahidratado - Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. A cada uma das soluções foi adicionado 1 g de cada forma da lama vermelha natural e com diferentes ativações.

As soluções contendo metal foram agitadas em mesa agitadora a 145 rpm, durante 3 horas a temperatura ambiente (próximo a 25°C). Após a agitação, as soluções permaneceram em repouso. Com as amostras decantadas foi possível separar o sobrenadante, para posteriormente analisar as concentrações de metais. O restante das amostras, depositados no fundo do frasco, também foi utilizado, sendo assim, foi necessário retirar toda a umidade secando essas amostras em estufa a 60°C para, posteriormente, dar continuidade no ensaio.

Desse processo, os sobrenadantes foram levados à centrífuga durante 20 minutos a 3000 rpm, de modo que essa solução fosse totalmente separada, restando o mínimo possível de lama vermelha. Da solução centrifugada, foram novamente transferidos e reservados os sobrenadantes, descartando o restante do fundo do frasco. Foi necessário diluir as amostras conforme a necessidade e limitações do equipamento de leitura. Para evitar deposição do metal no frasco e garantir a eficiência da análise, foi adicionado ácido nítrico na solução. O pH natural da mistura foi medido em torno de 5 e 5,5. As amostras foram armazenadas em geladeira até serem analisadas.

Uma característica importante para o processo de remoção é a quantidade de substância que pode ficar retida na superfície do material utilizado. Assim, de acordo com Tchobanoglous; Burton, Stensel (2003), utilizou-se para esse cálculo a equação:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V \quad (4.5)$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de metal por unidade de lama vermelha (mg/g ou mol/g);

$C_0$ : 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).

#### 4.5. Variação do pH e da temperatura

Para a análise da influência do pH na remoção de metal foram feitos os procedimentos de acordo com Santona, Castaldi, Melis (2006), para todas as formas da lama vermelha,

controlando diferentes valores de pH de tal modo que verificasse o melhor pH para a adsorção. Para cada amostra, foi preparada uma mistura contendo 1 g de lama e solução de metal na concentração 1 mmol/25mL.

Para o ajuste de pH, foram controlados os valores: pH 2, 4, 5,5 e 7. Os procedimentos foram feitos em triplicata utilizando o pH QX 1500 QUALXTRON. As amostras foram colocadas sob agitação por 5 horas a 145 rpm e a cada 15 minutos o pH era controlado utilizando soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio diluídos. Em seguida, as soluções foram decantadas para a retirada do sobrenadante e levados a 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. Foi necessário diluir as amostras conforme a necessidade e limitações do equipamento de leitura. O armazenamento foi feito sob refrigeração até a análise da concentração.

Da mesma forma, o controle da temperatura no processo de remoção de metais da lama vermelha foi realizado seguindo os mesmos procedimentos de Santona, Castaldi, Melis (2006). Foram controladas três temperaturas diferentes: 303 K (30°C), 313 K (40°C), 323 K (50°C). Durante a etapa de agitação, dentro da capela fechada, a temperatura foi controlada utilizando duas chapas aquecedoras ao redor. Após 7 horas de tempo de contato, as amostras foram retiradas, decantadas, feita a retirada da primeira porção do sobrenadante, centrifugação desse sobrenadante e, retirada a segunda porção do sobrenadante, finalmente transferidas para novos tubos, adicionando ácido nítrico e feita a diluição, conforme a necessidade e exigência do equipamento de análise. E então, foram armazenadas sob refrigeração.

#### **4.6. Máxima capacidade de remoção de metais traços**

As amostras foram preparadas seguindo os mesmos os procedimentos de Santona, Castaldi, Melis (2006). Primeiramente foram preparadas soluções de oito diferentes concentrações a partir dos sais hidratados de metais, nitrato de cádmio tetra hidratado -  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nitrato de níquel hexahidratado -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrato de chumbo -  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e nitrato de zinco hexahidratado -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . As concentrações variaram de 0,5 mmol/25mL a 4,0 mmol/25mL, com intervalos de 0,5 mmol/25mL, para todos os metais. A cada uma das soluções foi adicionado 1 g de cada forma da lama vermelha natural e com diferentes ativações.

As soluções contendo metal foram agitadas em mesa agitadora a 145 rpm, durante 24 horas a temperatura ambiente (próximo a 25°C). Após a agitação, as soluções permaneceram em repouso. Com as amostras decantadas foi possível separar o sobrenadante. Os sobrenadantes foram levados à centrífuga durante 20 minutos a 3000 rpm, de modo que essa solução fosse totalmente separada, restando o mínimo possível de lama vermelha. Da solução centrifugada, foram descartados os materiais restantes nos fundos dos frascos e, novamente transferidos e reservados os sobrenadantes em novos frascos, para posteriormente analisar as concentrações de metais traços. Foi necessário diluir as amostras conforme a necessidade e limitações do equipamento de leitura. Para evitar deposição do metal no frasco e garantir a eficiência da análise, foi adicionado ácido nítrico na solução. O pH natural da mistura foi medido em torno de 5 e 5,5. As amostras foram armazenadas em geladeira até serem analisadas.

#### **4.7. Variação do tempo de equilíbrio de remoção de metais traços**

Para análise do tempo de equilíbrio na remoção de metais, foram feitos os procedimentos de acordo com Santona, Castaldi, Melis (2006), para as quatro formas da lama vermelha. Durante o procedimento de remoção, as amostras contendo lama e metal, foram interrompidas em diferentes tempos de tal modo que verificasse o tempo necessário para ocorrer à máxima capacidade de adsorção. Para cada amostra, uma solução contendo 1 g 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. Foi necessário diluir as amostras conforme a necessidade e limitações do equipamento de leitura. Foram armazenados sob refrigeração.

#### **4.8. Extração Sequencial Seletiva**

O processo de extração sequencial seletiva foi feito de acordo com os métodos de Tessier, Campbell, Bisson (1979) usando reagentes específicos e apropriados para extração em cada fração geoquímica. A extração sequencial seletiva é um método utilizado para identificação das formas químicas de metais em solos e sedimentos. Na lama vermelha, como

uma nova aplicação desse método, esse procedimento permitiu identificar em quais formas químicas os metais estavam presentes na lama vermelha, podendo ser liberados em solução.

Foram consideradas frações que provavelmente seriam afetadas por várias condições ambientais: fração trocável, fração ligada a carbonatos e fração ligada a óxidos de ferro e manganês. A fração trocável demonstra a adsorção de metais, a fração ligada a carbonatos mostra concentrações significativas de metais associados a carbonatos, essa fração seria suscetível a mudanças no pH, a fração ligada a óxidos de ferro e manganês evidencia metais retidos nestes óxidos.

A primeira extração a ser realizada foi a fração trocável, foi adicionado 1 g de amostra em 10 ml da solução de  $Mg(NO_3)_2$  0,5 M sob agitação magnética e temperatura constante de 25° C durante 2 horas. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 30 minutos, foi retirado o sobrenadante e reservado. Ao restante da amostra foi adicionado 10 mL de água ultrapura para lavagem e misturado rapidamente, seguindo para a centrífuga por mais 15 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi retirado, adicionado ao sobrenadante anterior e avolumado para 50 mL com água ultrapura, o restante da amostra foi seco a 60°C para a extração seguinte.

Na segunda extração, fração ligada a carbonatos, foi adicionado 1 g de amostra anteriormente seca a 10 mL de NaOAc 1 M sob agitação magnética e temperatura constante de 25°C durante 5 horas. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 30 minutos, foi retirado o sobrenadante e reservado. Ao restante da amostra foi adicionado 10 mL de água ultrapura para lavagem e misturado rapidamente, seguindo para a centrífuga por mais 15 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi retirado, adicionado ao sobrenadante anterior e avolumado para 50 mL com água ultrapura, o restante da amostra foi seco a 60°C para ser usada na extração seguinte.

Na terceira extração, fração ligada a óxidos de ferro e manganês, foi adicionado 1 g de amostra anteriormente seca a 10 ml de  $NH_2OH$  HCl 0,4 M em 25 % de HOAc sob agitação magnética e temperatura constante de 85°C durante 5 horas. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 30 minutos, foi retirado o sobrenadante e reservado. Ao restante da amostra foi adicionado 10 mL de água ultrapura para lavagem e misturado rapidamente, seguindo para a centrífuga por mais 15 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi retirado, adicionado ao sobrenadante anterior e avolumado para 50 mL com água ultrapura, o restante da amostra foi seco a 60°C para ser usada na próxima etapa, a digestão.

A digestão é responsável pela completa dissolução da lama vermelha, ou seja, a liberação dos metais ainda presentes na lama vermelha, aqueles que não foram dissociados

pela extração sequencial seletiva em nenhuma das frações estudadas. A digestão da amostra residual de lama vermelha, após os processos da extração sequencial seletiva, foi realizada utilizando 1,0 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> concentrado e 2,0 mL de uma solução de HCl concentrado. Estes volumes dos ácidos foram adicionados em tubos de polipropileno de 50 mL contendo a amostra de lama vermelha residual em cada tubo.

Neste procedimento foi utilizado um bloco digestor, onde foram dispostos os tubos contendo a mistura de ácidos e o disco de lama vermelha à temperatura de 95°C, durante o período de 2 horas. Após a digestão, as amostras foram centrifugadas, foi feita a retirada do sobrenadante, seguida de diluição para 50 ml de solução final e armazenadas para, posteriormente, a quantificação dos resultados.

#### 4.9. Quantificação da concentração dos metais

A quantificação da concentração foi através de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), equipamento Thermo ICAP - 6000 que pertence ao Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP de Rio Claro. De maneira a garantir a eficiência dos procedimentos e resultados, todas as análises foram realizadas em triplicatas e foram calculados os desvios padrão dos resultados obtidos. O limite de detecção (LD) da medida direta no ICP OES será determinado de acordo recomendação da IUPAC (IUPAC, 1997), segundo a equação (n=10):

$$LD = 3 \sigma + |\bar{x}| \quad (4.6)$$

Sendo:

$\sigma$  = desvio padrão das leituras do branco da amostra em concentração;

$\bar{x}$  = média das leituras do branco da amostra em concentração.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Propriedades e Composição da Lama Vermelha *in natura*

Os resultados obtidos para granulometria da lama vermelha mostraram que a maior porcentagem foi para fração argila, em média 49%, seguido de silte com aproximadamente 42% e, em menor quantidade, a presença de areia, com cerca de 9% (Figura 4). De acordo com o guia para classes de textura do Manual Técnico de Pedologia do IBGE (1994), a lama vermelha pertence à classe de textura argila siltosa.

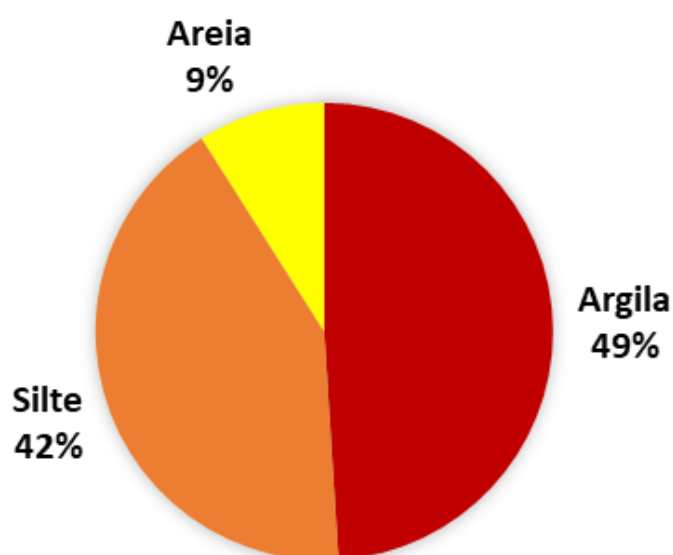


Figura 4: Frações granulométricas encontradas na lama vermelha.

A lama vermelha natural possui um pH naturalmente alcalino, aproximadamente 10,2, além de alta condutividade elétrica, 3800,0  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Além disso, ela possui capacidade de troca catiônica de 109,0  $\text{mmol}_{(+)}/\text{g}$ , área superficial específica de 31,0  $\text{m}^2/\text{g}$  e o diâmetro dos poros está entre 3,0 a 4,0 nm, sendo classificada como mesoporos.

### 5.2. Aspectos químicos e mineralógicos

Os resultados da porcentagem dos principais óxidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 1 - Porcentagens dos principais óxidos na análise química (%).

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

Para lama vermelha natural e com diferentes ativações, as amostras não apresentaram diferenças significativas em relação à composição química. As amostras apresentaram as maiores porcentagens nos teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre 35,06 e 39,57%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre 15,50 e 25,06% e SiO<sub>2</sub>, entre 14,85 e 16,56%, enquanto TiO<sub>2</sub>, CaO e Na<sub>2</sub>O apresentaram porcentagens entre 2,31 e 11,20%. Ainda foi constatado que os teores mais baixos na análise química da composição das amostras de lama vermelha foram de MnO, MgO, K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com porcentagens abaixo de 1%.

Ao analisar os difratogramas de raios X foi possível verificar em amostras de lama vermelha natural a presença dos minerais (Figura 5): caulinita - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; sodalita - (Na<sub>8</sub>(ClOH)<sub>2</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)); gibbsita - (Al(OH)<sub>3</sub>); goethita - (FeOOH); hematita - (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); quartzo - (SiO<sub>2</sub>) e calcita - (CaCO<sub>3</sub>). No caso da análise de lama vermelha ativada com HCl, o difratograma apresentou os mesmos minerais da lama natural (Figura 5). Além desses minerais, para a lama vermelha ativada com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o difratograma identificou maior quantidade de calcita devido à sua própria ativação e composição química (Figura 5). A lama ativada termicamente a 400°C, comparada aos demais difratogramas, apresentou picos menores dos minerais, principalmente para goethita e gibbsita (Figura 5). Já os picos de hematita se mostraram um pouco maiores. Este resultado mostra que possivelmente houve a desidroxilação da goethita para a formação da hematita. Além disso, o pico menos evidente da gibbsita evidencia uma reação de desidratação formando aluminas de transição. No MEV-EDS (Figura 6), pode-se observar a variação no tamanho dos minerais que compõem a lama vermelha natural e com diferentes ativações.

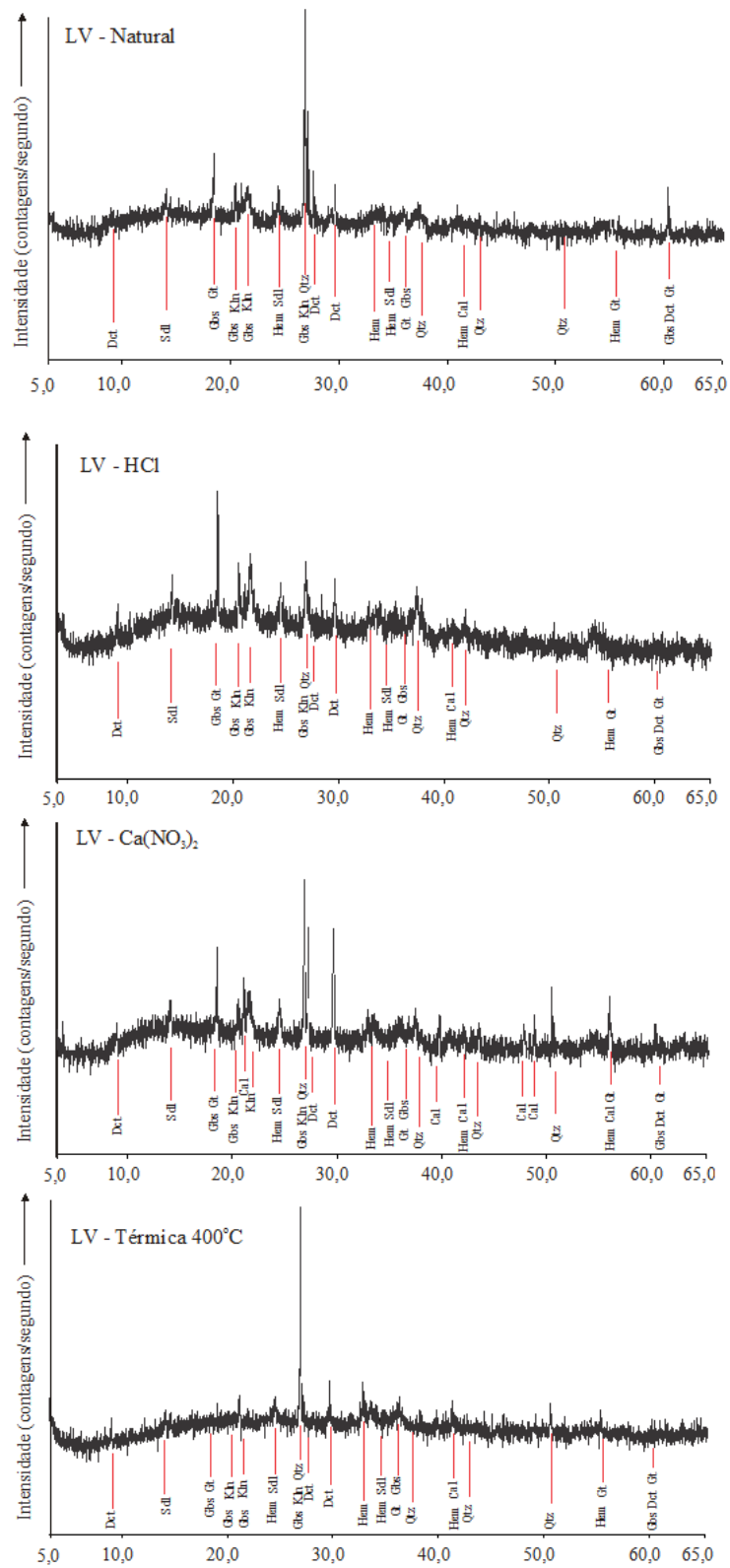


Figura 5: Difratoformas de raios-X da lama vermelha natural e com diferentes ativações .

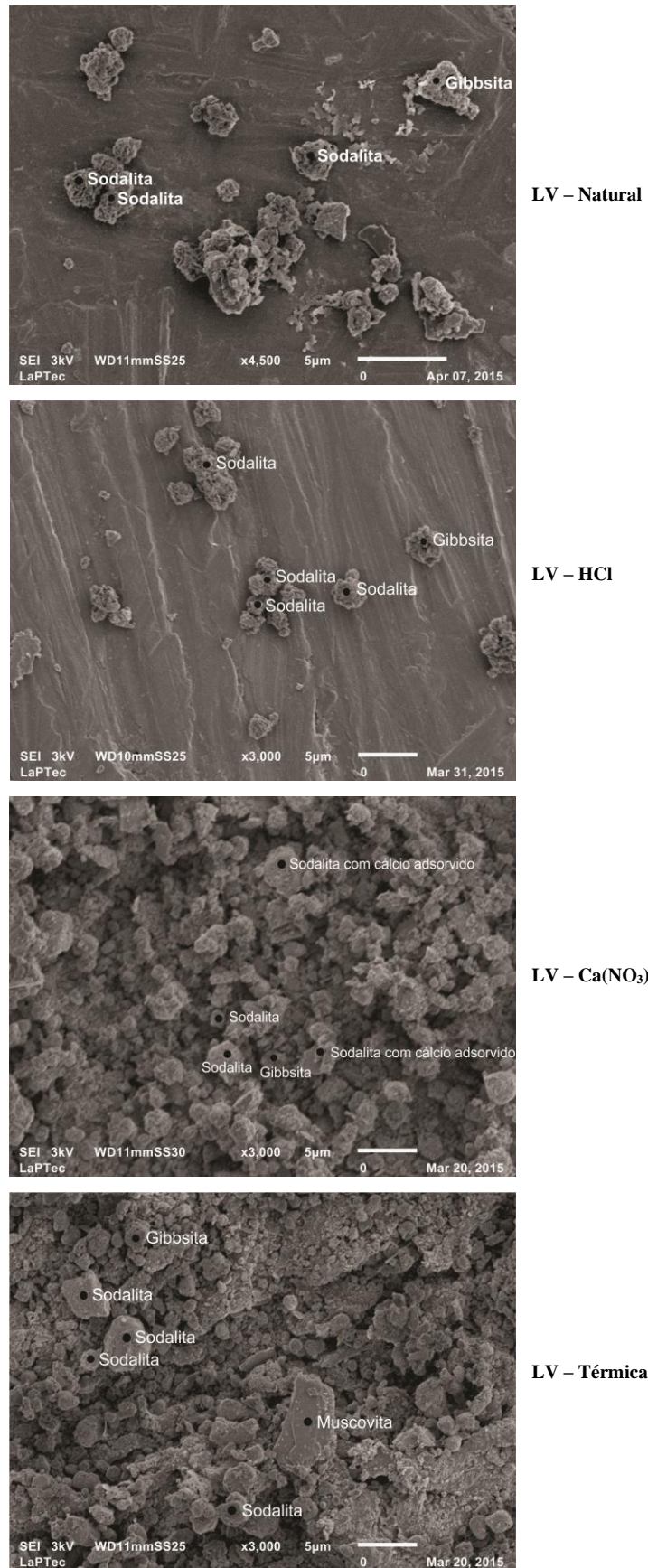


Figura 6: MEV-EDS da lama natural e com diferentes ativações.

### 5.3. Efeito do pH na remoção dos metais traços

A porcentagem de remoção dos metais traços e seus desvios padrão para lama vermelha natural e com diferentes ativações em pH's diferentes, ou seja, pH 2, 4, 5,5 e 7, está apresentada na Figuras 7 a 10.

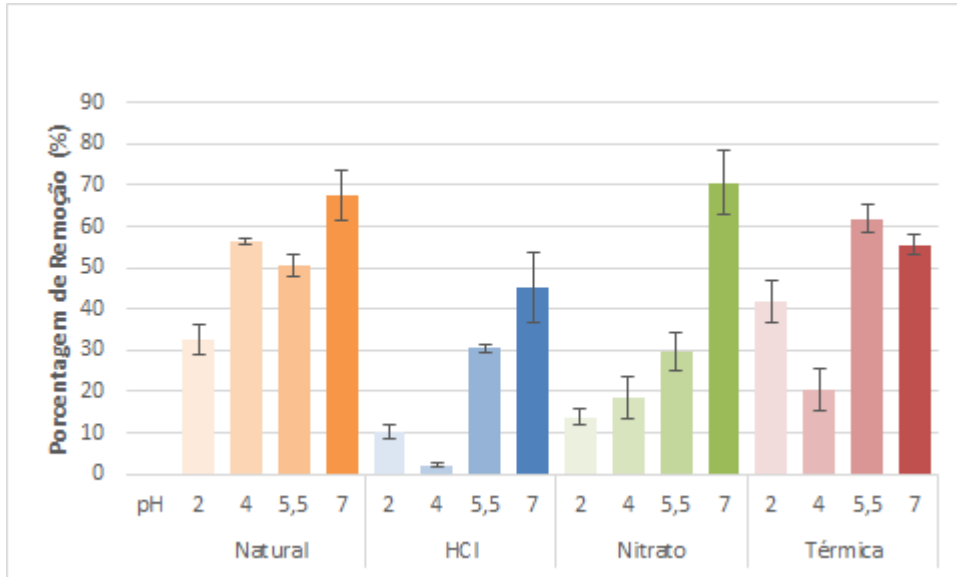


Figura 7: Remoção de Cd(II) com variação de pH.

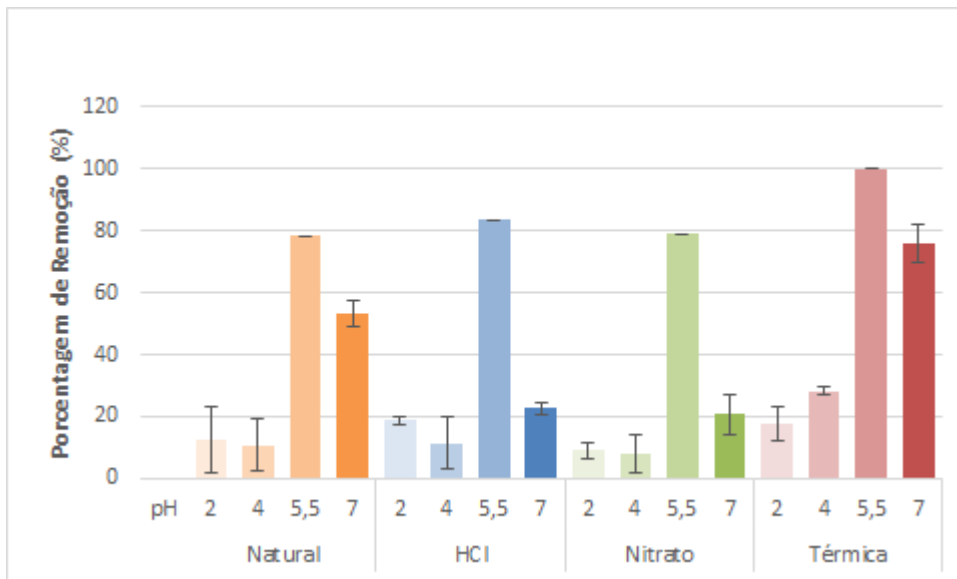


Figura 8: Remoção de Ni(II) com variação de pH.

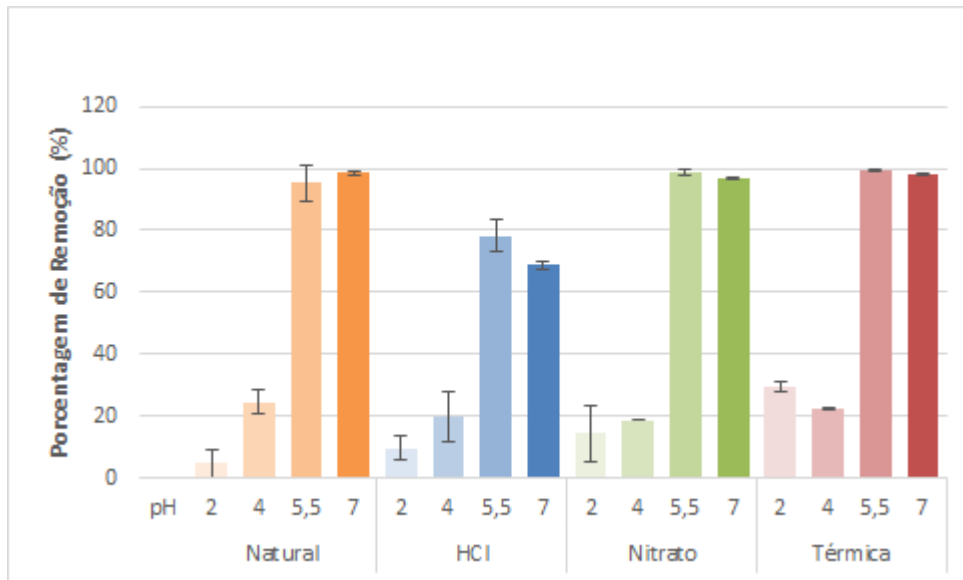


Figura 9: Remoção de Pb(II) com variação de pH.

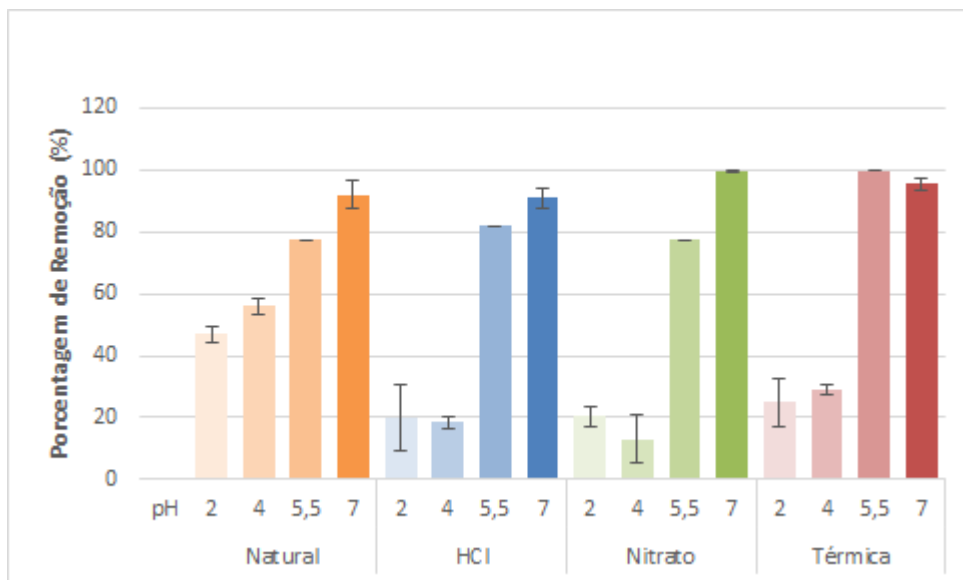


Figura 10: Remoção de Zn(II) com variação de pH.

Os resultados das variações de pH mostraram que, em todos os casos, a melhor faixa de pH para a maior remoção de metais pesados da lama vermelha está entre pH 5,5 e 7. Em alguns casos, como para lama natural para Ni(II), lama ativada com HCl para Cd(II), Ni(II) e Zn(II), lama ativada com nitrato de cálcio para Ni(II) e Zn(II), e lama ativada termicamente

para Cd(II) e Pb(II), o pH 2 foi mais eficiente que o pH 4, porém o aumento não foi expressivo.

Na maioria dos casos, o pH 5,5 mostrou a melhor eficiência na remoção de metais. Para os outros casos a melhor eficiência foi com o pH 7, porém para o pH 5,5 os resultados apresentaram-se similares na eficiência. Portanto, para facilitar os experimentos, todos os ensaios seguintes de remoção de metais traços foram realizados com o pH 5,5, que é o pH natural da mistura, lama e solução do metal.

#### 5.4. Efeito da temperatura na remoção dos metais traços

A porcentagem de remoção dos metais traços e seus desvios padrão para todos os tipos de lama em temperaturas diferentes, ou seja, 30, 40 e 50°C, está apresentada nas Figuras 11 a 14.

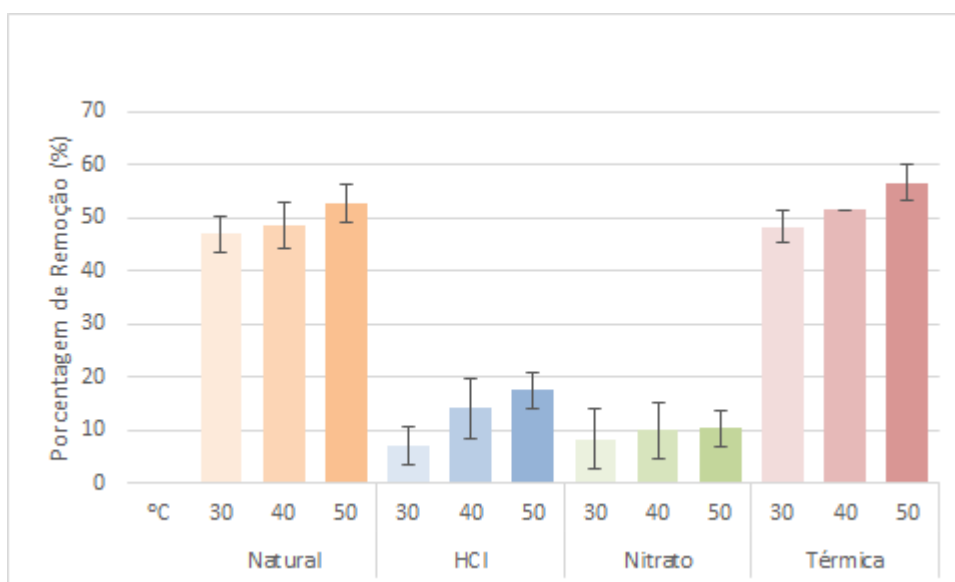


Figura 11: Remoção de Cd(II) com variação de temperatura.

Considerando as variações entre as temperaturas com seus respectivos valores de desvio padrão, foi possível verificar que não houve alteração significativa dos resultados. Porém, é possível notar uma tendência no aumento da porcentagem de remoção com o aumento da temperatura, em todos os casos, para todas as formas de lama vermelha estudadas.

Alguns valores calculados do desvio padrão foram muito pequenos e praticamente imperceptíveis nos gráficos, como o caso da remoção de Cd(II) à 40°C utilizando lama vermelha tratada termicamente, da remoção de Ni(II) à 40° utilizando lama vermelha tratada

quimicamente com HCl e à 30°C com lama vermelha tratada quimicamente com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , remoção de Pb(II) à 40°C com lama natural e da remoção de Zn(II) à 30°C utilizando lama vermelha tratada quimicamente com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

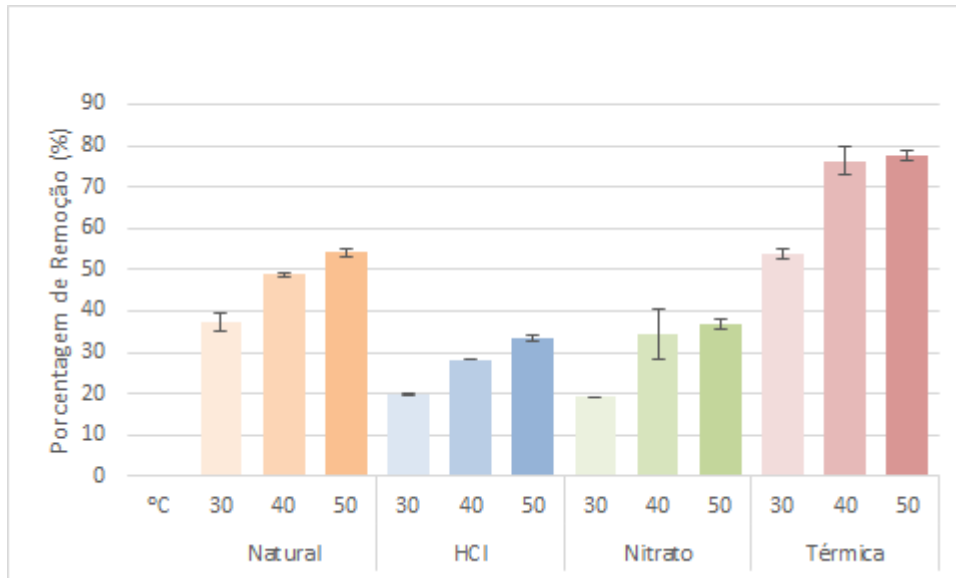


Figura 12: Remoção de Ni(II) com variação de temperatura.

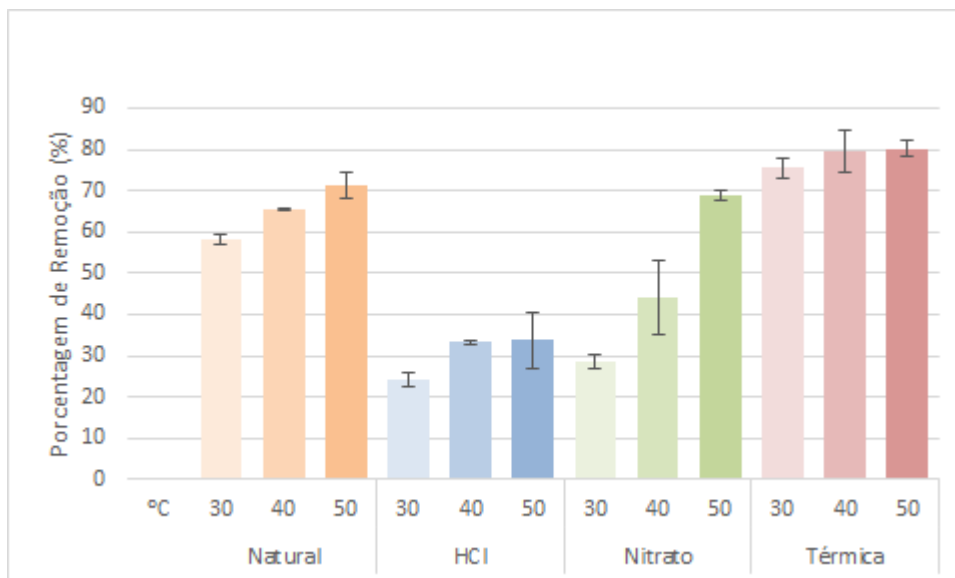


Figura 13: Remoção de Pb(II) com variação de temperatura.

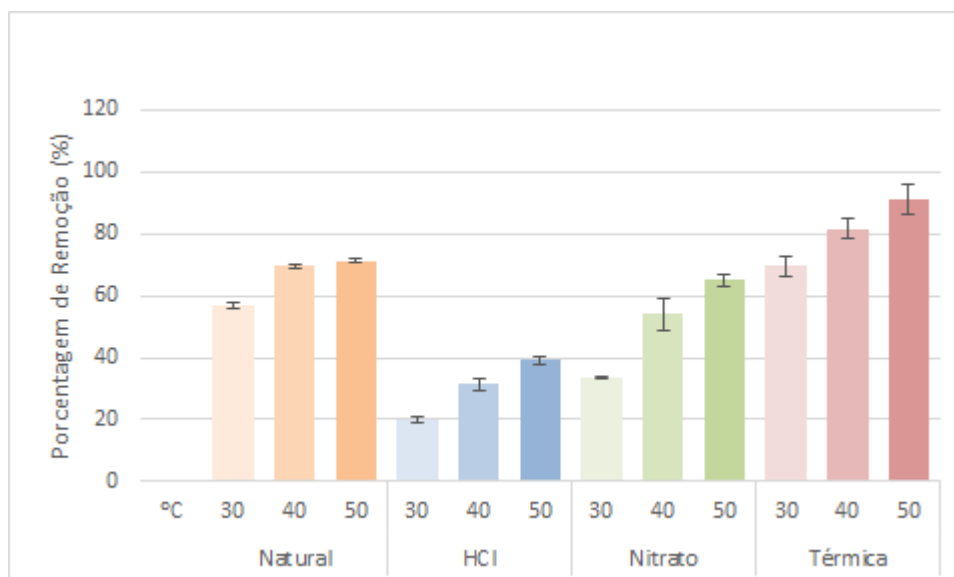


Figura 14: Remoção de Zn(II) com variação de temperatura.

### 5.5. Capacidade máxima de remoção de metais

Os resultados obtidos para as capacidades máximas de remoção dos metais traços em cada tipo de lama estudado são apresentados nas Figuras 15 a 18. Os valores calculados do desvio padrão foram mínimos em todos os casos analisados e, portanto, estão imperceptíveis nos gráficos.

Em relação ao Cd(II), é possível observar que lama vermelha ativada termicamente foi capaz de remover maior quantidade de metal (próximo a 140,0 mg de Cd(II) por grama de lama), seguida da lama em sua forma natural, que apresentou aproximadamente 120,0 mg de remoção de Cd(II) para a concentração inicial de 3,5 mmol/25ml. Já as lamas tratadas quimicamente, com HCl e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , apresentaram resultados inferiores sendo que o máximo de remoção foi aproximadamente 40,0 e 60,0 mg de Cd(II) removido por grama de lama vermelha, respectivamente. De forma geral, analisando as diferentes concentrações do cádmio, é possível afirmar que os resultados foram melhores para as concentrações entre 1,0 e 2,0 mmol/25ml, ou seja, concentrações baixas de Cd(II) são mais eficientes de serem removidas em comparação as concentrações de 4,0 a 5,0 mmol/25ml. Portanto, concentrações mais baixas apresentaram maior remoção.

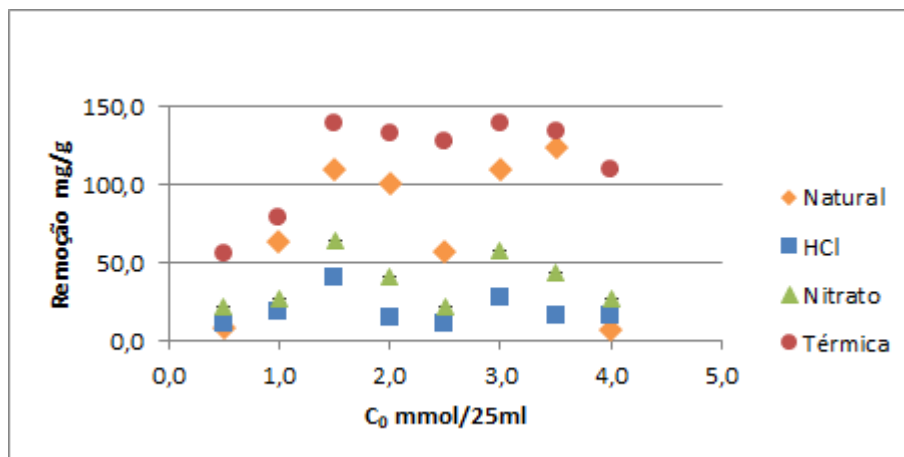


Figura 15: Capacidade de remoção de Cd(II) com variação da concentração inicial.

Analisando a capacidade máxima de remoção do Ni(II), os resultados mostram comportamento semelhante para todos os tipos de lama vermelha estudados, a remoção variou entre 40,0 e 120,0 mg de Ni(II) por grama de lama vermelha. Neste caso, utilizar a lama vermelha em sua forma natural é mais simples e rápido e, pode oferecer uma eficiência melhor ou tão boa quanto se for tratada quimicamente.

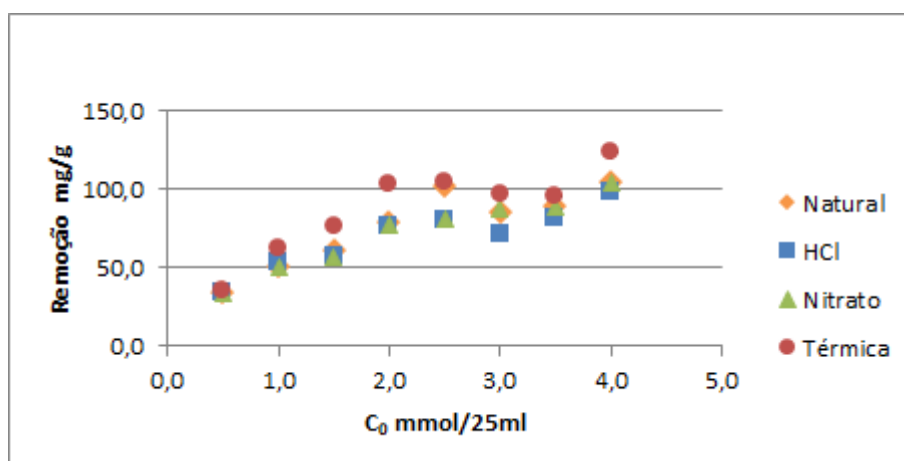


Figura 16: Capacidade de remoção de Ni(II) com variação da concentração inicial.

A capacidade máxima de remoção do Pb(II) foi maior utilizando a lama vermelha ativada termicamente, chegando a 850,0 mg de chumbo removido por grama de lama vermelha para a concentração inicial de 4,0 mmol/25ml. Enquanto os outros tipos de lama mostraram uma menor remoção, não ultrapassando o valor de 500,0 mg de Pb(II) por grama

de lama vermelha. Portanto, neste caso, utilizar a lama vermelha na forma tratada termicamente a 400 °C pode resultar em uma eficiência mais relevante. De forma geral, observando as diferentes concentrações, os resultados foram melhores para as concentrações próximas a 3,0 mmol/25ml, exceto para ativação térmica (4,0 mmol/25ml), ou seja, são mais eficientes de serem removidas nesta concentração.

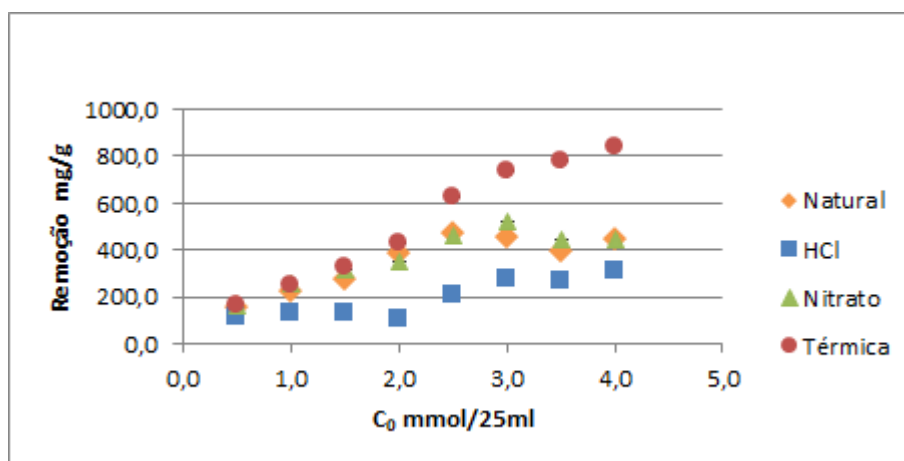


Figura 17: Capacidade de remoção de Pb(II) com variação da concentração inicial.

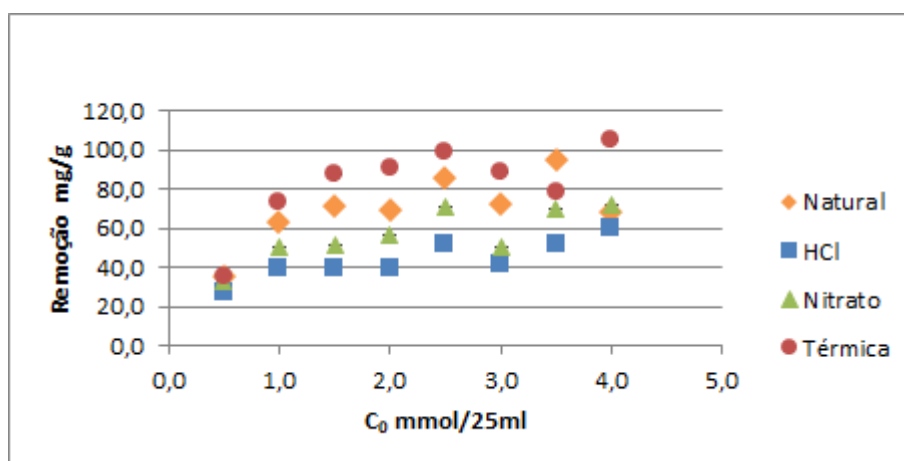


Figura 18: Capacidade de remoção de Zn(II) com variação da concentração inicial.

Para o metal Zn(II), os resultados da capacidade máxima de remoção mostraram que a lama vermelha tratada termicamente foi ligeiramente mais eficiente na remoção de Zn(II) quando comparada a lama em sua forma natural e a lama tratada quimicamente com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . A lama tratada termicamente apresentou remoção de Zn(II) de até

aproximadamente 100,0 mg por grama de lama, seguida pela natural com máxima remoção de 95,0 mg/g, e tratada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  com 72,0 mg de Zn(II) por grama de lama. Já com a lama tratada com HCl se mostrou menos eficiente para esse processo, atingindo uma remoção de até 60,0 mg/g.

Analisando e comparando os resultados da remoção entre os metais traços estudados, podemos observar que a remoção de Pb(II) apresentou uma quantidade substancialmente acima da remoção dos outros metais, chegando perto de 850,0 mg de Pb(II) removido por grama de lama vermelha tratada termicamente. A remoção de Cd(II) e Ni(II) foram bem próximas, para as formas de lama vermelha com melhores resultados apresentou cerca de 140,0 mg/g e 120,0 mg/g respectivamente. A remoção do metal Zn(II) foi um pouco abaixo dos resultados apresentados pelos outros metais, apresentando um máximo de remoção de aproximadamente 100,0 mg de Zn(II) removido por grama de lama vermelha tratada termicamente.

### **5.6. Efeito do Tempo de Reação na Remoção de Metais**

Após o cálculo das médias das triplicatas, foram encontrados os valores das concentrações iniciais ( $C_0$ ), e os valores das concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ) nos tempos de 15, 60, 120, 420, 660 e 1440 minutos, em pH 5-5,5, e então foram calculados os valores das quantidades de metais removidos por grama de lama vermelhada, que possibilitaram a elaboração dos gráficos em função do tempo. Por meio destes gráficos foi possível determinar o tempo de equilíbrio da reação de remoção.

Os resultados dos ensaios para determinação do tempo de remoção dos metais traços, para a lama natural e com diferentes ativações, são apresentados em gráficos que mostram as concentrações removidas por diferentes tempos, 15, 60, 120, 420, 660 e 1440 minutos (Figuras 19 a 22). Assim como no caso da capacidade máxima de remoção, os valores do desvio padrão foram mínimos em todos os casos analisados e, portanto, estão imperceptíveis nos gráficos.

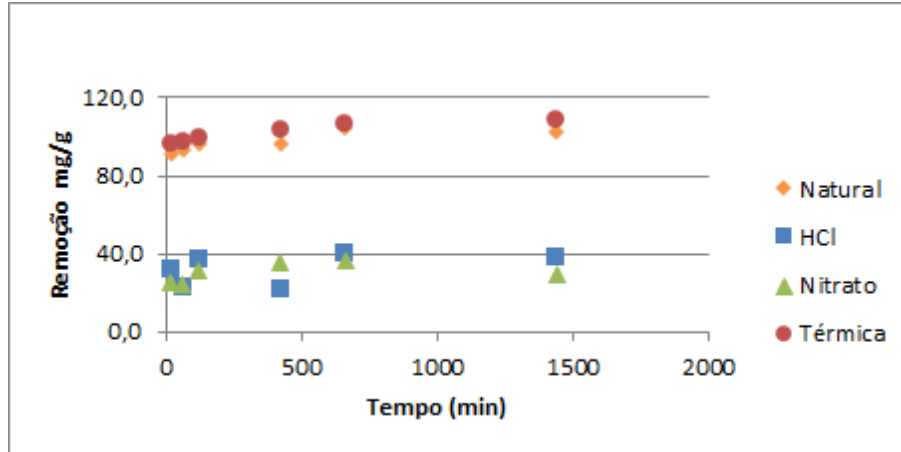


Figura 19: Remoção de Cd(II) com variação do tempo.

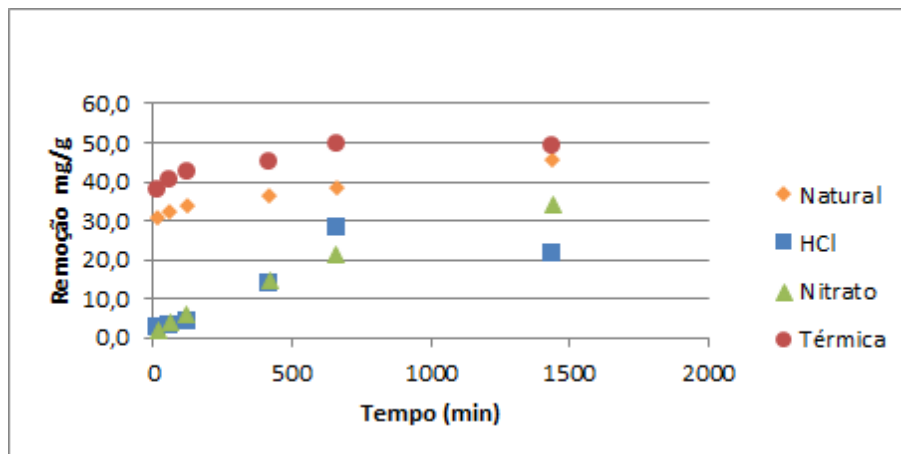


Figura 20: Remoção de Ni(II) com variação do tempo.

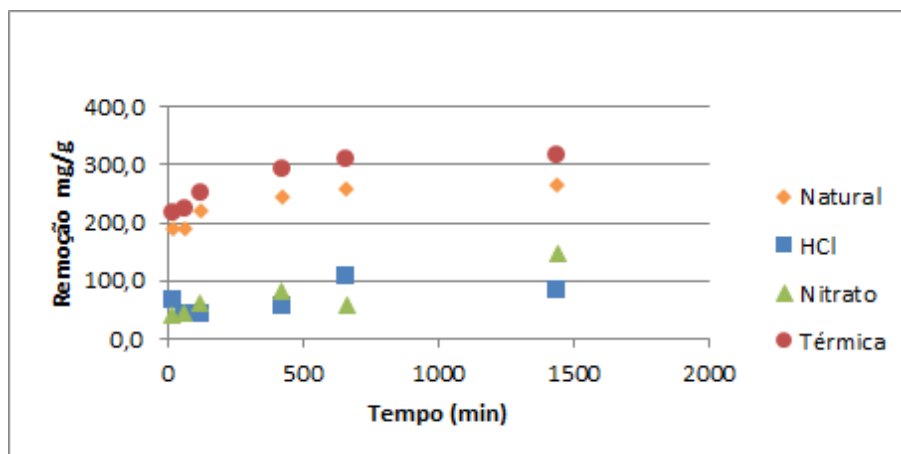


Figura 21: Remoção de Pb(II) com variação do tempo.

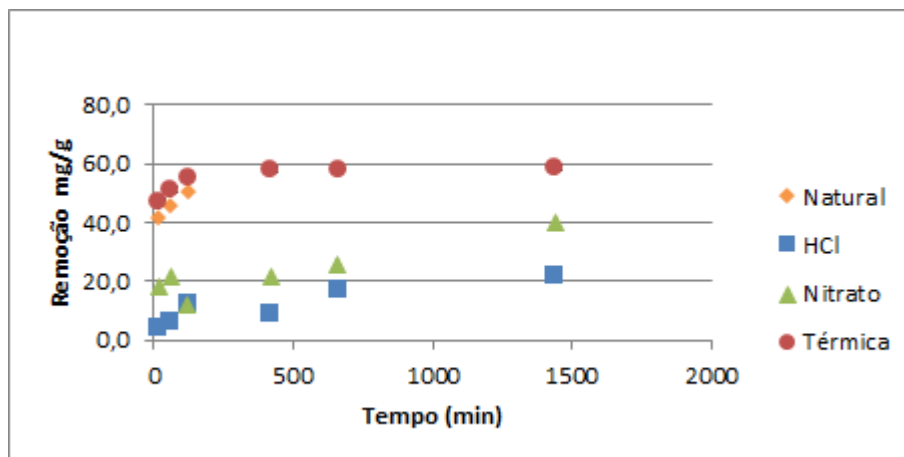


Figura 22: Remoção de Zn(II) com variação do tempo.

Através da análise dos gráficos, pode-se observar que a estabilização se inicia a partir de 420 minutos para os metais traços estudados, em todas as formas de lama estudadas. É possível notar que há um aumento relativo na remoção dos metais a partir do tempo zero até 120 minutos. Portanto, a partir de 420 minutos o valor de remoção é estabilizado. Este tempo de 7 horas, pode ser considerado como tempo de equilíbrio, ou seja, é o tempo mínimo para a reação ocorrer e realizar a máxima capacidade de remoção dos metais traços estudados.

### 5.7. Extração sequencial e seletiva

Os percentuais obtidos em cada fração da extração sequencial e seletiva, para todos os tipos de lama vermelha e para todos os metais traços analisados, são apresentados nas Figuras 23 a 26.

A troca iônica, caracterizada pela fração 1 na extração sequencial seletiva, contribuiu pouco para a remoção dos metais em solução aquosa, representando uma quantidade abaixo de 2% do metal total removido, com exceção apenas do Cd(II) que apresentou entre 18 e 35% do total removido nesta fração. O Cd(II), Pb(II) e Zn(II) ligados ao carbonato, caracterizado pela fração 2 da extração sequencial seletiva, foi a principal forma existente para todos os tipos de lama vermelha analisados, representando entre 46 e 57% do Cd(II) total removido, 80 e 89% do Pb(II) total removido e 75 e 81% do Zn(II) total removido. O Ni(II) ligado a carbonatos apresentou aproximadamente entre 18 e 34% do Ni(II) total removido em todos os tipos de lama analisados, não sendo a principal forma existente para este metal. O Ni(II) ligado ao óxido de ferro, caracterizado pela fração 3 da extração sequencial seletiva, representou aproximadamente entre 59 e 75% do Ni(II) total removido em todos os tipos de

lamas vermelhas analisados, mostrando sua principal forma existente. O Cd(II), Pb(II) e Zn(II) ligados ao óxido de ferro representaram entre 12 e 19%, 8 a 14% e 13 a 23% do total removido destes metais traços em todos os tipos de lamas vermelhas analisados, respectivamente. As formas residuais dos metais, caracterizadas pelo método da digestão, atingiram uma porcentagem máxima de 7% do metal total removido para todos os casos.

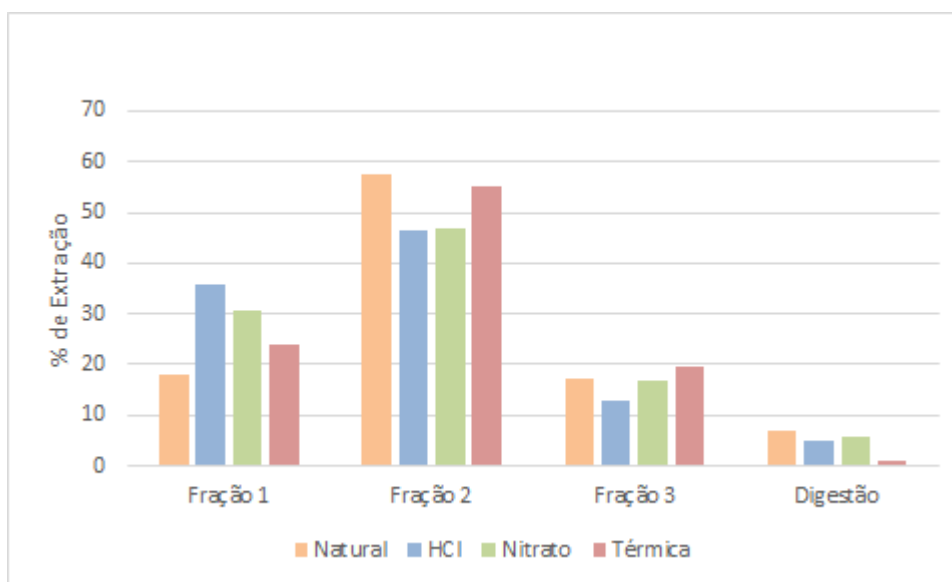


Figura 23: Extração sequencial e seletiva de Cd(II).

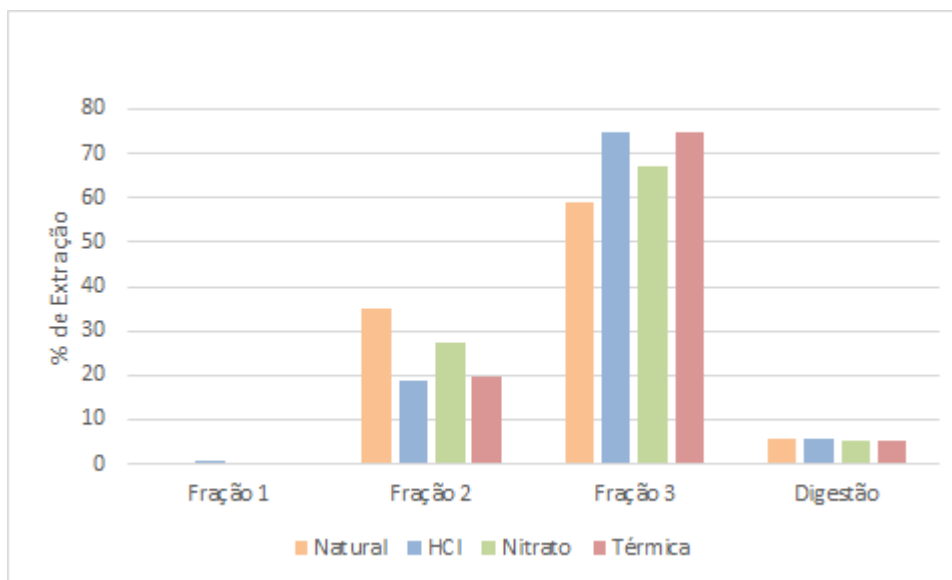


Figura 24: Extração sequencial e seletiva de Ni(II).

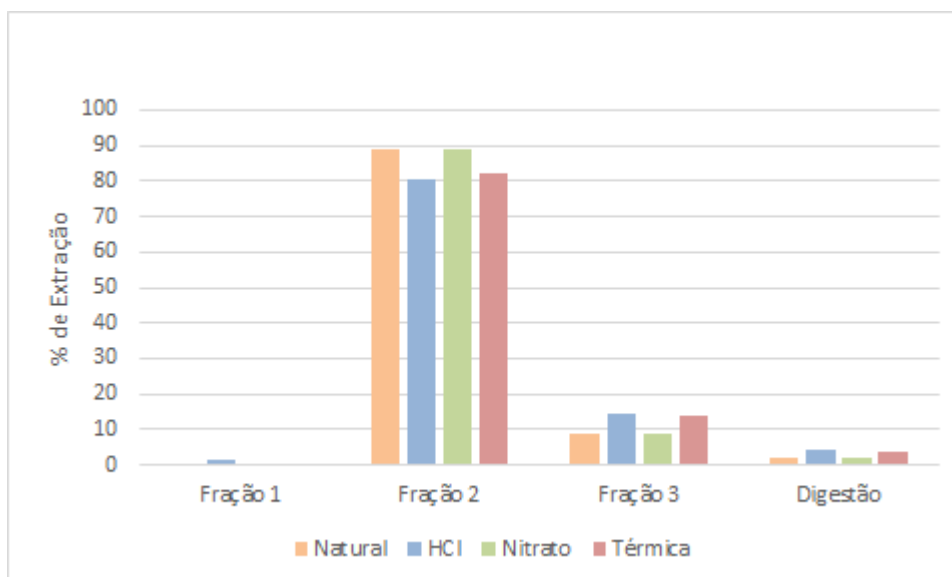


Figura 25: Extração sequencial e seletiva de Pb(II).

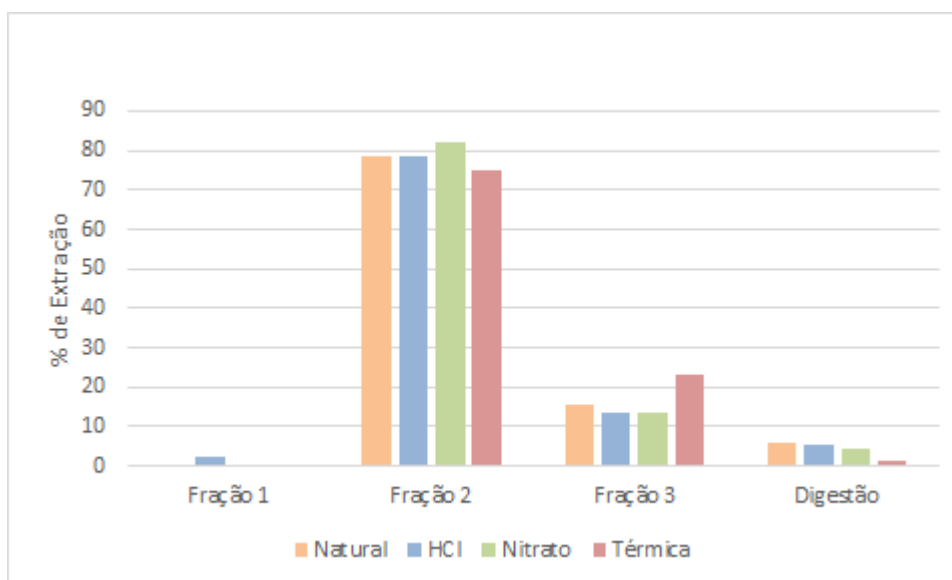


Figura 26: Extração sequencial e seletiva de Zn(II).

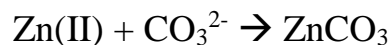
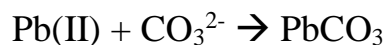
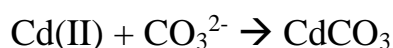
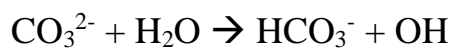
### 5.8. Mecanismos de remoção dos metais traços

O Cd(II) foi o único metal traço em que a troca iônica apresentou porcentagem significativa em sua remoção. Portanto, apenas para esse metal traço é possível considerar o processo de adsorção como um dos atuantes na reação de remoção de Cd(II). De acordo com estudos anteriores (CONCEIÇÃO *et al.*, 2016, GRACE; HEALY; CLIFFORD, 2015), o principal mineral adsorvedor da lama vermelha é a sodalita ( $\text{Na}_8(\text{ClOH})_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ ). A sodalita é um

tectossilicato de cálcio e sódio, tem sua estrutura porosa aberta e pode ser tida como um material com propriedades do tipo zeólita (CONCEIÇÃO *et al.*, 2017). Esse mineral é constituído por anéis de seis membros em sua estrutura com  $\beta$ -cavidades de 0,22 nm diâmetro, os quais são carregados negativamente, por conta da substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  (MON *et al.*, 2005). Os metais podem ser trocados por cátions presentes nas  $\beta$ -cavidades, portanto, grande quantidade de sodalita, tem alta capacidade de remoção de metal (CONCEIÇÃO *et al.*, 2017).

Como ilustrado nas Figuras 23 a 26, a fração carbonatos é a componente principal que contribui para sua remoção de Cd(II), Pb(II) e Zn(II). Já para o Ni(II), a fração associada aos óxidos ligados a ferro representa a fração onde este metal está sendo fixado. Em todos os casos, a lama vermelha natural e com diferentes ativações não apresentaram variações significativas em relação à extração sequencial seletiva, portanto a modificação da estrutura mineralógica quando a lama vermelha foi submetida a diferentes ativações ainda não foi suficiente para alterar esses resultados.

Dependendo da concentração do metal presente em solução, diferentes produtos podem ser formados (QI XUEJIAO *et al.*, 2018). Para os metais cádmio, chumbo e zinco, a principal forma identificada na lama vermelha foi o metal ligado a carbonato, neste caso, quanto maior a quantidade de íon carbonato presente, maior será a capacidade de remoção. Quando a lama vermelha foi adicionada a solução aquosa, os íons carbonatos foram liberados e reagiram principalmente com Cd(II), Pb(II) e Zn(II), formando novos minerais tais como otavita ( $\text{CdCO}_3$  – Figura 27), cerussita ( $\text{PbCO}_3$  – Figura 28) e esmitsonita (conhecido também como calamita) ( $\text{ZnCO}_3$  – Figura 29), conforme mostram as reações a seguir:



Na reação com Ni(II), a principal forma existente deste metal na lama vermelha inclui ligações ao óxido de ferro. Sendo assim, uma possibilidade de produto formado seria o mineral bunsenita de fórmula química  $\text{NiO}$ .

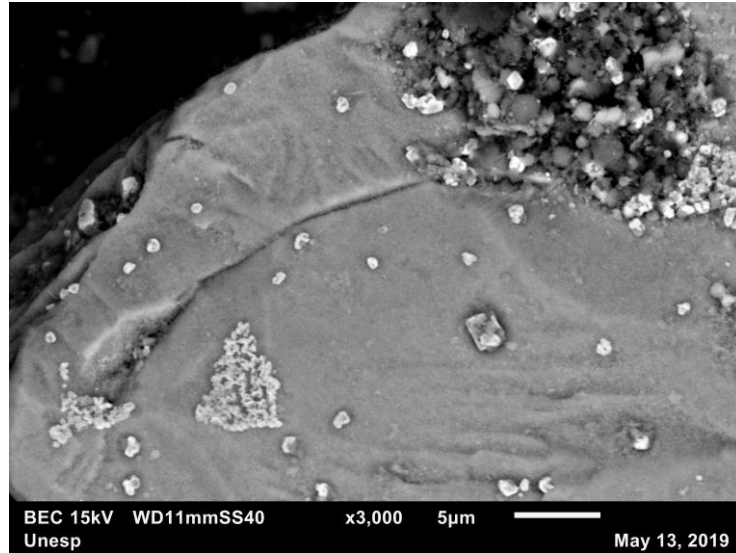


Figura 27: MEV-EDS do mineral otavita precipitado na lama vermelha tratada termicamente.

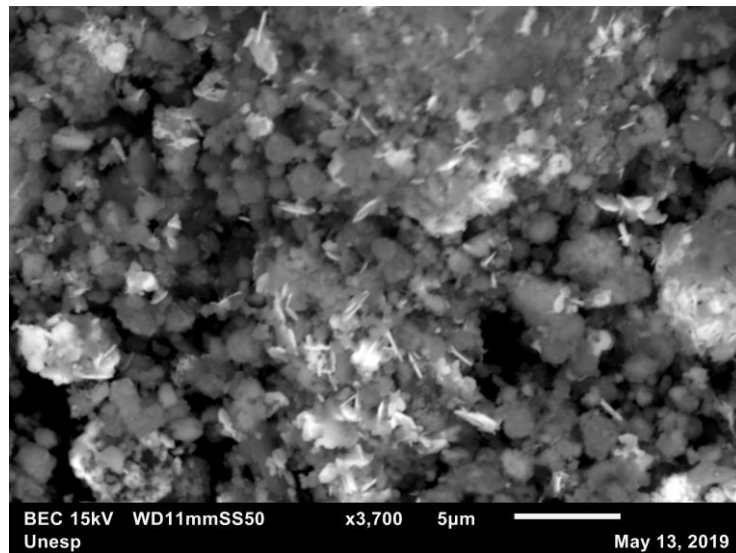


Figura 28: MEV-EDS do mineral cerussita precipitado na lama vermelha tratada termicamente.

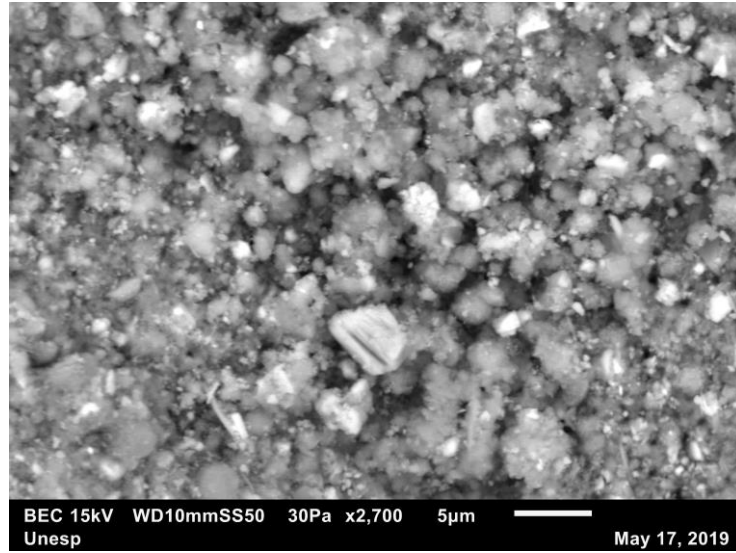


Figura 29: MEV-EDS do mineral esmitsonita precipitado na lama vermelha tratada termicamente.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, foi possível concluir que a lama vermelha de origem na cidade de Alumínio (SP) é um material argiloso, com elevado teor alcalino, grande área superficial e com boa capacidade de remoção de metais em soluções aquosas. Na otimização do processo para que haja a melhor remoção possível, foi verificado que o pH ideal está entre pH 5,5 e 7. Como o pH 5,5 é o natural da mistura, não se faz necessário a alteração ou controle desse parâmetro, uma vez que os resultados mostraram eficácia, tornando o processo mais simples. Com relação à temperatura, foi possível observar uma tendência a aumentar a capacidade de remoção proporcionalmente ao aumento da temperatura, sendo que, para a temperatura de 50°C foram obtidos os melhores resultados de remoção dos metais traços na lama vermelha natural e com diferentes ativações.

A capacidade da lama vermelha em remover metais se mostrou mais eficaz para as concentrações baixas de metais, sendo mais eficientes de serem removidas. A lama vermelha ativada termicamente apresentou a maior capacidade de remoção, exceto para o níquel, que apresentou melhor resultado para a lama vermelha em sua forma natural. O metal que apresentou como resultado a maior concentração removida, foi o chumbo, chegando próximo a 850,0 mg de chumbo removido por grama de lama vermelha tratada termicamente.

A reação de remoção ocorre de maneira relativamente rápida, nos primeiros minutos de contato já se inicia o processo e a remoção começa a ocorrer. Durante as primeiras duas horas, a reação tem um aumento significativo na remoção. Após sete horas o processo começa a se estabilizar. Esse resultado pode ser observado em todos os casos estudados. O metal chumbo apresentou em média 85% na forma ligada ao carbonato, o zinco apresentou cerca de 80% na mesma forma, o cádmio teve resultado médio de mais de 50% ligado a essa fração, e o níquel aproximadamente 25% esteve ligado a carbonato. Portanto, o carbonato se mostrou uma fração de fundamental importância, com uma das maiores contribuições na remoção de metais no resíduo de alumínio. Para o elemento níquel foi verificado que próximo a 70 % esteve na forma ligada aos óxidos de ferro. Com base nos resultados obtidos neste estudo é possível afirmar que a adsorção não é o principal mecanismo responsável pela remoção de Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) na lama vermelha natural e com diferentes ativações, havendo, portanto, reações mais complexas envolvidas no processo de remoção destes metais. Os principais minerais formados são a otavita ( $\text{CdCO}_3$ ), cerussita ( $\text{PbCO}_3$ ) e esmitsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) e bunsenita (NiO).

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. Associação Brasileira do Alumínio, 2014. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

ADAMSON A.W., GAST A. P. Physical Chemistry of surfaces. 6th edition. Wiley Interscience, New York, 1997.

AGUIAR, M.R.M.P, NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154. 2002.

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

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.

ALBORÉS, A.F., CID, B.P., GÓMEZ, E.F.; LÓPEZ, E.F. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. **Analyst**, v. 125, n. 7, 1353-1357, 2000.

ALBRAS. ALUMÍNIO BRASILEIRO S.A. Glossário. 2009. Disponível em: <http://www.albras.net/glossario.htm>. Acesso em 10/07/2009.

ANDIA, J.P.M. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <[http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca\\_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1)>. Acesso em: 14 jun. 2019.

ANDREI, M.L., SENILA, M., HOAGHIA, M.A., BORODI, G.; LEVEI, E.A. Study of Cu and Pb partitioning in mine tailings using the Tessier sequential extraction scheme. **International Conference Processes in Isotopes & Molecules**, p. 188-200, 2015.

ANJU, M., BANERJEE, D.K. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. **Chemosphere**, v.78, n.11, p. 1393-1402, 2010.

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.

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). **Journal of Nuclear Science and Technology**., v. 32, p. 1008-1017. 1995.

APAK, R., GUCLU, K., TURGUT, M.H. Modeling of Copper (II), Cadmium (II), and Lead (II) adsorption on red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 23, p. 122-130, 1998.

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

BACON, J.R., HEWITT, I.J., COOPER, P. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 337, p. 191-205, 2005.

BAIRD, C., CANN, M. Química Ambiental. 4ª ed. Porto Alegre. Bookman, p. 684 - 734 2011.

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. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 112-119. 2006.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**., v. 60, p. 309-319. 1938.

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

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

CASTALDI, P., MIIVETTI, M., MANTONA, M., MNZO, M., MELIS, M. XRD, FTIR, Thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metal, **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 4, p. 461-469. 2008.

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

CENGELOGLU, Y., TOR, A., ERSOZ, M., TURGUT, M.H. **Separation and Purification Technology**, v.51, p.374, 2006.

CETESB. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. Níquel e seus compostos. 2012a. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

CETESB. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. Zinco. 2012b. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/zinco.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

CETESB. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. Cádmio. 2012c. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

CETESB. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. Chumbo. 2012d. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

CHRISTANTE, L. Danúbio Vermelho. Unesp Ciência. Ano 2, n. 15, p. 28-31, dez. 2010. Disponível em: <[http://www.unesp.br/aci\\_ses/revista\\_unesp-ciencia/acervo/15/a-face-vermelha-do-aluminio](http://www.unesp.br/aci_ses/revista_unesp-ciencia/acervo/15/a-face-vermelha-do-aluminio)>. Acesso: 11 mar. 2019.

CICCU, R., GHIANI, M., SERCI, A., FADDA, S., PERETTI, R., ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 3, p. 187–192, 2003.

COELHO, G F., GONÇALVES, A.C., DE SOUSA, R.F.B., SCHWANTES, D., MIOLA, A. J., DOMINGUES, C.V.R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.

CONCEIÇÃO, F.T.D., PICHINELLI, B.C., SILVA, M.S.G., MORUZZI, R.B., MENEGÁRIO, A.A. AND ANTUNES, M.L.P. Cu(II) adsorption from aqueous solution using red mud activated by chemical and thermal treatment. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n.5, p. 1-7, 2016.

CONCEIÇÃO, F.T.D., PICHINELLI, B.C., SILVA, M.S.G., ANTUNES, M.L.P., LOPES, M.S., MORUZZI, R.B. Adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em soluções aquosas usando anidrita e lama vermelha. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n.4, p. 665-670, 2017.

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.

CORINGA, J.E.S., PEZZA, L., CORINGA, E.A.O., WEBER, O.L.S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazonica**. v.46, no. 2, p. 161 – 174, 2016.

CRITTENDEN, J.C., TRUSSELL, R.R., HAND, D.W., HOWE, K.J., TCHOBANOGLOUS, G. *Water treatment: principles and design*. 2. ed. Nova York: Wiley.2005. 1968 p

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

DEDAVID, B.A., GOMES, C.I., MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura, Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEVESA-REY, R., DÍAZ-FIERROS, F., BARRAL, M.T. Trace metals in river bed sediments: an assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. **Journal of Environmental Management**, v.91, n. 12, 2471-2477, 2010.

DUARTE, L.C., JUCHEM, P.L., PULZ, G.M., BRUM, T.M.M., CHODUR, N., LICCARDO, A., FISCHER, A.C., ACAUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

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

EPA – Environmental Protection Agency, 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

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

FÖRSTNER, U. Non-linear release of metals from aquatic sediments. In: Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Springer, Berlin, Heidelberg, 1995. p. 247-307.

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 columns. **Water Research**, v. 39, p. 2944-2954. 2005.

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

GRACE, M.A., HEALY, M.G., CLIFFORD, E. Use of industrial by-products and natural media to adsorb nutrients, metals and organic carbon from drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 518-519, p. 491-497, 2015.

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

GUPTA, V.K., GUPTA, M., SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste. **Water Research**, v. 35, n. 5, p. 1125-1134. 2001.

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

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. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 1740-1747. 2004.

HABASHI, F. A textbook of Hidrometallurgy. Métallurgie Extrative Québec, Enr. Quebec, Canadá, p. 375-405, 1993.

HE, J., LIU, G.L., ZHU, D.W., CAI, J.B., ZHOU, W.B., GUO, W.W. Sequential extraction of calcium in lake sediments for investigating the cycle of phosphorus in water environment. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v.12, n. 3, p.1-14, 2015.

HIND, A.R., BHARGAVA, S.K., GROCCOTT, S.C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, n. 1-3, 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 Science and Technology**., v. 23, p. 261-270. 1991.

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

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book"). 2nd ed. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1997. Disponível em <http://goldbook.iupac.org>. Acessado em 22 de mai. 2019.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), 2019. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/>. Acesso em: 22 mai. 2019.

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.

JIMENEZ, R.S., DAL BOSCO, S.M., CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, no. 5, p. 734-738, 2004.

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

KERSTEN, M., FÖRSTNER, U. Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals — implications for the study of early diagenetic processes. **Marine Chemistry**, v. 22, p. 299-312, 1987.

KHEBOIAN, C., BAUER, C.F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 1417-1423, 1987.

KIRKPATRICK, D.B., Red mud product development. Light Metals, In: Proceedings of the technical sessions at the 125th TMS annual meeting; TMS light metals committee, p. 75-80, 1996.

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.

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

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

LOMBI, E., ZHAO F.J., ZHAN G., SUN B., FITZ W., ZHANG H., MCGRATH S.P. In situ fixation of metals in soil using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, v. 118, p. 435–443, 2002.

LOPES, R. A. Extração sequencial de metais pesados em sedimentos de fundo ao longo do rio Tietê (SP): Participação entre as fases lábil e residual. 2010. 181 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

LUAN, J.D., LI, A.M., SU, T.; LI, X. Translocation and toxicity assessment of heavy metals from circulated fluidized-bed combustion of oil shale in Huadian, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p.1109-1114, 2009.

MA, Y.Q., LIN, C.X., JIANG, Y.H., LU, W.Z., SI, C.H. and LIU, Y. Competitive removal of water-borne copper, zinc and cadmium by a CaCO<sub>3</sub>-dominated red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1288-1296, 2009.

MAHAN, B.M., MYERS, R. J. Reações de oxidação-redução. In: Química: um curso universitário. 4ª Edição. Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2003. P.187.

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.

MARTINS, C.A.S., NOGUEIRA, N. O., RIBEIRO, P.H., RIGO, M.M., CANDIDO, M.O. A dinâmica de metais-traço no solo. **Current Agricultural Science and Technology**, v. 17, p.383-391, 2013.

MÁRTIRES, R.A.C. Alumínio. In: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. 2009. p. 179-197. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

MCCONCHIE, D., CLARK, M., DAVIES-MCCONCHIE, F. New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud). In: Proceedings of the 6th international alumina quality workshop, Brisbane, Australia, p. 327-332, 2002.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Flórida: CRC Press. inc. 1996. 186 p.

MELO, C.R. Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. 2009. 89 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

METCALF, L., Eddy, H., P. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. 5ª edição, 2015.

MOHANTY, S., PRADHAN, J., DAS, S.N., THANKUS, R.S. Removal of phosphorus from aqueous solution using alumized red mud. **International Journal Environmental Studies.**, v. 61, p. 687-697. 2004.

MOLLAH, M.Y.A., SCHEENNACH, R, PARGA, J.R., E COCKE, D.L. “Electrocoagulation (EC) – science and applications” **Journal of Hazardous Materials** v. 84, n. 1, p 29-41, 2001.

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

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

NEVES, C.A.R. Zinco. In: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral - Sumário Mineral, 2011. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 04 dez. 2018.

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.

ÖZACAR, M., AYHAN SENGIL, I. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 565–572, 2005.

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

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.

PICHINELLI, B.C. Estudo da adsorção de níquel (II) e zinco (II) em soluções aquosas por lama vermelha natural e ativada. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2015.

PONTIKES, Y., ANGELOPOULOS, G.N., BOUFOUNOS, D., FAFOUTIS, D. On the utilization of red mud in the heavy clay industry in Greece. **Advances in Science and Technology**, v. 2003, n. 34, p. 187-194, 2003.

PORTO, L.J.L.S, ALMEIDA, C.N., DEZOTTI, M.W.C., CORRÊA, J.A.M., FAIAL, K.C.F., FAIAL, K.R.F. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo dos rios Caceribu e Guaxindiba, afluentes da Baía de Guanabara – Rio de Janeiro, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 28, n. 2, p. 171:188, 2014.

QI XUEJIAO, WANG, H., HUANG, C., ZHANG, L., ZHANG, J., XU, B., LI, F., JUNIOR, J. T. A. Analysis of bauxite residue components responsible for copper removal and related reaction products. **Chemosphere**, v. 207, p. 209-217. 2018.

QUEVAUVILLER, P., RAURET, G., GRIEPINK, B. Single and sequential extraction in sediments and soils. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, n. 1 - 4, p. 231-235, 1993.

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

REED, S.J.B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, New York, Cambridge University Press. 201 p. 1996.

RUIZ, A.G., GUERRERO, J.A.C. Eletrólise. In:Química. 2002. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1992. p.564.

RUIZ, H.A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p.297-300. 2005.

SAHU, R.C., PATEL, R., RAY, B.C. Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1587-1592, 2011.

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

SANTOS, J.S., SOUZA, F.M., SANTOS, M.L.P. Distribuição de Zn, Pb, Ni, Cu, Mn E Fe nas frações do sedimento superficial do rio cachoeira na região sul da Bahia. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 230-236. 2013.

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

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 actived red mud. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 49, p. 280-285. 1977.

SILVA FILHO, E.B., ALVES, M.C.M., MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, 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.

SILVA, M.,S.,G. Adsorção de cádmio e chumbo em solução aquosa por lama vermelha natural e com diferentes ativações. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2015.

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

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

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

SOUZA, K.C., ANTUNES, M.L.P., COUPERTHWAITTE, S.J., CONCEIÇÃO, F.T., BARRS, T.R., FROST, R. Adsorption of reactive dye on seawater- neutralised bauxite refinery residue. **Journal of Colloid and Interface Science**v. 396, p. 210-214, 2013.

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

SPIRO, T.G., STIGLIANI, W.M. Química Ambiental. 2. São Paulo, Pearson, p. 300 – 310, 2009.

STUMM, W., MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, Inc. 3<sup>a</sup> edition, 1996.

SUMMERS, R.N., RIVERS, M.R., CLARKE, M.F. The use of bauxite residue to control diffuse phosphorus pollution in Western Australia: a win-win-win outcome. 6th International Alumina Quality Workshop, pp. 262-269, Brisbane.Australia, 2002.

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

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

TOR, A., CENGELÖGLU, Y., ERSOZ, M. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure. **Desalination**, v. 242, n. 1-3, p. 19-28, 2009.

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

VELIMIROVIĆ, M.B., PRICA, M.D.J., DALMACIJA, B.D., RONČEVIĆ, S.D., DALMACIJA, M.B., BEČELIĆ, M.D.J., TRIČKOVIĆ, J.S. Characterization, Availability, and Risk Assessment of the Metals in Sediment after Aging. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 214, p. 219-229, 2011.

VILLAR, L.F.S. Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Civil, Pontifca Universidade Católica, 2002. Tese (Doutorado).

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

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

WANG, S.B., WU, H.W. Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p. 482–501, 2006.

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.

ZHANG, H., DAVISON, W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. **Analytical Chemistry**, London, v. 67, n. 19, p. 3391-3400, 1995.

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