



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades

unesp 

Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

KELLI CRISTINA DE SOUZA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO BLUE 19 POR
LAMA VERMELHA ATIVADA POR TRATAMENTO QUÍMICO E
TÉRMICO**

Bauru
2012



KELLI CRISTINA DE SOUZA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO BLUE 19 POR
LAMA VERMELHA ATIVADA POR TRATAMENTO QUÍMICO E
TÉRMICO**

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

Orientadora: Prof. Dra. Maria Lucia
Pereira Antunes



Bauru
2012

Souza, Kelli Cristina.

Estudo da adsorção do corante Reativo Blue 19 por
lama vermelha ativada por tratamento químico e térmico
/ Kelli Cristina de Souza, 2012
98 f. : Il.

Orientador: Maria Lucia Pereira Antunes


Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2012

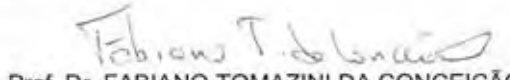
1. Lama Vermelha. 2. Corante Reativo. 3. Adsorção.
4. Isoterma de Langmuir. 5. Isoterma de Freundlich.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE KELLI CRISTINA DE SOUZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DO(A) FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de agosto do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) AUDITÓRIO DO CÂMPUS DA UNESP DE SOROCABA, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES do(a) Câmpus Experimental da UNESP / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. ANTONIO CARLOS VIEIRA COELHO do(a) Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais / Escola Politécnica - USP, Prof. Dr. FABIANO TOMAZINI DA CONCEIÇÃO do(a) Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento / Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro - UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de KELLI CRISTINA DE SOUZA, intitulada "ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO BLUE 19 POR LAMA VERMELHA ATIVADA POR TRATAMENTO QUÍMICO E TÉRMICO". Após a exposição, a discente foi argüida 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.


Profa. Dra. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS VIEIRA COELHO


Prof. Dr. FABIANO TOMAZINI DA CONCEIÇÃO

Dedico a realização deste trabalho aos meus pais, pelo exemplo de vida, força e perseverança. Agradeço-os por estar sempre ao meu lado, nos momentos mais difíceis e desesperadores da minha jornada, incentivando, apoiando e mostrando que não devemos desistir nunca.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me manter firme apesar das dificuldades e ter me dado essa graça de mais uma conquista.

Aos meus pais, que confiaram e me estimularam a seguir sempre em frente. Agradeço pelo amor e dedicação ao longo desses anos, pois este é mais um sonho que se realiza e só foi possível graças a vocês.

A todos familiares com quem tanto aprendi. Em especial ao meu tio Gérson e ao meu primo Sérgio pelo incentivo e força para a realização deste trabalho.

À professora Malu, pela orientação, estando sempre presente nos momentos em que precisei de sua ajuda, obtendo seu estímulo e dedicação durante a realização desta dissertação.

A todos os professores do mestrado que tive a oportunidade de assistir suas aulas e com isso adquirir mais conhecimentos e aprendizados. Em especial os professores Sandro e Alexandre pela ajuda e colaboração.

Ao laboratório da NATEL (Núcleo de Automação de Tecnologias Limpas) da UNESP - Campus Sorocaba, pelo fornecimento das condições técnicas para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório, em especial a Thalita pela amizade, companheirismo e pelo grande auxílio durante a realização dos experimentos.

Ao professor Fabiano e colaboradores do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEA) da UNESP – Campus Rio Claro, que contribuíram na realização desta dissertação.

Aos funcionários do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realizar algumas das caracterizações da lama vermelha.

A FAPESP pela concessão da bolsa durante o mestrado e à CBA pelo fornecimento da matéria prima utilizada neste trabalho.

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

Ao laboratório de pesquisa FIMLab (Films and Inorganic Membrane Laboratory) da “School of Chemical Engineering” da Universidade de Queensland (Brisbane, Austrália).

A todos os meus amigos, em especial a Vanessa, Tamires, Maiara e Máira pelo apoio e amizade ao longo desta caminhada.

A todos aqueles que fazem parte da minha vida e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, pois mesmo não estando sempre presentes tem importância fundamental na construção dessa história.

Resumo

A indústria têxtil é responsável pela geração de efluentes que, normalmente, apresentam um nível indesejável de coloração devido à etapa de tingimento, onde utilizam-se corantes que, quando lançados nos corpos d'água, levam à alteração de sua qualidade e ocasionam efeitos danosos ao meio ambiente e à saúde humana. Em vista disso, este trabalho teve como objetivo utilizar a lama vermelha, resíduo gerado em larga escala na produção de alumínio, como meio adsorvedor do corante Reativo Blue 19, o qual possui grande aplicação industrial e características que dificultam sua remoção em solução aquosa por meio de tratamentos convencionais.

Sendo assim, optou-se por ativar a lama vermelha através de tratamento químico (água do mar, nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio) e térmico (400 °C e 500 °C), visando identificar a interferência desses tratamentos no aumento de sua capacidade adsorptiva. Para isso, foi realizada a caracterização das amostras de lama vermelha através da determinação do pH, condutividade elétrica, ponto de carga zero (PCZ), difração de raios – x (DRX) e área superficial específica, sendo que a análise granulométrica foi realizada somente para a lama vermelha “*in natura*”. Em seguida, visando determinar a capacidade adsorptiva da lama vermelha ativada, foram construídas isotermas de adsorção, linearizadas segundo os modelos de Langmuir e Freundlich. Para efeito de comparação, a mesma metodologia foi aplicada ao carvão ativado visando determinar sua capacidade em adsorver o mesmo corante. Foi realizado o estudo da cinética de reação através dos modelos pseudo- primeira ordem e pseudo-segunda ordem, onde todas as amostras analisadas obedeceram ao modelo de pseudo –segunda ordem.

Os resultados mostraram-se bastante promissores, sendo que a lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500 °C apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 476,02 mg/g em pH 4. Os resultados para o carvão ativado não indicaram afinidade entre o adsorvato e o material adsorvente, fator caracterizado pela baixa remoção de cor e pelo formato das curvas das isotermas de adsorção. Sendo assim, pode-se dizer que, sob condições adequadas e favoráveis, a lama vermelha apresenta-se como um adsorvedor alternativo e de baixo custo com elevado potencial para uso no tratamento de efluentes das indústrias têxteis.

Palavras-chave: lama vermelha, corante reativo, adsorção, isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich.

Abstract

The textile industry is responsible for the generation of effluents usually have an undesirable level of staining due to the step of dyeing, which is used dyes which, when thrown into water bodies, leading to alteration of its quality and cause harmful effects the environment and human health. As a result, this study aimed to use the red mud, waste generated on a large scale in the production of aluminum, such as through adsorption of the dye Reactive Blue 19, which has a large industrial application and characteristics that hinder its removal in solution Aqueous by conventional treatments.

Therefore, we chose to activate the red mud by chemical treatment (seawater, calcium nitrate and hydrogen peroxide) and thermal (400 ° C and 500 ° C) in order to identify the influence of these treatments in increasing its adsorption capacity . For this, we performed the characterization of samples of red mud by determining the pH, electrical conductivity, point of zero charge (PZC) - ray diffraction (XRD) and specific surface area, and the particle size analysis was performed only for red mud "in nature." Then, to determine the adsorptive capacity of activated red mud, adsorption isotherms were constructed, according to the linearized Langmuir and Freundlich models. For comparison, the same methodology was applied to activated carbon in order to determine their ability to adsorb the same dye. Was performed to study the kinetics of reaction through the pseudo-first order model and pseudo-second order where all samples followed the type of pseudo-second order.

The results were very promising, with the red mud activated by calcium nitrate at 500 °C showed a maximum adsorption capacity of 476.02 mg/g at pH 4. The results for the activated carbon did not indicate affinity between the adsorbate and adsorbent material, a factor characterized by the low removal of color and shape of the curves of adsorption isotherms. Thus, it can be said that, under appropriate conditions and conditions, the red mud is presented as an alternative adsorber and low cost with a high potential for use in sewage treatment of textiles.

Keywords: red mud, reactive dye adsorption, the Langmuir isotherm, Freundlich isotherm.

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama simplificado do processo Bayer.....	11
Figura 2: Diâmetro equivalente das partículas de argila, silte e areia.....	15
Figura 3: Triângulo de classificação textural de solos.....	15
Figura 4: Relação entre a concentração de uma solução e a luz absorvida.....	18
Figura 5: Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma solução.....	18
Figura 6: Foto da lagoa de decantação de lama vermelha.....	25
Figura 7: Lama vermelha pastosa.....	25
Figura 8: Bomba a vácuo para a filtragem das lamas.....	26
Figura 9: Fórmula estrutural do corante Reativo Blue 19.....	28
Figura 10: Espectro de absorção do corante Reativo Blue 19.....	36
Figura 11: Curva de pH final <i>versus</i> pH inicial para a mostra da lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	38
Figura 12: Frações granulométricas da lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	39
Figura 13: Guia para Classes de Textura.....	40
Figura 14: Difratoograma de raios-X da lama vermelha “ <i>in natura</i> ” e das lamas ativadas quimicamente por água do mar e termicamente.....	41
Figura 15: Difratoograma de raios-X da lama vermelha “ <i>in natura</i> ” e das lamas ativadas quimicamente por nitrato de cálcio e termicamente.....	42
Figura 16: Difratoograma de raios-X da lama vermelha “ <i>in natura</i> ” e das lamas ativadas quimicamente por peróxido de hidrogênio e termicamente.....	43
Figura 17: Porcentagem de adsorção do corante Reativo Blue 19 em lama vermelha “ <i>in natura</i> ” para vários pHs.....	45
Figura 18: Tempo de equilíbrio para a concentração inicial de corante de 500 mg/L.....	46
Figura 19: Tempo de equilíbrio para a concentração inicial de corante de 1000 mg/L.....	47
Figura 20: Tempo de equilíbrio para a concentração inicial de corante de 2000 mg/L.....	47
Figura 21: Tempo de equilíbrio para a concentração inicial de corante de 3000 mg/L.....	48
Figura 22: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	49
Figura 23: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	49
Figura 24: Isoterma da lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	54
Figura 25: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	55
Figura 26: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	55
Figura 27: Valor de q_m para as amostras sem queima.....	57

Figura 28: Valor de q_m para as amostras com queima de 400 °C.....	58
Figura 29: Valor de q_m para as amostras com queima de 500 °C.....	58
Figura 30: Coloração Antes e Depois – Lama ativada por peróxido de hidrogênio a 500°C.....	61
Figura 31: Carvão ativado em pH4.....	62
Figura 32: Adsorção no corante Reativo Blue 19 na fração de silte + argila da lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	63
Figura 33: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por água do mar.....	81
Figura 34: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por água do mar.....	81
Figura 35: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por água do mar a 400°C.....	82
Figura 36: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por água do mar a 400°C.....	82
Figura 37: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por água do mar a 500°C.....	83
Figura 38: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por água do mar a 500°C.....	83
Figura 39: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.....	84
Figura 40: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.....	84
Figura 41: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 400°C.....	85
Figura 42: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 400°C.....	85
Figura 43: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500°C.....	86
Figura 44: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500°C.....	86
Figura 45: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio.....	87
Figura 46: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio.....	87
Figura 47: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 400°C.....	88
Figura 48: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 400°C.....	88
Figura 49: Pseudo-primeira-ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 500°C.....	89

Figura 50: Pseudo-segunda-ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 500°C.....	89
Figura 51: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar.....	90
Figura 52: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar.....	90
Figura 53: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar a 400°C.....	91
Figura 54: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar a 400°C.....	91
Figura 55: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar a 500°C.....	92
Figura 56: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar a 500°C.....	92
Figura 57: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.....	93
Figura 58: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.....	93
Figura 59: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 400°C.....	94
Figura 60: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 400°C.....	94
Figura 61: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500°C.....	95
Figura 62: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500°C.....	95
Figura 63: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio.....	96
Figura 64: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio.....	96
Figura 65: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 400 °C.....	97
Figura 66: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 400 °C.....	97
Figura 67: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C.....	98

Figura 68: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C.....	98
--	----

Índice de Tabelas

Tabela 1: Fator de Separação e tipo de Isoterma.....	23
Tabela 2: Amostras de lama vermelha utilizada neste trabalho.....	26
Tabela 3: Medidas de pH e condutividade elétrica.....	37
Tabela 4: Medidas de PCZ.....	38
Tabela 5: Medida de área superficial específica para as diferentes formas de ativação da lama vermelha.....	44
Tabela 6: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha “ <i>in natura</i> ”.....	50
Tabela 7: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar.....	50
Tabela 8: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar a 400°C.....	51
Tabela 9: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar a 500°C.....	51
Tabela 10: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio.....	51
Tabela 11: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio a 400°C.....	52
Tabela 12: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio a 500°C.....	52
Tabela 13: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio.....	52
Tabela 14: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio a 400°C.....	53
Tabela 15: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio a 500°C.....	53
Tabela 16: Parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich.....	56
Tabela 17: Porcentagem de Adsorção para as diferentes lamas ativadas.....	60

Sumário

RESUMO	I
ABSTRACT	II
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VII
SUMÁRIO	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 <i>OBJETIVO GERAL</i>	3
2.2 <i>OBJETIVO ESPECÍFICO</i>	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 <i>INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS EFLUENTES</i>	4
3.2 <i>CORANTES TÊXTEIS</i>	5
3.3 <i>FORMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS</i>	6
3.3.1 <i>Tratamentos Físicos – Químicos</i>	7
3.3.2 <i>Tratamentos Biológicos</i>	7
3.3.3 <i>Processos Oxidativos Avançados (POA)</i>	8
3.3.4 <i>Adsorção</i>	8
3.4 <i>PRODUÇÃO DE LAMA VERMELHA E SEUS PROBLEMAS AMBIENTAIS</i>	9
3.5 <i>FORMAS DE ATIVAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO MEIO ADSORVEDOR</i>	12
3.6 <i>TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</i>	14
3.6.1 <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>	14
3.6.2 <i>Classes de Textura</i>	14
3.6.3 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	16
3.6.4 <i>Área específica</i>	17
3.7 <i>ESPECTROFOTÔMETRO E A LEI DE BEER</i>	17
3.8 <i>ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CORANTES</i>	19
3.8.1 <i>Influência do pH na adsorção de corantes</i>	19
3.8.2 <i>Cinética da Reação</i>	20
3.8.3 <i>Isotermas de adsorção</i>	21
3.8.3.1 <i>Linearização de Langmuir</i>	22
3.8.3.2 <i>Linearização de Freundlich</i>	23

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1	ADSORVEDORES.....	25
4.1.1	Coleta das amostras de lama vermelha.....	25
4.1.2	Ativação química e térmica das amostras de lama vermelha.....	25
4.1.2.1	Ativação da lama vermelha por água do mar.....	26
4.1.2.2	Ativação térmica da lama vermelha ativada por água do mar.....	27
4.1.2.3	Ativação da lama vermelha por nitrato de cálcio.....	27
4.1.2.4	Ativação térmica da lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.....	27
4.1.2.5	Ativação da lama vermelha por peróxido de hidrogênio.....	27
4.1.2.6	Ativação térmica da lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio.....	28
4.2	ADSORVATO.....	28
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVEDORES.....	28
4.3.1	Determinação do pH e condutividade elétrica.....	29
4.3.2	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	29
4.3.3	Análise Granulométrica.....	29
4.3.4	Difração de Raios-X (DRX).....	30
4.3.5	Área superficial específica por adsorção de nitrogênio (Brunauer-Emmet-Teller – BET)....	31
4.4	ESTUDO DE ADSORÇÃO.....	31
4.4.1	Curva de Calibração.....	31
4.4.2	Influência do pH.....	32
4.4.3	Tempo de Equilíbrio.....	32
4.4.4	Cinética da Reação.....	32
4.4.5	Isotermas de Adsorção.....	33
4.4.6	Porcentagem de Adsorção.....	34
4.4.7	Adsorção em carvão ativado.....	34
4.4.8	Adsorção nas frações granulométricas da lama vermelha “in natura”.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1	ADSORVATO.....	36
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVEDORES.....	36
5.2.1	Determinação do pH e condutividade elétrica.....	36
5.2.2	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	37
5.2.3	Análise granulométrica.....	39
5.2.4	Difração de Raios-X (DRX).....	40
5.2.5	Área superficial específica por adsorção de nitrogênio (Brunauer-Emmet-Teller – BET)....	44
5.3	ESTUDO DE ADSORÇÃO.....	45
5.3.1	Influência do pH.....	45
5.3.2	Tempo de Equilíbrio.....	46
5.3.3	Cinética da Reação.....	48
5.3.4	Isotermas de adsorção.....	54

5.3.5	<i>Porcentagem de Adsorção</i>	59
5.3.6	<i>Adsorção em carvão ativado</i>	62
5.3.7	<i>Adsorção nas frações granulométricas da lama vermelha “in natura”</i>	63
6	CONCLUSÕES	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
8	ANEXOS	81
8.1	<i>ANEXO 1</i>	81
8.2	<i>ANEXO 2</i>	90

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um dos segmentos industriais mais tradicionais e é responsável por uma importante parcela da economia de vários países (BITENCOURT et al., 2008). O setor têxtil caracteriza-se por um elevado consumo de água e a geração de um grande volume de efluentes com grande quantidade de produtos tóxicos (VASQUES, 2008), o que torna as indústrias têxteis uma das mais deficitárias na área ambiental.

Os efluentes produzidos por estas atividades industriais costumam ser fortemente coloridos e resistentes ao tratamento biológico (SYLOS et al., 2008). De acordo com Peternele et al. (2006), 90% dos corantes têxteis que passam pelas estações de tratamento de lodo ativado não sofrem alterações, indo diretamente para os rios. São poucos os corantes utilizados, atualmente, que possibilitam a degradação ou remoção com os processos de tratamento convencionais, sendo necessário um tratamento secundário.

Segundo Araujo et al. (2006) novos processos de remoção ou degradação desses compostos em efluentes têxteis estão sendo testados, sendo que os tratamentos mais usados pela indústria têxtil têm sido os oxidativos e a adsorção.

Os materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizados para o tratamento de efluentes são o carvão ativado e a sílica-gel. Entretanto, a utilização desses materiais é bastante onerosa, dificultando sua aplicação na indústria (DALLAGO et al., 2005; ÓRFÃO et al., 2006; KAPPEL et al., 2006), podendo ser substituída pela lama vermelha.

A quantidade de lama vermelha produzida mundialmente é muito grande, e a sua disposição deve prever uma grande área contribuindo assim como um custo adicional e permanente ao processo de produção do alumínio.

Uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Nas últimas décadas, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de que sua reutilização venha a produzir diversos benefícios econômicos e ambientais (PAN et al., 2003; TSAKIRIDS et al., 2004), podendo ser empregada na indústria têxtil para o tratamento de efluentes líquidos como adsorvente de corantes (WANG et al., 2005; TOR et al., 2006; WANG et al., 2008; NOROUZI et al., 2010; JESUS, 2011).

Estudo sobre a lama vermelha indica um bom rendimento como adsorvedor, podendo também ser ativada por tratamento químico ou químico + térmico. Resultados

apresentados na literatura demonstram que após a ativação da lama, esta sofre aumento na área específica apresentando propriedades de adsorção promissoras, tornando-a um adsorvedor de baixo custo viabilizando a sua aplicação na remoção dos corantes no tratamento de efluentes líquidos das indústrias têxteis (ANTUNES et.al., 2012).

Em virtude do exposto o objetivo deste trabalho é investigar o efeito de tratamentos químicos e químicos + térmicos da lama vermelha e avaliar o potencial de adsorção das diferentes formas de ativação da lama vermelha para o corante Reativo Blue 19. Para isso a lama vermelha foi tratada quimicamente por água do mar, nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio nas queimas de 400 e 500 °C.

O adsorvente foi caracterizado físico quimicamente e foram realizadas experiências de adsorção com o objetivo de realizar o estudo cinético e do equilíbrio. Os dados da curva cinética de adsorção foram tratados pelo modelo de pseudo primeira-ordem e pelo modelo de pseudo segunda-ordem, para estabelecer a ordem da reação e a constante de velocidade, enquanto que os resultados dos estudos do equilíbrio de adsorção foram tratados pelos modelos de Langmuir e o de Freundlich para determinar qual deles melhor descreve a adsorção do corante pelo adsorvente, contribuindo assim com soluções para os problemas ambientais relacionados ao tratamento de efluentes têxteis e reutilização do resíduo lama vermelha.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção da lama vermelha ativada por tratamento químico (água do mar, nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio) e térmico (400 °C e 500 °C) frente ao corante Reativo Blue 19.

2.2 *Objetivo Específico*

- Caracterizar a lama vermelha determinando seu pH, condutividade elétrica, ponto de carga zero (PCZ), análise granulométrica, difração de raios – x (DRX) e área superficial específica;
- Estudar a influência do pH no processo de adsorção;
- Encontrar o tempo de equilíbrio para as diferentes formas de ativações;
- Estudar a cinética da reação para todas as lamas ativadas analisando através dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem;
- Estudar a isotermas de adsorção em pH 4, verificando o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich;
- Comparar o potencial adsorvedor das diferentes formas de ativações da lama vermelha para o corante Reativo Blue 19;
- Comparar o potencial adsorvedor das diferentes formas de ativação com o carvão ativado para o corante Reativo Blue 19;
- Estudar as frações granulométricas da lama vermelha “*in natura*” no processo de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria têxtil e seus efluentes

A indústria têxtil é um dos segmentos industriais mais tradicionais e é responsável por uma importante parcela da economia de vários países. Atualmente, o Brasil é um dos maiores centros têxteis da América do Sul, sendo o 6º maior produtor têxtil do mundo (BITENCOURT et al., 2008; CARDOSO, 2010). Essa atividade tem grande relevância no processo de desenvolvimento econômico e seu faturamento anual corresponde a 5,5 % do PIB nacional, empregando 1,7 milhões de pessoas (ABIT, 2011).

O setor têxtil caracteriza-se por um elevado consumo de água e a geração de um grande volume de efluentes com grande quantidade de produtos tóxicos, o que torna as indústrias têxteis uma das mais deficitárias na área ambiental.

Os efluentes produzidos por estas atividades industriais costumam ser fortemente coloridos e resistentes ao tratamento biológico (SYLOS et al., 2008). Estima-se que 20% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberado no efluente (HASSEMER, 2006; VASQUES, 2008).

Segundo Kunz et al. (2002) os corantes normalmente são recalcitrantes ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta para processos biológicos convencionais, resultando em efluentes finais com coloração ainda muito intensa, contaminando assim rios e lagos.

A poluição de corpos d' água com estes compostos provoca, além de poluição visual, alterações nos ciclos biológicos, afetando principalmente processos fotossintéticos, pois devido às suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática (DALLAGO et al., 2005; CARDOSO, 2010). A consequência deste fato é a alteração do pH e o aumento da condutividade do meio, causando danos aos organismos aquáticos (ZANONI et. al., 2001).

O efluente por mais diluído sempre apresenta certo nível indesejável de coloração, isto por que uma pequena concentração de corante é suficiente para uma alteração significativa de sua cor.

Quanto menor a taxa de fixação do corante, maior a quantidade de corante não absorvido pela fibra, o que conseqüentemente acarretará em níveis elevados da carga de

corante no efluente. A taxa de fixação dos corantes varia entre 60 e 90 % dependendo de sua classe (VIANNA et al.,2008).

A Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, trata da classificação das águas doces, salobras e salinas do país de acordo com sua utilização e respectivos padrões de qualidade, também regulamenta os procedimentos para o lançamento de efluentes nos corpos d' água e define as concentrações máximas de algumas substâncias. Para o corpo d'água de classe 2, o limite de coloração é de 75 mgPt/L, embora não especifique um limite para a carga do efluente. Já para corpos d'água de classe 1, a coloração não pode sofrer qualquer variação em relação à coloração natural

Para que esta lei seja cumprida, há a necessidade de se monitorar e controlar os efluentes das indústrias têxteis. Isto vem sendo feito apenas recentemente pelos órgãos ambientais a fim que as indústrias passem a implantar um sistema com o foco na remoção da cor de seus efluentes.

3.2 Corantes Têxteis

Os corantes são compostos aromáticos e heterocíclicos com grande diversidade estrutural e amplamente empregados em indústrias têxteis, alimentícias, de tintas e solventes, de plásticos, cosméticos, automotiva, madeireira entre outras (PERIN et al., 2005). Aproximadamente 10.000 corantes e pigmentos são produzidos em escala industrial, sendo que deste montante, cerca de 2000 corantes são utilizadas pelas indústrias têxteis (ABIT, 2009).

Atualmente, o “Colour Index” (catálogo da “Society of Dyers and Colourists”) possui registros de mais de oito mil tipos de corantes provenientes das indústrias têxteis. A demanda mundial de corantes é de 750.000 a 800.000 toneladas por ano (VIEIRA, 2008b).

Os corantes são classificados segundo sua fixação, sendo as classes mais conhecidas, os corantes ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado em nível mundial (KUNZ et al., 2002).

Uma molécula de corante é composta por um grupo funcional, responsável pela sua fixação no substrato e por um grupo cromóforo, que absorve determinado comprimento de onda, fornecendo a cor desejada (GUARATINI, 2000).

O grupo cromóforo mais utilizado atualmente pertence à família dos azocorantes, sendo os azocorantes reativos os mais importantes, por serem amplamente utilizados no tingimento de indústrias têxteis, (representando 60 % da produção mundial) e por

apresentarem grande facilidade de síntese e boa característica de fixação a custo acessível. Sua característica principal é a dupla ligação entre os átomos de nitrogênio (N=N) situados entre grupos aromáticos em sua estrutura. São conhecidos pelo seu alto potencial carcinogênico, mutagênico além de grande resistência à degradação natural, apresentando um sério risco à saúde das populações expostas (GRIEP, 2007).

De acordo com Peternele et al. (2006), 90% dos corantes têxteis que passam pelas estações de tratamento de lodo ativado não sofrem alterações, indo diretamente para os rios. São poucos os corantes utilizados, atualmente, que possibilitam a degradação ou remoção com os processos de tratamento convencionais, sendo necessário um tratamento secundário.

3.3 Formas de tratamento de efluentes têxteis

Na indústria de beneficiamento têxtil, devido à grande geração de efluentes, é cada vez mais frequente a implantação de sistemas de tratamento dos efluentes gerados.

A degradação de corantes têxteis com eficiente redução dos níveis de toxicidade tem se tornado um dos grandes problemas ambientais e um desafio para a indústria têxtil. A literatura mostra diversos métodos para tratar efluentes aquosos, sendo que a escolha da técnica mais adequada depende do tipo de fibra processada, dos produtos químicos empregados, da qualidade requerida após o tratamento, do custo e disponibilidade de área e tecnologia adequada (FREITAS, 2002; GEADA, 2006; ZANONI et al., 2001).

Em geral os processos de tratamento estão fundamentados na utilização de sistemas físico-químicos como precipitação e coagulação, seguidas de tratamento biológico, utilizando sistemas de lodos ativados. Estes processos são caros e não podem ser utilizados de forma eficaz para tratar à vasta gama de corantes residuais. (MO et al., 2007; LUCAS et al., 2007).

Segundo Araujo et al. (2006) novos processos de remoção ou degradação desses compostos em efluentes têxteis estão sendo testados, sendo que os tratamentos mais usados pela indústria têxtil têm sido os oxidativos e a adsorção.

3.3.1 Tratamentos Físicos – Químicos

Os tratamentos físico-químicos (coagulação e floculação) apresentaram melhores resultados quando comparados com os biológicos (GEORGIOU et al., 2002). Porém, uma série de problemas pode ser identificada quando se faz a opção desses tipos de tratamentos, como produção de lodo residual significativa (MERIÇ et al., 2005), excesso de reagentes químicos e elevados custos para implantação do sistema e manutenção.

De acordo com Franco (2010) alguns tratamentos físico-químicos também são responsáveis pela formação subprodutos altamente carcinogênicos, como ocorre no caso do descolorimento a partir de oxidação química com hipoclorito de sódio, o qual é responsável pela formação de amins aromáticas.

O processo de coagulação/floculação/sedimentação possui aplicabilidade para diversos tipos de efluentes industriais, mas na remoção de corantes têxteis a eficiência é baixa, sendo utilizados somente como pré-tratamento para outras técnicas.

3.3.2 Tratamentos Biológicos

A degradação biológica de poluentes orgânicos ocorre na presença de comunidades microbianas heterogêneas com predominância de bactérias. O tratamento biológico apresenta algumas vantagens sobre as outras técnicas, como por exemplo, a capacidade de mineralização dos compostos orgânicos, transformando-os em CO₂ e H₂O (tratamento aeróbio) e em CO₂ e CH₄ (tratamento anaeróbio) (DUTTA et al., 2011).

Esse tipo de tratamento responde de maneira distintas para os vários tipos de poluentes existentes, necessitando de um controle rígido para as condições ótimas de temperatura, pH e nutrientes, além de ocupar grandes áreas.

A dificuldade em se obter resultados significativos nos processos biológicos de tratamento para efluentes coloridos decorre do fato dos corantes serem resistentes aos métodos de tratamento convencionais (SHU et al., 2005), devido a sua complexidade estrutural.

Os azo-corantes são pouco biodegradáveis em condições aeróbias, e quando submetido a degradação anaeróbica, a possibilidade de degradação de corantes reativos que contenham o grupo azo é maior, porém este processo leva a formação de amins intermediárias, as quais são altamente carcinogênicas (CHEN et al., 2007).

3.3.3 **Processos Oxidativos Avançados (POA)**

Iniciaram-se em 1972 os processos oxidativos avançados, quando Fujishima e Honda relataram a degradação fotocatalítica utilizando eletrodos de TiO_2 (BESSA et al., 2001). Em 1998, foi lançado no EUA o Handbook of Advanced Oxidation Processes (TEIXEIRA et al., 2004), acelerando ainda mais a disseminação da importância destes processos.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados como homogêneo e heterogêneo. Além disso, a formação de OH^\cdot pode ocorrer tanto na presença quanto na ausência da radiação Ultra Violeta, dependendo do processo empregado.

Esse tratamento utiliza-se de reações de degradação, com formação de espécies oxidantes transitórias, principalmente hidroxilas, para transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos.

Nos sistemas homogêneos a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos:

- a) Fotocatálise direta com ultravioleta, onde a luz é a fonte que ocasiona a degradação do poluente;
- b) Geração de radical hidroxila devido à presença de oxidantes fortes (peróxido de hidrogênio e ozônio combinados ou não com irradiação), oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma.

Em sistemas heterogêneos a degradação do poluente é feita sob presença de catalisadores condutores, semi-condutores ou não-condutores (TEIXEIRA et al, 2004; IGNACHEWSKI, 2009).

3.3.4 **Adsorção**

A adsorção é um fenômeno físico-químico de acumulação de uma substância em uma interface, onde o componente de uma fase gasosa ou líquida (adsorvato) é transferido para uma fase sólida (adsorvente) (PIETROBELLI, 2002).

Esta técnica se encontra na aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção (CUNICO et al., 2009) podendo ser destacada como uma técnica superior em relação às outras que visam o reuso de água em termos de custo, simplicidade de construção do sistema, facilidade de operação e possibilidade de uso para remoção de substâncias tóxicas (CARVALHO, 2010).

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. Na adsorção física (fisiissorção) prevalecem forças atrativas, as forças de Van der Waals, onde as moléculas se fixam na superfície do adsorvente, podendo formar várias camadas, sendo rápida e reversível. Já na adsorção química (quimissorção), ocorrem interações químicas, reações entre a substância adsorvida e a superfície adsorvente, com a formação de um composto químico de superfície ou um complexo de adsorção (VALENCIA, 2007).

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente apresente uma significativa capacidade de adsorção, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa, onde o tamanho e a distribuição dos poros bem como a natureza da superfície sólida são fatores preponderantes.

Atualmente, os materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizados para o tratamento de efluentes são o carvão ativado, a sílica-gel e as peneiras moleculares. Entretanto, a utilização desses materiais é bastante onerosa, dificultando sua aplicação na indústria. Nesse sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos e de baixo custo, os quais possam vir a ser utilizados na eliminação de corantes têxteis em substituição aos meios adsorvedores mais comuns (DALLAGO et al., 2005). Como exemplo podem-se mencionar as argilas (VIEIRA et al., 2005), bagaço de cana (SILVA et al., 2008b), madeira e outros resíduos celulósicos (DALLAGO et al., 2005).

Dentre os materiais com grande potencial adsorvedor que possam vir a serem utilizados em substituição ao carvão ativado encontra-se a lama vermelha. Um resíduo gerado em grande escala no processo de fabricação de alumínio, que quando ativado por tratamento térmico ou químico sofre aumento na área superficial específica, apresentando propriedades adsorptivas que podem viabilizar sua aplicação na remoção dos corantes (WANG et al., 2005; SILVA FILHO et al., 2008; NOUROZI et al., 2010; JESUS, 2011).

3.4 *Produção de Lama vermelha e seus problemas ambientais*

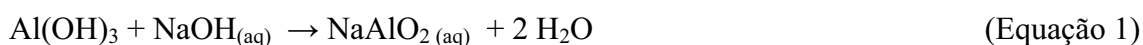
O alumínio é o terceiro metal mais produzido no mundo, perdendo apenas para o ferro e o cobre (MÁRTIRES, 2009). Suas propriedades são vantajosas para os consumidores, pois apresenta baixa densidade relativa, alta resistência à oxidação, facilidade de trabalho e alta reciclabilidade sem perda das propriedades físico-químicas.

O minério utilizado para a obtenção do alumínio metálico é a bauxita, sendo esta constituída por hidróxidos de alumínio e algumas impurezas (SOUZA SANTOS, 1989), sendo necessário aproximadamente 4 toneladas de bauxita para a produção de 1 tonelada de alumínio (CBA, 2012).

Segundo pesquisa de Mártires (2009), as reservas mundiais de bauxita somam aproximadamente 34 bilhões de toneladas, que são capazes de atender a demanda atual e ainda suportar um crescimento da produção mundial. As reservas brasileiras de bauxita somam 3,4 bilhões de toneladas, o que corresponde a 10% das reservas mundiais, o que coloca a reserva do Brasil como a terceira maior do mundo, atrás de Guiné (25%) e Austrália (23%). No Brasil 84% do conteúdo dessas reservas é utilizado na metalurgia, na produção de alumínio primário, sendo que na região Amazônia encontram-se várias minas, entre elas as das empresas Mineração Rio Norte (MRN), Companhia Vale, Alcoa e CBA, abrangendo mais de 90% dessas reservas.

O refino da bauxita é realizado em geral através do processo Bayer (Figura 1), que tem como objetivo a produção de hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) e alumina (Al_2O_3). O Processo Bayer se utiliza da propriedade dos hidróxidos de alumínio, presentes na bauxita, dissolverem-se em solução de hidróxido de sódio (NaOH).

Neste processo, ocorre a etapa de digestão, na qual à bauxita moída é adicionada a solução de NaOH sob determinadas condições de pressão e temperatura que variam de acordo com as propriedades da bauxita. As espécies que contêm alumínio são dissolvidas formando um “licor verde”, sendo esta etapa representada pela Equação 1.



Ainda na etapa de digestão, ocorre também a adição de CaO com o objetivo de reduzir a quantidade de íons de carbonato e fosfato dissolvidos no meio.

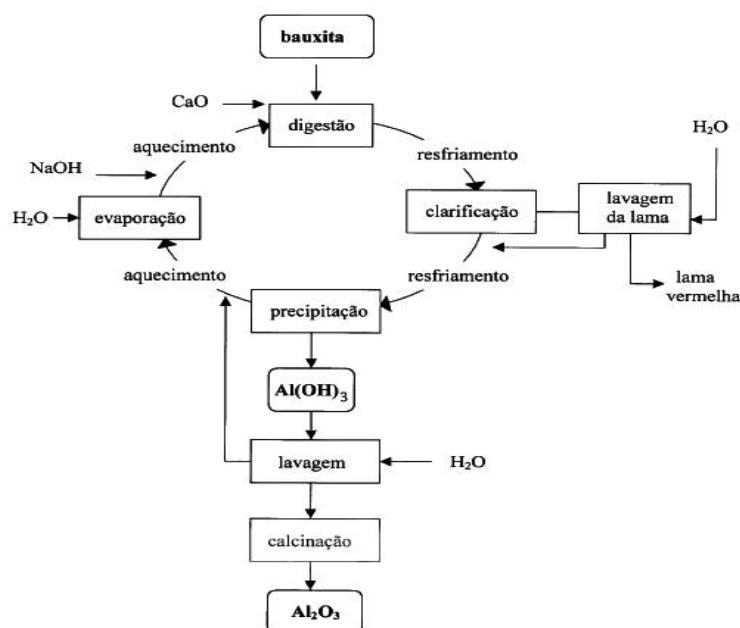


Figura 1: Diagrama simplificado do processo Bayer (Fonte: CONSTANTINO et al., 2002).

Na etapa de clarificação ocorre a remoção dos resíduos de óxido de ferro e outros compostos, os quais darão origem a um resíduo insolúvel denominado lama vermelha (do inglês: red mud). Em seguida, é feita a separação da fase sólida (resíduos insolúveis) da líquida através de filtração e espessamento pelo processo de decantação. O material filtrado é resfriado e vai para a etapa de precipitação, sendo que nesta etapa ocorre a adição de cristais de hidróxido de alumínio para estimular a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Equação 2). O hidróxido de alumínio precipitado é calcinado e transformado em alumina (Al_2O_3) (ANTUNES, 1998; ANTUNES et al., 2003).



A lama vermelha é um resíduo gerado em grandes proporções pelas indústrias de alumínio. Este resíduo é tratado de maneira que se possa recuperar certa quantidade de NaOH , e então disposto em locais adequados denominados lagoas de disposição. As lagoas de disposição são construídas com técnicas de elevado custo para que não haja a ocorrência de lixiviação de seus componentes e a consequente contaminação dos corpos d'água da superfície e das águas subterrâneas (WANG et al., 2008).

A composição química da lama vermelha depende da natureza da bauxita. Normalmente, a bauxita original contém ferro e titânio sob a forma de óxidos e a sílica

presentes na rocha matriz. Também permanece o alumínio que não foi extraído no processo combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (PEREIRA et al., 2007). Outra característica bastante relevante da lama vermelha é seu pH extremamente alcalino (10,0 à 12,5), fator que tem dificultado sua aplicação industrial.

Nas últimas décadas, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de que sua reutilização venha a produzir diversos benefícios econômicos e ambientais. Na construção civil existem estudos utilizando a lama vermelha como insumo na produção de cimento (PAN et al., 2003; TSAKIRIDS et al., 2004; DESPLAND et al., 2010). Na agricultura, por sua alcalinidade, pode ser utilizada na correção de solos ácidos além de fornecer ferro para o solo e funcionar como auxiliar no aumento da retenção de fósforo (HIND et al., 1999; WANG et al., 2008). Na indústria química, sua ação catalisadora tem várias aplicações: na remoção de enxofre presente no querosene, na degradação de compostos orgânicos voláteis e degradação de cloreto de polivinila, além de poder ser utilizada como pigmentos de tintas anti-corrosivas (HIND et al., 1999; YANIK et al., 2001; WANG et al., 2008). A lama vermelha com resíduos adsorvidos em sua superfície pode ser inertizada, tendo emprego na indústria cerâmica, na confecção de tijolos, telhas, isolantes, entre outros (HIND et al., 1999; SGLAVO et al., 2000). Já na área ambiental, tem grande potencial para ser usada na remediação de áreas contaminadas e em tratamento de efluentes líquidos (SNARS et al., 2009; PALMER et al., 2010). Devido à grande concentração de ferro e alumínio, ela se apresenta também como um material coagulante promissor para tratamento de efluentes líquidos (ORESCANIN et al., 2001; ORESCANIN et al., 2002; ORESCANIN et al., 2006).

De acordo com Wang et al. (2008), a lama vermelha apresenta propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo que pode ser empregado na indústria para o tratamento de efluentes líquidos e gasosos.

3.5 Formas de ativação da lama vermelha como meio adsorvedor

Atualmente o carvão ativado é o material com maior empregabilidade na remoção de corantes pelo setor têxtil, mas está sujeito a perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, tornando o seu uso não tão vantajoso economicamente (OLIVEIRA et al., 2002). Devido ao alto custo do carvão ativado, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos de baixo custo (DALLAGO et al., 2005), e dentre os

materiais com grande potencial adsorvedor que podem vir a ser utilizados em substituição ao carvão ativado encontra-se a lama vermelha.

O desenvolvimento de tecnologias de reutilização da lama vermelha, tem se mostrado uma alternativa para os problemas causados pela sua enorme produção. Há alguns estudos neste campo, onde normalmente ocorre a ativação térmica e /ou química da lama vermelha para seu posterior uso como adsorvedor de corantes têxteis (GUPTA et al, 2004; SILVA FILHO et al, 2007).

Tor et al. (2006) propuseram a remoção do corante aniônico Vermelho Congo usando lama vermelha ativada por tratamento químico por ácido clorídrico em experimentos de adsorção, apresentando uma boa concordância das isotermas com o modelo de Langmuir. Outro autor que utilizou a ativação da lama vermelha por ácido clorídrico foi Norouzi et al. (2010). Nesse estudo foi apresentada a adsorção de um corante aniônico acid Blue 92, sendo que para esse estudo a adsorção também seguiu o modelo de Langmuir.

Wang et al. (2005) estudou a lama vermelha tratada termicamente e tratada por ácido nítrico como adsorvente para a remoção de azul de metileno de solução aquosa. As isotermas de adsorção seguiram o modelo de Freundlich Redlich–Peterson.

Costa et al. (2009) teve como objetivo caracterizar a lama vermelha na sua forma “*in natura*” após ao pré-tratamento com solução de fundo de nitrato de cálcio. Nesse trabalho o autor avalia a capacidade de adsorção de cádmio (Cd) e chumbo (Pb).

Nos últimos anos, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de neutralizar a lama vermelha utilizando a água do mar. Essa neutralização ocorre com a precipitação de hidrocalcita e compostos de magnésio, cálcio, alumínio e minerais de carbonatos (PALMER et al., 2009).

Fuhrman et al. (2004) estudaram a lama vermelha neutralizada com água do mar como adsorvente para a remoção do Arsênio de soluções aquosas. As isotermas de adsorção foram feitas pelo ajuste de Langmuir e Freundlich, sendo que os dados de adsorção se ajustaram melhor no modelo de Langmuir. Sendo assim não há na literatura nenhum estudo sobre adsorção da lama vermelha ativada por água do mar e nitrato de cálcio para corantes têxteis.

3.6 Técnica de Caracterização dos materiais

Há inúmeras técnicas e/ou métodos analíticos aplicados para caracterização física, química, mineralógica e microscópica dos materiais. Serão citadas a seguir as técnicas mais usuais e que foram aplicadas na realização deste trabalho.

3.6.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ pode ser entendido como o valor de pH no qual a superfície tem carga neutra, (GUILARDUCI et al., 2006), ou seja, as cargas positivas são iguais as cargas negativas ou há inexistência de ambas.

Quando uma superfície está em contato com soluções aquosas de pH abaixo do seu ponto de carga zero, essa superfície adquire carga positiva devido à protonação dos grupos básicos presentes na superfície sólida. Quando em contato com soluções de pH acima do seu ponto de carga zero, a superfície adquire carga negativa devido à desprotonação desses grupos (FERNANDES, 2008).

A determinação do ponto de carga zero é importante para que a carga superficial seja conhecida (SILVA, 2003) para saber qual é o melhor pH para se ter a melhor adsorção.

3.6.2 Classes de Textura

A distribuição granulométrica das partículas sólidas, ou textura, de um material representa as proporções relativas das frações argila, silte e areia presentes no mesmo, diferenciando-se entre si pelo tamanho de suas partículas (granulometria) (SCARAMUZZA, 2004). De acordo com a classificação adotada no Brasil, proposta pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (United States Departamento of Agriculture - USDA), a fração correspondente à argila é identificada como o conjunto de partículas com diâmetro equivalente menor que 0,002 mm; já na fração correspondente a silte, são contabilizadas as partículas com diâmetro equivalente entre 0,002 e 0,05 mm e a fração correspondente a areia é composta por partículas com diâmetro equivalente entre 0,05 e 2,0 mm (Figura 2) (CORA et al., 2009).

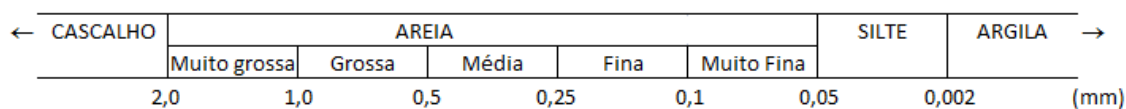


Figura 2: Diâmetro equivalente das partículas de argila, silte e areia (Fonte: CAMARGO, et al., 2009)

É fundamental na análise granulométrica a etapa de dispersão da amostra, sendo esta realizada mediante o uso de uma combinação de processos químicos e desagregação mecânica. A dispersão química pode ser realizada através de dois tipos de dispersantes: hidróxido de sódio ou hexametáfosfato de sódio; já na dispersão mecânica pode ser realizada por agitação rápida, agitação lenta ou ultra-som (GEE apud RUIZ, 2005).

Para quantificar as frações do material, há necessidade de separá-las previamente. Dependendo do tamanho, utiliza-se o peneiramento, para as frações correspondentes a areia grossa e areia fina, e a sedimentação, para as frações correspondentes a silte e argila, onde pode-se optar pelo método da pipeta ou do densímetro.

As diferentes proporções de argila, silte e areia são agrupadas em classes texturais e representadas no triângulo de classificação textural (SANTOS et al., 2005) (Figura 3). A partir dos dados de granulometria podem-se estabelecer outras relações como a relação argila/silte, porcentagem de argila e de areia, além de auxiliar na análise de outras relações (PERDOMO, 2010).

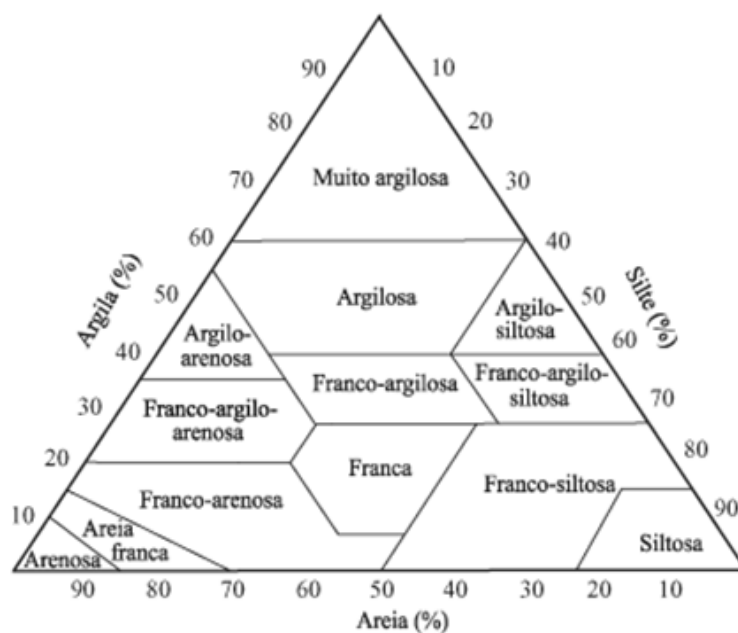


Figura 3: Triângulo de classificação textural de solos (Fonte: CAMARGO et al., 2009).

3.6.3 ***Difração de Raios-X (DRX)***

Em 1895 foram descobertos por Wilhelm Röntgen os Raios-X através de experimentos, constatando que os Raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de 10^{-10} a 10^{-8} m.

Em 1912, Max Von Laue propôs que seria possível utilizar uma rede cristalina para causar uma difração tridimensional para os Raios-X, ou seja, um feixe de Raios-X poderia ser espalhado pelos átomos individuais de um cristal e assim as ondas espalhadas poderiam causar interferências de modo análogo aos das ondas provenientes de uma rede de difração. Desta forma, é possível obter informações sobre o material que causou tal difração.

Entre as décadas de 20 e 30, a literatura foi inundada por análises de estruturas cristalinas determinadas por DRX. Todo mineralogista ou cristalógrafo da época tinha por obrigação determinar a estrutura cristalina de algum composto, mineral ou metal (VIEIRA, 2008a).

A difratometria de Raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo adequada para caracterização de argilominerais indicando assim a forma em que estes ocorrem na estrutura do material. Além disso, apresenta simplicidade, rapidez e confiabilidade quanto à obtenção dos resultados. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos Raios-X (PICCOLI et al., 2006).

Quando os Raios-X incidem sobre um cristal em um determinado ângulo, alguns são espalhados pela camada de átomos da superfície enquanto os demais passam para as próximas camadas, causando um efeito acumulativo de espalhamentos conhecido por difração (KLEIN et al, 1999 Apud GONÇALVES, 2008; SKOOG et al, 2002).

A DRX é uma técnica muito poderosa e por isso é amplamente utilizada nas ciências e na indústria para caracterizar e analisar todos os tipos de materiais e em diferentes estados físicos, como: grãos, cristais mono e/ou policristalino.

Por ser uma técnica muito utilizada, depois de feita a DRX, tem-se que comparar os dados obtidos com um banco de dados onde existem fichas catalogadas de inúmeras outras difrações já feitas, e com isso, pode-se observar quais são os elementos predominantes e as fases cristalográficas da amostra (VIEIRA, 2008a).

3.6.4 *Área específica*

A área específica é definida como a área superficial da partícula por unidade de massa, ou por unidade de volume. É um parâmetro crucial a ser determinado para os testes de avaliação do desenvolvimento da estrutura porosa dos materiais sorventes. Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade necessária de um adsorvato (normalmente um gás) para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida (LOWELL et al, 1979 Apud SILVA et al, 2008a).

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases adsorvida pelo sólido (SILVA et al, 2008a).

A obtenção da medida da área específica é baseada na análise de isotermas de adsorção-dessorção na temperatura de nitrogênio líquido e é geralmente obtida por dois métodos clássicos: BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o modelo de Langmuir. Outros métodos também são empregados como, por exemplo, o BJH (Barrett, Joyner e Halenda) que permite o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho dos poros com a área específica (AGUIAR et al., 2002).

3.7 *Espectrofotômetro e a Lei de Beer*

O espectrofotômetro realiza a medida da quantidade de luz absorvida pela solução, e permite através da Lei de Beer obter a medida da concentração da solução. Este é um aparelho que faz passar um feixe de luz monocromática através de uma solução medindo a quantidade de luz que foi absorvida por essa solução. Através de um prisma o aparelho separa a luz em feixes com diferentes comprimentos de onda, podendo assim fazer passar através da amostra um feixe de luz monocromática de um único comprimento de onda (GORDON, 1995).

O aparelho permite saber que quantidade de luz é absorvida a cada comprimento de onda, registrando os dados de absorbância, sendo que o conjunto das absorbâncias aos

vários comprimentos de onda para um composto chama-se espectro de absorção e varia de substância para substância.

Há dois Princípios de absorção da luz:

- 1 - A absorção da luz é maior quanto mais concentrada for a solução por ela atravessada e (Figura 4);
- 2 - A absorção da luz é maior quanto maior for a distância percorrida pelo feixe luminoso através das amostras (Figura 5).

Devido a esses dois princípios foi postulada a lei de Beer-*Lambert*, que dá a relação entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I), com a concentração da solução (REED, et.al.,1998).

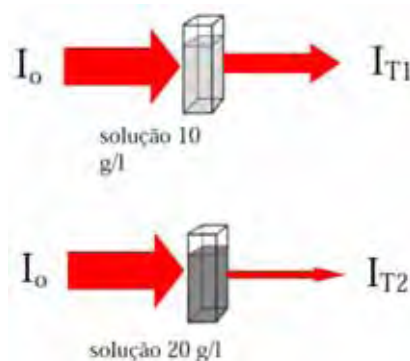


Figura 4: Relação entre a concentração de uma solução e a luz absorvida.

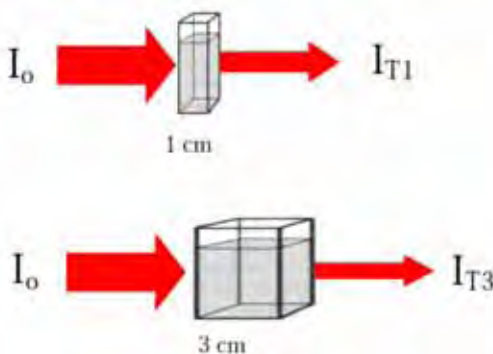


Figura 5: Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma solução (SECA, 2011).

Esta lei relaciona a absorbância (A) com a concentração (C) da espécie absorvente, de acordo com a Equação 3:

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

a= absortividade

b= comprimento do percurso óptico (em cm).

C= concentração da espécie absorvente (g/L).

O comportamento de um sistema absorvente frente a Lei de Beer pode ser verificado mediante a representação da absorbância em função da concentração para um valor fixo de percurso óptico. A obediência do sistema à Lei de Beer é denotada por uma linha reta que passa pela origem, sendo que esta linearidade deixa de ocorrer a concentrações muito elevadas da substância, podendo nesses casos diluir previamente a amostra a medir (ADAIME et al., 2009).

3.8 *Estudo de adsorção de corantes*

3.8.1 *Influência do pH na adsorção de corantes*

Corantes têxteis reativos são mais facilmente adsorvidos em meio ácido, pela protonação dos grupos amino que se encontram cationizados, sendo este o seu principal sítio de adsorção. A alcalinidade provoca redução dos grupos NH_3^+ (KIMURA et al., 1999).

Dallago et al. (2005) constataram a influência do pH sobre o processo de adsorção de corantes têxteis usando como adsorvedor resíduos sólidos de curtume. Seus resultados mostraram que a acidez do meio (pH) afeta o equilíbrio químico dos grupos iônicos, presentes tanto no adsorvente como no adsorvato, influenciando suas interações eletrostáticas. Valores de pH menores que o PCZ, aumentam o caráter catiônico do adsorvedor, favorecendo a adsorção de corantes de caráter aniônico. O deslocamento do equilíbrio químico dos grupos carboxílicos favorece este processo, já a diminuição da adsorção em meio alcalino é justificada pela redução do número de grupos NH_3^+ no adsorvente, diminuindo a interação entre esses grupos e os corantes.

Sauer (2002) avaliou a degradação fotocatalítica do corante reativo Safira, constatando que quando o pH era próximo do ponto de carga zero, a adsorção e fotodegradação ocorriam mais eficientemente. A descoloração do corante depende do pH e se mostra mais eficiente em pH's ácidos.

3.8.2 *Cinética da Reação*

A cinética química ou cinética de reação está relacionada com o estudo das velocidades das reações químicas até atingir o equilíbrio. Este estudo inclui investigações de como diferentes condições experimentais podem influenciar na velocidade de uma reação química e também informações de rendimento sobre o mecanismo de reação e estados de transição, assim como a construção de modelos matemáticos que possam descrever as características de uma reação química (ATKINS et al., 2001).

A cinética da adsorção para um sistema líquido-sólido é de extrema importância em processos de adsorção, pois determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente (PAVAN, et al., 2004).

Podem ser utilizados vários modelos para expressar o mecanismo de sorção soluto para um adsorvente. Estudos sobre a taxa de adsorção e os mecanismos de controle do processo (como reação química, transferência de controle e massa de difusão) criou-se fórmulas matemáticas que permitem representar este fenômeno (LAGERGREN, 1898; HO, 1995). Assim, a equação de primeira ordem é geralmente representada por (HO, 2001; HO, 2004) (Equação 4):

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 4})$$

onde q_e , q_t e k_1 são a quantidade de corante adsorvida no estado de equilíbrio (mg/g), a quantidade de corante adsorvida no tempo t (mg/g) e a taxa de constante de equilíbrio da cinética de primeira ordem (1/min), respectivamente. A forma linear do modelo cinético de primeira ordem é apresentado na Equação 5:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303)t \quad (\text{Equação 5})$$

Já a equação de segunda ordem é expressa pela Equação 6 (HO et al., 1999; HO, 2004):

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 6})$$

onde k_2 é a constante de taxa de equilíbrio do modelo cinético de segunda ordem (g/ mg min). A forma linearizada da equação de segunda ordem é apresentada na Equação 7:

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + (1/q_e)t \quad (\text{Equação 7})$$

3.8.3 *Isotermas de adsorção*

O fenômeno de adsorção pode ser quantitativamente expresso por diagramas que identificam o limite de saturação do adsorvente para cada substância a ser removida do sistema aquoso ou gasoso, normalmente designados de “isotermas de adsorção” (FRANCHI, 2004). As isotermas são importantes na avaliação da ocorrência ou não de afinidade entre o material adsorvente e o adsorvato, bem como na avaliação da capacidade de compostos porosos em adsorver determinada molécula.

A construção de isotermas de adsorção consiste em colocar a solução contendo o componente a ser adsorvido em contato com o material poroso até que o meio atinja o equilíbrio, ou seja, até que ocorra a saturação do composto adsorvente.

As isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem a relação entre a quantidade de um determinado soluto adsorvido pela interface e a sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio (MOUTA et al., 2008), sendo as equações de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller) as mais utilizadas.

O processo de adsorção em função da concentração pode ser descrito através de dois dos modelos de adsorção: o modelo Langmuir e o modelo de Freundlich. O modelo mais simples é o de Langmuir, que supõe que a superfície do sólido é composta por um grande número de sítios, e que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Quando todos os sítios forem ocupados, o processo de adsorção atinge a saturação, ocorrendo à formação de uma monocamada de adsorbato. Já o modelo de Freundlich é muito utilizado para a descrição da capacidade de acumulação de fluidos numa superfície sólida e descreve melhor o fenômeno de adsorção em superfícies heterogêneas (PETERNELE et al., 2006).

Dessa forma, sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que o material adsorvente tenha capacidade adsortiva significativa, este deve ter grande área superficial específica, ou seja, o material deve ser altamente poroso, e por afinidade química ou por forças de atrações intermoleculares serem capazes de atrair e manter presas a si moléculas presentes em um fluido líquido ou gasosos (VALENCIA, 2007).

3.8.3.1 *Linearização de Langmuir*

Em 1918, Langmuir propôs uma teoria que o fenômeno de adsorção ocorre em uma monocamada na superfície do material adsorvente, que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção e é capaz de reter o adsorbato até atingir sua saturação (FERNANDES, 2006; SOARES, 2008). O modelo de Langmuir se baseia em algumas premissas:

- a) Moléculas de adsorbato de uma fase líquida ou gasosa estão continuamente colidindo com a superfície. Se o impacto ocorrer em um sítio de adsorção livre então haverá formação de uma ligação. Se o impacto for com um sítio ocupado, então as moléculas serão refletidas de volta para a fase.
- b) Uma vez adsorvida, a molécula estará localizada, ou seja, a entalpia de adsorção por sítio permanece constante independentemente da cobertura.
- c) A superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície.
- d) A adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, e a adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (MARTINS, 2006).

Esta forma de isoterma é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa como pela Equação 8.

$$q = \frac{q_m K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde,

q = quantidade adsorvida (mg/g);

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg/g);

K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção;

C_{eq} = concentração de equilíbrio (mg/L) (KIMURA et al., 2000).

Os parâmetros de adsorção, q_m e K_{ads} , podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A equação linearizada de Langmuir é expressa na Equação 9.

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_{ads} \cdot q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (\text{Equação 9})$$

A representação gráfica de C_{eq}/q em função de C_{eq} é uma reta com interseção $1/(K_{ads} \cdot q_m)$ e inclinação $1/q_m$. O parâmetro de equilíbrio R_L , permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Equação 10.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{ads} \cdot q_m} \quad (\text{Equação 10})$$

A Tabela 1 indica a relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção. (PORPINO, 2009).

Tabela 1: Fator de Separação e tipo de Isoterma.

<i>Fator de Separação (R_L)</i>	<i>Tipo de Isoterma</i>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

3.8.3.2 *Linearização de Freundlich*

O modelo de isoterma de Freundlich supõe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de moléculas de soluto, sendo assim indica que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento da concentração (FERNANDES, 2006; BONIOLO et al., 2010) admitindo adsorção em multicamadas (KALAVATHY et al., 2005). A capacidade de adsorção q_e é dada pela Equação 11.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 11})$$

Em que:

K_F é a constante de Freundlich (mg/g);

n é um parâmetro empírico;

C_e é a concentração de equilíbrio;

q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio.

A constante de Freundlich (K_F) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção.

Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. Em sua representação linear a Equação de Freundlich assume a forma da Equação 12.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 12})$$

A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto. Os valores de K_F e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log (q_e)$ versus $\log (C_e)$. O parâmetro $1/n$ corresponde à inclinação e informa o grau de linearidade da isoterma (FERNANDES, 2006; CUNICO et al, 2009), e o valor correspondente a $\log (K_F)$ representa a intersecção da reta.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Adsorvedores

4.1.1 Coleta das amostras de lama vermelha

A lama utilizada neste trabalho foi coletada na lagoa de disposição de uma empresa de beneficiamento de bauxita, localizada na cidade de Alumínio, no Estado de São Paulo.

A Figura 6 ilustra a área de disposição da lama vermelha da empresa de onde foram retiradas as amostras para este estudo. A lama coletada na lagoa de disposição apresenta uma forma pastosa como apresentada na figura 7.



Figura 6: Foto da lagoa de disposição de lama vermelha.



Figura 7: Lama vermelha pastosa.

4.1.2 Ativação química e térmica das amostras de lama vermelha

Para dar início à preparação dos adsorvedores, a lama vermelha coletada na lagoa foi seca em estufa por 24 horas a uma temperatura de 100° C, no laboratório da NATEL (Núcleo de Automação de Tecnologias Limpas) do Campus Experimental de Sorocaba. A lama seca em estufa será denominada nesse trabalho de lama vermelha “*in natura*”.

Após a secagem da lama, esta foi ativada por processos químicos e térmicos. As dez amostras avaliadas neste trabalho são descritas de forma resumida na Tabela 2. E a seguir, será apresentado detalhadamente o processo de ativação de cada uma das amostras de lama vermelha.

Tabela 2: Amostras de lama vermelha utilizada neste trabalho.

<i>Amostras de Lama Vermelha</i>	
Lama vermelha “ <i>in natura</i> ”	Sem queima
Água do Mar	Sem queima
Água do Mar	400°C
Água do Mar	500°C
Nitrato de Cálcio	Sem queima
Nitrato de Cálcio	400°C
Nitrato de Cálcio	500°C
Peróxido de Hidrogênio	Sem queima
Peróxido de Hidrogênio	400°C
Peróxido de Hidrogênio	500°C

4.1.2.1 *Ativação da lama vermelha por água do mar*

Para esta forma de ativação de lama vermelha, utilizou-se a lama na forma pastosa (não seca). Para cada 1 mL de lama foi adicionado 6,4 mL de água do mar (coletada no litoral paulista). Essa solução foi agitada em um agitador magnético por 1 hora (PALMER et.al., 2009).

Após agitação, a mistura lama e água do mar foram filtradas com o auxílio de uma bomba a vácuo (Figura 8) e, em seguida, colocado na estufa a 100°C para secagem.



Figura 8: Bomba a vácuo para a filtragem das lamas.

4.1.2.2 Ativação térmica da lama vermelha ativada por água do mar

Para a ativação térmica da lama vermelha ativada por água do mar utilizou-se uma mufla (Quimis) à temperatura de 400 e 500°C, por um tempo de 3 horas, em atmosfera ambiente.

4.1.2.3 Ativação da lama vermelha por Nitrato de Cálcio

Para a ativação da lama vermelha por Nitrato de Cálcio separou-se quatro amostras com 100 g de lama vermelha “*in natura*”. Essas amostras foram misturadas a uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na concentração 0,1N, na proporção de 1:25 (g de lama vermelha/mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Os béqueres com essa mistura foram colocados na mesa agitadora por 2 horas e, em seguida, permaneceram em repouso durante 1 hora para decantação da lama ativada. O sobrenadante foi retirado por meio de uma pequena mangueira e à lama vermelha restante foi lavada com água destilada, repetindo-se o processo por mais uma vez. A lama restante foi então seca em estufa a uma temperatura de 60 °C.

4.1.2.4 Ativação térmica da lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio

Após ativação da lama vermelha por nitrato de cálcio, a mesma foi ativada termicamente em mufla a temperatura de 400 e 500 °C, respectivamente, por um tempo de 3 horas em atmosfera ambiente.

4.1.2.5 Ativação da lama vermelha por Peróxido de Hidrogênio

Para essa ativação, adicionou-se 10g de lama vermelha “*in natura*” a 20mL de solução de peróxido de hidrogênio a uma concentração de 20% (v/v). Essa mistura foi deixada sob agitação durante 20 minutos em mesa agitadora.

Em seguida a lama foi filtrada com um auxílio de uma bomba, para retirada do excesso de peróxido de hidrogênio e posteriormente colocado na estufa à 100 °C para secagem.

4.1.2.6 **Ativação térmica da lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio**

Após ativação da lama vermelha por peróxido de hidrogênio, foi feita a ativação térmica utilizando uma mufla a temperatura de 400 e 500°C respectivamente, por um tempo de 3 horas em atmosfera ambiente.

4.2 **Adsorvato**

Neste trabalho, foi utilizado como adsorvato o corante Reativo Blue 19, cuja estrutura química é apresentada na Figura 9. Trata-se de um corante azo da classe reativa que foi doado por uma empresa revendedora de corantes.

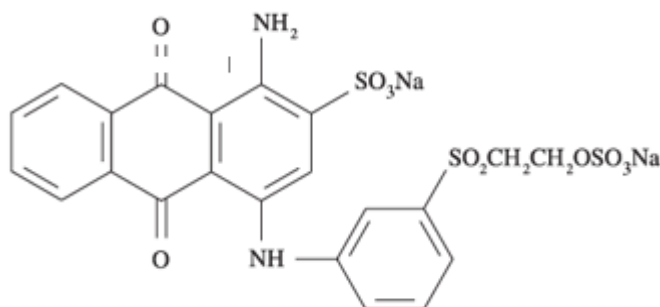


Figura 9: Fórmula estrutural do corante Reativo Blue 19.

Para a identificação do comprimento de onda de máxima absorvância desse corante, foi obtido o seu espectro de absorvância na faixa de comprimento de onda entre 340 a 840 nm. Utilizou-se para isso um espectrofotômetro HACH e modelo DR/2800 e uma solução de corante de 100 mg/L.

4.3 **Caracterização dos adsorvedores**

Todas as amostras utilizadas, nesse trabalho, foi caracterizada através da determinação do pH, condutividade elétrica, PCZ, difração de raio-x (DRX) e área específica. Foi determinada, também, a análise granulométrica para a lama vermelha “*in natura*”. A seguir é apresentado em detalhe essas caracterizações.

4.3.1 Determinação do pH e condutividade elétrica

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

Já para a determinação da condutividade elétrica, foi utilizada uma solução preparada pela diluição de 3g das diferentes amostras de lama em 75 mL de água destilada. As medidas foram realizadas em um Condutivímetro (*YSI 85 Oxygen, Conductivity, Salinity, Temperature – Model: 85-10 FT*). Este foi calibrado, utilizando-se uma solução padrão de KCl (1,0 mol/L) de condutividade conhecida, ou seja, 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C.

4.3.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)

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

Os erlenmeyers, contendo essas soluções, foram selados com papel alumínio e agitados por 24 h. Após o término da agitação foi medido o pH final, possibilitando a construção do gráfico de pH final *versus* pH inicial. O PCZ é definido como valor de pH no qual a curva pH final *versus* pH inicial cruza com a reta $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$ (ORFÃO et al.,2006).

4.3.3 Análise Granulométrica

Para a realização da análise granulométrica foi necessário fazer a desagregação das partículas da lama vermelha “in natura” utilizando um dispersante químico.

Para a preparação do dispersante químico foram utilizados 4 g de hidróxido de sódio e 10 g de hexametáfosfato de sódio, sendo esta quantidade transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, que foi então completado com água destilada.

Em triplicata, 50 g da lama vermelha “in natura” foi adicionada a 250 mL do dispersante químico e levada à Mesa Agitadora por 17 horas, com rotação de 170 rpm.

Uma solução em branco também foi preparada, adicionando 250 mL do dispersante químico em uma proveta de 1000 mL completando seu volume com água destilada. Utilizando um densímetro (Humboldt Mfg CO – H - 4242), foi realizada a medida da densidade da solução em branco.

Após a agitação, a solução de lama vermelha “*in natura*” com dispersante foi transferida para uma proveta de 1000 mL sendo o seu volume completado com água destilada. Para a homogeneização, esta solução foi agitada na proveta por um êmbolo durante um minuto. Após 35 s foi realizada a leitura da densidade dessa solução (1ª leitura), sendo repetida a leitura após duas horas (2ª leitura).

As frações granulométricas foram determinadas através da leitura da densidade da solução em branco e das soluções de interesse, e calculadas a partir das Equações 13,14 e 15 (SOUZA, 1994).

$$\% \text{ argila} = [(2^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco}) / (50 \times F)] \times 100 \text{ (equação 13)}$$

$$\% \text{ silte} = \{[(1^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco}) - (2^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco})] / (50 \times F)\} \times 100 \text{ (equação 14)}$$

$$\% \text{ areia} = \{[(50 \times F) - (1^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco})] / (50 \times F)\} \times 100 \text{ (equação 15) IB}$$

O fator F corrige os resultados de granulometria, devido a umidade presente na amostra de lama vermelha. Nesse experimento, este fator foi considerado como 1, o que indica que não houve umidade nas amostras, uma vez que já haviam sido secas na estufa.

4.3.4 ***Difração de Raios-X (DRX)***

A análise por DRX das amostras ativadas por peróxido de hidrogênio sem queima, a 400 e 500°C, e das amostras ativadas por nitrato de cálcio, foram realizadas na School of Chemical Engineering da University of Queensland (UQ) – Queensland- Australia. As amostras, na forma de pó, foram examinadas em um difratômetro Rigaku Miniflex com radiação k_{α} do cobre operando a 40kV e 30mA, entre $2\Theta = 2^{\circ}$ a 90° .

Já as amostras de lama vermelha “*in natura*”, ativada por nitrato de cálcio a 400 e 500 °C e as amostras ativadas por água do mar sem queima, a 400 e 500 °C, a análise por DRX foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. As amostras foram espalhadas homogeneamente sobre uma lâmina de vidro e analisadas no difratômetro

Rigaku Ultima+ PCDMAX, com tubo de cobre, tensão 40 kV, corrente 30 mA, operando entre $2\theta = 5^\circ$ a 85° .

4.3.5 Área superficial específica por adsorção de nitrogênio (Brunauer-Emmett-Teller – BET)

A determinação da área superficial específica das diferentes amostras de lama foi obtida a partir da adsorção física e dessorção de nitrogênio (N₂) a baixa temperatura. Para isso foi utilizado um porosímetro Micromeritics – ASAP 2020 V3, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Conhecendo-se a área que cada molécula de nitrogênio adsorvida ocupa e, utilizando-se o modelo matemático B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) de Brunauer et al (1938) foi possível calcular a área superficial específica de cada amostra.

4.4 Estudo de adsorção

4.4.1 Curva de Calibração

No estudo de adsorção se faz necessário determinar as concentrações de corantes antes e após as adsorções. Para isso foi utilizado o espectrofotômetro HACH/ modelo DR/2800. Este equipamento realiza a medida da quantidade de luz absorvida pela solução de corante (absorbância), e permite através da Lei de Beer (REED, et.al.,1998) obter a medida da concentração da solução. Sendo assim é necessário toda vez que se utiliza o equipamento, realizar a calibração do mesmo.

Para a construção da curva de calibração do equipamento (concentração *versus* absorbância), foram utilizadas seis concentrações conhecidas de corante (15, 20, 25, 40, 50 e 100 mg/L), realizando assim as leituras da absorbância para essas concentrações. A esses dados foi feito um ajuste de uma reta, (uma vez que a relação absorbância é linear à concentração, de acordo com a Lei de Beer), que corresponde à curva de calibração. Todas as amostras analisadas neste trabalho foram diluídas para serem lidas nessa faixa de calibração aqui apresentada.

4.4.2 Influência do pH

Como o pH tem grande influencia no processo de adsorção de corantes, neste trabalho, realizou-se esse estudo, de tal modo que identificasse o melhor pH para a realização das adsorções.

Para esse estudo, foi avaliada a adsorção do corante em lama vermelha “*in natura*” no pH 2, 4, 6, 8 e 10. Para cada valor de pH, foi adicionado 0,2 g de lama vermelha “*in natura*” a 50 mL de soluções de corantes nas concentrações 500, 1000 e 3000 mg/L. Essas soluções foram mantidas em pH constante, em mesa agitadora a 250 rpm por 5 horas, de modo que determinasse a concentração final para cada solução.

A partir dessas medidas, foi possível calcular as porcentagens de adsorção (veja item 4.4.6), e, assim, identificar o melhor pH para a realização do estudo de adsorção.

4.4.3 Tempo de Equilíbrio

Para a obtenção das isotermas de adsorção é preciso que se conheça o tempo de equilíbrio desse processo. Assim, para determinar o tempo de equilíbrio, foram preparadas soluções com quatro concentrações iniciais (sendo cada um delas em triplicata) de corante: 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L. Uma quantia de 50 mL de solução de corante foi adicionada a 0,2 g de diferentes amostras de lama vermelha. Essas soluções foram mantidas em mesa agitadora, em pH constante igual a 4, e foram realizadas as medidas de suas concentrações de tempo em tempo (15; 30; 45; 60 e 120 minutos) até que o equilíbrio fosse atingido.

Antes da realização das medidas das concentrações, todas as amostras foram centrifugadas a uma rotação de 3500 rpm durante 20 minutos para que houvesse a decantação da lama vermelha, para que esta não influenciasse na leitura da absorbância.

4.4.4 Cinética da Reação

A partir dos dados obtidos da determinação do tempo de equilíbrio, também foi possível realizar o estudo da cinética da reação. A quantidade de corante adsorvido no resíduo q (mg/g), foi calculada, através do balanço de massas descrito na Equação 16 (MALIK, 2004), e foi possível construir os gráficos de q (mg/g) em função do tempo.

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{M} \quad (\text{Equação 16})$$

Onde:

C_i = concentração inicial da solução de corante;

C_f = concentração em cada intervalo de tempo da solução de corante;

V = volume utilizado de solução corante;

M = massa de lama vermelha utilizada.

A partir dos gráficos de q (mg/g) em função do tempo, foi possível realizar o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

4.4.5 **Isotermas de Adsorção**

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

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

Após a agitação, as soluções foram transferidas dos erlenmeyers para os tubos de ensaios, que foram colocados na centrífuga a uma rotação de 3500 rpm durante 20 minutos, para que houvesse a decantação da lama vermelha. Em seguida, foi determinada a concentração final de equilíbrio por meio de um espectrofotômetro previamente calibrado. A quantidade de corante adsorvido no resíduo na condição de equilíbrio q_e (mg/g), foi calculada através da Equação 17.

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde:

C_i = concentração inicial da solução de corante;

C_e = concentração equilíbrio da solução de corante;

V = volume utilizado de solução corante;

M = massa de lama vermelha utilizada.

4.4.6 **Porcentagem de Adsorção**

Para uma melhor visualização dos estudos de adsorções das lamas ativadas, foi realizado o cálculo da porcentagem de adsorção pela Equação 18. Esta foi realizada, a partir dos dados obtidos após o tempo de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente.

$$\% \text{ ads} = \frac{(C_i - C_e) * 100}{C_i} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde: C_i

C_i: concentração inicial

C_e: concentração de equilíbrio

4.4.7 **Adsorção em carvão ativado**

Com a finalidade de comparação dos adsorvedores, foi realizado o estudo de adsorção do carvão ativado (Carbotrat – ap carvão antracito). Para isso, foram preparadas soluções com quatro concentrações iniciais de corante: 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L. Uma quantia de 50 mL de solução de corante foi adicionada a 0,2 g de carvão ativado, sempre em pH 4 (o mesmo valor utilizado para o estudo com a lama vermelha).

As amostras permaneceram em mesa agitadora a 250 rpm, por 60 minutos, sendo que a cada 15 minutos era feito o ajuste do pH. Após a agitação, as soluções foram colocadas na centrífuga para que houvesse a decantação do carvão ativado para, posteriormente, fazer a medida da concentração para cada amostra de solução.

Após a agitação, foram realizadas as medidas das concentrações e obteve-se, assim, o cálculo da porcentagem de adsorção para o carvão ativado.

4.4.8 Adsorção nas frações granulométricas da lama vermelha "in natura"

Com o objetivo de identificar a fração da lama vermelha "*in natura*" que tem um maior poder de adsorção foi realizada a adsorção na fração argila + silte.

Foram preparadas soluções com quatro concentrações iniciais de corante: 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L, sendo que uma quantia de 50 mL de solução de corante foi adicionada a 0,2 g da fração argila + silte, sempre em pH 4. Em mesa agitadora a 250 rpm, essas amostras permaneceram por 60 minutos, sendo que a cada 15 minutos era feito o ajuste do pH.

Após a agitação foram realizadas as medidas das concentrações para cada amostra das frações da lama.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Adsorvato

Utilizando-se um espectrofotômetro com diferentes faixas de comprimento de onda (λ), foi obtido o seu espectro de absorbância como pode ser verificado na Figura 10. A partir desse espectro, pode-se observar que a maior absorbância ocorreu em λ de 590 nm. Para todos os ensaios de adsorção do corante Reativo Blue 19 foi sempre utilizado esse comprimento de onda.

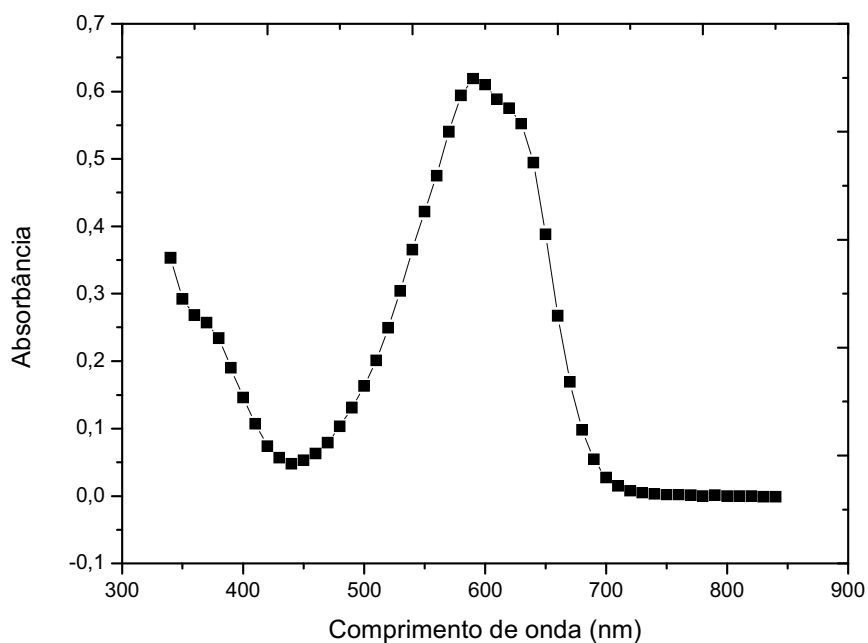


Figura 10: Espectro de absorção do corante Reativo Blue 19.

5.2 Caracterização dos adsorvedores

5.2.1 Determinação do pH e condutividade elétrica

Os resultados da medição de pH e condutividade elétrica obtidos estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3: Medidas de pH e condutividade elétrica.

<i>Amostras de Lama Ativada</i>		<i>Caracterização</i>	
<i>Tratamento Químico</i>	<i>Tratamento Térmico</i>	<i>pH ($\pm 0,02$)</i>	<i>Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$) (± 10)</i>
Lama vermelha “ <i>in natura</i> ”	Sem queima	10,25	3700
Água do Mar	Sem queima	9,78	1431
Água do Mar	400 °C	10,95	1448
Água do Mar	500 °C	10,22	1286
Nitrato de Cálcio	Sem queima	9,43	802
Nitrato de Cálcio	400 °C	10,87	691
Nitrato de Cálcio	500 °C	10,53	614
Peróxido de Hidrogênio	Sem queima	10,59	411
Peróxido de Hidrogênio	400 °C	10,14	473
Peróxido de Hidrogênio	500 °C	9,88	641

Os resultados indicam que a lama vermelha “*in natura*” possui um pH alcalino de ($10,25 \pm 0,02$), característica adquirida devido à adição de NaOH durante o processo Bayer e alta condutividade elétrica ($3700 \mu\text{S/cm}$). Após as ativações por Água do mar, Nitrato de Cálcio e Peróxido de Hidrogênio observa-se uma redução nos valores de condutividade elétrica, porém não há uma alteração significativa nos valores de pH, indicando que essas formas de ativações não neutraliza a lama vermelha “*in natura*”. Pode-se dizer que o pH médio de todas as amostras é de $10,26 \pm 0,02$.

Pelos valores de condutividade elétrica, pode-se dizer que as diferentes ativações diminuem a quantidade de cargas presentes na lama, porém a carga H^+ não se altera, pelo fato do pH se manter praticamente constante.

5.2.2 **Ponto de Carga Zero (PCZ)**

Os valores de PCZ foi obtido através da intersecção da curva pH final *versus* pH inicial e a reta $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$, como pode ser observado na Figura 11.

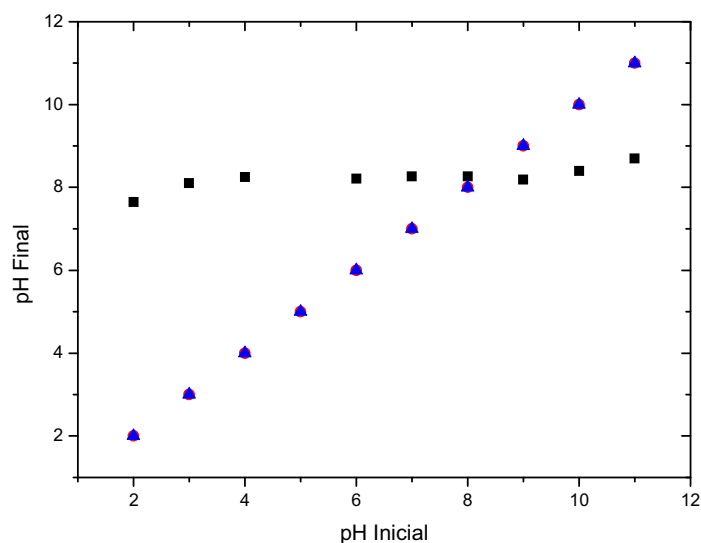


Figura 11: Curva de pH final *versus* pH inicial para a mostra da lama vermelha “*in natura*”.

A Tabela 4 apresenta as medidas de PCZ das amostras de lama vermelha tratadas quimicamente e termicamente obtidas neste trabalho.

Tabela 4: Medidas de PCZ.

<i>Lama Ativada</i>	<i>PCZ ($\pm 0,1$)</i>
Lama vermelha " <i>in natura</i> "	8,2
Água do Mar	8,9
Água do Mar - 400°C	9,2
Água do Mar - 500°C	9,0
Nitrato de Cálcio	8,3
Nitrato de Cálcio - 400°C	8,3
Nitrato de Cálcio - 500°C	8,4
Peróxido de Hidrogênio	8,2
Peróxido de Hidrogênio - 400°C	8,2
Peróxido de Hidrogênio - 500°C	8,1

Pode-se perceber que o valor de PCZ para a lama ativada por água do mar é superior aos demais valores apresentados na tabela. Nota-se, também, que a queima da lama ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C ocorre uma diminuição do valor de PCZ em relação às demais lamas ativadas. Para as demais formas de ativação da lama, observa-

se que os valores de PCZ têm uma elevação pouco significativa em relação ao valor de PCZ da lama vermelha “*in natura*”.

Pelos valores obtidos para o PCZ, nota-se que para todas as ativações da lama, o valor de PCZ foi em média de $8,5 \pm 0,4$. Esse resultado indica que para adsorver o corante aniônico, a solução corante e lama têm de estar com pH abaixo do valor do PCZ, caso contrário não há adsorção.

5.2.3 *Análise granulométrica*

A partir das Equações 13, 14 e 15, pode-se calcular as frações granulométricas da lama vermelha “*in natura*” como pode ser observado na Figura 12.

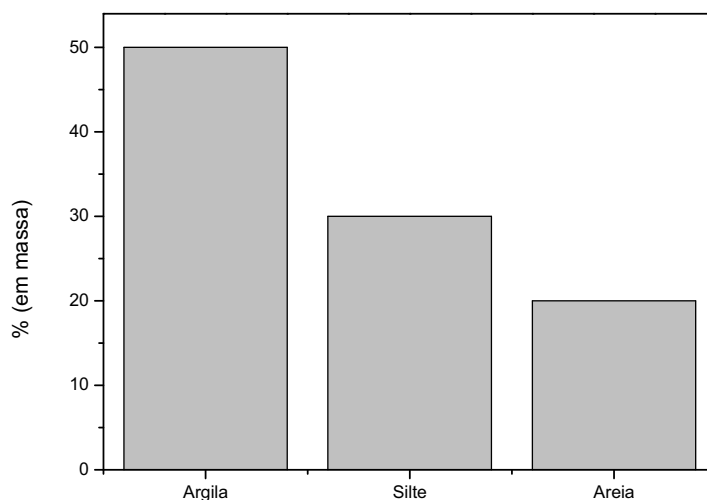


Figura 12: Frações granulométricas da lama vermelha “*in natura*”.

Estes resultados mostram que 50% da lama vermelha são constituídas por argila e 30% constituída por silte e, em menor parcela, se encontra a areia com apenas 20%.

Pelas porcentagens de argila, silte e areia, de acordo com o Guia para Classes de Textura (SOUZA, 1994), a amostras de lama vermelha “*in natura*” pertence a classe de textura “argilosa”, como pode ser observado na Figura 13.

De acordo com o resultado, a maior parte das partículas constituintes da lama vermelha apresenta dimensões inferior a 0,002 mm.

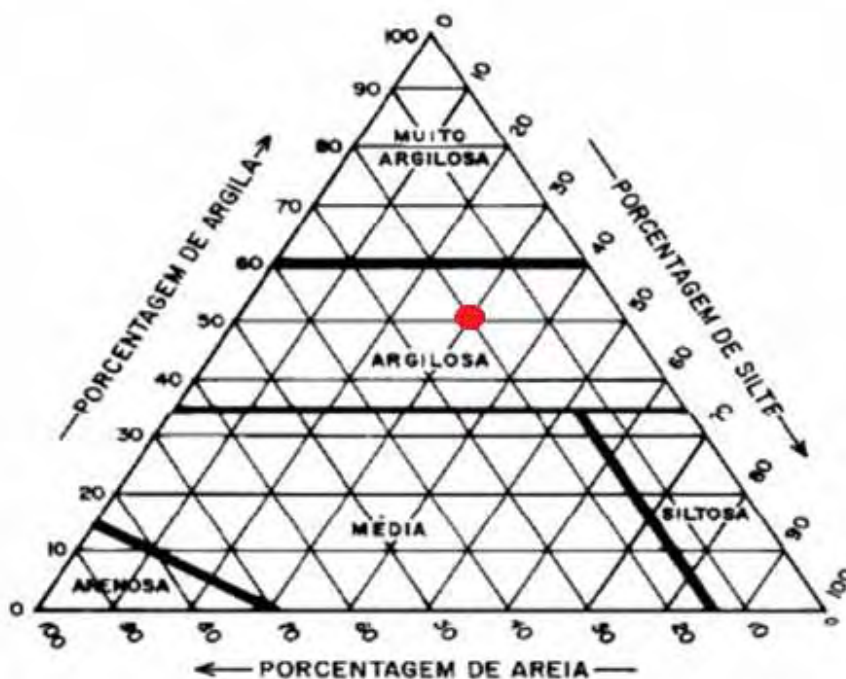


Figura 13: Guia para Classes de Textura (SOUZA, 1994).

5.2.4 *Difração de Raios-X (DRX)*

Os difratogramas de raios-X das diferentes ativações da lama vermelha, utilizadas neste trabalho, são mostrados nas Figuras 14 a 16.

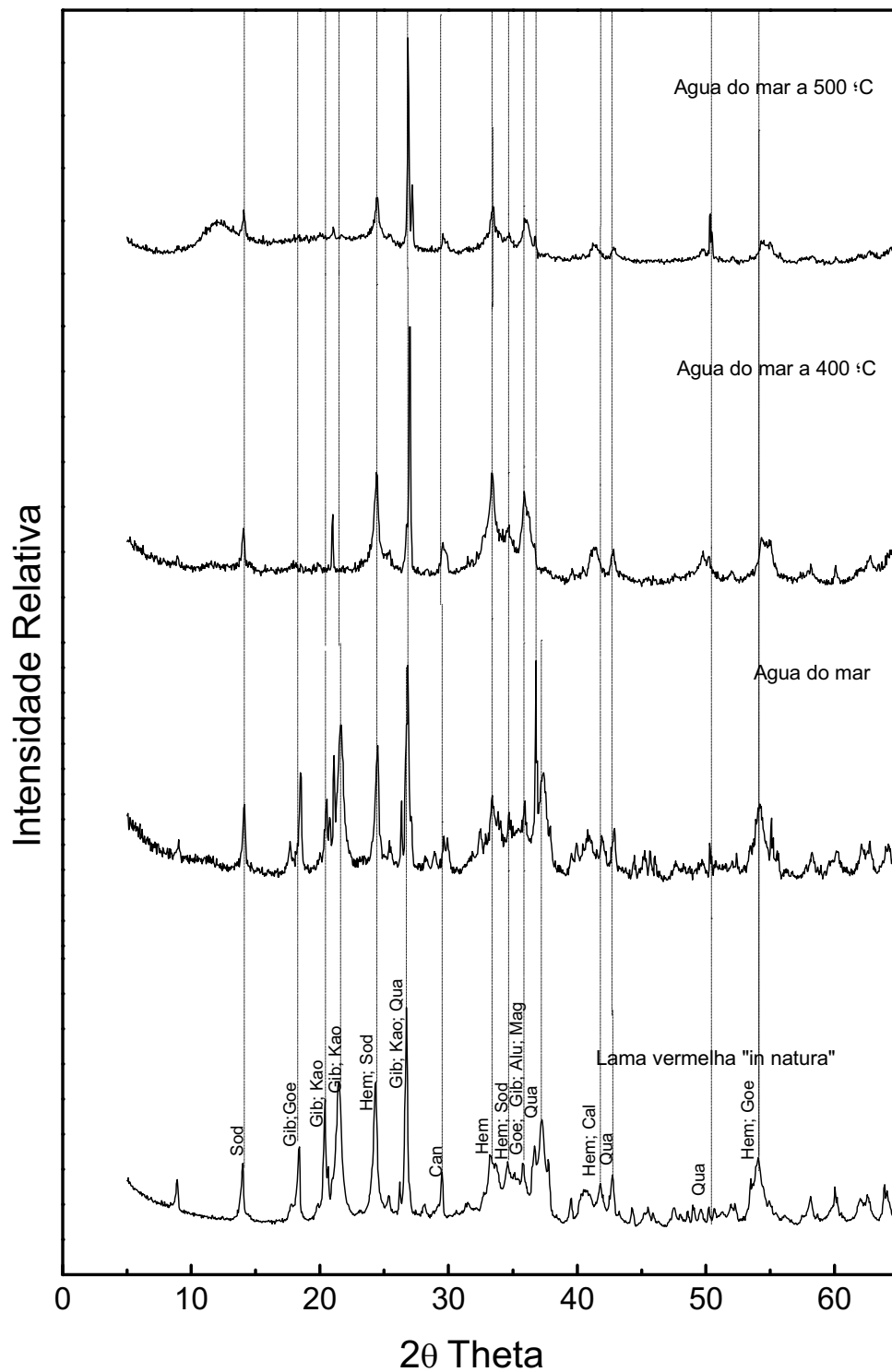


Figura 14: Difratoograma de raios-X da lama vermelha “*in natura*” e das lamas ativadas quimicamente por água do mar e termicamente.

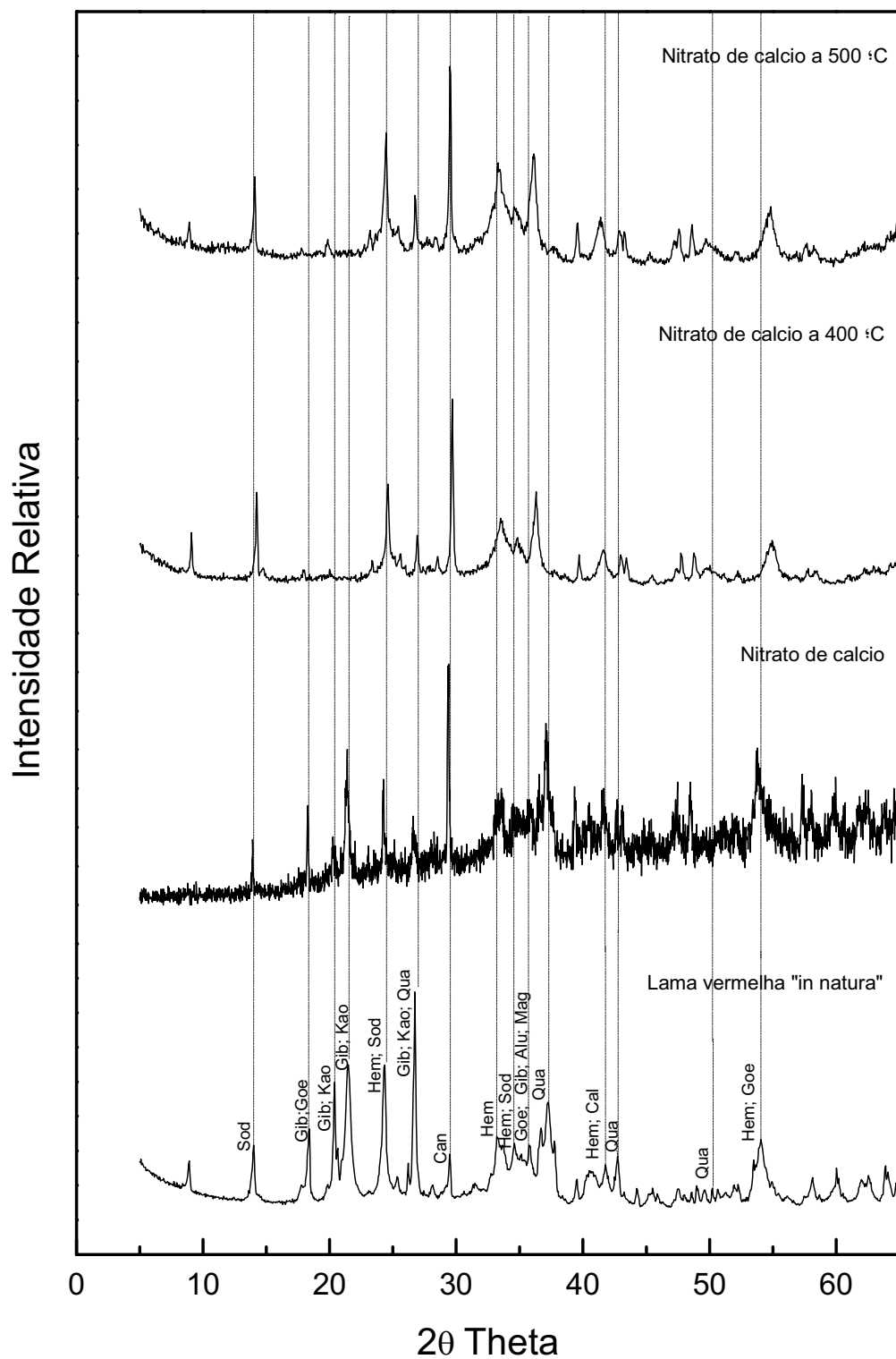


Figura 15: Difratoograma de raios-X da lama vermelha “*in natura*” e das lamas ativadas quimicamente por nitrato de cálcio e termicamente.

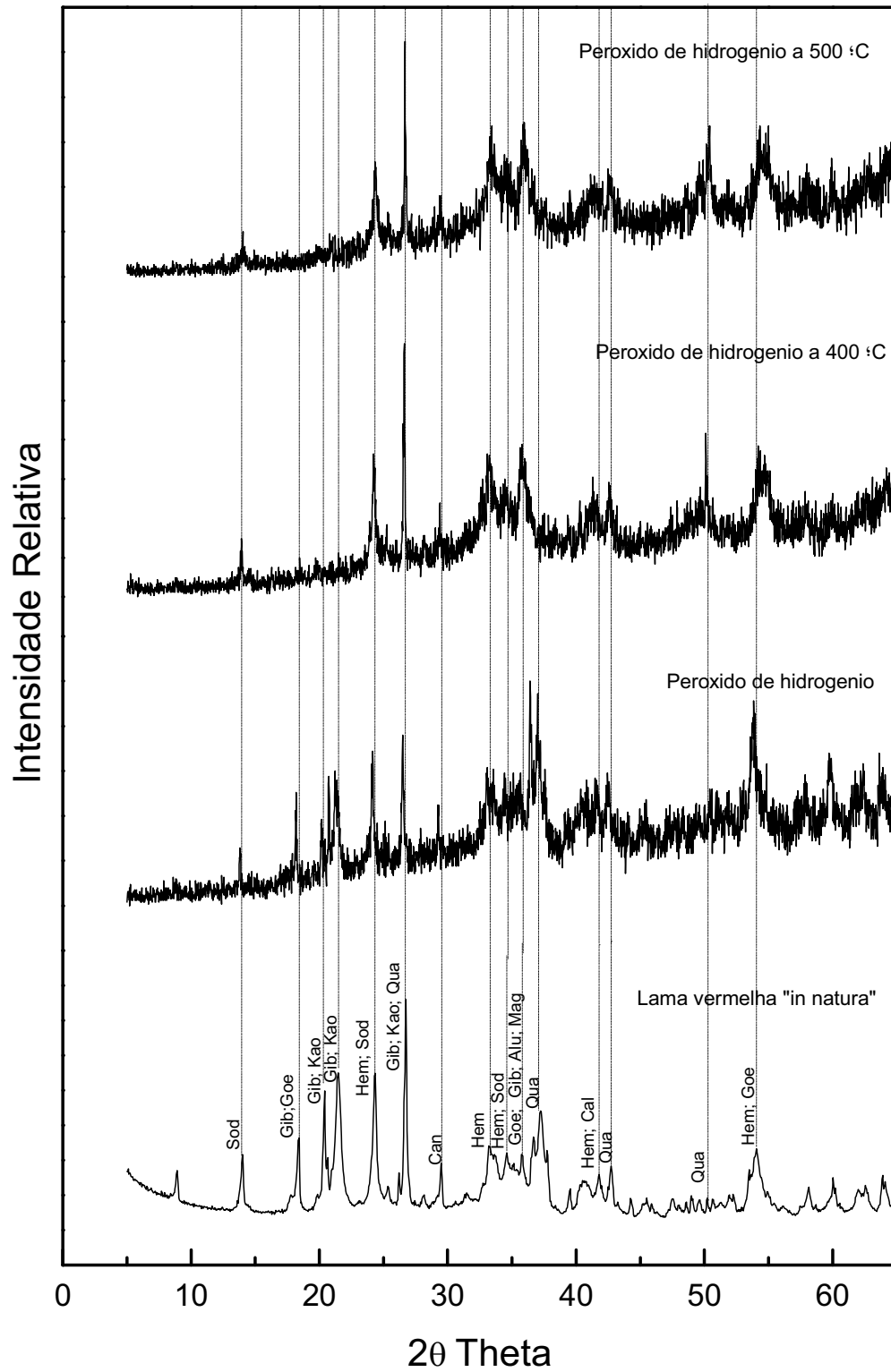


Figura 16: Difratoograma de raios-X da lama vermelha “*in natura*” e das lamas ativadas quimicamente por peróxido de hidrogênio e termicamente.

Com relação à lama vermelha, pode-se classificar os minerais presentes nas amostras em duas categorias: Em primeiro lugar, aqueles provenientes da própria bauxita, tais como: a gibbsita (Gib; $(\text{Al}(\text{OH})_3)$), hematita (Hem: (Fe_2O_3)), goethita (Goe: $(\text{FeO}(\text{OH}))$), quartzo (Qua: SiO_2) e uma leve presença do argilomineral caulinita (Kao: $(\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4)$) (HILDELBRANDO et al., 1999; MERCURY et al., 2001). Em segundo lugar, o difratograma revela a presença de fases minerais formadas durante o processo Bayer, sendo estas zeólitas de sódio, tais como a sodalita (Sod: $\text{NaAlSi}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$), e a cancrenita (Can) (HILDELBRANDO et al., 1999).

Nas fases mineralógicas identificadas pelo DRX podem ser observadas a Goethita e gibbsita, que são os principais componentes encontrados na lama vermelha “*in natura*” e para as lamas ativadas quimicamente. No entanto, para as lamas ativadas quimicamente + termicamente, os picos correspondentes a gibbsita e a goethita já não são observados, pois com a queima, ocorre a conversão dos hidróxidos em óxidos, transformando a gibbsita e a goethita em aluminas de transição e hematita (Fe_2O_3), respectivamente (ANTUNES et al., 2012).

Os demais minerais encontrados na lama vermelha “*in natura*” não são alterados pelo tratamento químico e químico + térmico.

5.2.5 **Área superficial específica por adsorção de nitrogênio (Brunauer-Emmet-Teller – BET)**

Os resultados de área superficial específica para as diferentes amostras de lama são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Medida de área superficial específica para as diferentes formas de ativação da lama vermelha.

<i>Amostras de Lama</i>	<i>Área Superficial (m^2/g)</i>
Lama vermelha " <i>in natura</i> "	15,44
Água do Mar sem queima	22,58
Água do Mar a 400 °C	55,45
Água do Mar a 500 °C	45,38
Nitrato de Cálcio sem queima	19,24
Nitrato de Cálcio a 400 °C	44,34
Nitrato de Cálcio a 500 °C	39,91
Peróxido de Hidrogênio sem queima	21,59
Peróxido de Hidrogênio a 400 °C	57,77
Peróxido de Hidrogênio a 500 °C	45,62

Percebe-se pelos resultados da Tabela 5 que as lamas ativadas sem queima apresentam valores de área superficial específica muito parecida. Em relação à lama vermelha “*in natura*”, nota-se que ativação química não altera, significativamente, o valor da área superficial específica, portanto nota-se as queimas levam a um aumento da área superficial específica, o que é coerente com o que pode ser observado no DRX, onde os hidróxidos com as queimas se transformam em óxidos. Em geral, a queima leva à formação de alumina de transição, que apresentam área específica maior que o do hidróxido de alumínio (WEFERS et al., 1987). Os resultados mostram que a queima a 400 °C provoca a produção de um material com maior área superficial específica, sendo que o maior valor obtido foi para a amostra de lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 400 °C, apresentando um valor de 57,76 m²/g.

5.3 Estudo de adsorção

5.3.1 Influência do pH

Com a finalidade de identificar a condição do melhor pH para a adsorção do corante Reativo Blue 19 em lama vermelha “*in natura*”, foi realizado o ensaio de adsorção e apresentado a porcentagem de adsorção na Figura 17.

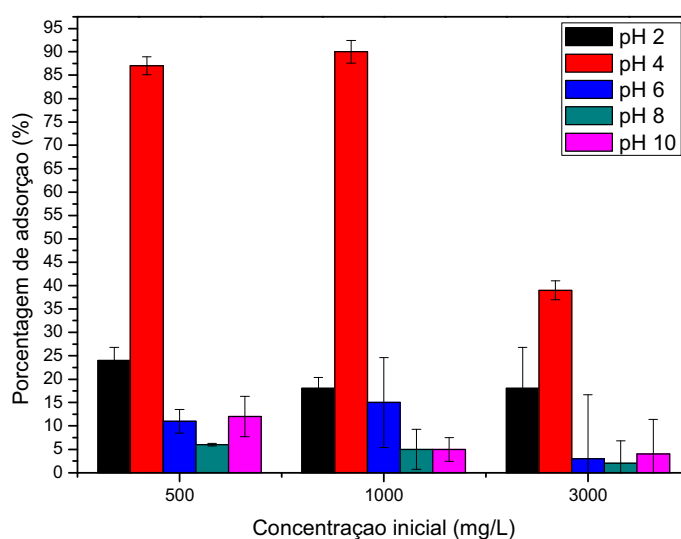


Figura 17: Porcentagem de adsorção do corante Reativo Blue 19 em lama vermelha “*in natura*” para vários pHs.

Ao longo dos ensaios, foi constatado a total dependência do pH do meio para que haja uma adsorção de corante mais eficaz. Observou-se, que para todas as concentrações, o pH 4 foi o que se mostrou mais eficaz na adsorção deste corante em específico, utilizando-se, assim, este valor de pH para todos os ensaios desse trabalho.

5.3.2 *Tempo de Equilíbrio*

Com os ensaios para a obtenção do tempo de equilíbrio, construíram-se os gráficos Concentração *versus* Tempo, para as diferentes formas de ativação e diferentes concentrações iniciais de corante, como pode ser verificado nas Figuras 18 a 21.

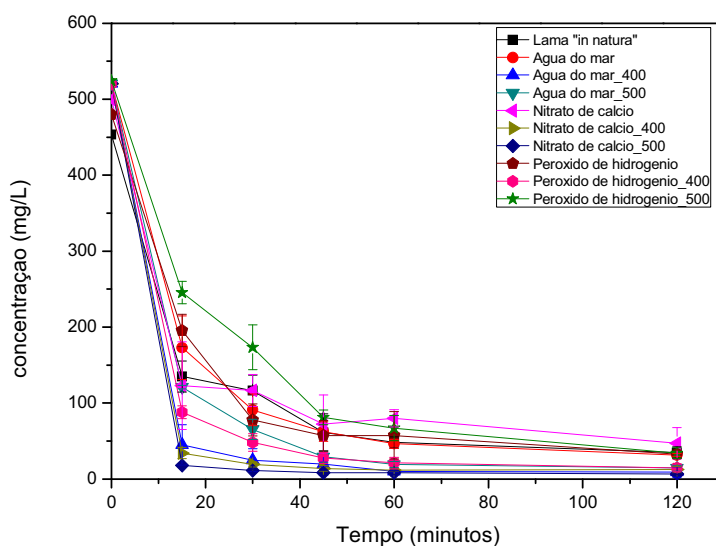


Figura 18: Tempo de equilíbrio para a concentração inicial de corante de 500 mg/L.

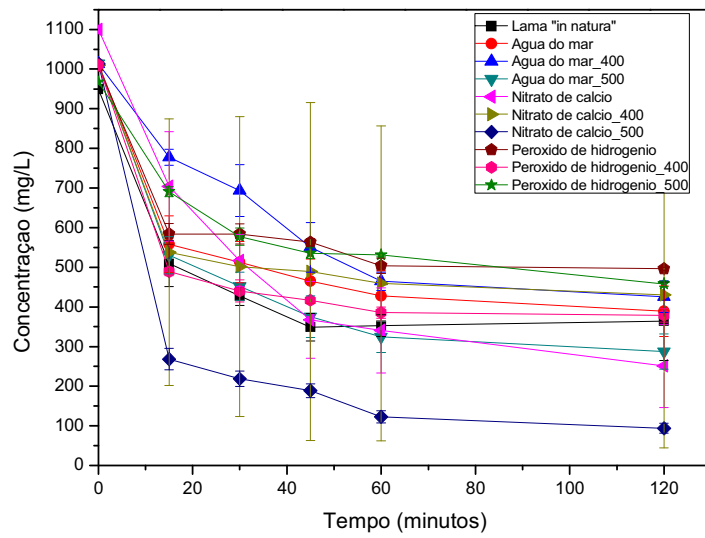


Figura 19: Tempo de equilíbrio para a concentração inicial de corante de 1000 mg/L.

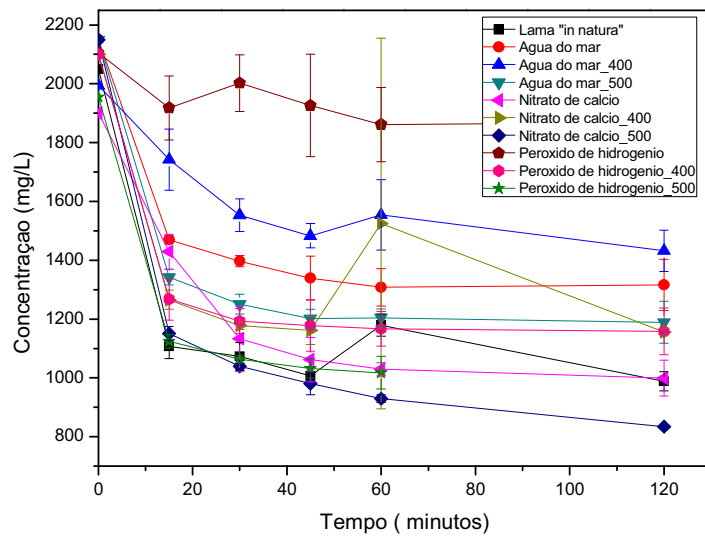


Figura 20: Tempo de equilíbrio para a concentração inicial de corante de 2000 mg/L.

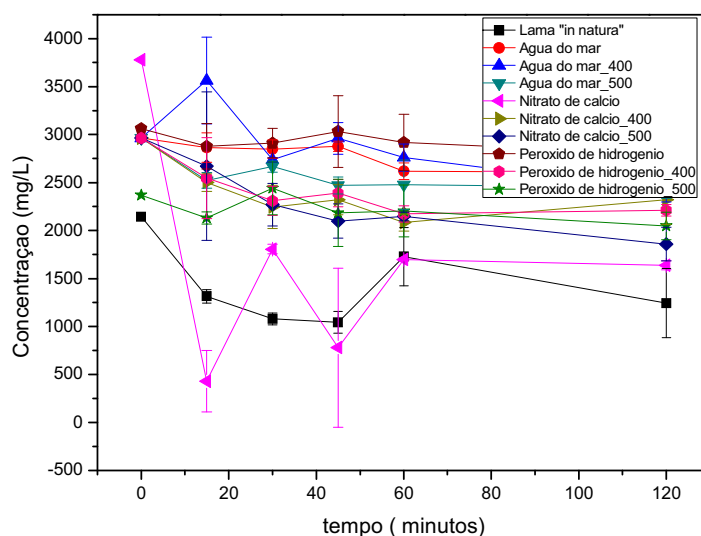


Figura 21: Tempo de equilíbrio para a concentração inicial de corante de 3000 mg/L.

Como se pode verificar nas Figuras 18 a 21, cada concentração de corante obtém estabilidade por volta de 60 minutos. Nesse tempo a adsorção se estabiliza independentemente da ativação da lama, sendo este o tempo de equilíbrio considerado para a obtenção das isothermas de adsorção.

5.3.3 Cinética da Reação

A partir das curvas do tempo de equilíbrio, foi possível calcular a quantidade de corante adsorvida no resíduo em função do tempo, q (mg/g) segundo a Equação 16, e através destes resultados, pode-se fazer o estudo da cinética de reação para todas as formas de ativação. As Figuras 22 e 23 apresentam os resultados da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo- primeira-ordem e pseudo-segunda ordem (Equação 5 e 7), para a lama vermelha “*in natura*”. Os gráficos dos modelos cinéticos para as outras amostras encontram-se no anexo 1.

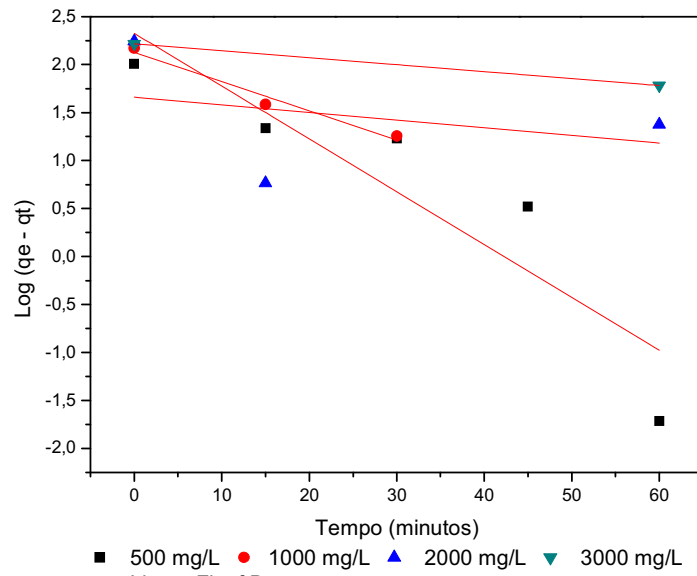


Figura 22: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha “*in natura*”.

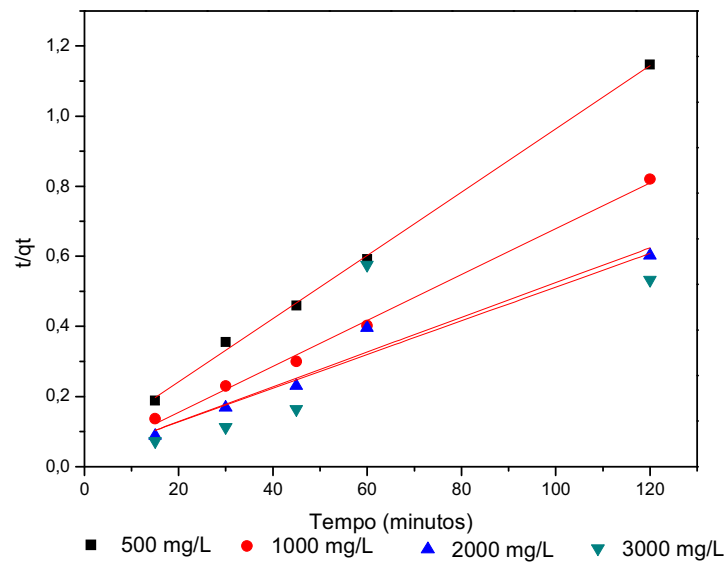


Figura 23: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha “*in natura*”.

Os parâmetros obtidos para os ajustes dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para amostra lama vermelha “*in natura*” são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha “*in natura*”.

<i>Cinética da Reação: Lama vermelha "in natura"</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,0700	101,29	90,66	0,9382	0,0013	101,29	111,11	0,9985
1000	0,1050	148,46	190,55	0,9275	0,0017	148,46	153,85	0,9966
2000	0,1152	175,42	75,30	0,8370	0,0008	175,42	200,00	0,9640
3000	0,1020	164,93	35,65	0,6000	0,0007	164,93	208,33	0,6463

Os resultados do estudo da cinética de adsorção, apresentada na Tabela 6, mostram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem, uma vez que para todos os valores de concentrações iniciais, o valor de R_2 (coeficiente de determinação) é maior que os valores de R_1 . Nota-se, também, que o q_e calculado apresenta um valor mais próximo ao valor experimental em comparação com os valores obtidos pelo modelo pseudo- primeira-ordem.

As Tabelas de 7 a 9 apresentam os parâmetros obtidos para os ajustes dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as amostras de lama vermelha ativada por água do mar e suas queimas.

Tabela 7: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar.

<i>Cinética da Reação: Lama vermelha ativada por água do mar</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,0755	118,48	109,12	0,9965	0,0012	118,48	129,87	0,9996
1000	0,0576	146,64	115,00	0,9437	0,0007	146,64	166,67	0,9991
2000	0,0765	255,60	194,72	0,9576	0,0014	255,60	263,16	0,9994
3000	0,0060	87,94	78,51	0,4561	0,0000	87,94	270,27	0,0622

Tabela 8: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar a 400 °C.

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por água do mar à 400°C</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,0933	126,95	69,23	0,8869	0,0061	126,95	129,87	1,000
1000	0,0428	133,32	144,44	0,9437	0,0002	133,32	192,31	0,972
2000	0,1165	210,27	289,20	0,9612	0,0005	210,27	238,10	0,994
3000	0,0129	93,46	125,08	0,1027	0,0003	93,46	14,75	0,0124

Tabela 9: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Água do Mar a 500 °C.

<i>Cinética da Reação: Lama vermelha ativada por água do mar a 500°C.</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,0871	124,92	116,63	0,9843	0,0019	124,92	131,58	0,9995
1000	0,0571	171,17	151,29	0,9762	0,0005	171,17	196,08	0,9990
2000	0,1156	284,42	273,72	0,9783	0,0015	284,42	294,12	0,9990
3000	0,0778	124,85	114,42	0,6525	0,0006	124,85	140,85	0,9529

De acordo com os resultados das Tabelas 7 a 9, a lama ativada por água do mar apresenta um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, como pode ser observado pelo valor do R_2 e da comparação do valor experimental e calculado de q_e .

As tabelas de 10 a 12 apresentam os parâmetros obtidos para os ajustes dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para as amostras de lama vermelha ativada por nitrato de cálcio e suas queimas.

Tabela 10: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio.

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Nitrato de Cálcio</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,097	183,31	131,34	0,9102	0,0017	183,31	192,31	0,9995
1000	0,0654	248,92	265,77	0,9778	0,0003	248,92	294,12	0,9990
2000	0,0705	268,92	274,54	0,9963	0,0004	268,92	294,12	0,9968
3000	0,1018	528,20	114,76	0,4194	0,0004	528,20	526,32	0,9789

Tabela 11: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio a 400 °C.

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Nitrato de Cálcio a 400°C</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,128	126,86	76,86	0,955	0,0141	126,86	128,21	1,0000
1000	0,0626	137,78	87,68	0,8647	0,0012	137,78	151,52	0,9993
2000	0,1101	246,13	47,18	0,600	0,0007	246,13	270,27	0,9084
3000	0,0500	190,67	143,19	0,6282	0,0095	190,67	166,67	0,9550

Tabela 12: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Nitrato de Cálcio a 500 °C.

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Nitrato de Cálcio a 500°C</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,1423	128,22	61,92	0,9251	0,0217	128,22	128,21	1,0000
1000	0,0592	219,68	142,86	0,8642	0,0008	219,68	238,10	0,9991
2000	0,0564	363,15	253,86	0,8964	0,0004	363,15	400,00	0,9994
3000	0,0523	239,95	289,60	0,9623	0,0000	239,95	400,00	0,9145

Novamente, os resultados das Tabelas de 10 a 12 demonstram que o melhor ajuste da cinética de reação é apresentado pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

A seguir, nas Tabelas 13 a 15 será apresentado os parâmetros obtidos para os ajustes dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as amostras de lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio e suas queimas.

Tabela 13: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio.

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Peróxido de Hidrogênio</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,0903	107,71	118,14	0,9946	0,0011	107,71	119,05	0,9979
1000	0,0491	121,56	71,40	0,7353	0,0011	121,56	135,14	0,9965
2000	0,0210	60,07	40,81	0,3279	0,0005	60,07	72,99	0,8277
3000	0,0032	51,26	18,50	0,0034	0,000	51,26	153,85	0,0132

Tabela 14: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio a 400 °C.

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Peróxido de Hidrogênio a 400°C</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,0928	124,72	99,17	0,9779	0,0029	124,72	129,87	0,9999
1000	0,0707	154,26	109,17	0,9339	0,0015	154,26	163,93	0,9997
2000	0,0930	275,70	175,71	0,9301	0,0023	275,7	277,78	1,0000
3000	0,0348	193,14	153,89	0,6869	0,0000	193,14	153,85	0,9746

Tabela 15: Cinética de primeira e segunda ordem: Lama vermelha ativada por Peróxido de Hidrogênio a 500 °C.

<i>Cinética da Reação: Lama ativada por Peróxido de Hidrogênio à 500°C</i>								
<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>1ª Ordem</i>				<i>2ª Ordem</i>			
	<i>k₁</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₁</i>	<i>k₂</i>	<i>q_{e(exp)}</i>	<i>q_{e (calculado)}</i>	<i>R₂</i>
500	0,0656	115,89	129,93	0,9441	0,0005	115,89	138,89	0,9965
1000	0,0629	114,68	115,24	0,9999	0,0004	114,68	142,86	0,9979
2000	0,1009	205,85	167,65	0,9806	0,0012	205,85	29,94	0,8666
3000	0,0060	55,46	16,19	0,0035	0,0003	55,46	90,91	0,6925

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 13 a 15, a lama ativada por peróxido de hidrogênio, apresenta um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem como pode ser observado pelo valor do R_2 e da comparação do valor experimental e calculado de q_e .

Para todas as amostras, observou-se que os coeficientes de determinação (R_2) para o modelo de pseudo-segunda ordem é maior que os coeficientes de determinação (R_1) do modelo de pseudo-primeira ordem. E outro fato observado é que para todas as amostras, os valores de q_e do modelo de pseudo-segunda ordem aproximam-se dos valores dos dados experimentais ($q_{e \text{ exp}}$). Sendo assim, a cinética de adsorção do corante Reativo Blue 19 para as diferentes ativações da lama vermelha obedece ao modelo pseudo-segunda ordem.

5.3.4 **Isotermas de adsorção**

O fenômeno da adsorção foi avaliado, quantitativamente, através da construção de isotermas de adsorção. A Figura 24 apresenta a isoterma de adsorção da lama vermelha “*in natura*”.

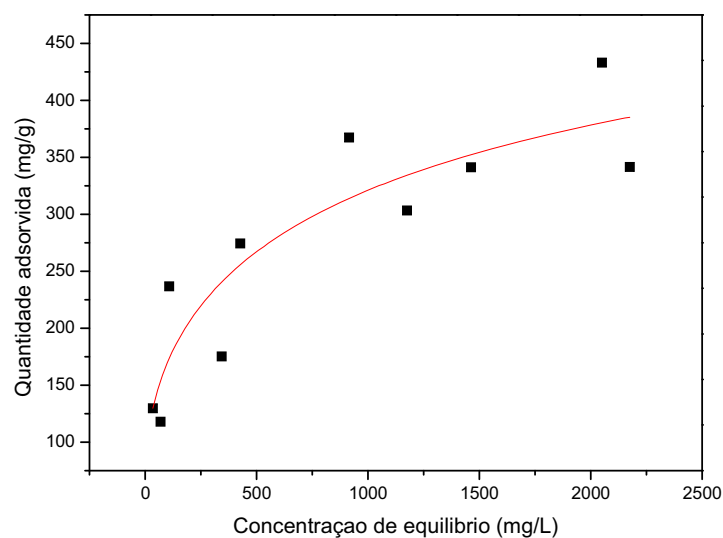


Figura 24: Isoterma da lama vermelha “*in natura*”.

A partir dos resultados das isotermas, foi feito o estudo da adsorção utilizando-se a forma linearizada de Langmuir e Freundlich para todas as amostras de lama ativada. Nas Figuras 25 e 26 são apresentadas a linearização de Langmuir e Freundlich para a lama vermelha “*in natura*”, sendo as demais apresentadas no anexo 2.

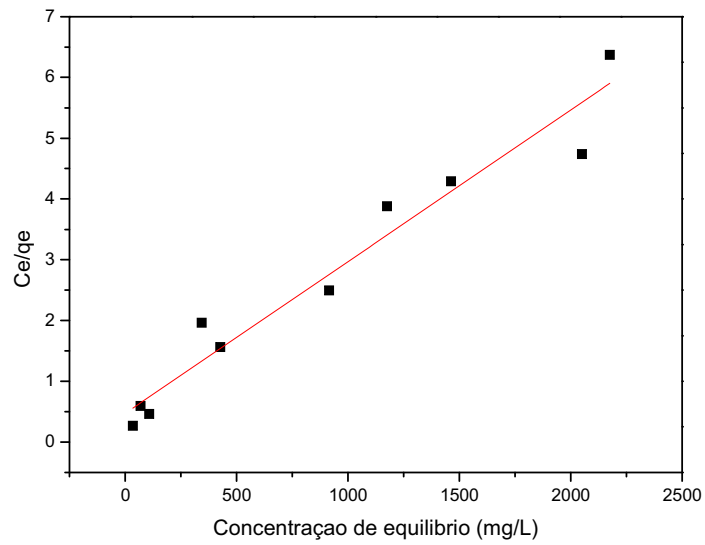


Figura 25: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha “*in natura*”.

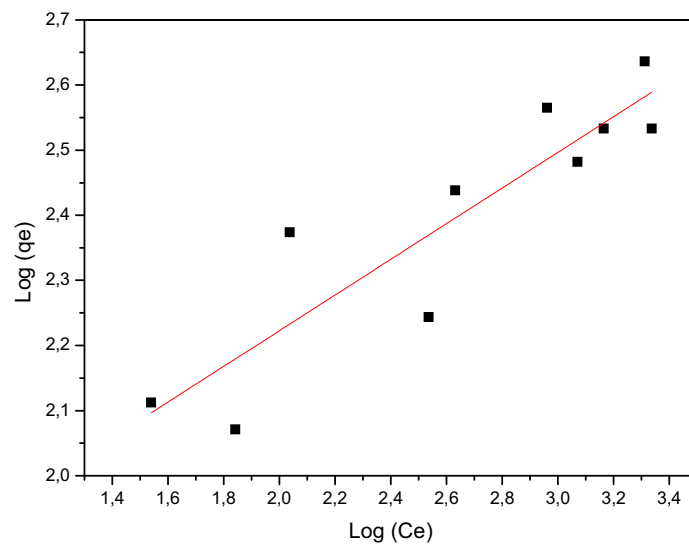


Figura 26: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha “*in natura*”.

Os parâmetros dos ajustes do modelo de Langmuir e de Freundlich, obtido na forma linearizada, para todas as amostras de lama vermelha, são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich.

	Isotermas					
	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	R ²	qm (mg/g)	K _{ads}	R ²	n	K _F
Lama Vermelha "in natura"	0,9947	357,14	0,0114	0,7578	3,7965	52,2036
Lama ativada por água do mar	0,9654	243,9	0,0025	0,8422	4,4385	42,063
Lama ativada por água do mar a 400°C	0,9004	416,67	0,0024	0,7549	4,6773	59,8136
Lama ativada por água do mar a 500°C	0,9708	370,37	0,0045	0,9477	4,6125	60,8275
Lama ativada por nitrato de calcio	0,9204	172,41	0,0066	0,438	7,4074	78,0549
Lama ativada por nitrato de calcio a 400°C	0,9227	434,78	0,0034	0,9387	3,7793	47,2607
Lama ativada por nitrato de calcio 500°C	0,9112	476,19	0,0026	0,8908	3,5436	42,7366
Lama ativada por peróxido de hidrogênio	0,98	384,62	0,0027	0,9834	2,9543	9,625
Lama ativada por peróxido de hidrogênio a 400 °C	0,9434	357,14	0,003	0,7856	5,3735	66,1759
Lama ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C	0,8955	454,54	0,0021	0,9058	3,1192	30,2413

Para a adsorção do corante Reativo Blue 19, em lama vermelha “*in natura*”, percebe-se que o R² do modelo de Langmuir é maior que o R² do modelo de Freundlich, o que justifica o melhor ajuste dos dados ao modelo de adsorção de Langmuir.

Para todas as formas de ativação por água do mar, verifica-se que o modelo de Langmuir é o mais adequado, como mostra o valor de R².

A ativação por nitrato de cálcio foi melhor descrita pelo modelo de Langmuir, porém com a queima, observa-se que as duas formas de ativação obedecem ao modelo de Langmuir e ao modelo de Freundlich, podendo ser observado pelo valor do R², nos dois modelos.

As lamas ativadas por peróxido de hidrogênio e por peróxido de hidrogênio a 500 °C obedecem ao modelo de Langmuir e ao modelo de Freundlich. Já, a lama ativada por peróxido de hidrogênio a 400 °C foi melhor descrita pelo modelo de Langmuir.

Pela Tabela 16, nota-se que todas as amostras podem ser descritas pelo modelo de Langmuir, e isto demonstra que a adsorção em lama vermelha e nas suas diferentes formas de ativação ocorre em uma única camada.

As Figuras 27 a 29 mostram uma comparação dos valores de máxima capacidade de adsorção (q_m), obtidos pelo ajuste do modelo de Langmuir.

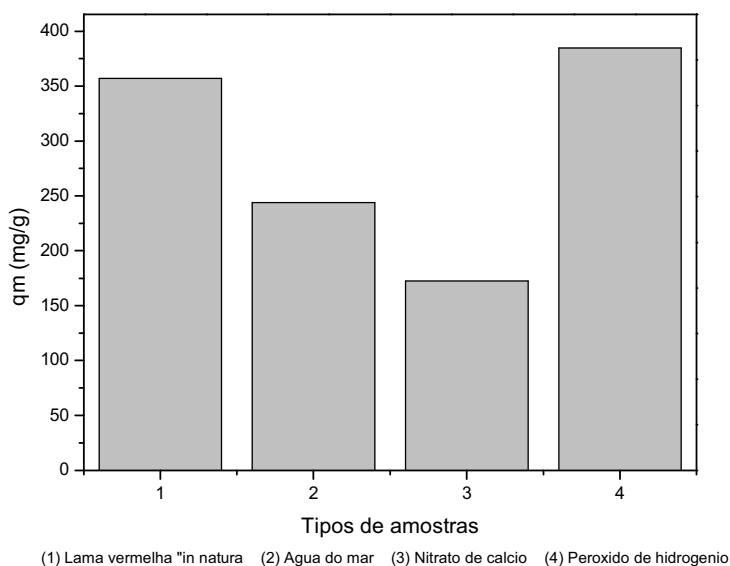


Figura 27: Valor de q_m para as amostras sem queima.

Observa-se que nas amostras ativadas apenas quimicamente (sem queima), a lama vermelha “*in natura*” e a lama ativada por peróxido de hidrogênio apresentaram os maiores valores de capacidade máxima de adsorção, sendo estes iguais a 357,14 e 384,62 mg/g, respectivamente. A amostra ativada por água do mar apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 243,9 mg/g, e a amostra que obteve a pior capacidade de adsorção foi a lama ativada por nitrato de cálcio com um valor de 172,41 mg/g.

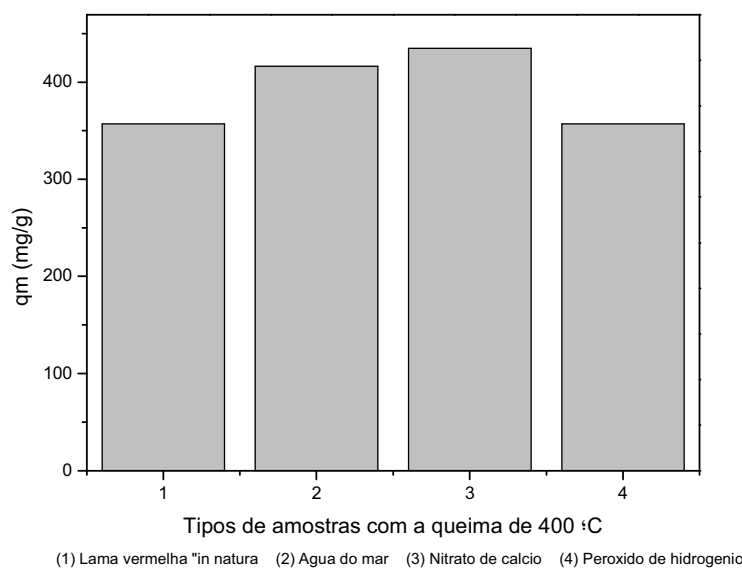


Figura 28: Valor de q_m para as amostras com queima de 400 °C.

A queima a 400 °C das diferentes formas de ativação química da lama leva a um aumento da capacidade máxima de adsorção. Observou-se que nas amostras ativadas por água do mar e por nitrato de cálcio, houve um aumento significativo na capacidade máxima de adsorção, resultando em 416,67 e 434,78 mg/g, respectivamente. Já, a lama ativada por peróxido de hidrogênio, teve a mesma capacidade máxima de adsorção da lama vermelha “*in natura*”, e seu valor foi de 357,14 mg/g.

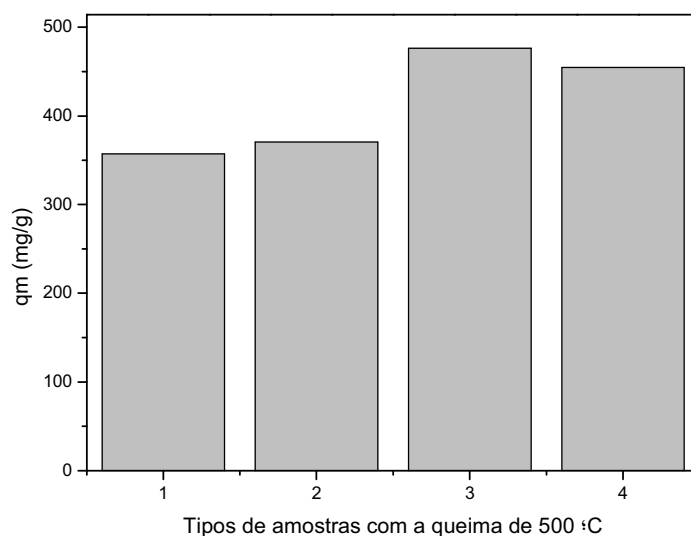


Figura 29: Valor de q_m para as amostras com queima de 500 °C.

Em relação à queima de 500 °C, observa-se que a lama ativada por água do mar, diminuiu a capacidade máxima de adsorção em comparação a queima a 400°C, obtendo um valor de 370,37 mg/g. As amostras ativadas por nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio, apresentaram um aumento: os valores de 476,19 e 454,54 mg/g, respectivamente. Isso demonstra que a queima provoca um aumento na capacidade máxima de adsorção das diferentes amostras em relação às lamas tratadas quimicamente.

Entre as diversas formas de ativação, a lama que possui uma maior capacidade máxima de adsorção foi a ativada por nitrato de cálcio e tratada termicamente a 500 °C, apresentando um valor de 476,19 mg/g. A lama ativada que possui a menor capacidade de adsorção é a ativada por nitrato de cálcio sem queima, com um valor de 172,41 mg/g.

Pelas figuras 27 a 29, observa-se que as lamas ativadas sem queima, não apresentaram uma alteração significativa no valor da capacidade máxima de adsorção quando comparada ao valor da lama vermelha “*in natura*”. Na queima a 400 °C, a lama ativada por água do mar e a ativada por nitrato de cálcio aumentaram a capacidade máxima de adsorção em relação aos valores da lama vermelha “*in natura*”.

Para as amostras tratadas termicamente a 500 °C, observa-se que a lama ativada por nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio são as amostras que apresentaram uma maior capacidade de adsorção em relação à lama vermelha “*in natura*”.

5.3.5 Porcentagem de Adsorção

A partir da Equação 18, calculou-se a porcentagem de adsorção para as diferentes formas de ativação como pode ser observado na Tabela 17.

Tabela 17: Porcentagem de Adsorção para as diferentes lamas ativadas.

	Porcentagem de Adsorção (%)			
	500 mg/L	1000 mg/L	2000 mg/L	3000 mg/L
Lama " <i>in natura</i> "	73	49	39	12
Água do mar	86	56	42	24
Água do mar a 400°C	96	59	47	40
Água do mar a 500°C	95	71	47	38
Nitrato de cálcio	91	63	47	18
Nitrato de cálcio a 400°C	94	73	47	44
Nitrato de cálcio a 500°C	94	67	51	46
Peróxido de Hidrogênio	84	70	50	38
Peróxido de Hidrogênio a 400°C	96	59	43	35
Peróxido de Hidrogênio a 500°C	90	63	47	44

Pela Tabela 17 observou-se um resultado favorável para todas as diferentes formas de ativação. As lamas ativadas por água do mar com queima a 400 e 500 °C, as lamas ativadas por nitrato de cálcio a 400 e 500 °C e a lama ativada por peróxido de hidrogênio a 400°C apresentaram um excelente rendimento de adsorção do corante em estudo para a concentração inicial de 500 mg/L, apresentando uma porcentagem de adsorção acima de 94%.

Para a concentração inicial de 1000 mg/L, as lamas que tiveram uma maior porcentagem de adsorção foram as lamas ativadas por água do mar a 500 °C, a lama ativada por nitrato de cálcio a 400 °C e a lama ativada por peróxido de hidrogênio, apresentando um valor acima de 70% de adsorção.

A lama ativada por nitrato de cálcio a 500 °C e a ativada por peróxido de hidrogênio tiveram uma maior porcentagem de adsorção, por volta de 50 % para a concentração inicial de 2000 mg/L. Para a concentração de 3000 mg/L, as lamas que tiveram a maior porcentagem de adsorção com um valor acima de 44%, foram as lamas

ativadas por nitrato de cálcio a 400 e 500 °C e a ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C.

Pelos resultados, verificou-se que a queima da lama ativada por água do mar e a ativada por nitrato de cálcio foram as que tiveram uma maior porcentagem de adsorção em relação às mesmas ativações sem queima. Isso mostra que a queima provoca um aumento na área específica e, assim, parece aumentar sua capacidade de adsorção.

Os resultados mostram também, que para todas as formas de ativação da lama vermelha obtiveram-se um melhor valor de porcentagem de adsorção se comparadas a lama vermelha “*in natura*”. Sendo assim, observou-se que o tratamento químico e químico+térmico aumentou a capacidade de adsorção para todas as concentrações iniciais de corante em relação à lama vermelha “*in natura*”.

Observa-se que para as concentrações iniciais de corantes mais baixas há uma maior taxa de adsorção, que se reduz, conforme aumenta a concentração inicial. Isso ocorre devido à quantidade de sítios presentes na superfície das amostras que podem ser ocupados pelo corante. Para concentrações iniciais mais baixas, ocorre uma maior ocupação nesses sítios e para concentrações mais altas, todos os sítios já estão ocupados, o que dificulta o processo de adsorção. Este fato está coerente com o modelo de Langmuir; a adsorção ocorre em uma única camada, e ao serem preenchidos todos os sítios não há mais adsorção.

A alta porcentagem de adsorção da lama ativada pode ser visualizada na figura 62, que mostra uma imagem de um tubo de ensaio contendo a concentração de corante inicial de 500 mg/L comparado com um segundo tubo contendo a concentração após adsorção em lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio à 500 °C. Nota-se que a coloração diminui bastante o que possibilitaria o reuso desse efluente para outras aplicações.



Figura 30: Coloração Antes e Depois – Lama ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C.

5.3.6 Adsorção em carvão ativado

Os resultados de porcentagem de adsorção do corante Reativo Blue 19, em carvão ativado, para a condição de pH 4 e tempo de adsorção de 1 hora são apresentados na Figura 31.

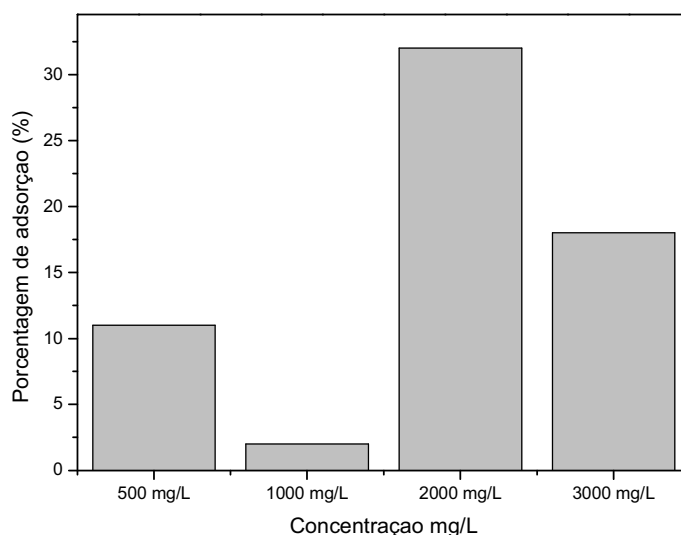


Figura 31: Carvão ativado em pH4.

A Figura 31 mostra que a adsorção do corante Reativo Blue 19 em carvão ativado é inferior a 35%. A concentração inicial de corante de 2000 mg/L é a que mais adsorveu o corante em estudo, apresentando uma adsorção de 32%. Essa concentração comparada aos resultados obtidos das diferentes formas de ativação da lama vermelha resultou em um valor de adsorção maior que o carvão ativado, cujo valor médio é de 46% de adsorção do corante em estudo.

Em relação às outras concentrações iniciais, verifica-se que a adsorção da lama vermelha foi maior que a do carvão ativado. Para a concentração de 500 mg/L, a adsorção da diferentes formas de ativação apresentou um valor médio de 90%, sendo que, para mesma concentração, a adsorção de corante em carvão ativado foi de 11%. Para as demais concentrações iniciais (1000 mg/L e 3000 mg/L), as diferentes formas de ativação da lama apresentaram valores de adsorção em média de 60 e 34%, respectivamente. Para o carvão ativado a adsorção, nas concentrações de 1000 e 3000 mg/L, foram de 2 e 18%, respectivamente.

Por esses resultados, pode-se afirmar que a adsorção de corante, nas diferentes formas de ativação da lama vermelha comparadas ao carvão ativado teve um excelente resultado. A baixa adsorção do carvão ativado pode estar relacionada ao tempo de equilíbrio de adsorção, que é, aproximadamente de 3 a 4 dias (ÓRFÃO et.al, 2006; FIGUEIREDO et al.,2000; PEREIRA et al., 2003), contudo, a lama vermelha atinge o equilíbrio em 60 minutos. Devido a esses resultados a lama vermelha tem a vantagem na adsorção do corante Reativo Blue 19 em relação ao carvão ativado, pois estas adsorvem mais em um tempo muito menor, tornando-a um material promissor para adsorção de corantes podendo substituir o carvão ativado.

5.3.7 **Adsorção nas frações granulométricas da lama vermelha "in natura"**

Pela análise granulométrica, apresentada no item 4.3.3, observou-se que 20% da lama vermelha "in natura" são constituídas por partículas de tamanho correspondente a fração areia, e 80% correspondente a fração argila + silte. Devido à fração argila + silte apresentar-se em maior proporção na lama vermelha "in natura", foi realizado o ensaio de adsorção apenas nessa fração. O resultado desse estudo é apresentado na Figura 32.

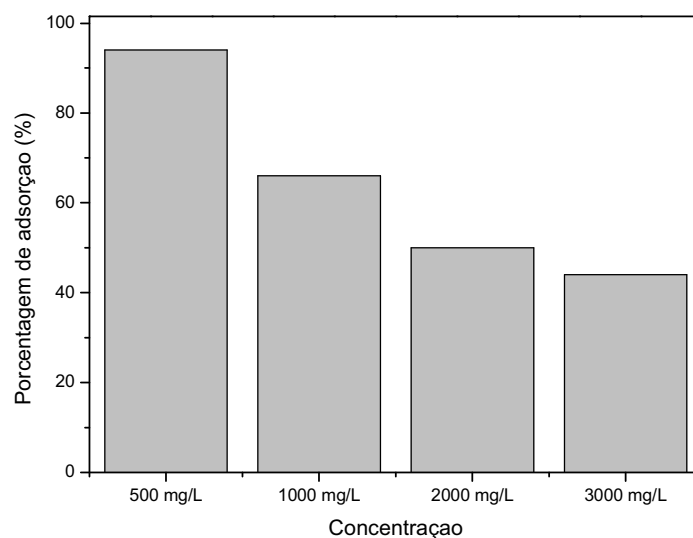


Figura 32: Adsorção no corante Reativo Blue 19 na fração de silte + argila da lama vermelha "in natura".

A porcentagem de adsorção do corante Reativo Blue 19 em fração argila+silte da lama vermelha “*in natura*” foi de 94% para a concentração inicial de corante de 500 mg/L. Para as demais concentrações (1000, 2000 e 3000 mg/L) os valores da porcentagem de adsorção foram de 66, 50 e 44%, respectivamente, o que mostra a similaridade dos dados para as diferentes formas de ativação. Pela alta taxa de adsorção de corantes, verifica-se que a fração argila+silte é responsável pelo processo de adsorção de corantes das amostras de lama, indicando que a fração areia da lama vermelha “*in natura*” deve contribuir muito pouco no processo de adsorção do corante.

6 CONCLUSÕES

As diferentes formas de ativação da lama vermelha (química e química +térmica) praticamente não altera o pH. O pH médio de todas as formas de ativação estudadas neste trabalho corresponde a $10,26 \pm 0,02$. Já para a condutividade elétrica, todas as formas de ativação da lama vermelha provocou uma diminuição desta em relação à lama vermelha “*in natura*”.

O PCZ médio para todas as amostras possui um valor de $8,5 \pm 0,4$, concluindo assim que para haver a adsorção de corantes aniônicos o pH tem que estar abaixo desse valor.

A lama vermelha “*in natura*” é constituída por 50% de partículas com dimensões correspondentes a fração argila, 30% de partículas correspondentes as dimensões da fração silte e 20% de partículas correspondentes as dimensões da fração areia, pertencendo à classe de textura “argilosa”.

A lama vermelha ativada quimicamente não altera significativamente a área superficial específica em relação a lama vermelha “*in natura*”. Porém com a queima das mesmas houve um aumento da área superficial específica, sendo que a queima na temperatura a 400 °C é que apresenta os melhores resultados.

A maior eficiência de adsorção do corante Reativo Blue 19 em lama vermelha “*in natura*” e nas diferentes formas de ativação ocorre em pH 4 (pH ácido) e o tempo equilíbrio para esse processo para todas as formas de ativação da lama é de 60 minutos.

A cinética de adsorção para todas as amostras da lama obedece ao modelo pseudo-segunda ordem.

Todas as amostras estudadas neste trabalho são descritas pelo modelo de Langmuir, podendo-se afirmar que a adsorção do corante Reativo Blue 19 ocorre em uma única camada como é descrito pelo modelo.

A lama ativada por nitrato de cálcio a 500 °C possuiu uma maior capacidade máxima de adsorção apresentando um valor de 476,19 mg/g, sendo que a amostra com a menor capacidade de adsorção é a lama ativada por nitrato de cálcio sem queima apresentando um valor de 172,41 mg/g.

As concentrações iniciais de corantes mais baixas obteve um maior desempenho no processo de adsorção do corante Reativo Blue 19, diminuindo a adsorção conforme aumenta a concentração.

As partículas constituintes da lama vermelha “*in natura*” cujas dimensões correspondem a fração argila+silt é responsável pelo processo de adsorção do corante Reativo Blue 19, indicando que as partículas de dimensão correspondentes a fração areia apresenta baixa capacidade de adsorção para esse corante.

Quando comparado o mesmo tempo de adsorção (60 minutos) pode-se dizer que o carvão ativado não apresenta boa adsorção para o corante Reativo Blue 19 em relação as lamas estudadas.

Pelos resultados deste trabalho concluiu-se que a lama vermelha é um material adsorvedor com elevada capacidade de remoção para o corante Reativo Blue 19, apresentando-se assim como um material alternativo e de baixo custo, com potencial para aplicação nos processos de tratamento de corantes aniônicos em pH ácido.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Análise Instrumental Prática. Universidade Federal de Santa Maria Centro de Ciências Naturais e Exatas. Departamento de Química Setor de Química Analítica, 2009. Disponível em <<http://www.ufsm.br/larp>>. Acesso em 9 set. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL (ABIT). Disponível em: <[HTTP://www.abit.org.br/site/noticia_detalhe.asp?controle=2%id_menu=20&idioma=PT&id_noticia=243&](http://www.abit.org.br/site/noticia_detalhe.asp?controle=2%id_menu=20&idioma=PT&id_noticia=243&)>. Acesso em 13 jan. 2009 e 14 jun. 2012.

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.

ANTUNES, M. L. P. **Estudo de formação e caracterização de hidróxidos de alumínio por métodos óptico-eletrônicos**. 1998, 144f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

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

ANTUNES, M. L. P.; SOUZA SANTOS, H. 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.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, 2006.

ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de Química: Questionamento a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Porto Alegre. Bookman, 2001.

BESSA, E.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field-produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, n. 2, p. 125-134, 2001.

BITENCOURT, C.; ARAÚJO, K. S. Setor têxtil auxilia no crescimento dos indicadores econômicos do país. ABQCT online, maio 2008. Disponível em: <http://www.abqct.com.br/informativos/pdf/Inf_58.pdf>. Acesso em 11 dez. 2011.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v.33, n.3, p.547-551, 2010.

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

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Instituto Agrônomo, Campinas, 2009. 77p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CARDOSO, G. B. **Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azocorante preto de dioresul**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes, Aracaju, 2010.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). IPEN, São Paulo. 2010.

CBA - Companhia Brasileira de Alumínio. Processos. 2011. Disponível em: <http://www.cia-brasileira-aluminio.com.br/pt/processos.php>. Acesso em 02.fev.2012.

CHEN, J.; ZHU, L. Heterogeneous UV-Fenton Catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. **Catalysis Today**, v. 126, n. 3-4, p. 463-470, 2007.

CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências. Brasília. D. O. U., 18 de dezembro de 2005.

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.

CORA, J. E.; FERNANDES C. I.; BERALDO, J. M. G.; MARCELO, A. V. Adição de areia para dispersão de solos na análise granulométrica. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa , v. 33, n. 2, Apr. 2009.

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

CUNICO, P. et al. Adsorção de corante Reativo Preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. **Key Elements for a Sustainable World: Energy, Water and Climate Change**. São Paulo. 2009.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos Sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n.3, p. 433-437, 2005.

DESPLAND, L.M., CLARK, M.W, ARAGNO, M., VANCOV, T. Minimising and pH Spikes from Portland Cement-Bond Baxsol (Sea-water neutralized red mud) Pellets for pH Circun-neutral waters. **Environmental Science & Technology** 44, p. 2119-2125, 2010.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton – like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 57-71, 2001.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 116 f. Tese (Doutorado em Química (Analítica)). Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008.

FERNANDES, J. D. **Adsorção e mobilidade de chumbo em solos influenciadas pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio**. Dissertação (Mestrado em Manejo de Solo e Água) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba. 2006.

FIGUEREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. **Separation and Purification Technology** 20. p. 129-141, 2000.

FRANCHI, J. G. **Utilização de turfa como adsorvente de metais pesados**. 2004. 187 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Processos Exógenos)– Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 2004.

FRANCO, M. S. **Estudo da otimização do processo H_2O_2/UV para o descolorimento de um efluente de indústria têxtil**. 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

FUHRMAN, H. G., T; TJELL, J. C.; McCONCHIE, D. Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud. **Environmental Science & Technology**. v.38, p. 2428-2434, 2004.

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho**. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade do Porto, 2006.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v.52, n. 2, p. 69-78, 2002.

GONÇALVES, D. **Caracterização mineralógica por difração de raios-X e o método de Rietveld da fração argila de um latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes**. 2008. 176 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

GORDON, D.B. "Spectroscopic Techniques", In: Principles and Techniques in Practical Biochemistry, Edited by K. Wilson and J. Walker, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

GRIEP, V. N. **Degradação de alisarina em solução aquosa sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F., Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, **Química Nova**, 29, p. 1226, 2006.

GUPTA, V.K.; SUHAS; ALI, I; SAINI, V.K. Removal of Rhodamine B, Fast Green, Methylene Blue from wastewater Using Red Mud, an Alluminium Industry Waste. **Ind. Eng. Chem. Res.** 43, p. 1740 – 1747, 2004.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ – Para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil**. 2006, 175 f. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

HILDEBRANDO, E.A.; SOUZA, J.A.S.; NEVES, R.F. Aplicação do rejeito do processo Bayer (Lama Vermelha) como matéria prima na indústria de cerâmica estrutural. 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica; 2 a 5 jun. 1999; Florianópolis/SC.

HIND, A. R; BHARGAVA, S. K; GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.146, p. 359-374, 1999.

HO, Y. S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Ph.D. Thesis, The University of Birmingham, Birmingham, U.K., 1995.

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

HO, Y. S. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. **Adsorption** 2001, 7, p. 139–147.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem.** 1999, 34, p. 451–465.

IGNACHEWSKI, F. I. **Aplicação de peneira molecular modificada com íons férricos na degradação de corantes reativos**. Dissertação (Mestrado em Química). UNICENTRO, Guarapuava. 2009.

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

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood

sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**, 2005.

KAPPEL, F. I.; BALBINOT, N. S.; SCHNEIDER, R. de C. de S.; RODRIGUEZ, A. L.; MÄHLMANN, C. M.; BERGONZI, R. Avaliação da produção de carvão ativado a partir da torta Residual do processo de extração de óleo de girassol. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

KIMURA, I.Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.9, n.3. 1999.

KIMURA, I.Y.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M.; JOSUÉ, A.; NASCIMENTO, A. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 por microesferas de quitosana reticuladas. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2., 2000, Florianópolis. **Anais eletrônicos do EBA**. Florianópolis, 1998.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAGERGREN. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **K. SVen. Vetenskapsakad. Handl.** 1898, 24, 1–39.

LUCAS, M. S., DIAS, A. A., SAMPAIO, A., AMARAL, C., PERES, J. A. Degradation of a Textile Reactive Azo Dye by a Combined Chemical-Biological Process: Fenton's Reagent-Yeast, **Water Research**, 41, p. 1103-1109, 2007.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials B113**, 81–88, 2004.

MARTINS, J. B. L. **Introdução à química de estado sólido**. Brasília: Universidade de Brasília, 2006. Disponível em: <<http://www.unb.br/iq/lqc/Joao/iqs/adsorcao.pdf>>. Acesso em: 17.set.2011.

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 nov. 2011.

MERCURY, J. M. R.; MORAES, E. C.; MONTEIRO, C. M. O. Caracterização de corpos cerâmicos de uma mistura de argila, tijolos refratários e lama vermelha. 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica; 30 mai. a 2 jun. 2001; Florianópolis/SC.

MERICÇ, S.; SELCUK, H.; GALLO, M.; BELGIORNO, V. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. **Desanilation**, v. 173, n. 3, p. 239-248, 2005.

MO, J., HWANG, J., JEGAL, J., KIM, J. Pretreatment of a Dyeing Wastewater Using Chemical Coagulants, **Dyes and Pigments**, 72, p. 240-245, 2007.

MOUTA, E. R.; MELO, W. J.; SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção de selênio em latossolos. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v.32, n.3, junho 2008.

NOROUZI, Sh., BADI, Kh., ARDEJANI, F.D. Activated bauxite waste as an adsorbent for removal of Acid Blue 92 from aqueous solutions. **Water science and Technology** 62, p. 2491- 2500, 2010.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V.; FABRIS, J.D.; SAPAG, K.; LAGO, R. M.; **Carbon**, v.40, p. 2177, 2002.

ORESCANIN, V; TIBLJAS, D; VOLKOVIC, V. A study of coagulant production from red mud and its use for heavy metals removal. **J. Trace Microprobe** v. 20, p. 233 – 245, 2002.

ORESCANIN, V.; NAD, K.; MIKELIC, L.; MIKULIC, N.; LULIC, S. Utilization of bauxite slag for purification of industrial wastewaters. **Process. Safe. Environ.**, v.84, p. 265-269, 2006.

ORESCANIN, V; NAD, K; VOLKOVIC, V; MIKULIC, N; MESTROVIC, O. Red mud and waste base: raw materials for coagulant production. **J. Trace Microprobe**, v.19, p. 419-428, 2001.

ORFÃO, J.J.M.; SILVA, A.I.M.; PEREIRA, J.C.V.; BARATA, S.A.; FONSECA, I.M.; FARIA, P.C.C.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbons – Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science** 296, p. 480 - 489, 2006.

PALMER, S. J.; FROST, R. L. Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques. **J Mater Sci** 44, p. 55–63, 2009.

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

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

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; JACQUES, R. A.; CÓRDOVA, M. C. Extração de Al(III), Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilina-propilsílica. **Química Nova**, vol. 27, nº 5, p. 730-733, 2004.

PERDOMO, C. V. **Influência das Propriedades Físico-Mecânicas e Hídricas do Solo na Susceptibilidade a Escorregamentos em Vertente Declivosa na Serra do Mar em Ubatuba, São Paulo**. 2010. 151 f. Dissertação (Mestrado em Geografia, Análise Ambiental e Dinâmica Territorial). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

PEREIRA, M. F.; SOARES, S. F.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Carbon** 41, p. 811-821, 2003.

PEREIRA, S. F.; LIMA, M. A.; FREITAS, K. H.; MESCOUTO, C. S.; SARAIVA, A. F. Estudo químico ambiental do Rio Murucupi - Barbacena, PA, Brasil, área impactada pela produção de alumínio. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v.2, num. 3, 2007.

PERIN, P.; DAL PIVA, J.; BORGES, E. R.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. Remoção do corante reativo azul 5G pela adsorção e carvão ativado. **Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2005.

PETERNELE, W. S.; COSTA, A. C. S.; SALLO, F. S. Remoção do corante reativo azul 5g por adsorção em diferentes materiais lignocelulósicos. **Biomassa & Energia**, v. 3, n. 1, p. 49-56, 2006.

PICCOLI, R. et al. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17. Paraná. 2006.

PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação do potencial de bioadsorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita Egeria Densa**. 2002. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2002.

PORPINO, K. K. P. **BIOSSORÇÃO DE FERRO (II) POR CASCA DE CARANGUEJO UCIDES CORDATUS**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

REED, R., HOLMES, D., WEYERS, J. & JONES, A.J. *Practical Skills in Biomolecular Sciences*. Ed. Prentice Hall, 1998.

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

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo. SBCS. Viçosa, 2005.

SCARAMUZZA, J. F. **Determinar a textura do solo**. Universidade Federal do Mato Grosso, 5p, 2004.

SECA, A.M.L. Bioquímica/Bioquímica I Prática - Introdução teórica (espectrofotometria). Disponível em: <http://www.anaseca.uac.pt/pdf_bioquimica/introd_espectrof.pdf>. Acessado em 10 set. 2011.

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.

SHU, H.; CHANG, M. Decolorization and mireralization of a phthalocyanine dye c.i. direct blue 199 using UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardours Materials**, v. 125, n. 1-3, p. 96-101, 2005.

SILVA FILHO, E.B; ALVES, M. C. M; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v.12, p. 322-338, 2007.

SILVA FILHO, E.B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M.; OLIVEIRA, E. H. C.; BRANDER JUNIOR, W. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em Efluentes têxteis. **Química Nova**, Vol. 31, nº 5, p. 985-989, 2008.

^aSILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J. NONO, M. C. A. Caracterização de materiais catalíticos. INPE: São José dos Campos, 2008.

^bSILVA, N. I.; AMARAL, L. C. S. Utilização do bagaço da cana-de-açúcar na remoção de azul de metileno em meio aquoso: resultados preliminares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 48., 2008, Rio de Janeiro.

SILVA, R. C. R. **Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via core-flow**. 2003. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ed. São Paulo: **Bookman**. p. 836. 2002

SNARS, K. e GILKES, R.J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. **Applied Clay Science**. 46, p. 13-20, 2009.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 2008. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SOUZA, C. G. **Manual Técnico de Pedologia**. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro, 1994.

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

SYLOS, P. F.; IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T. Estudo da degradação de corantes reativos através do processo Fenton utilizando fibras de algodão modificadas com íons Fe⁺³. IN: ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 16. 2008, Santa Catarina, **Anais...** Santa Catarina: FURB, 2008.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. **Caderno temático: processos oxidativos avançados conceitos teóricos**, v. 3, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>> Acesso em set. de 2011.

TOR, A., CENGELÖGLU, Y. Removal of Congo Red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. **Journal of Hazardous Materials B138**, p. 409-415, 2006.

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

VALENCIA, C. A. V. Adsorção em carvão ativado e outros materiais. In: Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Rio de Janeiro: PUC, 2007. **Anais eletrônicos da PUC-Rio**. Rio de Janeiro: PUC, 2007.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VIANNA, V. B.; TORRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, vol. 31, nº 6, p. 1353-1358, 2008.

VIEIRA, C.; CUSTÓDIO, L.; SILVA, G. L.; SILVA, M. G. C.; SILVA, V. L. Avaliação do processo de adsorção na remoção de cor em lavanderias industriais de jeans por argila esmectita brasileira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas.

^aVIEIRA, K. B. **Aprisionamento dos Vórtices de Abrikosov no MgB₂ através da adição de Nanopartículas de Ni**. 2008. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

^bVIEIRA, M. F. L. **Aplicação de Fenton Seguida de Biodegradação no Tratamento de Efluente Contendo Corante Têxtil**. 2008, 118 f. Dissertação em mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2008.

WANG, S.; BOYJOO Y.; CHOUËIB 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.; 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.

WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Laboratories (1987).

YANIK, J.; UDDIN, M.; IKEUCHI, K.; SAKATAB, Y. The Catalytic effect of red mud in the degradation of poly (vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil. **Polymer Degradation and stability**, v. 73, p.355-346, 2001.

ZANONI, M. V. B., CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v.29, p.61. 2001.

8 ANEXOS

8.1 Anexo 1

No anexo 1 será apresentando as Figuras 33 a 50 com os gráficos dos modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) para as lamas ativadas por água do mar, nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio e suas respectivas queimas (400 e 500 °C).

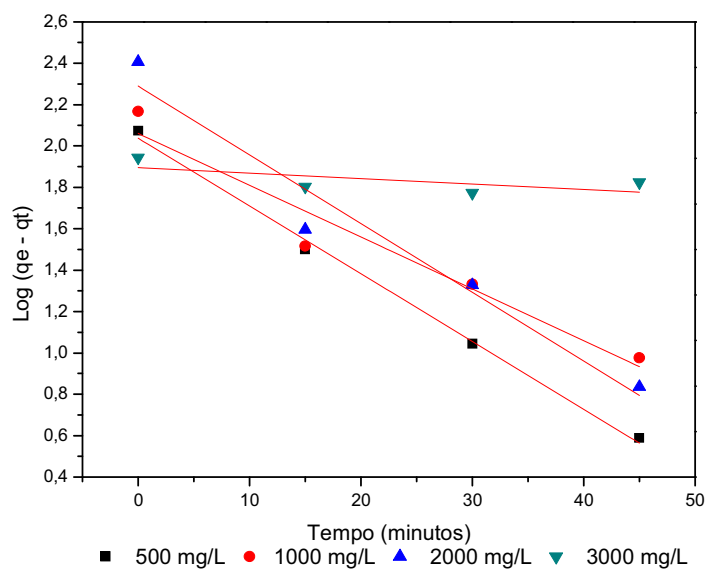


Figura 33: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por água do mar.

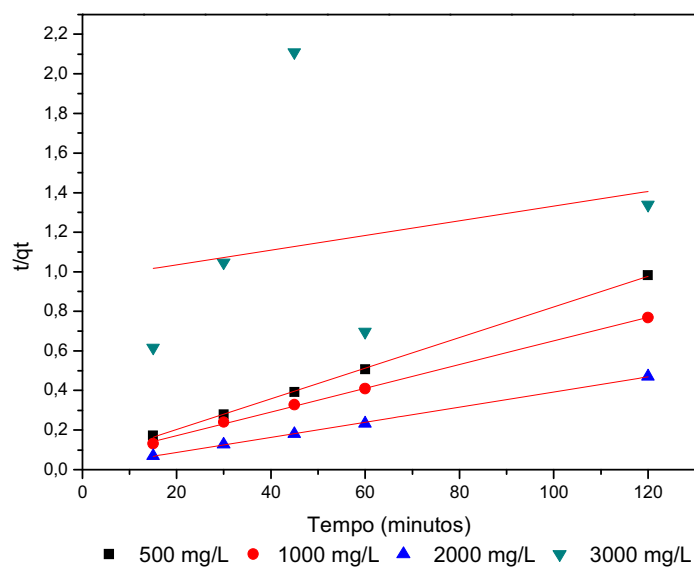


Figura 34: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por água do mar.

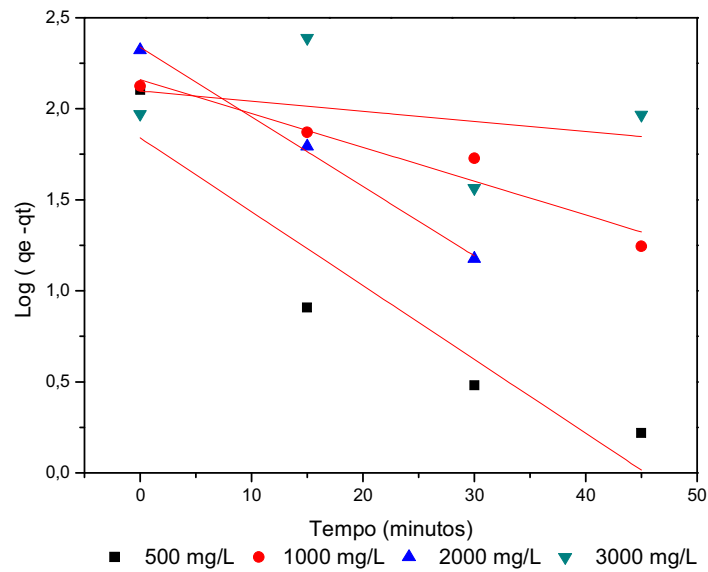


Figura 35: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por água do mar a 400 °C.

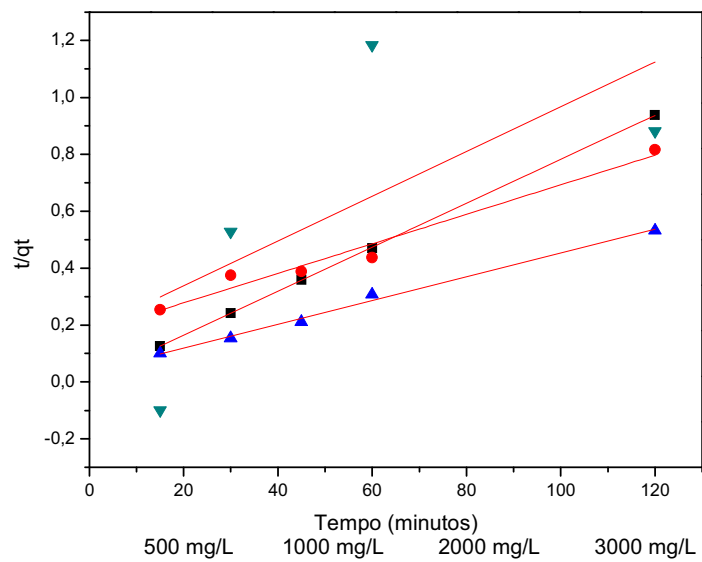


Figura 36: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por água do mar a 400 °C.

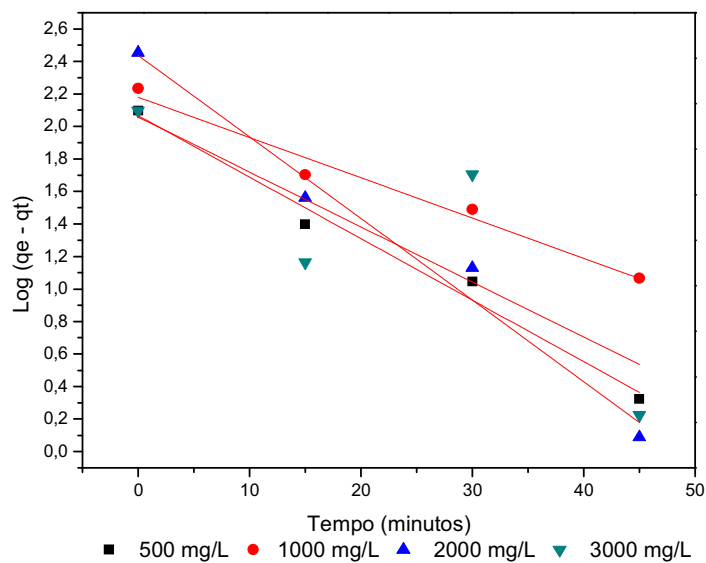


Figura 37: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por água do mar a 500 °C.

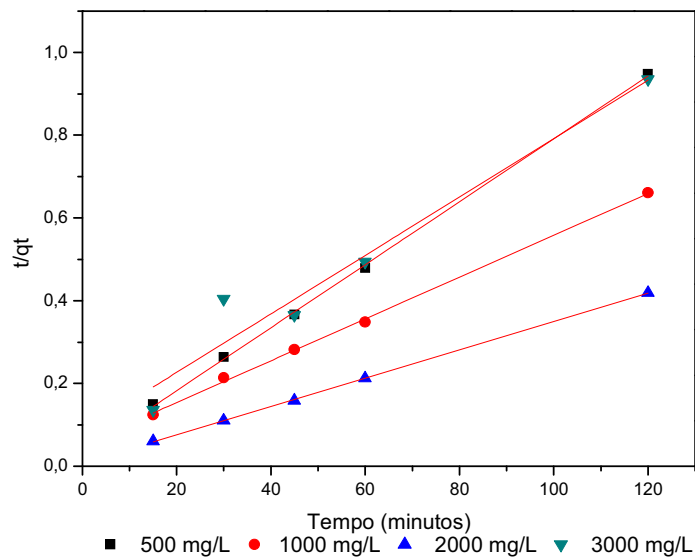


Figura 38: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por água do mar a 500 °C.

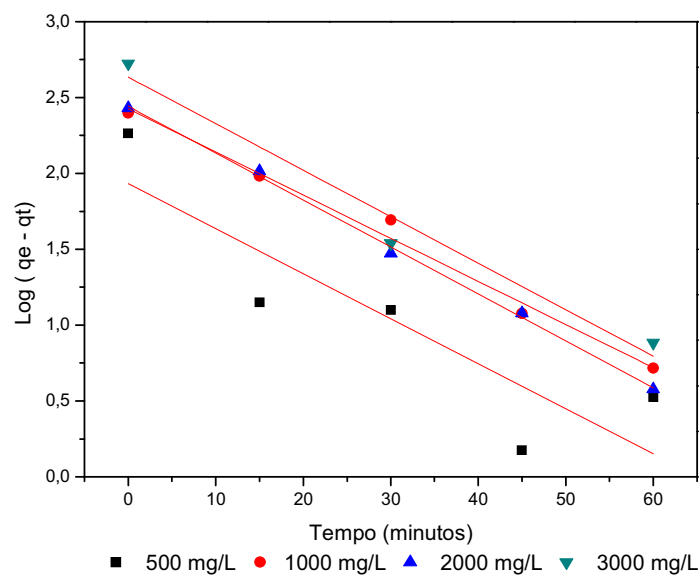


Figura 39: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.

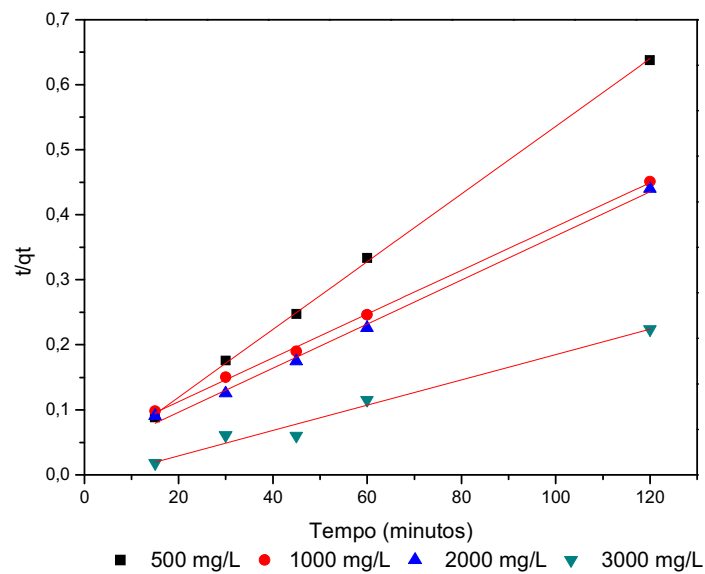


Figura 40: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.

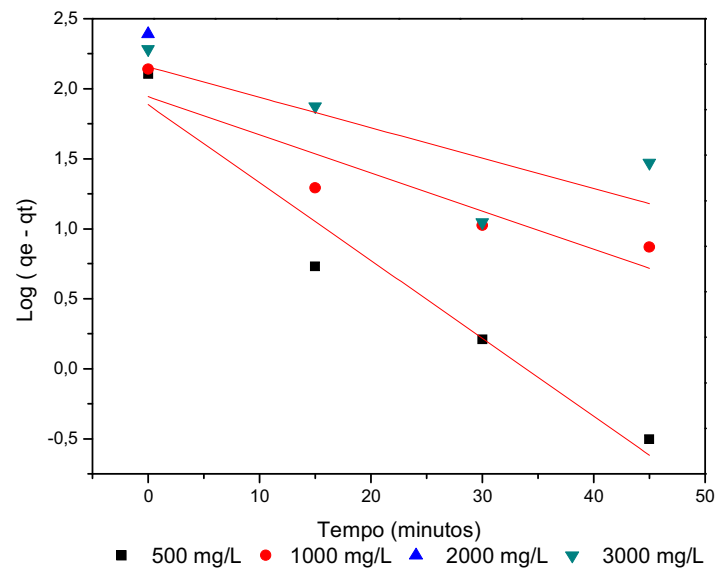


Figura 41: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 400 °C.

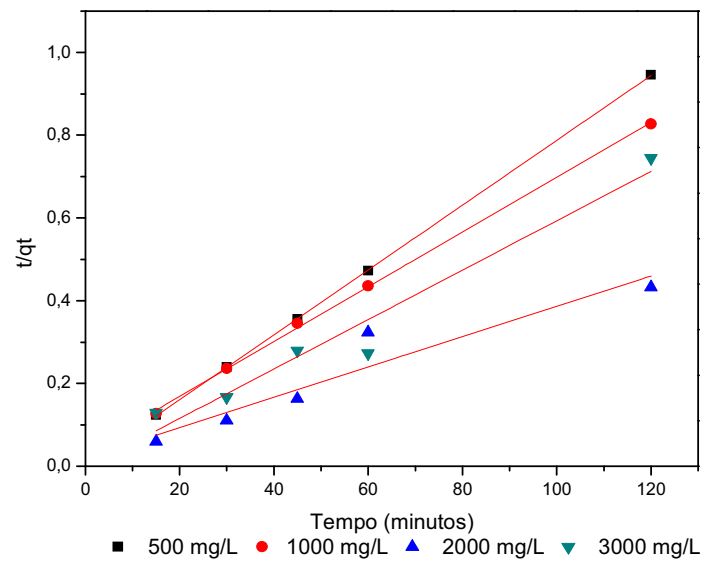


Figura 42: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 400 °C.

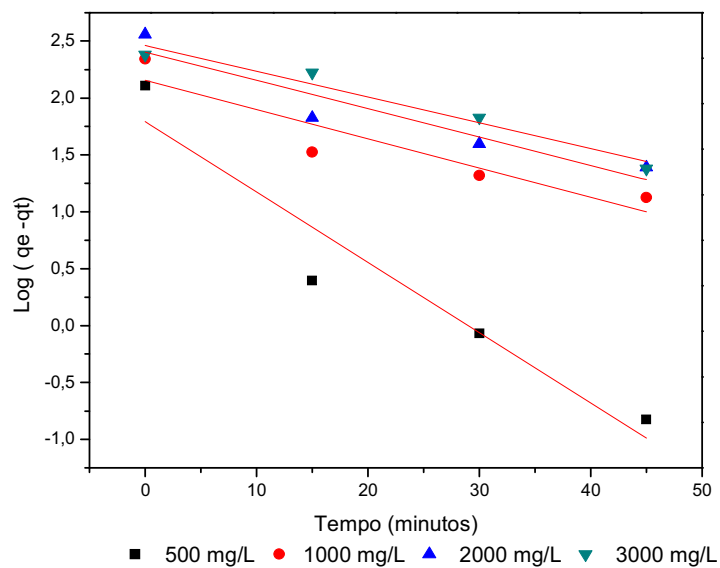


Figura 43: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500 °C.

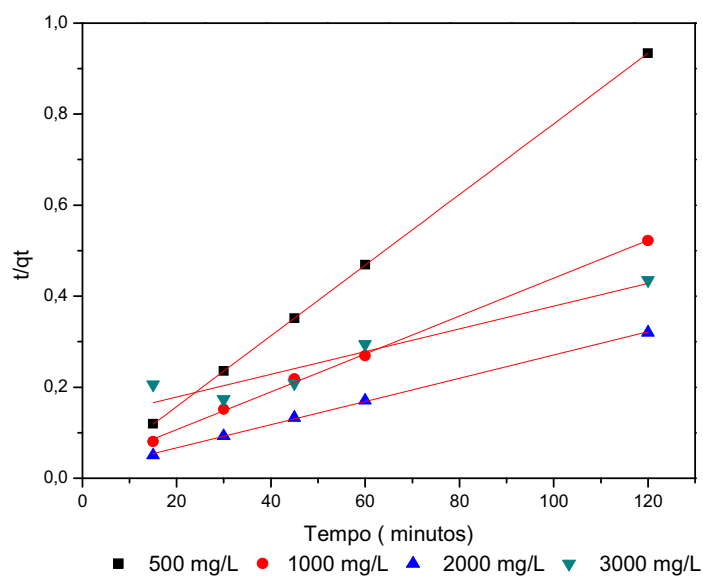


Figura 44: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500 °C.

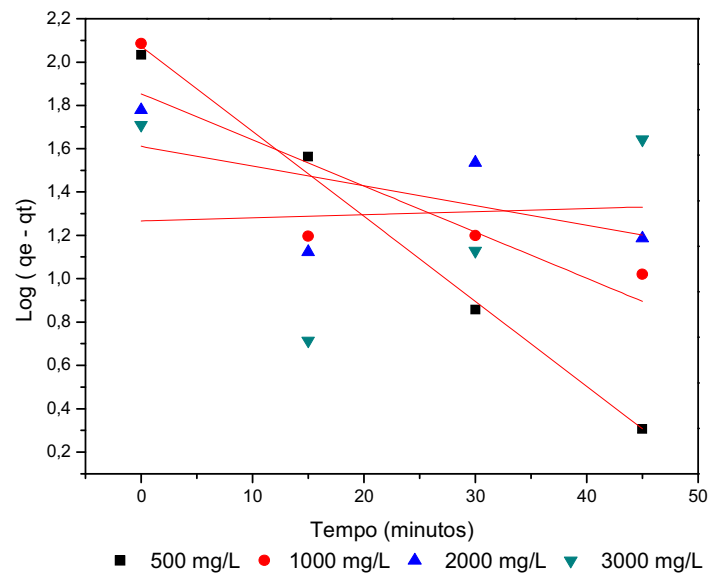


Figura 45: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio.

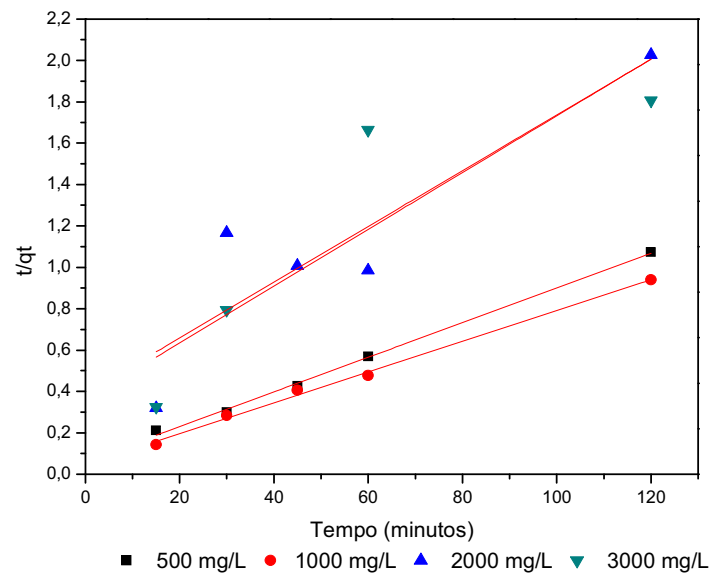


Figura 46: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio.

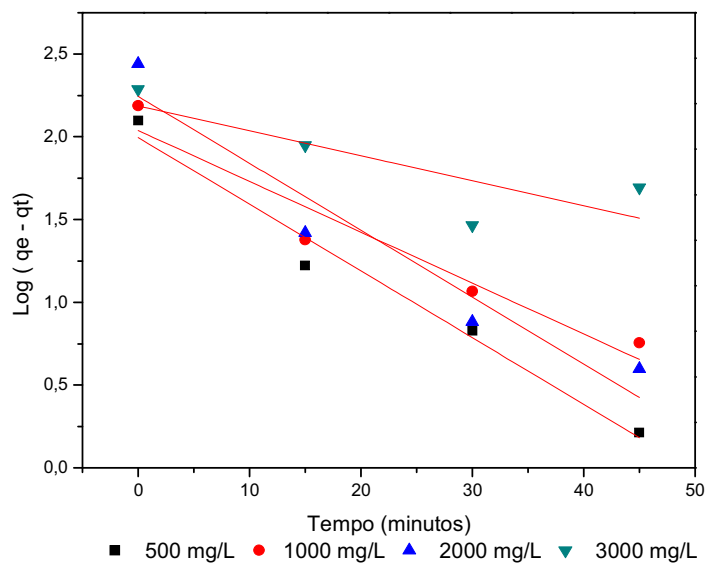


Figura 47: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 400 °C.

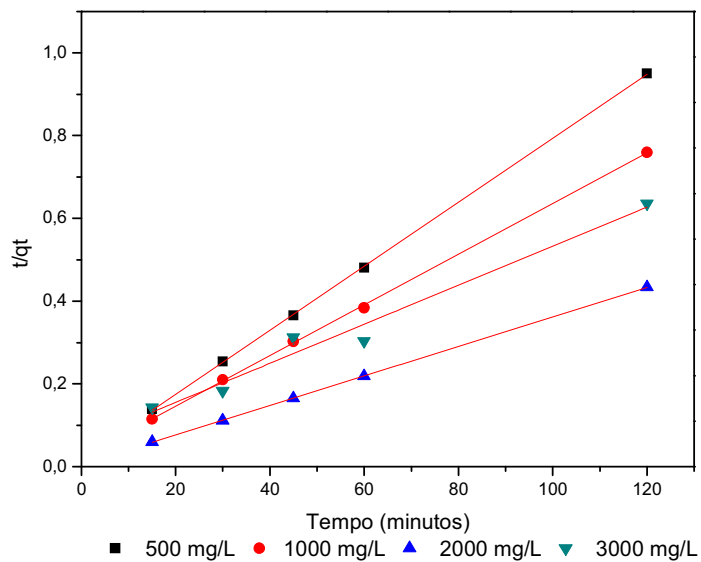


Figura 48: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 400 °C.

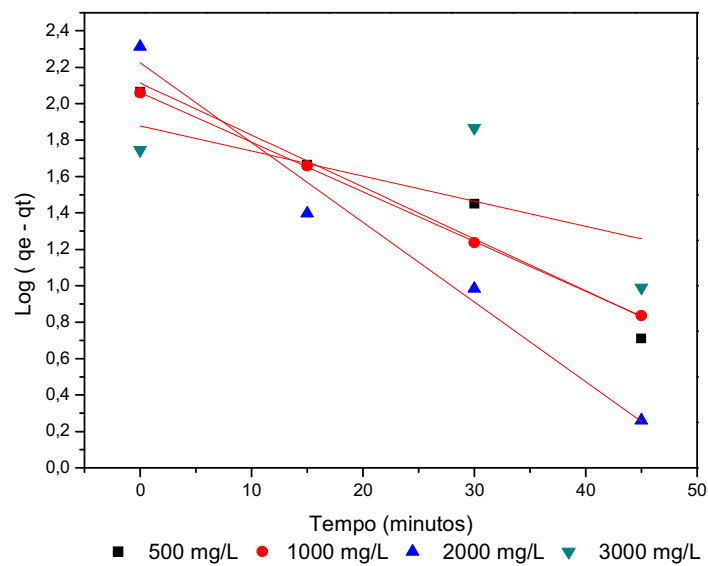


Figura 49: Pseudo-primeira ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C.

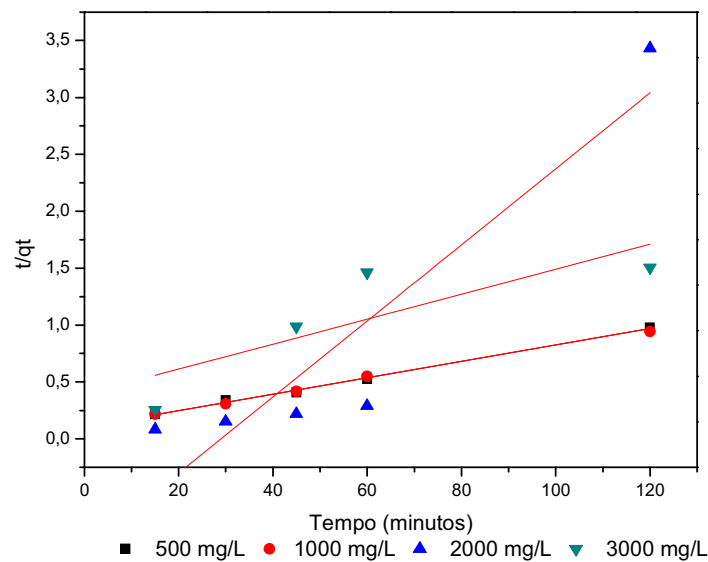


Figura 50: Pseudo-segunda ordem para lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C.

8.2 Anexo 2

No anexo 2 será apresentando as Figuras 51 a 68 com os gráficos da linearização de Langmuir e Freundlich para as lamas ativadas por água do mar, nitrato de cálcio e peróxido de hidrogênio e suas respectivas queimas (400 e 500 °C).

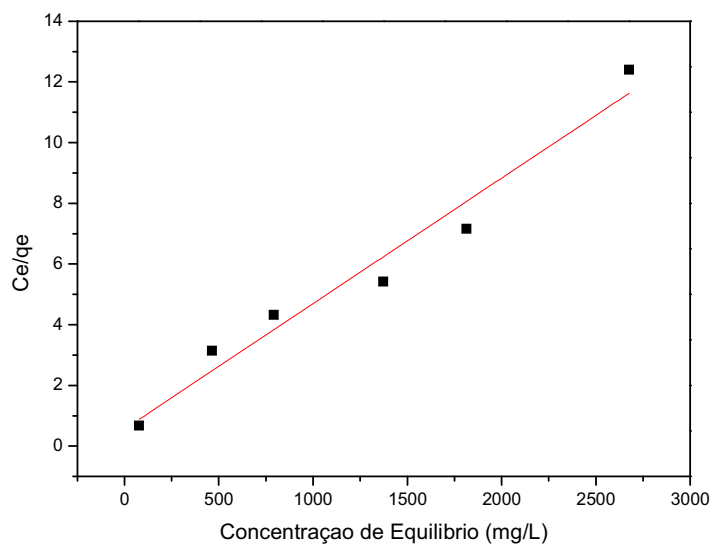


Figura 51: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar.

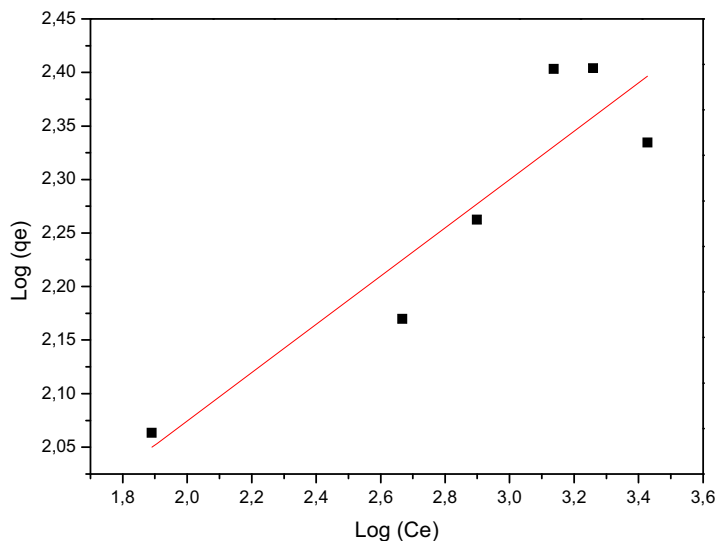


Figura 52: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar.

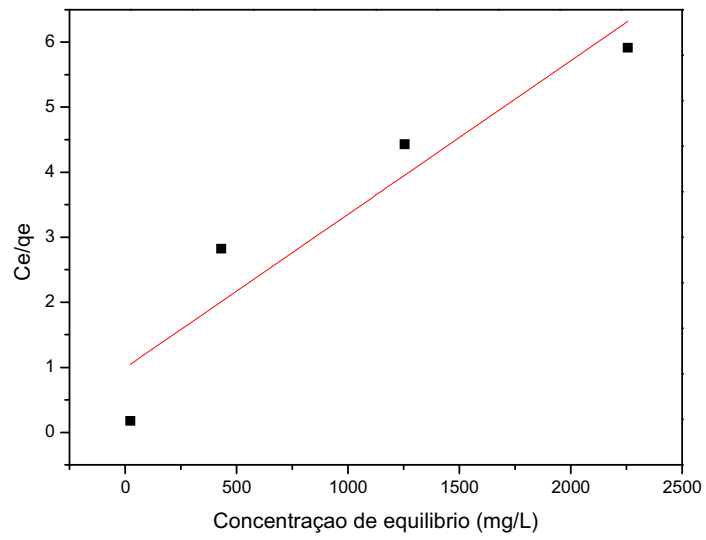


Figura 53: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar a 400 °C.

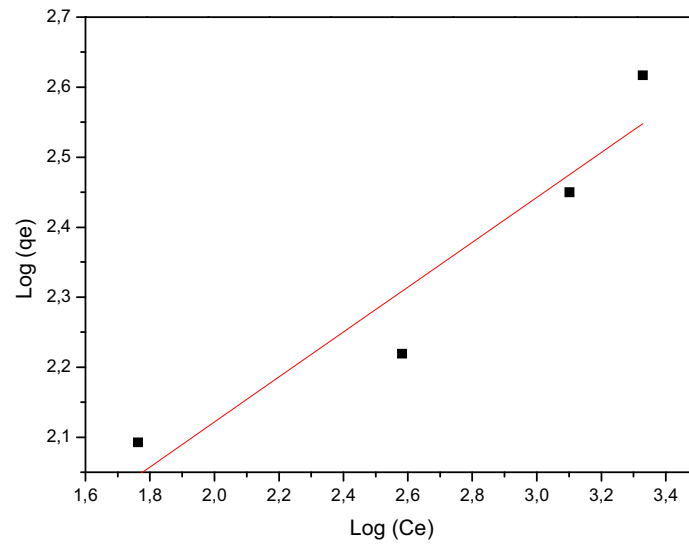


Figura 54: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar a 400 °C.

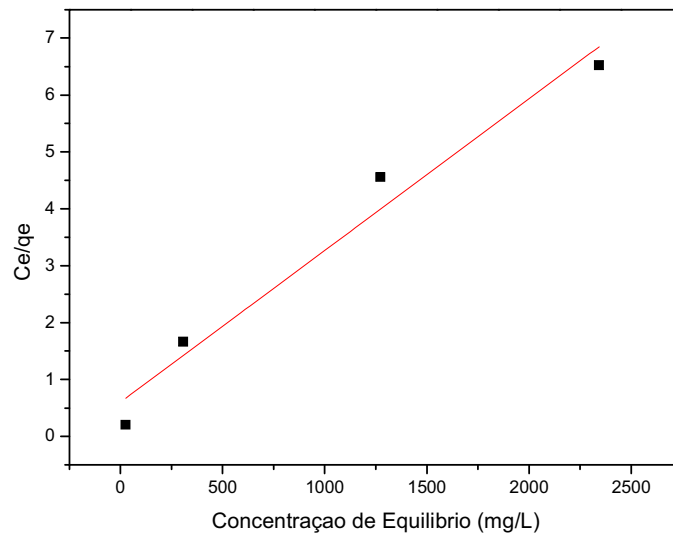


Figura 55: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar a 500 °C.

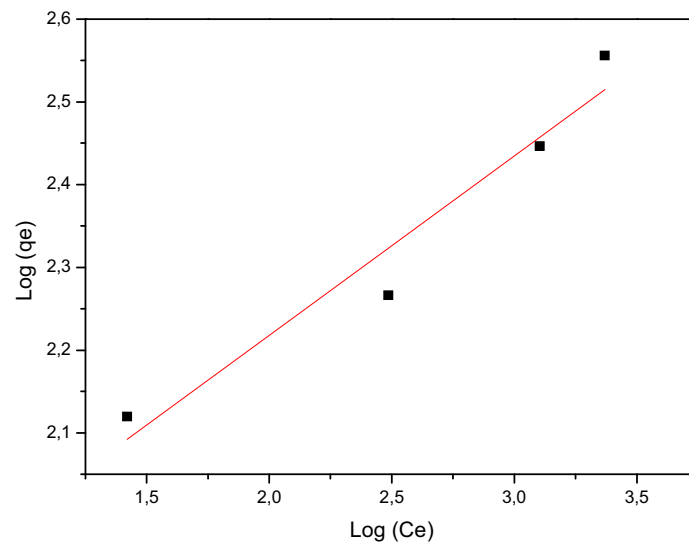


Figura 56: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por água do mar a 500 °C.

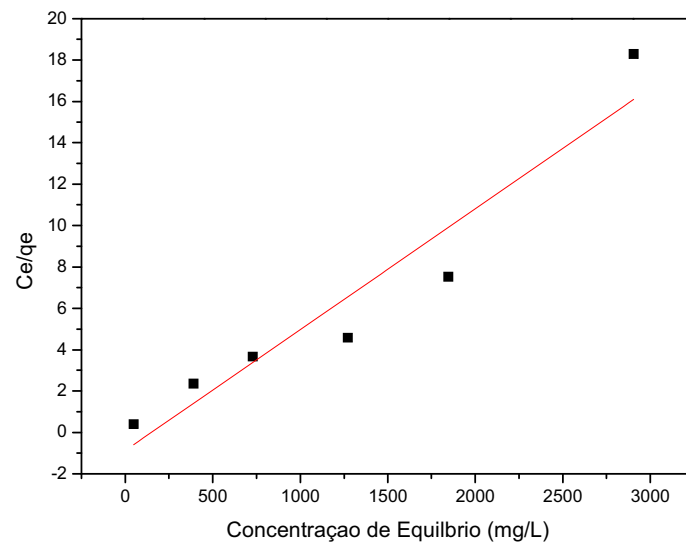


Figura 57: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.

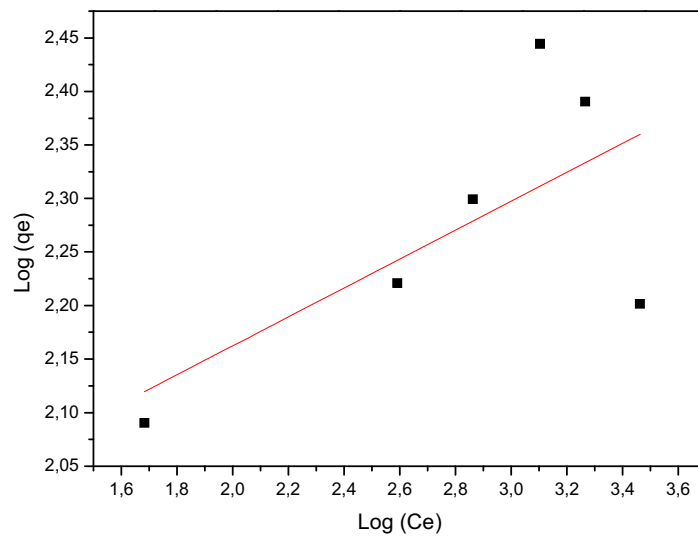


Figura 58: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio.

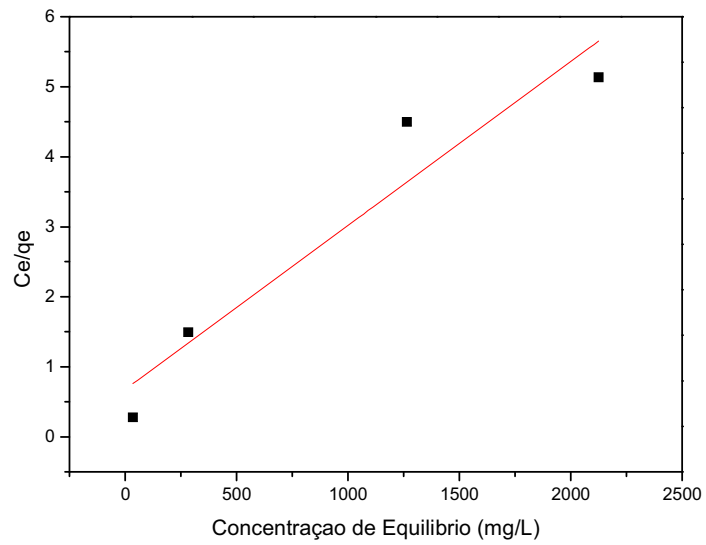


Figura 59: Isotherma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 400 °C.

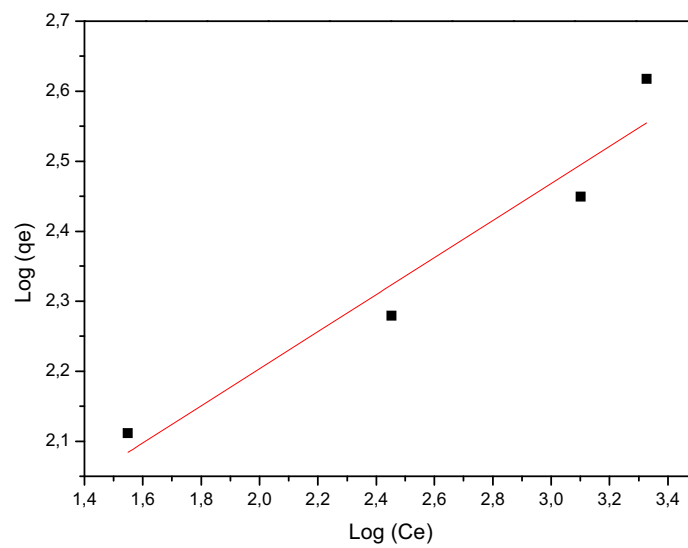


Figura 60: Isotherma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 400 °C.

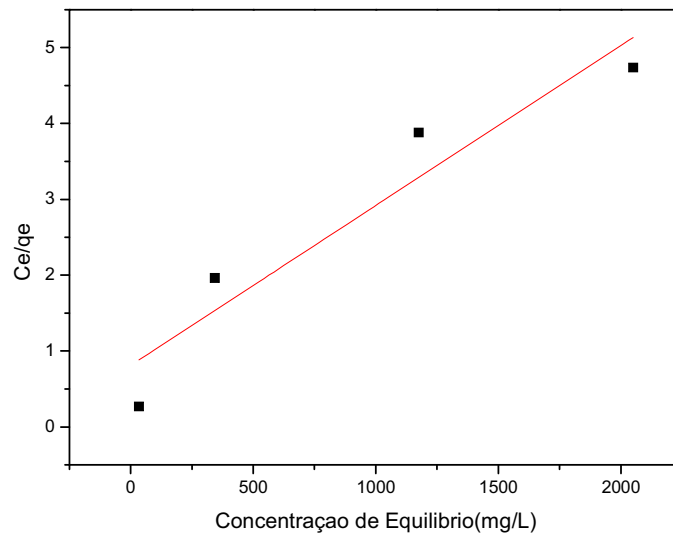


Figura 61: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500 °C.

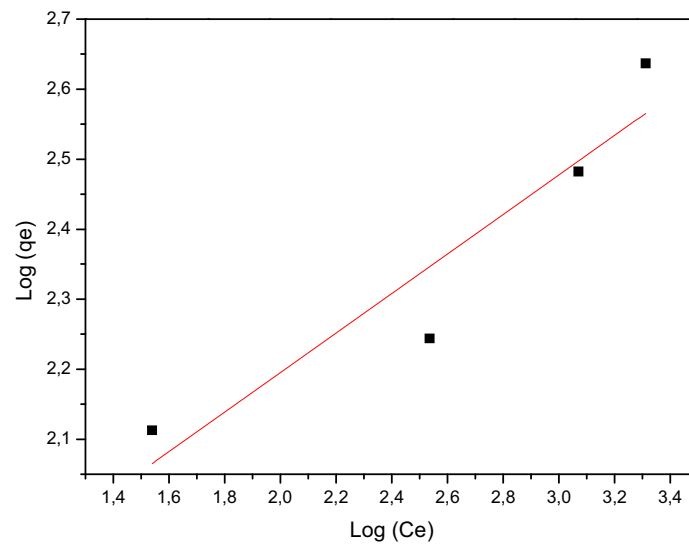


Figura 62: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada por nitrato de cálcio a 500 °C.

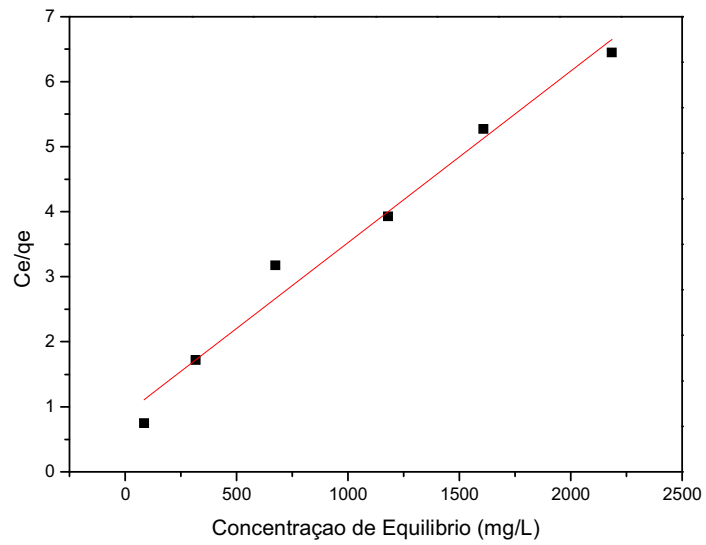


Figura 63: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio.

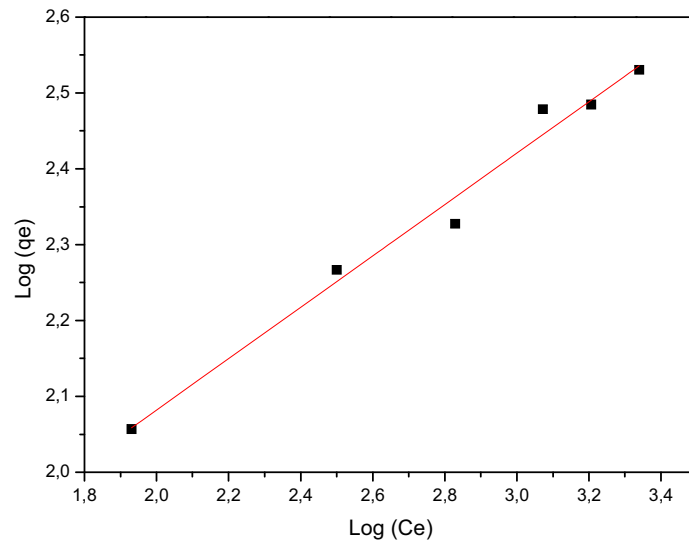


Figura 64: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada peróxido de hidrogênio.

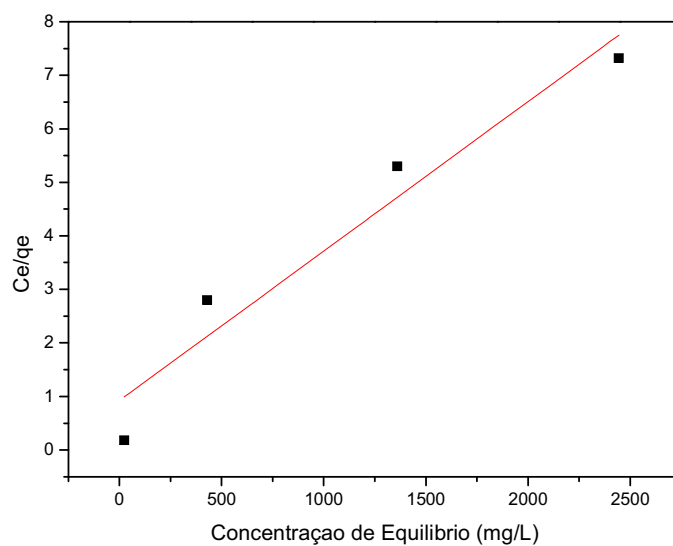


Figura 65: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 400 °C.

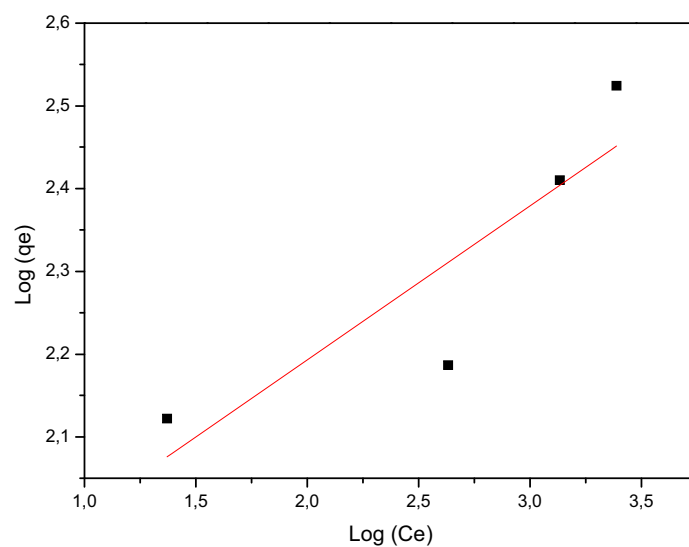


Figura 66: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada peróxido de hidrogênio a 400 °C.

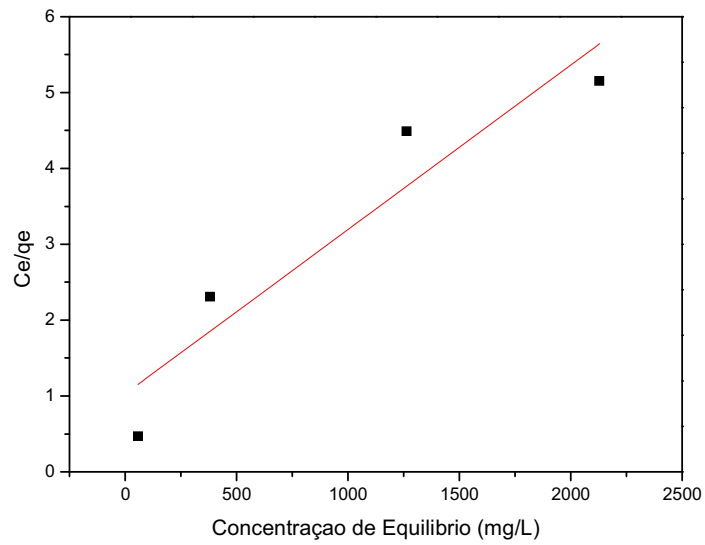


Figura 67: Isoterma de Langmuir linearizada – Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio a 500 °C.

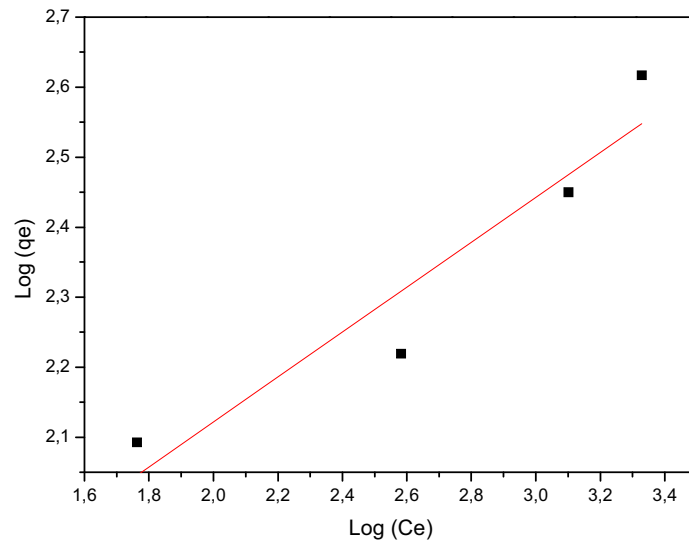


Figura 68: Isoterma de Freundlich linearizada – Lama vermelha ativada peróxido de hidrogênio a 500 °C.