

Adsorção de Cd(II) por lama vermelha natural e com diferentes ativações

Mariana S. G. da Silva*
Beatriz C. Pichinelli
Fabiano T. da Conceição
Rodrigo B. Moruzzi
Lauren N. M. Yabuki
Amauri A. Menegário
Maria Lúcia P. Antunes.

Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento (DEPLAN)
IGCE – UNESP
Campus de Rio Claro (SP)
Rio Claro – SP
Avenida 24 A, 1515
CEP13506-900
Fone: (19) 3526-9358.

* Autora correspondente
marianascia@hotmail.com

RESUMO

Alguns elementos são considerados tóxicos mesmo em baixas concentrações, causando diversos problemas de saúde pública. O cádmio é amplamente utilizado em atividades industriais e pode causar contaminação do solo e da água. A lama vermelha foi estudada para uso como adsorvente na remoção de elementos, compostos de águas residuais e/ou de solo contaminado. No entanto, existem vários compostos e tratamentos que ainda não foram testados. Neste estudo, o potencial de adsorção Cd (II) para lama vermelha natural (LV) e lama vermelha ativada por tratamento térmico a 400°C (LVT) e tratamento químico com HCl a 0,05 mol L⁻¹ (LVQ1) e com Ca(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ (LVQ2) foi avaliado. A LV e a LVT apresentaram maior percentual de adsorção de Cd (II) em solução aquosa. A isoterma de Freundlich foi mais apropriada para descrever o fenômeno da remoção de Cd (II), a lama vermelha ativada termicamente teve a maior capacidade de adsorção, 1,04 mmol de g⁻¹ ou 107,52 mg de g⁻¹. Esses resultados indicam que a LVT tem potencial para uso em aplicações que tratam efluentes e/ou solo contaminado da atividade industrial.

Palavras-chave: Cd (II), lama vermelha, adsorção, cinética, termodinâmica.

ABSTRACT

Some elements are considered toxic even in low concentrations, causing various public health problems. Cadmium is widely used in industrial activities and can cause contamination of soil and water. The red mud was studied for use as adsorbent in the removal of elements, composed of wastewater and/or contaminated soil. However, there are several compounds and treatments that have not yet been tested. In this study, the potential of Cd (II) adsorption for natural red mud (LV) and red mud activated by thermal treatment at 400 ° C (LVT) and chemical treatment with 0.05 mol L⁻¹ HCl (LVQ1) and with Ca(NO₃)₂ 0.1 mol L⁻¹ (LVQ2) was evaluated. The LV and LVT presented higher percentage of Cd (II) adsorption in aqueous solution. The Freundlich isotherm was more appropriate to describe the phenomenon of Cd (II) removal, the thermally activated red mud had the highest adsorption capacity, 1.04 mmol g⁻¹ or 107.52 mg g⁻¹. These results indicate that LVT has potential for use in applications that treat effluents and / or contaminated soil from industrial activity.

Keywords: Cd (II), red mud, adsorption, kinetics, thermodynamics.

1 INTRODUÇÃO

Diversas indústrias são responsáveis pelo descarte de águas residuárias com constituintes que podem ocasionar efeitos adversos ao meio ambiente, se lançados nos recursos hídricos ou em sistemas públicos de esgotos sanitários sem os devidos tratamentos estabelecidos em normas

e legislações específicas. Dentre os constituintes desses efluentes industriais, destacam-se os metais pesados, poluentes não compatíveis com tratamentos biológicos, que sofrem o efeito da amplificação biológica, além de causarem efeitos carcinogênicos e até a morte. O cádmio (Cd) é

considerado um dos metais mais tóxicos, sendo matéria prima em diversas atividades industriais, tais como galvanoplastia e produção de ligas, baterias, pigmentos, componentes eletrônicos e nucleares.

No âmbito do tratamento de despejos industriais e esgoto sanitário, vários métodos têm sido utilizados para remoção de metais, dentre eles: precipitação química, troca iônica, osmose reversa e adsorção. Dentre esses métodos destaca-se a adsorção como sendo uma técnica eficiente, de fácil manipulação, com uma grande variedade de possíveis adsorventes e bom custo-benefício (Nadaroglu *et al.* 2010). Atualmente, os adsorventes mais empregados são aqueles à base de carvão ativado, porém, eles são relativamente caros, com pouca seletividade e baixa eficiência de remoção de contaminantes inorgânicos (Smiljanic *et al.*, 2010). Desta forma, há uma crescente preocupação em desenvolverem-se novos adsorventes de metais pesados utilizando-se materiais disponíveis, como os resíduos industriais. Estudos realizados mostram o uso de cinzas volantes, lamas de alto-forno, lodos, resíduos de fábricas de chá, polpa de beterraba, entre outros, como adsorventes de baixo-custo de metais pesados em águas residuárias, além da lama vermelha, ou *red mud*, um dos mais promissores adsorventes da atualidade (Ahmaruzzaman, 2011).

A lama vermelha é um resíduo insolúvel gerado no processo de obtenção do alumínio da bauxita, por meio do processo Bayer, o qual é disposto em locais adequados denominados lagoas de disposição. A lama vermelha possui elevado teor alcalino e é composta por finas partículas de óxidos e hidróxidos de sílica, alumínio, ferro, cálcio e titânio, podendo também conter elementos traços de óxidos de outros metais (Hind *et al.* 1999). A quantidade de lama vermelha gerada durante o beneficiamento pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida, o que demanda uma grande área de disposição, altos custos e riscos ambientais para a indústria do alumínio (Hind *et al.* 1999). A lama vermelha não é classificada como um rejeito perigoso, mas sua disposição inadequada pode acarretar em problemas como contaminação de águas superficiais e subterrâneas por NaOH, Fe, Al ou outro agente químico e danos à flora e fauna da

região de entorno das lagoas de disposição (Hind *et al.* 1999; Silva Filho *et al.* 2007).

Estudos apontam que a lama vermelha apresenta propriedades de adsorção, principalmente quando ativada térmica ou quimicamente, constituindo-se em um adsorvente de baixo custo de obtenção, que pode ser empregado no tratamento de águas de abastecimento e residuárias, adsorvendo metais e íons metálicos tóxicos, ânions inorgânicos e orgânicos, e bactérias (Rai *et al.*, 2012). Trabalhos recentes na literatura apresentam seu potencial de adsorção para metais, arsênio (As), fluoreto e corantes (Akin *et al.*, 2012; Conceição *et al.*, 2016; Costa *et al.*, 2009; Fu *et al.*, 2010; Geyikçi *et al.*, 2012.; Grudić *et al.*, 2013; Jesus, 2011; Liang *et al.*, 2014; Nadaroglu *et al.*, 2010; Pichinelli *et al.*, 2017; Pulford *et al.*, 2012; Sahu, Patel & Ray, 2011; Ratnamala *et al.* 2012; Smiciklas *et al.*, 2014; Smiljanic *et al.*, 2010; Souza *et al.*, 2013; Souza *et al.* 2013).

Além disso, estudos visando a neutralização da lama vermelha também veem sendo realizados, tais como lavagem simples com água, fervura com ácido, ativação com ácido e com CO₂ (Apak *et al.* 1998a; Apak *et al.*, 1998b; Cengeloglu *et al.*, 2006; Grudić *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2014; Nadaroglu, Kalkan & Demir, 2010; Sahu *et al.*, 2011; Santona *et al.*, 2006; Smiciklas *et al.*, 2014;). Ainda há outras formas de ativação química como a utilização de água marinha, térmica, com temperaturas variando de 200 a 900°C e com peróxido de hidrogênio (Apak *et al.*, 1998a; Erdem *et al.*, 2004; Grudić *et al.*, 2013; Gupta & Sharma, 2002; Palmer *et al.*, 2010; Smiljanic *et al.*, 2010; Souza *et al.*, 2013; Souza *et al.*, 2013).

Assim, o objetivo deste estudo foi caracterizar a lama vermelha (LV) e a lama vermelha ativada por tratamento térmico a 400°C (LVT) e químico com ácido clorídrico (HCl) 0.05 mol L⁻¹ (LVQ1) e nitrato de cálcio [Ca(NO₃)₂] 0.1 mol L⁻¹ (LVQ2), além de avaliar o potencial de adsorção de Cd(II) de cada material estudado usando isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Ainda, foram realizados testes para verificar a influência do pH, da cinética de adsorção e da termodinâmica, permitindo identificar se estes materiais pode ser considerados uma alternativa para remediação de áreas contaminadas e tratamento de efluentes industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ATIVAÇÃO QUÍMICA DA LAMA VERMELHA

A lama vermelha utilizada neste estudo foi coletada em uma indústria produtora de alumínio localizada no estado de São Paulo. As amostras de lama vermelha natural (LV) a serem ativadas foram destorroadas em cadinhos de porcelana e passadas em peneira com aberturas de 150 μm . Para a ativação com ácido clorídrico (LVQ1), as amostras da lama vermelha natural foram colocadas em béqueres, misturadas ao HCl 0,05 N na proporção de 1:25 (grama de lama vermelha por mL de HCl 0,05 N). A mistura foi colocada na mesa agitadora por 2 horas. Em seguida, permaneceram em repouso para

decação da lama ativada. Então, o sobrenadante foi retirado e a lama vermelha restante foi acrescentada água destilada, repetindo-se o processo por mais uma vez. A lama restante foi seca durante 12 horas a 60°C em uma estufa. Outro tratamento da lama vermelha natural foi feito com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N (LVQ2), e seguiu os mesmos procedimentos da ativação com HCl 0,05 N. No tratamento térmico da lama vermelha natural (LVT), as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana e levadas à mufla à temperatura de 400 °C, onde permaneceram durante duas horas.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS DIFERENTES LAMAS VERMELHAS

Todos os ensaios de caracterização foram realizados para a LV, LVT, LVQ1 e LVQ2. Os valores de pH e condutividade elétrica (CE) foram determinados na proporção 1:25 (grama de lama vermelha por mL de água destilada e deionizada), de acordo com a metodologia de Embrapa (EMBRAPA, 1997). A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), em $\text{mmol}(+) \text{kg}^{-1}$, também foi realizada de acordo com o procedimento de Embrapa (EMBRAPA, 1997). A área específica superficial (ASE) foi obtida a partir de curvas de adsorção de nitrogênio. Para isso, as amostras foram degaseificadas a 200°C, durante um período de 8 horas, e as isotermas de adsorção de nitrogênio, à temperatura de 196°C e faixa de vapor de 0,01 a 0,99, foi realizada utilizando-se o equipamento Micromeritics – Asap Tristar 3000. Os valores das áreas superficiais específicas e do tamanho dos grãos foram determinados por meio do

modelo matemático de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938).

A composição química das amostras de lama vermelha e suas variações ativadas foram obtidas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) no equipamento PHILIPS PW 2400, sendo analisados os seguintes parâmetros: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , MgO , MnO , CaO , P_2O_5 e LOI (perda ao fogo a 1000°C). As análises mineralógicas por difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Siemens D5000, medidas com radiação de Cu ($\text{WL} = 1,542\text{\AA}$) e filtro de Ni. A velocidade do goniômetro foi definida com 3 graus por minuto e tempo de exposição de 1s por cada passo de 0,05°. Além disso, foram obtidas micrografias por meio de elétrons secundários (SEI) utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM-6010LA, acoplado com um sistema de espectrometria de dispersão de energia (EDS).

2.3. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CÁDMIO

Para a análise da influência do pH na adsorção de Cd(II) pela lama vermelha e suas variações ativadas, foram realizados testes de adsorção em cinco diferentes valores de pH: 2, 4, 7, 10 e 12. Para isso, misturou-se 1 g ($\pm 0,01$ g) de amostra à solução do metal na concentração de 1 $\text{mmol} \text{25 mL}^{-1}$. As soluções de Cd(II) foram obtidas a partir de nitrato de cádmio tetra hidratado, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. As amostras

foram agitadas durante 5 horas a 145 rpm em mesa agitadora e a cada 15 minutos foi feito o controle do pH, com soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

Para a elaboração das isotermas, foram feitos testes de adsorção variando-se as concentrações iniciais de Cd(II) para uma mesma massa de lama vermelha. O experimento foi realizado com soluções aquosas preparadas com oito diferentes

concentrações, a partir do sal do metal, variando de 0,5 mmol 25 mL⁻¹ a 4,0 mmol 25 mL⁻¹, em pH 5,0-5,5. Em relação aos estudos cinéticos, foi analisada a variação da concentração remanescente de Cd(II) no decorrer do tempo, em pH 5,0-5,5. Para isso, foram preparadas misturas contendo 1 g (± 0,01 g) da amostra em soluções aquosas de 1 mmol 25 mL⁻¹ de Cd(II). As amostras também foram colocadas na mesa agitadora a 145 rpm e retiradas em tempos distintos (15, 30, 60, 120, 420, 660 e 1440 minutos). A influência da temperatura na adsorção foi estudada por testes de adsorção em temperaturas de 303 K (30°C), 313 K (40°C) e 323 K (50°C), usando 1 g (± 0,01 g) de amostra em solução aquosa de 1 mmol 25 mL⁻¹ de Cd(II), em pH 5,0-5,5, com as amostras agitadas a 145 rpm, por 7 horas.

Após cada experimento, as amostras foram centrifugadas por 25 minutos a 3000 rpm, e as alíquotas analisadas em relação à concentração de Cd(II) remanescente no sobrenadante. A

2.4 ANÁLISE DO AJUSTE MATEMÁTICO AOS DADOS EXPERIMENTAIS

O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado por meio do erro relativo médio (ERM). Os valores de ERM foram calculados pela Equação 3 (Behnamfard *et al.*, 2014). Esses valores podem ser negativos ou positivos, indicando superestimação ou subestimação do modelo empregado, respectivamente, em relação aos dados experimentais. Quanto menor for o valor absoluto de ERM, mais precisa é a estimativa do valor de q_e pelo modelo. O coeficiente de

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos durante a caracterização da lama vermelha e suas variações ativadas. A LV possui pH alcalino (10,2) e EC de 3800 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Após as ativações, os valores de pH e EC decrescem para LVQ1, LVQ2 e LVT. Os valores de CTC foram praticamente idênticos, variando entre 108,5 (LVT) e 112,0 (LVQ1) mmol(+) kg⁻¹. Os menores valores de ASE foram determinados

determinação da concentração do Cd(II) foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), usando o equipamento iCAP 6000 SERIES machine Thermo Scientific, com limite de detecção de 0,002 mg L⁻¹. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas.

A quantidade de metal adsorvida por unidade de adsorvente, q_e , em mmol g⁻¹, foi calculada por meio da Equação 1. Para os cálculos de porcentagem de adsorção (% Ads) foi utilizada a Equação 2.

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

$$\% Ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (2)$$

Onde: C_0 = concentração inicial do metal (mmol 25 mL⁻¹); C_e = concentração final do metal no equilíbrio (mmol 25 mL⁻¹); m = massa do adsorvente (g); V = volume da solução (mL).

determinação da reta (R^2) empregado na avaliação dos ajustes (Behnamfard *et al.*, 2014).

$$ERM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}}{q_{e \text{ exp}}} \right) i \quad (3)$$

Onde: $q_{e \text{ exp}}$ = quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente experimental (mmol g⁻¹); $q_{e \text{ cal}}$ = quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente calculada de acordo com o modelo (mmol g⁻¹); N = número de medições realizadas.

para a LV (31,0 m² g⁻¹) e LVQ1 (79,0 m² g⁻¹), respectivamente. O tamanho dos poros variou entre 1,0 e 4,5 μm , sendo as lamas vermelhas compostas por partículas com diferentes tamanhos, formas e texturas (Figura 1), uma vez que as lamas vermelhas são constituídas por materiais heterogêneos com minerais variando de <1 μm a >10 μm de diâmetro. A morfologia dos minerais não foi alterada após as ativações.

Tabela 1 – Caracterização das diferentes lamas vermelhas usadas neste estudo.

Parâmetro	LV	LVQ1	LVQ2	LVT
pH	10,2	8,7	8,1	10,0
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	3800,0	270,0	138,0	1700,0
CTC ($\text{mmol}_{(+) } \text{kg}^{-1}$)	109,0	112,0	109,5	108,5
ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	31,0	79,0	40,0	56,0
Tamanho dos poros (μm)	3,0 a 4,0	3,0 a 4,0	3,0 a 4,0	1,0 a 4,0

A composição química da lama vermelha e suas variações ativadas podem ser visualizadas na Tabela 2. Os principais componentes são óxido de ferro, alumina e sílica, o que está de acordo com resultados encontrados na literatura para a lama sem tratamento (Smiljanic *et al.*, 2010; Souza *et al.*, 2013). Os resultados referentes à difração de raios-X (Figura 2) indicam que a LV é constituída por gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), quartzo (SiO_2), goethita (FeOOH), dickita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), componente do grupo caulinita, hematita (Fe_2O_3), sodalita ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) e calcita (CaCO_3). A mesma

mineralogia foi observada para as amostras LVQ1 e LVQ2, com exceção da presença da calcita na LVQ2, formada durante o processo de neutralização com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Pichinelli *et al.*, 2017). Para a LVT, o tratamento termal foi responsável pela conversão de goethita para hematita a 234°C ($\text{FeO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$) e de gibbsita para alumina a 272°C ($\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})(\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) (Antunes *et al.*, 2012). Com isso, a predominância de alumina na lama vermelha promove o aumento na ASE na LVT em relação à LV, visto que a alumina possui ASE maior em relação as formas originais de hidróxido de alumínio.

Tabela 2 - Composição química (%) das diferentes lamas vermelhas usadas neste estudo.

Óxido	LV	LVQ1	LVQ2	LVT
SiO_2	16,06	14,85	16,56	16,29
TiO_2	11,20	8,72	7,39	8,66
Al_2O_3	15,50	16,49	25,06	17,50
Fe_2O_3	38,56	35,06	39,57	35,77
MnO	0,28	0,27	0,40	0,24
MgO	0,14	0,12	0,11	0,10
CaO	4,11	8,19	6,12	3,55
Na_2O	4,84	2,31	2,40	4,45
K_2O	0,26	0,29	0,68	0,37
P_2O_5	0,36	0,39	0,47	0,37
LOI ^a	8,70	13,32	1,24	12,70
Total	100,01	100,01	100,00	100,00

^a Perda por ignição.

3.2. INFLUÊNCIA DO pH

A remoção dos metais em soluções aquosas é altamente dependente do pH do meio, pois ele afeta as cargas superficiais das partículas sólidas e o grau de ionização e especiação do adsorvato (Nadaroglu *et al.*, 2010). O resultado da porcentagem de adsorção de Cd(II) em diferentes valores de pH está apresentado na Figura 3. Nos experimentos em pH de 10 e de 12, os valores de C_0 e C_e ficaram abaixo do limite de detecção do ICP OES, devido à precipitação de Cd(II), como já indicado na literatura.^{33,34} Essa precipitação foi confirmada usando-se o software CHEAQS (CHemical Equilibria in Aquatic Systems) (Verweij, 2014).

Para o Cd(II), a maior eficiência de remoção foi em pH de 7, em todas as amostras de lama vermelha. Levando-se em conta o desvio padrão associado às medições, pode-se concluir que a eficiência de remoção foi praticamente a mesma para a remoção de Cd(II) em pH de 7 tanto para LV quanto para LVT, indicando que a ativação térmica não afeta significativamente a eficiência de remoção de Cd(II). Contudo, as ativações químicas diminuem muito a capacidade de adsorção da lama vermelha. Embora tenha sido encontrado o valor de pH ótimo igual a 7, a variação de pH entre 5,0 e 5,5 usadas nos demais experimentos é um valor amplamente utilizado em estudos de adsorção (Nadaroglu *et al.*, 2010;

Smiljanic *et al.*, 2010; Smiciklas *et al.*, 2014; Santona *et al.*, 2006; Verweij, 2014). Este valor é considerado mais adequado, visto que em pH ácido não ocorre a precipitação dos metais. Além

disso, a realização dos demais experimentos de adsorção com o pH entre 5,0 e 5,5 permite diminuir o consumo de insumos.

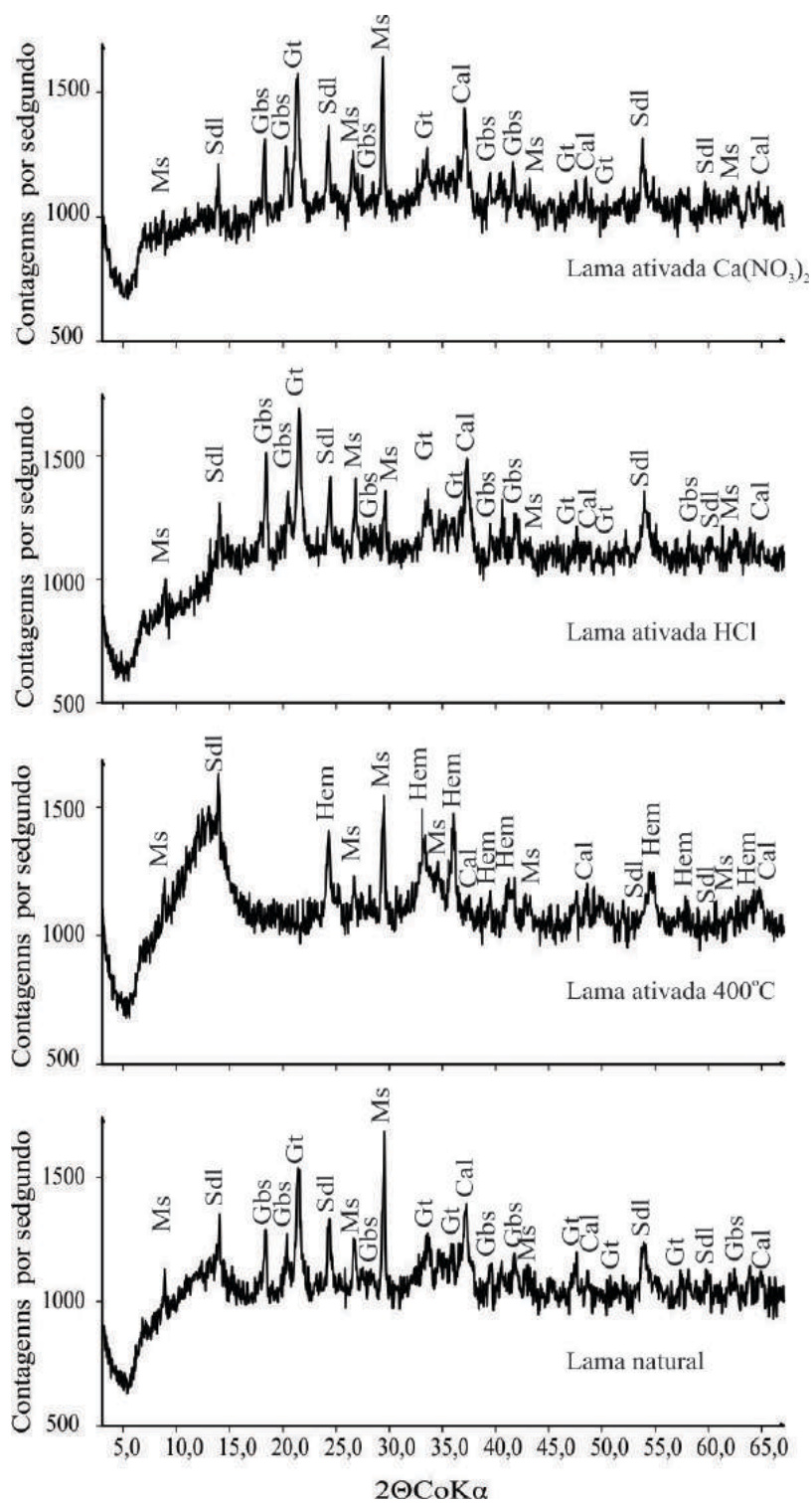


Figura 1
Difratograma e microfotografias dos grãos das diferentes lamas vermelhas utilizadas neste estudo. Cal - calcita, Kln - caulinita, Gbs - gibbsita, Gt - goethita, Hem - hematita, Qtz - quartzo, S - sodalita.

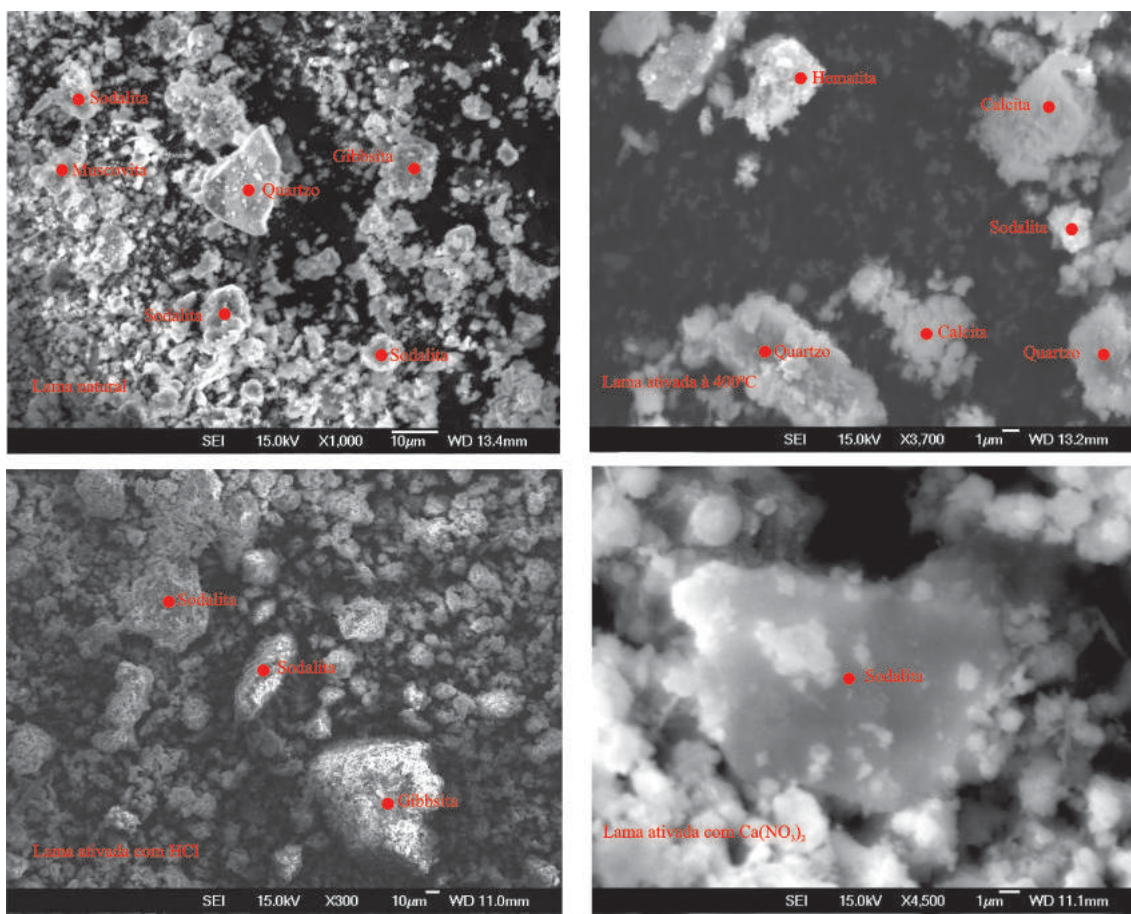


Figura 2

Microfotografias dos grãos das diferentes lamas vermelhas utilizadas neste estudo.

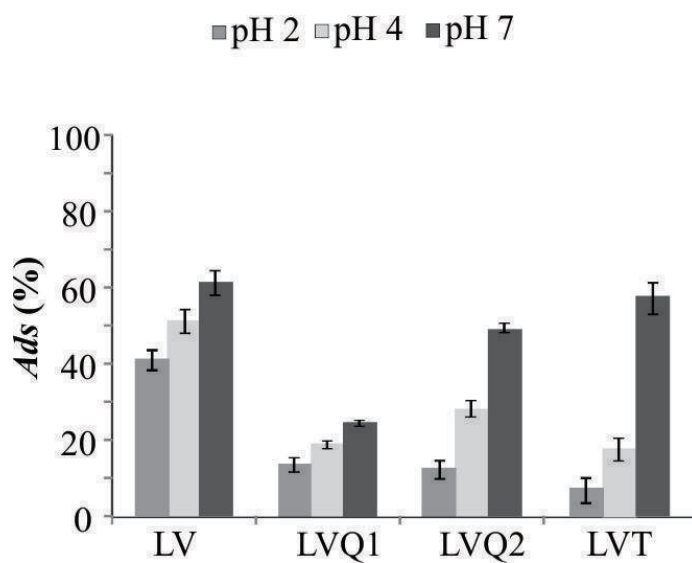


Figura 3

Porcentagem de adsorção de Cd(II) pelas lamas vermelhas em diferente valores de pH.

3.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção descrevem a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase sólida e sua concentração na fase líquida, em temperatura constante (Souza *et al.*, 2013). O modelo da isoterma de Freundlich (Equação 4) considera a não uniformidade das superfícies reais e descreve a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração (Di Bernardo, 2005; Valladares *et al.*, 1998). O modelo da isoterma de Langmuir (Equação 6) assume a existência de um número fixo de sítios acessíveis na superfície do adsorvente, os quais possuem a mesma energia, que independe da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças (Andia, 2009; Tchobanoglous, *et al.*, 2003).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Onde: K_F = fator de capacidade de adsorção de Freundlich ($(\text{mmol g}^{-1}) \cdot (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$); $1/n$ = parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich; $q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção de Lagmuir (mmol g^{-1}); K_L = constante de adsorção no equilíbrio de Lagmuir ($\text{mmol}^{-1} \text{L}$).

Os parâmetros das isotermas Freundlich e Langmuir estão apresentados na Tabela 3. Na Figura 4 são apresentadas as isotermas de adsorção ajustadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir. Os melhores ajustes foram obtidos pelo modelo de Freundlich, apresentando valores absolutos de ERM menores que os apresentados pelo modelo de Langmuir. Os mais altos valores de R^2 foram obtidos pelo modelo de Freundlich para todas as amostras estudadas, confirmando os valores de ERM (Tabela 3). Assim, o modelo de Freundlich representou mais adequadamente o fenômeno de adsorção de Cd(II) na LV e suas ativações, para as condições investigadas nesse trabalho.

Tabela 3 - Parâmetros de adsorção obtidos pelos modelos de Freundlich e Langmuir para a adsorção de Cd(II) pela LV e suas diferentes ativações, em pH 5,0-5,5.

Amostra	Freundlich				Langmuir			
	K_F^*	$1/n$	R^2	ERM	$q_{m\acute{a}x}$ (mmol g^{-1})	K_L^{**}	R^2	ERM
LV	0,40	0,14	0,92	1,45	0,87	-0,84	0,90	4,28
LVQ1	0,17	0,28	0,95	1,68	0,14	-8,54	0,92	8,06
LVQ2	0,28	0,17	0,96	1,97	0,68	-6,41	0,89	7,26
LVT	0,96	0,22	0,96	1,40	1,09	-3,03	0,90	5,47

* [$(\text{mmol g}^{-1}) (25 \text{ mL mmol}^{-1})^{1/n}$]; ** (25 mL mmol^{-1})

Os valores de capacidade máxima de adsorção de Cd(II), em pH 5,0-5,5, foram de $0,87 \text{ mmol g}^{-1}$ ou $97,44 \text{ mg g}^{-1}$ para LV, $0,14 \text{ mmol g}^{-1}$ ou $15,68 \text{ mg g}^{-1}$ para LVQ1, $0,68 \text{ mmol g}^{-1}$ ou $76,16 \text{ mg g}^{-1}$ LVQ2 e $1,04 \text{ mmol g}^{-1}$ ou $107,52 \text{ mg g}^{-1}$ LVT. O valor encontrado para a LVT foi maior que valores encontrados na literatura (Tabela 4) para a adsorção de Cd(II) por lama vermelha tratada com água marinha e HCl, com óxido de ferro e combinada com cimento (Grudić *et al.*, 2013; Ju *et al.*, 2012; Khan *et al.*, 2015;).

Acredita-se que a adsorção na lama vermelha ocorra em grande parte devido à presença da sodalita, um tectossilicato de cálcio e sódio, que possui estrutura porosa e aberta, e é considerado

um mineral tipo zeólita, exibindo permanentemente carga negativa em sua superfície (Smiciklas *et al.*, 2014). Esse mineral é o principal responsável pela capacidade de adsorção da lama vermelha, além de outros minerais com importância secundária, tais como óxidos de ferro e de alumínio (Santona *et al.*, 2006). O tratamento químico com HCl solubiliza uma parte das sodalitas e praticamente todas as micas presentes na lama vermelha (Santona *et al.*, 2006). Assim, sua capacidade de adsorção de Cd(II) diminui, apesar de haver um aumento na ASE da LVQ1 em relação à LV. Tal fato confirma que a sodalita é o mais importante mineral no processo de adsorção de Cd(II) pela LV e suas diferentes ativações.

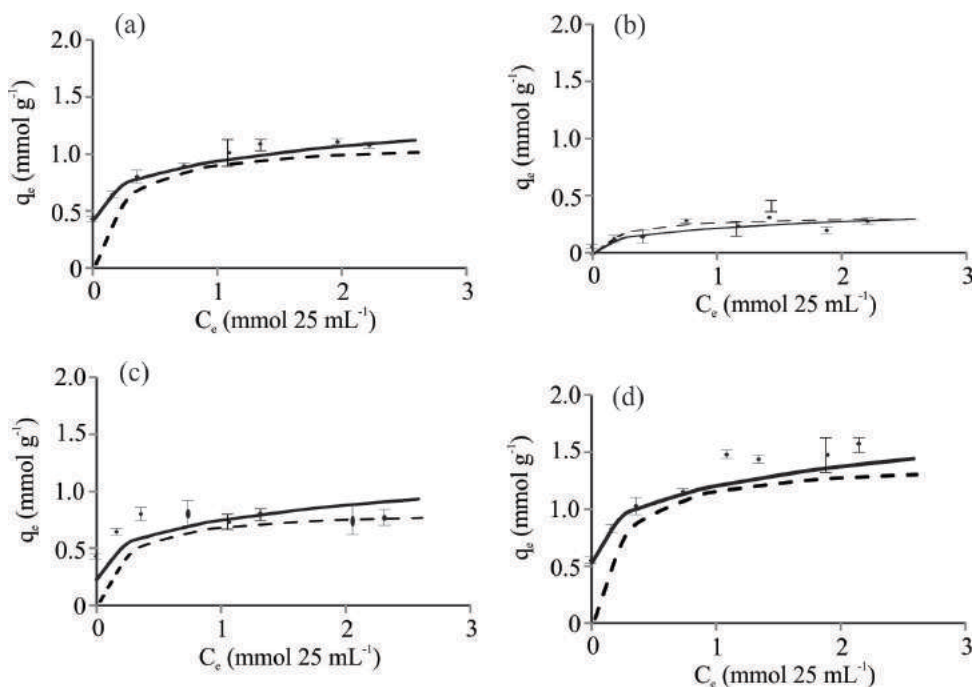


Figura 4
Isotermas de adsorção de Freundlich (linha contínua) e Langmuir (linha tracejada Cd(II) pela LV(a), LVQ1(b), LVQ2(c) e LVT(d), em pH 5,0-5,5.

Tabela 4 - Comparação da capacidade de adsorção de Cd(II) (mg g^{-1}) para as diferentes lamas vermelhas com outros estudos.

	Tratamento	Capacidade de adsorção	Referência
Cd(II)	Natural	97,44	Presente estudo
	Ácido clorídrico	15,68	
	Nitrato de cálcio	76,16	
	Térmico a 400 °C	107,52	
	Água marinha e HCl	24,64	GRUDIĆ <i>et al.</i> 2013
	Combinada com cimento	10,78	JU <i>et al.</i> 2012
	Óxido de ferro	0,12	KHAN <i>et al.</i> 2015

3.4. CINÉTICA DA REAÇÃO DE ADSORÇÃO

O tempo de equilíbrio do processo de adsorção de Cd(II) pela LV e suas diferentes ativações, em pH 5,0-5,5, é apresentado na Figura 5. Pode-se observar que a estabilização iniciou-se a partir de 420 minutos. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados para explicar a cinética da reação e analisar o mecanismo de controle do processo de adsorção. A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren está apresentada na Equação 6 (Ho & Mckay, 1998). A equação para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é representada pela Equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Onde: q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mmol g^{-1}); q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mmol g^{-1}); k_1 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 : constante de velocidade de pseudo segunda-ordem de adsorção (g (mmol.min)^{-1}).

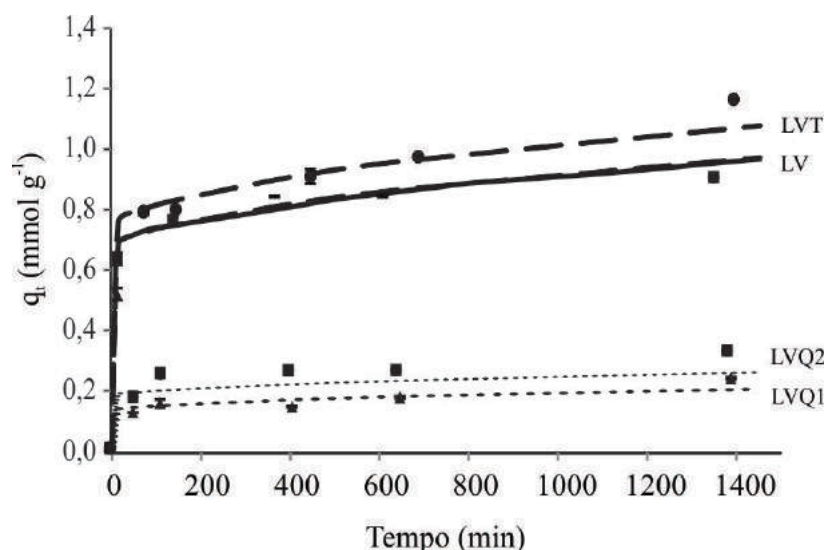


Figura 5
Tempo de equilíbrio da adsorção de Cd(II) pela LV(a), LVQ1(a), LVQ2(c) e LVT(d), em pH 5,0-5,5.

A partir do ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais da adsorção, em pH 5,0-5,5, foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 5. Comparando os parâmetros dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e sua adequação aos dados experimentais com base nos valores de ERM e os valores de R^2 , o modelo de pseudo-segunda

ordem é o que se ajusta melhor aos dados experimentais. O melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem sugere processos de adsorção química, envolvendo processos de doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (Alves, 2012).

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de Cd(II) pela LV e suas diferentes ativações, em pH 5,0-5,5.

Amostra	LV	LVQ1	LVQ2	LVT
$q_{e(exp)} (mmol g^{-1})$	0,93	0,36	0,32	0,97
Pseudo-primeira ordem				
$q_e (mmol g^{-1})$	0,10	0,07	0,13	0,12
$k_1 \times 10^3 (min^{-1})$	- 0,92	- 1,61	7,14	- 2,53
R^2	0,48	0,15	0,98	0,97
ERM	107,97	71,73	69,22	189,34
Pseudo-segunda ordem				
$q_e (mmol g^{-1})$	0,92	0,35	0,26	0,97
$k_2 \times 10^3 (g (mmol min)^{-1})$	0,14	0,04	-143,23	0,09
R^2	0,99	0,94	0,99	0,99
ERM	4,07	14,74	22,2	5,93

3.5. TERMODINÂMICA

O estudo da termodinâmica permite verificar a natureza das reações de adsorção, endotérmicas ou exotérmicas. A variação da energia livre padrão ou energia de Gibbs (ΔG°) em $J.mol^{-1}$ foi calculada a partir da Equação 8, para a condição de equilíbrio termodinâmico (Önal, 2006).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (8)$$

Onde: R = constante do gás ($J (mol.K)^{-1}$); k_c = constante de equilíbrio; T = temperatura em K.

O valor de k_c foi obtido por meio da Equação 9.

$$k_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (9)$$

Onde: C_{Ae} e C_e = concentração de equilíbrio de íons do adsorvato no adsorvente, e na solução ($mmol mL^{-1}$), respectivamente.

A variação de entalpia (ΔH°) em kJ mol^{-1} e a variação de entropia (ΔS°) em J (mol.K)^{-1} de adsorção foram obtidas a partir de equação van't Hoff (Equação 10) (ÖNAL, 2006). As constantes foram obtidas a partir da inclinação e interceptão da reta no gráfico de $\ln K_c$ em função de $1/T$.

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

Onde: $-\Delta H^\circ/R$ = coeficiente angular da reta no gráfico de van't Hoff; $\Delta S/R$ = intercepto do gráfico de van't Hoff.

A porcentagem de adsorção de Cd(II) pela LV e suas ativações em diferentes temperaturas (303 K, 313 K e 323 K), em pH 5,0-5,5, está

apresentada na Figura 6. É possível perceber que a porcentagem de adsorção de Cd(II) aumenta com a elevação da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos obtidos estão apresentados na Tabela 6. Os valores positivos para ΔH° indicam ocorrência de reações endotérmicas, e valores positivos de ΔS° indicam afinidade das lamas vermelhas por Cd(II) (Chowdhury *et al.*, 2011). Para ΔG° observam-se valores negativos e positivos, os negativos confirmam a viabilidade do processo e natureza espontânea de adsorção, que é o caso a 323 K para LV, e a 313 K e 323 K para LVT. O crescimento do valor absoluto de ΔG° com o aumento da temperatura sugere aumento da afinidade de adsorção de Cd(II), pela LVT, com a temperatura (Chowdhury *et al.*, 2011).

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cd(II) pela LV e suas diferentes ativações, em pH 5,0-5,5.

Amostra	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (J (mol K)^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})		
			303 K	313 K	323 K
LV	9,34	29,71	0,30	0,14	-0,30
LVQ1	42,48	119,35	6,52	4,70	4,16
LVQ2	10,21	13,93	6,06	5,71	5,79
LVT	13,49	43,89	0,16	- 0,16	- 0,72

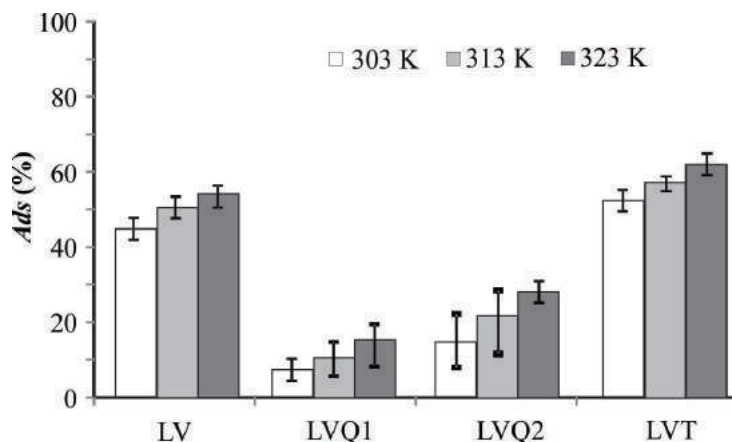


Figura 6
Porcentagem de adsorção de Cd(II) em diferentes temperaturas pela LV(a), LVQ1(b), LVQ2(c) e LVT(d), em pH 5,0-5,5.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, a caracterização da lama vermelha e adsorção de Cd(II) pela lama vermelha natural (LV) e em diferentes ativações químicas ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ - LVQ1 e $\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ - LVQ2) e térmica (400°C) foram avaliadas. O tratamento térmico da LV a 400°C aumentou a área superficial específica devido à mudança de goethita para hematita e gibbsita

para alumina e decréscimo dos poros das partículas. A mais alta porcentagem de remoção de Cd(II) foi observada na LVT em valores de pH 5,0-5,5. A remoção de Cd(II) em soluções aquosas obedece ao modelo de Freundlich, com máxima capacidade de adsorção relacionada à LVT ($1,04 \text{ mmol g}^{-1}$ ou $107,52 \text{ mg g}^{-1}$). O tempo de equilíbrio do processo de adsorção de Cd(II)

pela LV e suas diferentes ativações, em pH 5,0-5,5, iniciou-se a partir de 420 minutos, sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais, sugerindo processos de adsorção química. A porcentagem de adsorção de Cd(II) aumenta com o incremento de temperatura e os valores de ΔH° e ΔS° positivos indicam que a reação de

adsorção é endotérmica e afinidade entre o Cd(II) e a LV e suas diferentes ativações. Assim, este estudo sugere que o uso da LV ou com diferentes ativações, especialmente a ativada termicamente, tem um potencial de uso no tratamento de efluentes ou remediação de solos contaminados de áreas com atividades industriais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - Processos 2009/02374-0 e 2013/00994-6), Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico (CNPq - Processo 480555/2009-5) e a Companhia Brasileira de Alumínio (CBA).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmaruzzaman, M. 2011. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 166: 36-59.
- Akin, I.; Arslan, G.; Tor, A.; Ersoz, M.; Cengeloglu, Y. 2012. Arsenic (V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud. *J. Hazard. Mater.*, 235-236: 62-68.
- Alves, C. C. O. 2012. Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Belo Horizonte, Brasil, 209f.
- Andia, P. M. 2009. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 138f.
- Antunes, M. L. P.; Couperthwaite, S. J.; Conceição, F. T.; Jesus, C. P. C.; Kiyohara, P. K.; Coelho, A. C. V.; Frost, R. L. 2012. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51: 775-779.
- Apak, R.; Guclu, K.; Turgut, M. H. 1998a. Modeling of Copper (II), Cadmium (II), and Lead (II) adsorption on red mud. *J. Colloid Interface Sci.*, 23: 122-130.
- Apak, R.; Tütem, E.; Hügül, M.; Hizal, J. 1998b. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). *Water Res.*, 32: 430-440.
- Behnamfard, A.; Salarirad, M. M.; Vegliò, F. 2014. Removal of Zn (II) ions from aqueous solution by ethyl xanthate impregnated activated carbons. *Hydrometallurgy.*, 144-145: 39-53.
- Bhattacharya, K. G.; Gupta, S. S. 2008. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, 136: 1-13.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309-319.
- Cengeloglu, Y.; Tor, A.; Ersoz, M.; Turgut, M. H.; Sep. Purif. Technol., v.51, 2006, p.374.
- Chowdhury, S.; Mishra, R.; Saha, P.; Kushwaha, P. 2011. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265: 159-168.
- Conceição, F. T.; Pichinelli, B. C.; Silva, M. S. G.; Moruzzi, R. B.; Menegario, A. A.; Antunes, M. L. P. 2016. Cu(II) adsorption from aqueous solution using red mud activated by chemical and thermal treatment. *Environ. Earth Sci.*, 75: 1-7.
- Costa, E. T. S.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Lopes, G.; Visoli, E. L.; Oliveira, L. C. A. 2009. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. *Quim. Nova*. 32: 868-847.
- Di Bernardo, L. 2005. Métodos e técnicas de tratamento de água, São Carlos: RiMA. 788f.
- Embrapa. 1997. Manual de Métodos de Análise de Solo, 2nd ed. 212f.
- Erdem, M.; Altundogan, H. S.; Tumen, F. 2004. Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite. *Min. Eng.*, 17: 1045-1052.
- Fu, J.; Song, R.; Mao, W.; Wang, Q.; An, S.; Zeng, Q.; Zhua, H. 2010. Adsorption of disperse blue 2BLN by microwave activated red mud. *Environ. Prog. Sustainable Energy*. 30: 558-566.
- Geyikçi, F.; Kiliç, E.; Çoruh, S.; Elevli, S. 2012. Modeling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN. *Chem. Eng. J.* 183: 53-59.

- Grudić, V. V.; Brašanac, S.; Vukašinović-Pešić, V. L.; Blagojević, N. Z. 2013. Sorption of cadmium from water using neutralized red mud and activated neutralized red mud. *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, 8: 933-943.
- Gupta, V.K.; Sharma, S. 2002. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3612-3617.
- Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; Grocott, S. C. 1999. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids Surf. A.*, 146: 359-374.
- Ho, Y. S. Mckay, G.; 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans. IChemE.*, 76:332.
- Jesus, C. P. C. 2011. Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade na adsorção do corante têxtil reativo azul 19. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Bauru. 131f.
- Ju, S.; Lu, S.; Peng, J.; Zhang, L.; Srinivasakannan, C.; Guo, S.; Li, W. 2012. Removal of cadmium from aqueous solutions using red mud granulated with cement. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22: 3140-3146.
- Khan, T. A.; Chaudhry, S. A.; Ali, Imran. 2015. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. *J. Mol. Liq.* 202: 165-175.
- Liang, W.; Couperthwaite, S. J.; Kaur, G.; Yan, C.; Jonhstone, D. W.; Millar, G. J. 2014. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. *J. Colloid Interface Sci.*, 423: 158-165.
- Nadaroglu, H.; Kalkan, E.; Demir, N. 2010. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination.* 251: 90-95.
- Önal, Y.; J. 2006. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Hazard. Mater.B.*, 137: 1719-1728.
- Palmer, S. J.; Nothling, M.; Bakon, K. H.; Frost, R.L. 2010. Thermally activated seawater neutralised red mud used for removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 342: 147-154.
- Pichinelli, B. C.; Silva, M. S. G.; Conceição, F. T.; Menegario, A. A.; Antunes, M. L. P.; Navarro, G. R. B.; Moruzzi, R. B. 2017. Adsorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on Ca(NO₃)₂-neutralised red mud. *Water, Air, Soil Pollut.*, 228: 1-13.
- Pulford, I. D.; Hargreaves, J. S. J.; Durisová, J.; Kramulova, B.; Girard, C.; Balakrishnan, M.; Batra, V. S.; Rico, J. L. 2012. Carbonised red mud - A new water treatment product made from a waste material. *J. Environ. Manage.*, 100: 59-64.
- Rai, S.; Wasewar, K. L.; Mukhopadhyay, J.; Yoo, C. K.; Uslu, H. 2012. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *Archives of Environ. Sci.*, 6: 13-33.
- Ratnamala, G. M.; Vidya Shetty, K.; Srinikethan, G. 2012. Removal of remazol brilliant blue dye from dye-contaminated water by adsorption using red mud: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Water, Air, Soil Pollut.*, 223: 6187-6199.
- Sahu, R. C.; Patel, R.; Ray, B. C. 2011. Adsorption of Zn(II) on activated red mud: Neutralized by CO₂. *Desalination*, 266: 93-97.
- Santona, L.; Castaldi, P.; Melis, P. 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals. *J. Hazard. Mater.*, 136: 324-329.
- Silva Filho, E. B.; Alves, M. C. M.; Motta, M. 2007. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Rev. Mater.*, 12: 322-338.
- Smiciklas, I.; Smiljanic, S.; Peric-Grujic, A.; M. Šljivic-Ivanovic, M.; Mitric, M.; Antonovic, D. 2014. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability. *Chem. Eng. J.*, 242: 27-35.
- Smiljanic, S.; Smiciklas, I.; Peric-Grujic, A.; Loncar, B.; Mitri, M. 2010. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni²⁺ ions. *Chem. Eng. J.*, 162: 75-83.
- Souza, K. C.; Antunes, M. L. P.; Conceição, F. T. 2013. Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por Lama Vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. *Quim. Nova*, 36: 651-656.
- Souza, K. C.; Antunes, M. L. P.; Couperthwaite, S. J.; Conceição, F. T.; Barrs, T. R.; Frost, R. 2013. Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue. *J. Colloid Interface Sci.*, 396: 210-214.
- Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. 2003. Wastewater engineering: Treatment and reuse. Metcalf & Eddy, Inc., 4th ed., Boston: McGraw-Hill, 1848f.
- Valladares, G. S.; Pereira, M. G.; Alves, G. C. 1998. Aplicação de duas isotermas de adsorção de boro em solos de baixada do estado do Rio de Janeiro. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 22: 361-365.
- Verweij, W. 2014. CHEAQS PRO; A program for calculating CHEmical Equilibria in AQUatic Systems; Netherlands, 1999-2014.
- Zhou, Y.; Haynes, R. J. 2011. A Comparison of Inorganic Solid Wastes as Adsorbents of Heavy Metal Cations in Aqueous Solution and Their Capacity for Desorption and Regeneration. *Water, Air, Soil Pollut.*, 218: 457-470.