

## II-416 - APLICABILIDADE DA LAMA VERMELHA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

**Túlio Cesar Floripes** <sup>(1)</sup>

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pelo Centro Universitário do Leste de Minas Gerais. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. Professor Temporário do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Campus X.

**Nathália Rodrigues de Oliveira**

Bacharel em Química Tecnológica pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

**Patrícia Procópio Pontes**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. Professora do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

**Raquel Vieira Mambrini**

Bacharel Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre e Doutora em Química Inorgânica pelo Departamento Química da UFMG. Professora do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Santa Rita, 900 – Santa Rita - Curvelo - MG - CEP: 35790-000 - Brasil - Tel: +55 (38) 3729-3900 - e-mail: [tuliofloripse@curvelo.cefetmg.br](mailto:tuliofloripse@curvelo.cefetmg.br)

### RESUMO

A produção de alumínio a partir da utilização da bauxita como matéria prima resulta na geração de uma grande quantidade de resíduo pastoso e altamente alcalino denominado lama vermelha, que comumente é disposta em lagoas para tratamento, gerando assim grande passivo ambiental. Entretanto, o resíduo em questão é rico em óxidos de ferro, alumina e outros minerais que não foram extraídos durante o beneficiamento da bauxita. Podendo assim, ser utilizado como fonte de ferro para o tratamento de efluentes têxteis pelo processo Fenton, o que confere grandes ganhos ambientais como a redução dos passivos ambientais na disposição do resíduo. O uso da lama vermelha para o tratamento de efluente têxtil foi realizado inicialmente pelo tratamento térmico de três amostras, seguindo por meio da caracterização do resíduo via difratometria de raio x, termogravimetria e MEV/EDS, realizando-se após o planejamento experimental composto (variando as concentrações de massa, peróxido de hidrogênio e tempo), e consequente realização dos testes de tratamento. Os resultados demonstram que o melhor tratamento foi alcançado com o uso de 878 mg de lama vermelha, 7 mL de peróxido e 30 min de reação, em relação a caracterização os ensaios com MEV/EDS apontaram que lama e constituída por mais de 60 de Fe, apresentando o resíduo, ainda, comportamento termogravimétrico similar para as amostras testadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente têxtil, Lama Vermelha, Processos Oxidativos avançados.

### INTRODUÇÃO

A produção de alumina ( $Al_2O_3$ ) a partir do beneficiamento da bauxita (Processo Bayer) resulta na grande produção do subproduto conhecido como Lama Vermelha (Red Mud). Por ser tratado como rejeito, esse potencial material a ser utilizado em coprocessamento, comumente é disposto em lagoas para tratamento por percolação/evaporação, gerando assim, um grande passivo a ser administrado pelas empresas do setor de metalurgia. O grande potencial de uso da lama vermelha como material de coprocessamento se deve à sua rica fase mineral, podendo essa variar de acordo com as propriedades e o tipo de processamento da bauxita. De acordo com Resse e Cundiff (1995) e McConchie et al. (2002), ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foram extraídos durante o beneficiamento encontram-se em alto percentual na lama vermelha. Segundo Sushil e Batra (2008), na caracterização da lama vermelha geralmente são encontrados hematita ( $Fe_2O_3$ ), alumina ( $Al_2O_3$ ), quartzo ( $SiO_2$ ), anatásio ( $TiO_2$ ), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e óxido de sódio. Segundo Antunes, Conceição e Navarro (2011), as partículas da lama vermelha, em sua grande maioria, apresentam diâmetros na faixa de 0,05 mm a 0,002 mm (silte), área superficial variando de 15,99 a 39,06  $m^2.g^{-1}$ , e hematita na concentração de 28,97% (em estudo realizado em São Paulo). Outro fator importante a ser mencionado é a alta alcalinidade da lama, com pH variando entre 10 e 11. Devido ao

percentual de óxido de ferro, a lama vermelha torna-se um subproduto com potencial para aplicação no tratamento de efluentes têxteis através de processo oxidativo avançado (Fenton clássico), podendo assim, contribuir para o reuso desse material e menor utilização de produtos químicos tal como o Sulfato Ferroso.

Segundo Britto e Rangel (2008), os processos oxidativos avançados (POAs) principiam-se na geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) altamente reativos e com alto potencial de oxidação ( $E^\circ = 2,80 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) atuando na oxidação não seletiva de uma vasta variedade de contaminantes podendo até mesmo levar a uma completa mineralização dos compostos (com formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos). Dentre os POAs, uma das formas de geração de radical hidroxila é através da associação de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ . De acordo com Teixeira (2002), o peróxido de hidrogênio é um oxidante forte e não-contaminante o que permite a sua utilização para geração de radicais hidroxilas se houver adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir a alta taxa de radicais requeridos. A decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por sais de ferro, em meio ácido, segue o seguinte mecanismo (Equação 1 a 4) de reação (Kang e Hwang, 2000):



Entretanto, à medida em que o meio se torna alcalino ocorre a precipitação de hidróxido de ferro III, decomposição do peróxido de hidrogênio e formação de água e oxigênio.

Sendo assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar a utilização da lama vermelha como fonte de íons ferro para reação de fenton com vista ao tratamento de efluente têxtil sintético de azul de metileno.

## METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do estudo, inicialmente realizou-se um planejamento experimental composto (Tabela 1), com intuito de determinar a massa de lama, tempo de reação e volume de peróxido mais adequados para tratamento do efluente têxtil.

**Tabela 1: Planejamento Experimental Composto**

Variáveis	-2	-1	0	+1	+2
Massa (mg)	122	900	450	500	878
Peróxido (mL)	2	6	7	8	14
Tempo (min)	4	20	30	40	69

Após o planejamento experimental, realizou-se a secagem térmica da lama em mufla, para tanto, as amostras foram aquecidas a temperaturas de 150, 350 e 450 °C e uma amostra foi mantida *in natura* para comparação. Após secagem, todas as amostras foram maceradas em pistilo para redução de tamanho e homogeneização das partículas sendo então realizada a análise de pH. Em seguida, as amostras foram submetidas a testes termogravimétricos com atmosfera de oxigênio e temperatura variando de 0 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10° C por minuto e massa inicial de 5,321 mg.

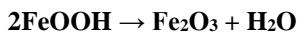
As amostras secas foram utilizadas também para caracterização por difratometria de raio X em um equipamento Shimadzu (modelo XRD 7000), sendo as seguintes condições de operação: Radiação Cu K $\alpha$  (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro foi de 0.02° por passo em 2 $\theta$ , com tempo de contagem de 5 segundos (por passo) e coletados de 20° a 70° em 2 $\theta$ . Realizou-se, ainda, análise de microscopia eletrônica de varredura com análise química quantitativa por espectrometria de energia dispersiva de raio-X (MEV/EDS) em um equipamento Shimadzu SSX-550.

Após definição das condições de tratabilidade, 25 mL do corante azul de metileno (50 ppm) foi tratado com adição de lama e peróxido em meio ácido (pH ~2) sendo ao fim do tratamento realizada a neutralização com NaOH 5 mol/L e realizada a leitura da absorbância do efluente filtrado (porosidade de 0,25  $\mu\text{m}$ ) em espectrofotômetro UV- Visível.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DA LAMA

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de lama vermelha estudadas (diferentes temperaturas de calcinação). Nota-se que a lama vermelha bruta é composta basicamente de sílica, goethita e óxido de alumínio. Em relação à lama calcinada a 150, 350 e 450 graus Celsius nota-se a predominância de óxidos de ferro (hematita). A ausência de goethita nas temperaturas acima de 150 graus Celsius pode ter sido em função da evaporação da água superficial contida na amostra ou devido à formação de hematita durante a liberação de H<sub>2</sub>O (Equação 5).



equação (5)

Na Figura 2 são apresentados os perfis de perda de massa para a lama calcinada em diferentes temperaturas. É possível observar que, para a lama sem calcinação, entre as temperaturas de 50 e 450 °C ocorre aproximadamente 19% de perda de massa (possivelmente devido à evaporação da água mais superficial contida na lama). Já para as lamas previamente tratadas a temperaturas de 150, 350 e 450 graus Celsius nota-se que a perda de massa é de aproximadamente 10%. Nota-se ainda que a partir de 450 °C ocorre a estabilização da massa possivelmente devido ao fim das reações de formação da hematita, nota-se também a ocorrência da passagem do estado exotérmico para o endotérmico.

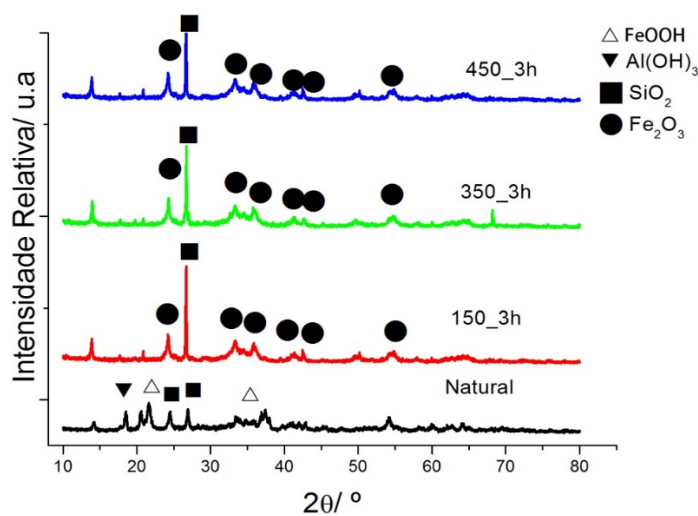
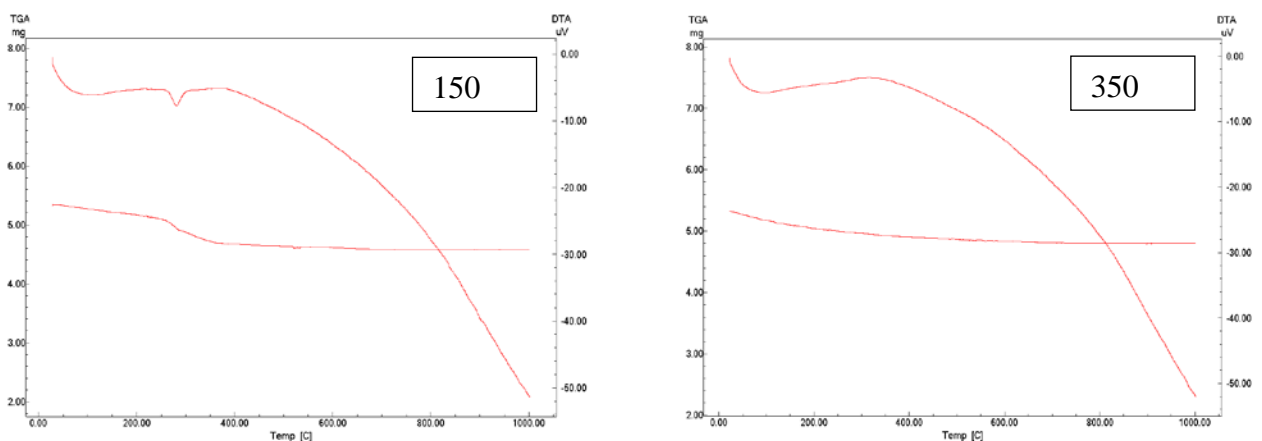
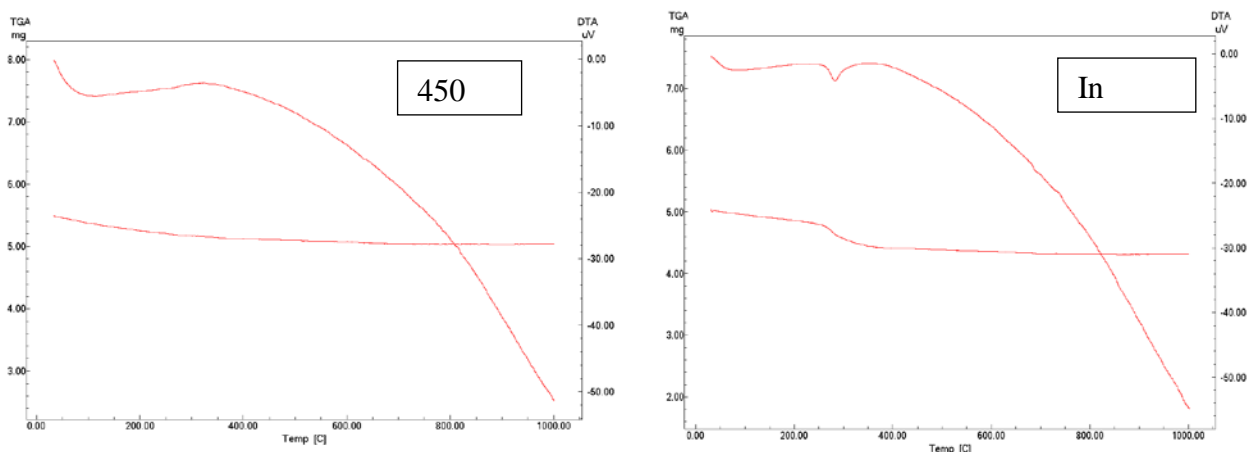


Figura 1: Difração de raio X para amostra de lama vermelha





**Figura 2: Termogravimetria das amostras de lama calcinadas e *In natura***

A Tabela 2 apresenta o resultado do MEV/EDS, nota-se que a composição química da lama aponta para grande presença de Fe, e baixa percentagem de Si. Além disso, aparentemente, as percentagens relativas à composição de cada amostra apresentam baixa variabilidade.

**Tabela 2: Composição elementar da Lama Vermelha via MEV/EDS**

Analito	IN (%)	150 °C (%)	350 °C (%)	450 °C (%)
Fe	62,7	64,4	63,4	63,7
Al	15,8	13,5	15,4	15,1
Si	8,9	9,3	8,9	9,2

### LAMA VERMELHA APLICADA AO TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO

Visto a baixa variação da composição elementar da lama e o comportamento termogravimétrico similar apresentado pelas amostras, optou-se por utilizar, para tratamento do efluente, uma amostra composta de lama obtida a partir da mistura das lamas provenientes de todos os tratamentos térmicos realizados (lama calcinada a 150, 350 e 450 °C). Na Tabela 3 apresenta-se o resultado da aplicação da lama para tratamento do efluente contendo corante têxtil segundo planejamento experimental proposto.

**Tabela 3: Resultados da oxidação da solução de azul de metileno (50 ppm)**

Ensaio	Tratamento (M, P, T)*	Absorbância	Concentração final (ppm)	Eficiência de Remoção (%)
1	(+1,+1,+1)	0,150	1,77	<b>92,92</b>
2	(-1,+1,+1)	0,422	5,74	77,03
3	(+1,-1,+1)	0,251	3,42	86,34
4	(-1,-1,+1)	0,364	4,95	80,19
5	(+1,+1,-1)	0,258	3,51	85,96
6	(-1,+1,-1)	0,525	7,14	71,42
7	(+1,-1,-1)	0,376	5,12	79,56
8	(-1,-1,-1)	0,462	6,29	74,85
9	(0,0,0)	0,350	4,76	80,95
10	(0,0,0)	0,380	5,17	79,31
11	(0,0,0)	0,289	3,93	84,27
12	(+2,0,0)	0,075	1,02	<b>95,92</b>
13	(-2,0,0)	0,900	12,25	51,01
14	(0,+2,0)	0,426	5,80	76,81
15	(0,-2,0)	0,374	5,09	79,64
16	(0,0,+2)	0,326	4,44	82,25
17	(0,0,-2)	0,506	6,87	72,46

\* M= massa, P= peróxido, T= tempo

Conforme observado na Tabela 3, nota-se que, de forma geral, a aplicação da lama resultou em eficiências de remoção de corante consideravelmente elevadas. Pode-se observar que o ensaio 12 (878 mg de lama, 7 mL de peróxido e 30 min de reação) apresentou maior percentual de remoção do corante azul de metileno. Resultado próximo ao anteriormente citado pode ser observado no ensaio 1, onde, nota-se que o aumento do tempo de reação para 40 min, do volume de peróxido para 8 mL e a diminuição da massa de lama para 500 mg ocasionou uma remoção de 92,92% do corante. Assim, observa-se que é possível reduzir a massa de lama a ser utilizada no processo de tratamento do efluente (de 878 mg para 500 mg) através do aumento do tempo de contato (de 30 para 40 minutos).

Em relação ao planejamento central (ensaios 9, 10 e 11), nota-se, que, apesar da variação da eficiência de remoção observada (provavelmente devido à presença de bolhas na cubeta de medição de absorvância) a utilização de 450 mg de lama, 7 mL de peróxido e 30 min de reação apresentou remoção média de 81,51 %. O menor valor de eficiência encontrado aponta para a impossibilidade de se utilizar baixos valores de massa de lama no processo de tratamento do efluente para tempo de contato de 30 minutos.

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados indicam que a lama vermelha apresenta aplicabilidade como fonte de ferro para a reação de Fenton, apresentando boas eficiências de remoção da coloração de efluente têxtil sintético. A aplicabilidade da lama no tratamento de efluentes representa a diminuição dos impactos ambientais gerados tanto pela disposição do resíduo, quanto pela fabricação de sulfato ferroso o que representa ganho para sustentabilidade ambiental dos processos.

Observa-se, ainda, que o aumento da massa de lama utilizada na reação de Fenton ocasionou o aumento da eficiência de remoção do corante, sendo também possível, utilizar maiores tempos de contato e reduzir a massa de lama a ser utilizada no processo de tratamento.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTUNES, M. L. P., CONCEIÇÃO, F. T., NAVARRO, G. R. B. Caracterização da lama vermelha brasileira (resíduo do refino da bauxita) e avaliação de suas propriedades para futuras aplicações in **3<sup>rd</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production**, 18 a 20 de maio, São Paulo, Brasil, 2011.
2. BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova, São Paulo**, v. 31, n. 1, p. 114-122, jan./fev. 2008
3. MCCONCHIE, D., CLARK, M., DAVIES-MCCONCHIE, F., “New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud)”, In: **Proceedings of the 6th international alumina quality workshop**, Brisbane, Australia, p. 327-332, 2002.
4. REESE, K. M., CUNDIFF, W. H. “In Aluminum production the first stage is Alumina”, **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, n. 9, p. 1672-1680, 1955.
5. SUSHIL, S.; BATRA, V. S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 81, n. 1/2, p. 64-77, 2008.
6. TEIXEIRA, C.P.A. B. Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados. Tese de doutorado, **Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil**, Universidade Estadual de Campinas, 165 p. 2002.
7. KANG, Y. W., HWANG, K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, **Water Research**, 34(10), p. 2786-2790, 2000.