



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQuim

TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE
PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS E BISFENOL A

VANESSA LOUZEIRO ASCENÇÃO

São Luís - MA
2026



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQuim**

VANESSA LOUZEIRO ASCENÇÃO

**TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE
PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS E BISFENOL A**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

São Luís - MA
2026

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Ascensão, Vanessa Louzeiro.

TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE
PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS E BISFENOL A / Vanessa
Louzeiro Ascensão. - 2026.

81 f.

Orientador(a): Cícero Wellington Brito Bezerra.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís -
Ma, 2026.

1. Adsorção Em Resíduos Industriais. 2. Adsorção de
Azul de Metileno. 3. Remoção de Contaminantes Orgânicos
Emergentes. I. Bezerra, Cícero Wellington Brito. II.
Título.

VANESSA LOUZEIRO ASCENÇÃO

**TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE
PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS E BISFENOL A**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química.

Aprovada em: 26 de fevereiro de 2026.

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra – PPGQuim/UFMA
(1º Membro)

Prof. Dr. Tiago Gomes Dos Santos – PPGQuim/UFMA
(2º Membro)

Prof. Dr. Danilo Manzani – IQSC/USP
(3º Membro)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e meu irmão, por serem meu alicerce, minha força e meu porto seguro, demonstrando, em cada gesto, o amor que me sustenta e me impulsiona. E ao meu sobrinho Samuel, cuja existência ilumina meus caminhos e é minha motivação diária para crescer e ser melhor neste mundo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por me sustentar nos momentos de fragilidade e renovar minhas forças quando pensei em desistir.

Aos meus pais, Rubemar e Eliane, pelo amor incondicional, pela compreensão nas ausências e por serem meu alicerce nos momentos mais difíceis. A meu irmão, Marcus Vinícius, pelo companheirismo e apoio. À toda minha família, pela motivação e incentivo nas realizações dos meus sonhos e projetos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cícero Bezerra, pela confiança, orientação e paciência ao longo desta jornada, contribuindo de forma decisiva para minha formação acadêmica e pessoal. Agradeço, ainda, pelo apoio humano e pelo incentivo constante nos momentos em que pensei em desistir, fundamentais para que eu seguisse em frente.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFMA, pela oportunidade de crescimento e por proporcionar um ambiente de aprendizado e superação.

Ao Prof. Dr. Hildo dos Santos Silva, pela colaboração no projeto de pesquisa sobre lama vermelha vinculado à FAPEMA, que contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho. À FAPEMA, pelo apoio financeiro ao projeto que viabilizou parte das atividades desta pesquisa.

Ao Programa PROCAD/AM, pela oportunidade de realização de atividades de pesquisa no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP), experiência fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Danilo Manzani e à equipe do LAMIV/USP, pela acolhida, colaboração e suporte técnico imprescindíveis para a realização das análises. À Profa. Dra. Dayana Moscardi, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela colaboração científica essencial para a obtenção dos resultados deste trabalho. À Liane, pela generosidade, apoio constante e intermediação cuidadosa, que foram decisivos para o sucesso dessa parceria.

Ao Grupo de Pesquisa LIM da UFMA, pelo ambiente de colaboração científica, troca de conhecimentos e apoio ao desenvolvimento desta pesquisa. Aos colegas do grupo, que se tornaram amigos, pela parceria, incentivo e convivência que tornaram essa caminhada mais leve e enriquecedora.

Aos amigos que estiveram ao meu lado, oferecendo palavras de incentivo, escuta e carinho, fundamentais nesta caminhada.

Muito obrigada a todos!

“É justo que muito custe o que muito vale.”
— Santa Teresa d’Ávila

RESUMO

A lama vermelha (LV), resíduo do processo Bayer, foi investigada antes e após tratamento ácido com HCl (LVT), visando sua caracterização e aplicação como adsorvente do corante azul de metileno (AM). O pH_{pzc} da LVT foi 4,3, indicando superfície positiva em meio ácido e negativa em pHs mais elevados. As técnicas de caracterização (FRX, DRX, MEV, Raman e TG/DTG) mostraram que o tratamento ácido removeu seletivamente Na e Ca, além de parte de Al e Si, promovendo a dissolução de fases lábeis e o enriquecimento relativo em hematita e goetita. As análises texturais indicaram mudança da isoterma do tipo III (LV) para tipo IV com histerese (LVT), aumento da área BET ($86,22 \rightarrow 138,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e maior fração mesoporosa. Nos ensaios de adsorção, a maior remoção do AM ocorreu em pH 3, sugerindo a atuação de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações de curto alcance. A cinética de adsorção ajustou-se melhor aos modelos de Elovich e pseudo-segunda ordem, indicando superfície heterogênea. O equilíbrio de adsorção foi avaliado por diferentes isotermas, com melhor ajuste estatístico ao modelo de Dubinin–Radushkevich, enquanto o modelo de Freundlich descreveu adequadamente a heterogeneidade do sistema. Adicionalmente, ensaios exploratórios com bisfenol A (BPA) indicaram remoção dependente da razão adsorvente/solução, com eficiência máxima de aproximadamente 13,5% na proporção 1:10 (m/v). A menor eficiência em relação ao azul de metileno foi atribuída à natureza neutra e ao caráter hidrofóbico do BPA, que favorecem interações mais fracas. Em conjunto, os resultados demonstram que o tratamento ácido aumenta a reatividade superficial, a porosidade e a eficiência adsortiva da lama vermelha, tornando a LVT um material promissor para aplicações em processos de remediação ambiental de contaminantes orgânicos catiônicos e, em menor extensão, compostos orgânicos neutros emergentes.

Palavras-chave: Adsorção em resíduos industriais; Adsorção de azul de metileno; Remoção de contaminantes orgânicos emergentes

ABSTRACT

Red mud (RM), a residue of the Bayer process, was investigated before and after acid treatment with HCl (treated red mud, TRM) to characterize it and evaluate its potential as an adsorbent for methylene blue (MB). The point of zero charge (pH_{pzc}) of TRM was 4.3, indicating a positively charged surface in an acidic medium and a negatively charged surface at higher pH values. Characterization techniques (XRF, XRD, SEM, Raman, and TG/DTG) showed that acid treatment selectively removed Na and Ca promoting the dissolution of labile phases and relative enrichment in hematite and goethite. Textural analyses indicated a shift from a type III isotherm (RM) to a type IV isotherm with hysteresis (TRM), an increase in BET surface area ($86.22 \rightarrow 138.01 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), and a higher mesoporous fraction. In the adsorption tests, the highest AM removal occurred at pH 3, suggesting the involvement of electrostatic interactions, hydrogen bonding, and short-range interactions. The adsorption kinetics fit best with the Elovich and pseudo-second-order models, indicating a heterogeneous surface. Adsorption equilibrium was evaluated using different isotherms, with the best statistical fit to the Dubinin–Radushkevich model, while the Freundlich model adequately described the heterogeneity of the system. Additionally, exploratory tests with bisphenol A (BPA) indicated removal dependent on the adsorbent/solution ratio, with a maximum efficiency of approximately 13.5% at a 1:10 (m/v) ratio. The lower efficiency compared to methylene blue was attributed to the neutral nature and hydrophobic character of BPA, which favor weaker interactions. Taken together, the results demonstrate that acid treatment increases the surface reactivity, porosity, and adsorption efficiency of red mud, making LVT a promising material for applications in environmental remediation processes targeting cationic organic contaminants and, to a lesser extent, emerging neutral organic compounds.

Keywords: Adsorption on industrial waste; Methylene blue adsorption; Removal of emerging organic contaminants.

Integração da Pesquisa aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)

A utilização da Lama Vermelha, um resíduo da indústria de alumina, para o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, contribui diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Em relação ao ODS 6, Água potável e saneamento, o processo de adsorção utilizando a Lama Vermelha Tratada (LVT) mostra-se uma tecnologia acessível e eficiente na remoção de corantes têxteis e Bisfenol A, melhorando a qualidade da água e reduzindo contaminantes emergentes. No ODS 9, Indústria, inovação e infraestrutura, a pesquisa promove inovação ao transformar um passivo ambiental em um insumo de valor agregado. No ODS 12, Consumo e produção responsáveis, o estudo se alinha à economia circular, ao valorizar resíduos industriais, reduzindo o descarte. Quanto o ODS 14, Vida na água, a aplicação deste adsorvente reduz a descarga de substâncias tóxicas em corpos hídricos, contribuindo para a preservação da biodiversidade aquática. Por fim, no ODS 15, Vida terrestre, o reaproveitamento do resíduo auxilia na redução da pressão sobre bacias de rejeitos, prevenindo a contaminação de solos e lençóis freáticos. Assim, além de seu impacto científico, o uso da lama vermelha como adsorvente consolida-se como uma estratégia eficaz de sustentabilidade e mitigação de impactos industriais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da geração da lama vermelha pelo processo Bayer e seus principais óxidos constituintes.	17
Figura 2 - Demonstrativo de artigos científicos e patentes publicados e depositados no SciFinder (Divisão da American Chemical Society - SCA) envolvendo a lama vermelha (red mud) no intervalo 1897 – 2026	18
Figura 3 - Estrutura química do corante Azul de Metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$).....	28
Figura 4 - Estrutura química do bisfenol A ($C_{15}H_{16}O_2$)	29
Figura 5 - Aspecto visual da lama vermelha (LV) antes (a) e após (b) o tratamento com ácido clorídrico (HCl 4,0 mol L ⁻¹) e lavagens.....	35
Figura 6 - Difratogramas de DRX de lama vermelha (LV) e da lama vermelha tratada (LVT).	40
Figura 7 - Espectros de FTIR da lama vermelha <i>in natura</i> (LV —) e da lama vermelha tratada (LVT —).....	42
Figura 8 - Espectros Raman da lama vermelha <i>in natura</i> (LV —) e da lama vermelha tratada (LVT —).....	43
Figura 9 - Micrografia de MEV (1000x) da Lama Vermelha <i>in natura</i>	45
Figura 10 - Micrografia de MEV (1000x) da Lama Vermelha tratada.	45
Figura 11- Curvas TG/DTG da lama vermelha (LV) atmosfera de ar sintético (10 °C min ⁻¹).	47
Figura 12 - Curvas TG/DTG da lama vermelha (LVT) atmosfera de ar sintético (10 °C min ⁻¹)	47
Figura 13 – Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ da (a) lama vermelha natural (LV) e (b) da lama vermelha tratada com HCl (LVT).	50
Figura 14 - Distribuição de volume de poros da N ₂ da a) lama vermelha natural (LV) e b) da lama vermelha tratada com HCl (LVT)	51

Figura 15 - Determinação gráfica do ponto de carga zero (pH_{pzc}) das amostras de lama vermelha antes (LV) e após o tratamento ácido (LVT).....	53
Figura 16 - Variação dos espectros de Absorção UV-Vis do corante AM após 24h de contato com diferentes cargas de LVT e pHs: a) pH 3; b) pH 6; c) pH 9,0) e d) comparação das variações dos máximos espectrais para os três valores de pH.....	54
Figura 17 - Percentagem de remoção do AM por LVT em diferentes pHs e dosagens.	56
Figura 18 - Cinética de adsorção do azul de metileno (AM) pela lama vermelha tratada (LVT) e ajustes obtidos pelos modelos cinéticos (PPO, PSO, ordem n e Elovich) em diversos pHs: a) pH 3; b) pH 6 e c) pH 9.	57
Figura 19 - Modelagem cinética linear para os dados de adsorção do azul de metileno (AM) pela lama vermelha tratada (LVT). Ajustes obtidos pelos modelos cinéticos PSO e Elovich em diversos pHs: a, b) pH 3; c, d) pH 6 e e, f) pH 9.	62
Figura 20 - Isotermas de equilíbrio para a adsorção de azul de metileno (AM) sobre lama vermelha tratada (LVT) em pH 3, nas temperaturas de 27 °C, 37 °C e 47 °C.....	64
Figura 21 – Comparação entre os dados experimentais e os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Fritz–Schlunder, Temkin e Dubinin–Radushkevich para a adsorção de azul de metileno em lama vermelha a 27 °C.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Desempenho da lama vermelha na adsorção do corante Azul de Metileno sob diferentes condições experimentais	22
Tabela 2 – Principais modelos cinéticos de adsorção.....	25
Tabela 3 – Principais modelos de isotermas de adsorção.....	25
Tabela 4 – Parâmetros de qualidade da água e soluções, após contato com a lama vermelha tratada.	36
Tabela 5 – Composição elementar (% m/m) da lava vermelha in natura (LV) e tratada (LVT) obtida por FRX	37
Tabela 6 – Principais bandas características no espectro de infravermelho para o adsorvente Lama Vermelha	43
Tabela 7 – Principais sinais características no espectro Raman para o adsorvente Lama Vermelha.	44
Tabela 8 – Parâmetros da decomposição térmica da lama vermelha natural (LV) e tratada com ácido (LVT), ar sintético (20 mL min ⁻¹).....	49
Tabela 9 – Resultados das modelagens cinéticas para os dados experimentais das adsorções do corante azul de metileno por LVT, de acordo com os modelos propostos por Lagergren (PPO), Ho (PSO), ordem n e Elovich.	58
Tabela 10 – Resultados das modelagens cinéticas lineares para os dados experimentais das adsorções dos corantes azul de metileno por LVT, de acordo com os modelos propostos por Ho (PSO) e Elovich	63
Tabela 11 – Parâmetros dos modelos de isotermas obtidos por ajustes linear e não linear para a adsorção de azul de metileno em lama vermelha a 27 °C	66
Tabela 12 - Eficiência de remoção do bisfenol A (BPA) pela lama vermelha tratada (LVT) em diferentes proporções adsorvente/solução.	69

SUMÁRIO

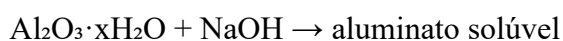
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 Lama Vermelha: produção, composição e usos	18
2.2 Adsorção	25
2.3 Corantes têxteis e o azul de metileno	27
2.4 Bisfenol A	29
3. OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo Geral	31
3.2 Objetivos Específicos	31
4. METODOLOGIA.....	32
4.1 Materiais e reagentes	32
4.2 Tratamento prévio da lama vermelha	32
4.3 Técnicas de caracterização	32
4.4 Ensaios de adsorção	34
4.4.1 Adsorção de azul de metileno	34
4.4.2 Adsorção de bisfenol A.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Tratamento prévio.....	36
5.2 Florescência de Raios-X.....	38
5.3 Difração de Raios-X	40
5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	42
5.5 Espectroscopia Raman.....	44
5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
5.7 Análise termogravimétrica.....	47
5.8 Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (análise BET)	51
5.9 Determinação do pH no Ponto de Carga Zero	53
5.10 Ensaios de adsorção do azul de metileno	55
5.10.1 Ensaios cinéticos	57
5.10.2 Isotermas de adsorção	64
5.11 Ensaios de adsorção do bisfenol A	70
6. CONCLUSÕES E IMPACTOS GERADOS.....	72
7. IMPACTOS GERADOS.....	73
REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

A mineração de bauxita é uma atividade de grande relevância mundial, por se tratar da principal fonte de alumínio, metal amplamente utilizado em setores industriais como transporte, construção civil, embalagens e eletrônicos (SUN, 2023). De acordo com o *United States Geological Survey* (USGS), as reservas mundiais de bauxita totalizaram aproximadamente 29 bilhões de toneladas em 2024, evidenciando elevada concentração geográfica. A Guiné lidera o ranking global, com cerca de 7,4 bilhões de toneladas, seguida pela Austrália (3,5 bilhões de toneladas), Vietnã (3,1 bilhões de toneladas), Indonésia (2,8 bilhões de toneladas) e Jamaica (2,0 bilhões de toneladas), enquanto os demais países somam aproximadamente 8,7 bilhões de toneladas. No contexto brasileiro, as reservas provadas e prováveis totalizaram cerca de 1,62 bilhão de toneladas em 2024, o que corresponde a aproximadamente 5,6% das reservas mundiais, posicionando o Brasil entre os principais detentores globais do minério, ainda que atrás dos cinco países líderes em volume absoluto (USGS, 2025; ANM, 2025).

No Brasil, as reservas significativas de bauxita ocorrem principalmente nos estados do Pará e da Bahia. Apesar de sua relevância, a maior parte do minério nacional ainda é exportada in natura, o que reduz o potencial de agregação de valor à cadeia produtiva do alumínio. A mineração a céu aberto, predominante nesse setor, acarreta impactos ambientais expressivos, como desmatamento, perda de biodiversidade e degradação do solo (COSTA *et al.*, 2008).

O refino da bauxita para obtenção de alumina é realizado, majoritariamente, pelo processo Bayer, que utiliza soluções concentradas de hidróxido de sódio sob alta temperatura e pressão (HABASHI, 1997). Nesse processo, os minerais de alumínio presentes na bauxita, que podem ser representados como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, são dissolvidos pelo hidróxido de sódio, formando aluminato de sódio solúvel, enquanto os óxidos de ferro, titânio, parte da sílica e outros compostos permanecem insolúveis (HABASHI, 1997; POWER; GRÄFE; KLAUS, 2011). A reação geral simplificada de dissolução pode ser representada por:



Nessa etapa, gera-se um resíduo sólido conhecido como lama vermelha (LV), composto principalmente por óxidos de ferro, silício, alumínio, sódio e titânio (SILVA FILHO *et al.*, 2007; SWAIN, 2022). Esse material apresenta coloração avermelhada

característica, elevadas salinidade e alcalinidade (pH entre 10 e 13), de granulometria fina, o que o torna um passivo ambiental de difícil manejo.

Estima-se que, para cada tonelada de alumina produzida, sejam geradas de 1 a 1,5 toneladas de lama vermelha (YANG, 2024; SWAIN, 2022). O armazenamento inadequado desse resíduo em barragens ou bacias de decantação pode provocar contaminação de solos e corpos hídricos, além de riscos de ruptura com graves consequências ambientais e sociais. Acidentes envolvendo o rompimento de barragens contendo lama vermelha têm sido registrados em diversos países, o que reforça a necessidade de desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de reaproveitamento e mitigação (BRAGA *et al.*, 2017; YANG, 2024).

Por outro lado, a lama vermelha é um material rico em óxidos metálicos, especialmente óxidos de ferro, alumínio, silício e titânio, apresentando potencial para aplicações tecnológicas e ambientais. Nas últimas décadas, observa-se um aumento significativo do interesse científico na valorização desse resíduo industrial, com destaque para sua utilização em processos de adsorção, remediação ambiental e reaproveitamento em materiais de construção (KLAUBER *et al.*, 2011; POWER; GRÄFE; KLAUBER, 2011; XUE *et al.*, 2016). No entanto, apesar desse potencial, a taxa de utilização da LV permanece inferior a 10%, o que se configura como um problema persistente na indústria da alumina (LI, 2024). Entre as principais rotas de valorização destacam-se: o uso na fabricação de cimento e cerâmica, a recuperação de metais de interesse econômico (Fe, Ti, Al, elementos de terras raras), o emprego como corretivo de solos ácidos e, especialmente, como adsorvente em processos de tratamento de águas e efluentes (YANG *et al.*, 2024; BHATNAGAR, 2011; SAMAL *et al.*, 2013; ELE *et al.*, 2024).

A aplicação da lama vermelha como adsorvente fundamenta-se em sua composição rica em óxidos de ferro e alumínio, que proporcionam alta área superficial específica, polaridade de superfície e presença de hidroxilas superficiais ($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ e $\equiv\text{Al}-\text{OH}$), as quais atuam como sítios ativos de adsorção. Essas características permitem interações com contaminantes por mecanismos de troca iônica, complexação, quimissorção e precipitação superficial. Além disso, modificações químicas, térmicas ou por dopagem podem aumentar significativamente sua capacidade adsortiva, tornando-a uma alternativa de baixo custo e alto desempenho frente a adsorventes convencionais, como o carvão ativado, zeólitas e materiais à base de óxidos metálicos sintéticos (LIU; ZHANG, 2011; LI *et al.*, 2024; SILVA FILHO *et al.*, 2008; QUANG-MINH, 2022).

Diversos estudos têm demonstrado a eficiência da lama vermelha modificada na remoção de diferentes classes de poluentes em meio aquoso, incluindo metais pesados e corantes orgânicos, com destaque para sua aplicação como adsorvente de baixo custo (BHATNAGAR *et al.*, 2011; SAMAL *et al.*, 2013; XUE *et al.*, 2016). No contexto nacional, pesquisas também têm explorado o potencial adsorvente da lama vermelha, especialmente considerando a elevada geração desse resíduo pela indústria de alumina no Brasil, evidenciando sua aplicação na remoção de corantes e íons metálicos em soluções aquosas (SILVA FILHO *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2013). Tais resultados reforçam o potencial desse resíduo como adsorvente sustentável, capaz de aliar a mitigação de impactos ambientais ao desenvolvimento de tecnologias limpas e de baixo custo. Ademais, a utilização da lama vermelha como matéria-prima secundária se insere no conceito de economia circular, promovendo a redução do passivo ambiental da indústria do alumínio. Nesse contexto, a investigação de sua aplicação na remoção de azul de metileno e bisfenol A contribui para o avanço das estratégias de valorização desse resíduo industrial.

A valorização da lama vermelha depende, contudo, de uma compreensão aprofundada de suas propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais, bem como da influência de diferentes tratamentos de modificação na sua performance adsorptiva. Pesquisas nessa linha contribuem para o avanço de estratégias de reaproveitamento industrial, agregando valor a um resíduo de alta geração e reduzindo a pressão ambiental associada ao seu descarte (PARAMGURU, 2005; SWAIN, 2022).

O presente trabalho também se alinha diretamente aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas, especialmente aqueles relacionados à gestão sustentável de recursos, proteção ambiental e promoção de tecnologias limpas. Dentre estes objetivos, podemos destacar o reaproveitamento da lama vermelha como adsorvente que contribui para o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis), ao propor a valorização de um resíduo industrial abundante dentro dos princípios da economia circular, reduzindo a necessidade de disposição em barragens e mitigando passivos ambientais associados à indústria do alumínio. Paralelamente, a aplicação do material na remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso atende ao ODS 6 (Água Potável e Saneamento), ao desenvolver alternativas de baixo custo para o tratamento de águas e efluentes contendo corantes e poluentes emergentes, como o bisfenol A. Adicionalmente, ao incentivar soluções tecnológicas voltadas à remediação ambiental e ao uso eficiente de recursos minerais, o estudo dialoga

com o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), ao propor inovação baseada em resíduos industriais e materiais sustentáveis. Assim, o trabalho integra fundamentos de química ambiental, engenharia de materiais e sustentabilidade, contribuindo para estratégias científicas alinhadas às metas globais de desenvolvimento sustentável.

No Brasil, a produção de alumina está concentrada principalmente na região Norte, especialmente no estado do Pará, onde se localizam grandes refinarias associadas à exploração de bauxita, resultando na geração de expressivos volumes de lama vermelha. Além disso, no Nordeste, destaca-se o polo industrial de alumínio em Alumar, que também contribui para a produção desse resíduo. Diante desse cenário, diversos estudos desenvolvidos em instituições brasileiras têm buscado alternativas para o aproveitamento da lama vermelha, incluindo sua aplicação como adsorvente na remoção de contaminantes, uso em materiais de construção e recuperação de metais, evidenciando o interesse crescente na valorização desse resíduo em função da sua disponibilidade local e dos desafios ambientais associados ao seu armazenamento.

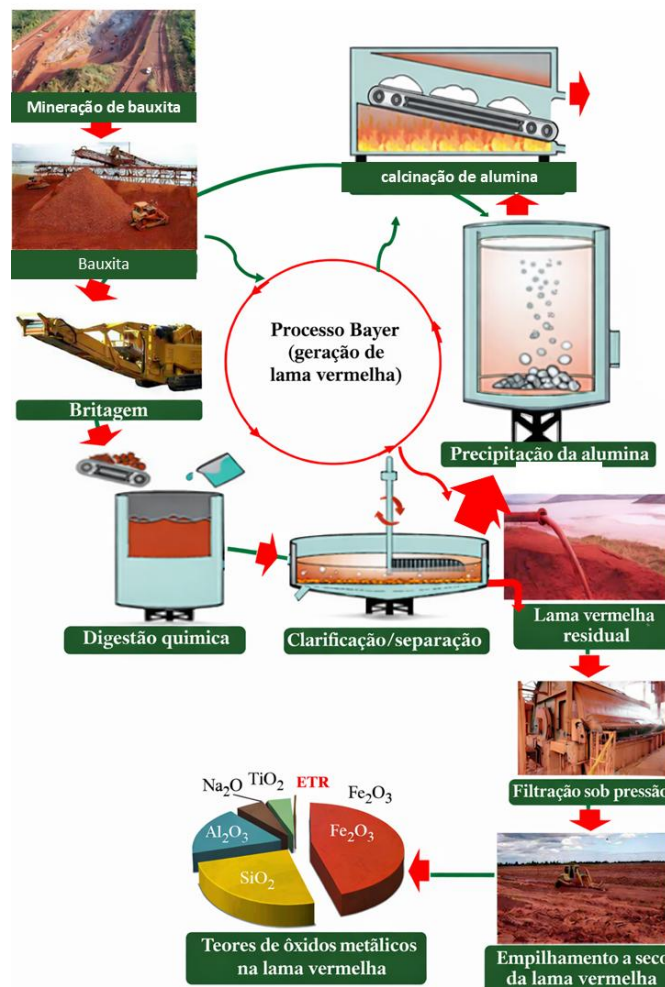
Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo caracterizar a lama vermelha proveniente do processo Bayer da ALUMAR – MA, avaliar modificações físico-químicas capazes de potencializar suas propriedades superficiais e investigar seu desempenho como adsorvente na remoção de corantes têxteis, especificamente o azul de metileno, e bisfenol A (BPA).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Lama Vermelha: produção, composição e usos

A lama vermelha (LV) é o resíduo gerado durante a produção de alumina, matéria-prima utilizada na obtenção do alumínio, pelo processo Bayer. Esse resíduo é produzido em grandes quantidades. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado da geração da lama vermelha, bem como seus principais constituintes.

Figura 1 - Esquema da geração da lama vermelha pelo processo Bayer e seus principais óxidos constituintes.



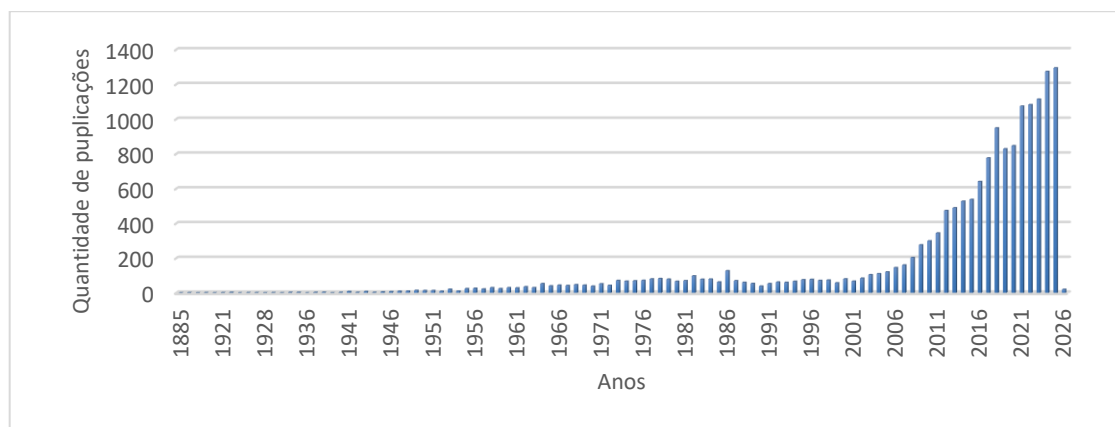
Fonte: adaptado de Swain (2022)

A composição química da LV varia conforme a origem da bauxita empregada no processo, mas, de modo geral, destacam-se os óxidos de ferro, silício, alumínio, sódio e

titânio (SWAIN, 2022; SILVA FILHO *et al.*, 2007). Esse material apresenta coloração avermelhada característica, decorrente do elevado teor de ferro, além de alta alcalinidade (pH entre 10 e 13) e granulometria fina. Tais propriedades tornam a lama vermelha um resíduo de difícil manejo e um desafio ambiental significativo (YANG, 2024; SWAIN, 2022). A disposição inadequada desse material em barragens representa sérios riscos, como contaminação do solo e da água, além da possibilidade de rompimentos com consequências graves para os ecossistemas e a saúde humana.

Como ilustrado na Figura 2, em uma busca realizada no *SciFinder* (Divisão da *American Chemical Society - SCA*) envolvendo a lama vermelha (red mud) observa-se um aumento expressivo no número de publicações e patentes envolvendo a lama vermelha nas últimas décadas, o que evidencia sua relevância científica e tecnológica. O estudo da LV é essencial para o desenvolvimento de estratégias de gerenciamento seguro e sustentável, bem como para a exploração de seu potencial como matéria-prima em diferentes setores, como: fabricação de cimento, agregados, concreto e cerâmica; tratamento de águas e efluentes como adsorvente de metais pesados e outros poluentes; correção da acidez do solo e suplementação de nutrientes; e ainda nas indústrias de pigmentos, catalisadores e refratários.

Figura 2 - Demonstrativo de artigos científicos e patentes publicados e depositados no *SciFinder* (Divisão da *American Chemical Society - SCA*) envolvendo a lama vermelha (red mud) no intervalo 1897 – 2026



Fonte: o próprio autor.

A compreensão detalhada de suas propriedades físico-químicas é fundamental para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras que promovam sua valorização e o avanço da sustentabilidade na indústria do alumínio. Muitos estudos têm demonstrado o potencial de

recuperação de metais de interesse econômico, como terras raras, titânio, ferro e alumínio (LI *et al.*, 2024; PARAMGURU, 2005), além de sua aplicação nas indústrias cerâmica e cimenteira (NGUYEN; QUANG-MINH, 2022; LIU; ZHANG, 2011). Entretanto, quando comparadas às demais aplicações, poucas pesquisas abordam o potencial adsorptivo da lama vermelha (ELE *et al.*, 2024; BHATNAGAR, 2011; SAMAL *et al.*, 2013).

Segundo a *Environmental Protection Agency* (EPA), a lama vermelha não é classificada como rejeito perigoso. No entanto, sua elevada alcalinidade pode provocar danos ambientais consideráveis. A disposição desse resíduo deve ocorrer em locais apropriados, geralmente em lagoas de contenção construídas com técnicas de elevado custo, de modo a evitar a lixiviação de componentes e a contaminação das águas superficiais e subterrâneas (WANG *et al.*, 2008). Ademais, tais estruturas requerem monitoramento contínuo e planos de contingência para situações emergenciais (SOUZA JUNIOR *et al.*, 2018).

A quantidade de rejeitos produzidos anualmente é preocupante. De acordo com Paramguru *et al.* (2005), dependendo da qualidade da bauxita, o passivo gerado de LV pode variar de 55 a 65% da quantidade processada, o que representa, em média, entre 1 a 2 toneladas por tonelada de alumina produzida. Como consequência, a produção anual de LV é algo em torno de 200 milhões de toneladas, havendo um acúmulo global por volta de 4 bilhões de toneladas (SVOBODOVA-SEDLACKOVA *et al.*, 2024).

A LV representa, portanto, um importante passivo ambiental da indústria do alumínio, devido aos riscos de contaminação e aos elevados custos de manejo, deposição e monitoramento (LI *et al.*, 2024; CUNHA *et al.*, 2011). O desenvolvimento de alternativas sustentáveis para seu aproveitamento como matéria-prima é uma tendência necessária no contexto de preservação ambiental e de economia circular.

A composição química e mineralógica da lama vermelha (LV) apresenta ampla variação em função da natureza da bauxita empregada e das condições operacionais do processo Bayer utilizado na produção da alumina (BRAGA *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 1997; PARAMGURU *et al.*, 2005). Em geral, trata-se de um resíduo de natureza complexa, rico em óxidos metálicos, predominantemente Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , CaO e TiO_2 , além de conter elementos-traço em menores proporções, como vanádio (V), gálio (Ga), cromo (Cr), zircônio (Zr), urânio (U), tório (Th), escândio (Sc), lantânio (La), ítrio (Y), estrôncio (Sr), bário (Ba), háfnio (Hf), chumbo (Pb), manganês (Mn), cádmio (Cd), níquel (Ni), zinco (Zn),

boro (B), bismuto (Bi), cobalto (Co) e lítio (Li), geralmente presentes sob a forma de óxidos (SINGH *et al.*, 1997; BRAGA *et al.*, 2017).

Os teores médios dos principais constituintes podem variar consideravelmente. Segundo Paramguru (2005), os intervalos típicos observados são: Fe_2O_3 (20–60%), Al_2O_3 (10–30%), SiO_2 (2–20%), Na_2O (2–10%), CaO (2–8%) e TiO_2 (traços até 28%). Essa variabilidade reflete diretamente a composição mineralógica da bauxita de origem, o tipo de reagente cáustico empregado, o tempo de digestão, a temperatura e as demais condições de processo. Do ponto de vista mineralógico, as fases mais comuns identificadas na lama vermelha são hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), magnetita (Fe_3O_4), boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), quartzo (SiO_2), sodalita ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), além de fases secundárias como calcita (CaCO_3) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (BRAGA *et al.*, 2017). A diversidade de fases cristalinas e amorfas, aliada ao elevado teor de ferro e à presença de álcalis, confere à lama vermelha propriedades químicas e superficiais peculiares, com implicações diretas tanto no seu comportamento ambiental quanto em suas potenciais aplicações tecnológicas.

Por ser uma mistura complexa de minerais (PARAMGURU *et al.*, 2005), a lama vermelha pode ser reaproveitada em diversos segmentos. Considerando os teores de ferro, titânio e elementos terras raras, diversas rotas de reciclagem vêm sendo propostas com o objetivo de transformar esse resíduo em matéria-prima valiosa (LI *et al.*, 2024; SWAIN, 2022). Li *et al.* (2024) demonstraram que a lama vermelha obtida pelo processo Bayer livre de cal apresenta elevado potencial de reciclagem, especialmente para os elementos Fe e Ti. O estudo propôs um processo inovador de pré-redução e fusão sem fundentes, no qual o próprio FeO gerado atua como agente regulador da separação subsequente. Essa abordagem reduziu a temperatura de fusão da escória de valores superiores a 1700 °C para cerca de 1450–1550 °C, permitindo recuperar até 93,6 % (m/m) do ferro na forma de nuggets metálicos com pureza de 99,6% (m/m), além de gerar uma escória rica em TiO_2 ($\approx 55,9$ % (m/m)), viável para produção de dióxido de titânio. Em paralelo, Swain (2022) ressaltou o potencial da lama vermelha como recurso secundário para extração de metais de terras raras (REMs), fundamentais para tecnologias estratégicas como energia limpa, eletrônica e defesa. Esses elementos, geralmente presentes como cátions trivalentes, incluem principalmente lantânio (La^{3+}), cério ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), neodímio (Nd^{3+}), praseodímio (Pr^{3+}) e ítrio (Y^{3+}), associados às fases minerais do resíduo (SWAIN, 2022; XUE *et al.*, 2016). Segundo esse autor, as quantidades globais de óxidos de terras raras descartadas ou estocadas em lama

vermelha entre 2010 e 2019 ultrapassaram as produções anuais de mineração primária, indicando que, se aproveitados eficientemente, esses resíduos poderiam converter o atual gargalo de oferta em uma fonte abundante e sustentável de suprimento.

Do ponto de vista da adsorção, sua composição heterogênea confere uma ampla variedade de sítios ativos na superfície, o que a torna um potencial adsorvente para diferentes contaminantes, como metais pesados (SILVA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019; SILVA FILHO *et al.*, 2008), corantes (ANTUNES *et al.*, 2021), pesticidas (AYDIN *et al.*, 2011) e outras espécies de interesse ambiental (KULMAR *et al.*, 2006; ALIGHARDASHI *et al.*, 2016). Nesse contexto, Bhatnagar *et al.* (2011) apresentaram uma ampla revisão sobre o uso da lama vermelha como adsorvente na remoção de poluentes tóxicos de águas e efluentes, reunindo dados de capacidade máxima de adsorção para diversos contaminantes, como íons metálicos, corantes, compostos fenólicos e ânions inorgânicos. Os autores destacam a elevada eficiência do material, especialmente para arsênio e fosfato, além de apontarem a necessidade de estudos voltados à viabilidade prática em escala comercial.

A literatura destaca diversas vantagens associadas à utilização da lama vermelha como adsorvente, incluindo baixo custo, elevada eficiência, sustentabilidade e versatilidade de aplicação (BHATNAGAR *et al.*, 2010; PARAMGURU *et al.*, 2005). Essas vantagens podem ser descritas da seguinte forma:

- Baixo custo: material abundante e de baixo custo, representando alternativa econômica em relação a adsorventes comerciais mais caros;
- Alta eficiência: presença de múltiplos sítios ativos, como hidroxilas superficiais e centros metálicos de Fe e Al, capazes de interagir com diferentes poluentes;
- Sustentabilidade: reaproveitamento de um resíduo industrial em crescimento contínuo, reduzindo o impacto ambiental do seu descarte;
- Versatilidade: possibilidade de utilização em diferentes formas (pó, granulado ou em colunas de tratamento), adaptando-se a distintas condições de aplicação.

Apesar das vantagens, a utilização da lama vermelha como adsorvente ainda enfrenta desafios relacionados à sua variabilidade composicional, decorrente das diferenças mineralógicas do minério de origem e das condições operacionais do processo Bayer (PARAMGURU *et al.*, 2005). Além disso, sua elevada alcalinidade frequentemente demanda pré-tratamentos para neutralização e modificação superficial, a fim de melhorar o desempenho adsorptivo (BHATNAGAR *et al.*, 2010). Outro aspecto crítico refere-se ao potencial risco de lixiviação de metais e compostos alcalinos, o que impõe a necessidade de

avaliação ambiental criteriosa (POWER; GRÄFE; KLAUBER, 2011). Assim, são necessários estudos complementares que permitam caracterizar detalhadamente seu potencial adsorativo, otimizar os processos de aplicação e desenvolver tecnologias que ampliem seu uso seguro e sustentável.

Antunes *et al.* (2021) investigaram o efeito do tratamento térmico nas propriedades adsorativas da lama vermelha, aplicando o material na remoção do corante azul reativo RB19. Segundo esses autores, os primeiros estudos sobre o uso da lama vermelha como adsorvente de corantes remontam ao trabalho de Namasivayam e Arasi (1997), que avaliaram a adsorção do corante vermelho do Congo em ampla faixa de pH (2–11). Após este trabalho, muitos outros sucederam contribuindo para a melhor caracterização da LV enquanto adsorvente. Bhatnagar *et al.* (2011) realizaram uma revisão abrangente sobre a utilização da lama vermelha na remoção de poluentes tóxicos de águas e efluentes, incluindo metais, corantes e outros compostos orgânicos. Mais recentemente, Fang *et al.* (2024) revisaram os avanços no uso de materiais à base de lama vermelha modificada para remoção de corantes orgânicos, enquanto Rajković *et al.* (2025) destacaram as tendências de aplicação do material na adsorção de íons metálicos perigosos. A Tabela 1 destaca algumas características da LV como adsorvente para o corante azul de metileno.

Tabela 1 – Desempenho da lama vermelha na adsorção do corante Azul de Metileno sob diferentes condições experimentais

Condições	Remoção/Mecanismo	Ref
Co(NO ₃) ₂ (500 °C, 2h); luz solar; pH 9,0; 150 min	97,21%	SAHU & PATEL, 2016
6 M HCl (90 °C, banho de óleo, 2 h.); pH 7	232 - 274 mg g ⁻¹ ; pseudo-segunda ordem; Langmuir, Freunlich, e Temkin;	HU <i>et al.</i> , 2018
HCl (banho de óleo, 200 °C); pH 7,0	274 mg g ⁻¹ ; pseudo-segunda ordem; Langmuir, Freunlich, e Temkin;	HU <i>et al.</i> , 2018
(NH ₄) ₂ SO ₄ (grafite, 15 V; 50–70 °C.); pH 6,0; 120 min	89,28 mg g ⁻¹ ; Langmuir	LINH <i>et al.</i> , 2019
Cinzas (tratamento térmico e químico)	Cinza = $1,4 \times 10^{-5}$ mol g ⁻¹ e $2,4 \times 10^{-5}$ mol g ⁻¹ (HNO ₃); $\Delta H = 76,1$ kJ mol ⁻¹ LV = $7,8 \times 10^{-6}$ mol g ⁻¹ e $3,3 \times 10^{-6}$ mol g ⁻¹ (HNO ₃); $\Delta H = 10,8$ kJ mol ⁻¹ ; Redlich–Peterson	WANG <i>et al.</i> , 2004

Tempertura ambiente	$7,8 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$;	WANG <i>et al.</i> , 2005
300 °C (2h); pH 4,0	6,541 mg g^{-1} ; pseudo-segunda ordem; Langmuir	MARTINS <i>et al.</i> , 2020
Bagaço (10 mL of 1 mol L ⁻¹ HNO ₃ ; 20 min, 378 K); calcinação (473 ~ 773 K, 1 ~ 3 h); 30 min.	$\sim 4 \text{ mg g}^{-1}$	WANG <i>et al.</i> , 2016
Sacarose (180 °C, hydrothermal 12 h)	76,92 mg	KASAK <i>et al.</i> , 2017
Ativação ácida 20 % HCl (refluxo e secagem a 393 K)	3,8 mg g^{-1} (288 K); Pseudo-segunda ordem; Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich	ATUN <i>et al.</i> , 2023

A análise comparativa dos estudos apresentados na Tabela 1 evidencia que o desempenho da lama vermelha (LV) como adsorvente para o corante Azul de Metileno (AM) é fortemente influenciado pelas condições de tratamento prévio, temperatura de ativação e pH da solução. Observa-se que os maiores valores de capacidade adsortiva ($232\text{--}274 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) foram obtidos por Hu *et al.* (2017, 2018), que aplicaram tratamento ácido em banho de óleo, promovendo a remoção de impurezas e o aumento da área superficial específica do material. Já Sahu e Patel (2016) reportaram elevada eficiência de remoção (97,21%) sob irradiação solar e pH alcalino (pH 9), indicando possível contribuição de processos fotoassistidos e interações eletrostáticas entre os grupos aniônicos do corante e as superfícies catiônicas do adsorvente.

Como pode ser visto, os sistemas tratados com sais como $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ (LINH *et al.*, 2019) e sacarose (KASAK *et al.*, 2017) também apresentaram capacidades adsortivas satisfatórias, sugerindo que a modificação química controlada da superfície da LV potencializa sua afinidade pelo corante. Em contrapartida, os estudos com LV in natura ou submetida apenas a aquecimento moderado, embora necessários para se estabelecer o patamar de adsorção do LV *in natura* (WANG *et al.*, 2004; 2005; MARTINS *et al.*, 2020; ATUN *et al.*, 2023), resultaram em valores mais baixos de adsorção ($3,8$ a $6,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), o que reforça a importância de tratamentos químicos e térmicos para a ativação dos sítios adsortivos. De modo geral, os resultados indicam que a adsorção do AM pela lama vermelha segue predominantemente uma cinética de pseudo-segunda ordem e ajusta-se aos modelos Langmuir e Freundlich, caracterizando um processo heterogêneo e de natureza físico-química, sensível à modificação superficial e ao pH da solução.

2.2 Adsorção

Diversas tecnologias têm sido propostas para a remoção de corantes de águas residuárias, incluindo fotodegradação, coagulação-floculação, oxidação química, osmose reversa e métodos eletroquímicos. No entanto, muitas dessas técnicas apresentam alto custo operacional, baixa eficiência em larga escala ou geração de subprodutos tóxicos, o que limita sua aplicação prática. Em contrapartida, a adsorção tem se destacado como uma alternativa eficiente, simples e economicamente viável, baseada na transferência de espécies contaminantes de uma fase fluida para a superfície de um material sólido (KAUSAR *et al.*, 2019; MURPHY *et al.*, 2023).

Assim, o processo de adsorção consiste na fixação de moléculas ou íons (adsorvato) sobre a superfície de um sólido (adsorvente), sendo governado pelo grau de interação entre ambos. A eficiência do processo depende da natureza química e estrutural da superfície do adsorvente, da energia dos sítios ativos e das características físico-químicas do adsorvato. De modo geral, as interações adsorventes–adsorvatos são classificadas em adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção), conforme a intensidade das forças envolvidas. A fisissorção ocorre por interações de baixa energia (entalpia de adsorção inferior a 40 kJ mol^{-1}), tipicamente forças de van der Waals, interações eletrostáticas e ligação de hidrogênio. É um processo reversível, rápido e caracterizado pela formação de monocamadas ou multicamadas de adsorvato, sem ocorrência de transferência eletrônica entre as espécies. Por outro lado, a quimissorção envolve interações mais fortes (entalpia de adsorção superior a 80 kJ mol^{-1}), com formação de ligações químicas entre adsorvato e adsorvente. Esse tipo de adsorção é altamente específico, geralmente limitado à formação de monocamada, e pode apresentar caráter irreversível ou dependente de ativação energética. (GHOSH *et al.*, 2022; SIMÕES, 2023)

A cinética de adsorção descreve a taxa com que o adsorvato é removido da fase líquida e retido na superfície do adsorvente, fornecendo informações sobre os mecanismos controladores do processo, como a difusão intrapartícula ou a reação superficial.

Os modelos cinéticos mais aplicados são o de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), que assume dependência da taxa apenas com o número de sítios livres; e o de pseudo-segunda ordem (HO e McKAY, 1999), que considera a interação

entre adsorvato e adsorvente. O modelo de difusão intrapartícula (WEBER–MORRIS, 1963) avalia a resistência à transferência de massa no interior dos poros do adsorvente. (ALSHARIF, 2025) A Tabela 2 resume aspectos essenciais e básicos destes modelos

Tabela 2. Principais modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Equação linearizada	Parâmetros principais	Interpretação
Pseudo-primeira ordem (Lagergren)	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	k_1 (min^{-1}) q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Processo controlado por difusão externa (difusão em filme)
Pseudo-segunda ordem (Ho e McKay)	$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Processo controlado por interação química ou troca eletrônica
Difusão intrapartícula (Weber–Morris)	$q_t = k_d t^{1/2} + I$	k_d ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) I	Determina se a difusão interna é a etapa controladora

As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato remanescente na solução a uma temperatura constante. Elas permitem inferir a natureza da superfície do adsorvente, o tipo de interação adsorvente–adsorvato e a capacidade máxima de adsorção do material.

Os modelos mais utilizados incluem: i) Langmuir, que assume superfície homogênea e formação de monocamada; ii) Freundlich, que considera heterogeneidade superficial e adsorção em multicamadas; iii) Sips, que combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo aplicável a superfícies heterogêneas; e iv) BET, desenvolvido para processos de adsorção em multicamadas.

Além desses modelos clássicos, existe uma série de outros modelos e neste trabalho foram também considerados: v) o modelo Temkin, que considera a diminuição linear da energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial devido às interações adsorvato–adsorvato; vi) o modelo Dubinin–Radushkevich (D–R), baseado na teoria do potencial de Polanyi, frequentemente aplicado à adsorção em materiais porosos e utilizado para estimar a energia média de adsorção; e vii) os modelos empíricos Fritz–Schlunder (três e quatro parâmetros), que apresentam elevada flexibilidade matemática e são empregados para descrever sistemas complexos que não seguem idealmente os pressupostos dos modelos clássicos.

Na Tabela 3 estão apresentadas as equações desses modelos.

Tabela 3. Principais modelos de isotermas de adsorção.

Modelo	Equação linearizada
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Sips	$q_e = \frac{q_{max} (K_S C_e^{n_s})}{1 + K_S C_e^{n_s}}$
Fritz–Schlunder (3)	$q_e = \frac{K_{FS} C_e^a}{1 + b C_e^a}$
Fritz–Schlunder (4)	$q_e = \frac{K_{FS} C_e^a}{1 + b C_e^c}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$
Dubinin–Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$
Potencial de Polanyi	$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$

q_{eq} — capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹)
 C_e — concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L⁻¹)
 q_{max} , q_m — capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹)
 R — constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)
 T — temperatura absoluta (K)
 C_s — concentração de saturação do adsorbato em solução (mg L⁻¹)

Esses modelos fornecem ferramentas essenciais para compreender os mecanismos de adsorção, avaliar a afinidade entre adsorvente e adsorbato, e otimizar as condições operacionais de processos voltados ao tratamento de efluentes e remoção de poluentes ambientais.

2.3 Corantes têxteis e o azul de metileno

A contaminação de corpos hídricos por efluentes industriais, especialmente os provenientes do setor têxtil, constitui uma das principais preocupações ambientais da atualidade. Assim como outros resíduos industriais, os corantes apresentam alta toxicidade, baixa degradabilidade e potencial carcinogênico, além de reduzirem a penetração da luz solar

na coluna d'água, prejudicando a fotossíntese e aumentando a Demanda Química de Oxigênio (DQO). (PEREIRA *et al.*, 2025) Esses compostos são amplamente empregados nas indústrias têxtil, alimentícia, farmacêutica, papelaria e cosmética, tornando-se poluentes persistentes e de difícil tratamento (BASALEH *et al.*, 2019; EL-HABACHA *et al.*, 2023; PEREIRA *et al.*, 2025).

Existem atualmente mais de 10 mil tipos de corantes utilizados na indústria têxtil, com uma produção mundial anual de 700 mil toneladas em escala industrial. Estima-se que no Brasil aproximadamente 20 mil toneladas destes produtos são anualmente consumidas pelas indústrias do setor têxtil (LOCKWOOD, 2014). O grande problema consiste no fato de que no Brasil das aproximadamente 20 mil t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil dependendo do processo utilizado cerca de 20% são descartados para o meio ambiente como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

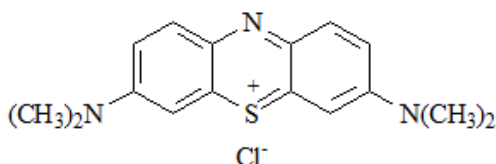
O Brasil ocupa a quinta posição mundial em produção têxtil, setor que emprega mais de 1 milhão de trabalhadores diretos e cerca de 8 milhões de forma indireta (VASCONCELOS *et al.*, 2022). Embora esse segmento exerça papel socioeconômico relevante, ele é reconhecido como um dos maiores consumidores de água doce, especialmente nas etapas de tingimento e acabamento, que demandam até 150 litros de água para o processamento de 1 kg de algodão (RASHID *et al.*, 2020). Além do elevado consumo hídrico, a taxa de reaproveitamento da água utilizada é mínima, resultando na liberação de grandes volumes de efluentes coloridos no ambiente, muitas vezes sem o tratamento adequado (MITTAL *et al.*, 2023).

Entre os corantes amplamente utilizados destaca-se o Azul de Metileno (AM), um corante catiônico que, em solução aquosa, se dissocia em íons cloreto e cátions de azul de metileno (PEREIRA *et al.*, 2025; KAUSAR *et al.*, 2019). A exposição descontrolada ao AM pode causar efeitos tóxicos agudos, como taquicardia, cefaleia, náuseas, vômitos, diarreia e convulsões (PEREIRA *et al.*, 2025). Além disso, sua presença em corpos hídricos aumenta a Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio (DBO e DQO), reduzindo o oxigênio dissolvido e comprometendo a sobrevivência de organismos aquáticos.

O Azul de Metileno (AM), cuja estrutura química é apresentada na Figura 3, é um corante catiônico heterocíclico pertencente à classe das fenotiazinas, de fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar de $319,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (KAUSAR *et al.*, 2019). Apresenta cor azul intensa, na sua forma oxidada, com máxima absorção em torno de 664 nm, sendo

amplamente utilizado em processos têxteis, biológicos e farmacológicos. O AM é altamente solúvel em água ($37 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C), formando soluções de coloração intensa e estável, e apresenta $\text{pK}_a \approx 3,8$ (KHAN *et al.*, 2022), e é termicamente estável sob condições ambientais normais (RAHMAN *et al.*, 2021). Além disso, o AM possui caráter hidrofílico, elevada afinidade por superfícies carregadas negativamente e tendência a interações eletrostáticas, de π - π empilhamento e de ligação de hidrogênio, fatores que explicam sua forte adsorção em materiais com grupos funcionais oxigenados e nitrogenados (HORTA *et al.*, 2024; PEREIRA *et al.*, 2025).

Figura 3 – Estrutura química do corante Azul de Metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$).



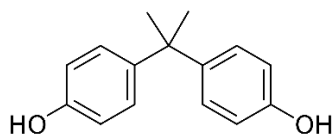
Fonte: o autor (2025).

2.4 Bisfenol A

O bisfenol A (BPA) é um composto orgânico amplamente empregado na produção de policarbonatos, resinas epóxi e papéis térmicos, sendo classificado como um disruptor endócrino de alta preocupação ambiental devido à sua capacidade de interferir nos sistemas hormonais de humanos e organismos aquáticos (CZARNY-KRZYMIŃSKA *et al.*, 2023). Apesar das restrições impostas em diversos países, o BPA e seus análogos estruturais, como o bisfenol S (BPS), bisfenol F (BPF) e tetrabromobisfenol A (TBBPA), continuam sendo detectados em águas superficiais, sedimentos e até em organismos terrestres, como evidenciado pela presença de BPA e BPS em amostras de pelos de javalis selvagens, com teores superiores a 150 pg mg^{-1} (GONKOWSKI *et al.*, 2023).

Do ponto de vista estrutural, o BPA é um derivado do difenilmetano (Fig. 4) contendo dois grupos hidroxila fenólicos que favorecem ligações de hidrogênio e interações de complexação com superfícies contendo óxidos metálicos e hidroxilas superficiais, características amplamente presentes na lama vermelha (LV) (LI *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011; XUE *et al.*, 2016). Por conter elevados teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2 , a LV apresenta potencial adsorativo e catalítico para remoção de compostos fenólicos, podendo atuar tanto por adsorção física/química quanto como catalisador em processos de oxidação avançada.

Figura 4 – Estrutura química do bisfenol A ($C_{15}H_{16}O_2$)



Estudos recentes demonstram o potencial duplo da LV no tratamento de efluentes contendo BPA. Busto *et al.* (2016) investigaram o uso da lama vermelha natural e calcinada como fotocatalisador na degradação do BPA, comparando-a ao TiO_2 . Os resultados revelaram eficiências de remoção entre 88 e 100% em matrizes sintéticas e até 100% em efluentes reais, com redução de 23% na demanda química de oxigênio e significativa diminuição da toxicidade (redução de até 12 vezes na EC_{20} da bactéria *Vibrio fischeri*). Esses resultados confirmam o potencial da LV tratada como material de polimento catalítico em sistemas de tratamento de águas residuárias.

Mais recentemente, Chen *et al.* (2023) propuseram uma nova abordagem de ativação da LV com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), capaz de intensificar o ciclo redox $Fe(II)/Fe(III)$ e promover a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS). Sob condições otimizadas (21 $mmol\ L^{-1}$ de ditionito, 84 $mmol\ L^{-1}$ de citrato e 34 $mmol\ L^{-1}$ de bicarbonato), o sistema alcançou uma taxa de degradação de 410 μg de BPA por grama de LV ativada, demonstrando sua eficiência e viabilidade como catalisador de baixo custo em ambientes aeróbicos.

Assim, tanto por adsorção quanto por fotodegradação catalítica, a lama vermelha destaca-se como uma alternativa promissora para a mitigação de contaminantes emergentes como o BPA e seus análogos. A combinação entre tratamentos de ativação química e térmica e a exploração das propriedades redox dos óxidos de ferro presentes na LV pode ampliar significativamente sua eficiência e estabilidade, reforçando seu papel como material funcional e sustentável para o tratamento de efluentes industriais.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial da Lama Vermelha (LV) como adsorvente de baixo custo na remoção de azul de metileno e bisfenol A.

3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver tratamento prévio para melhorar a capacidade adsortiva (pH e área superficial);
- Caracterizar a Lama Vermelha *in natura* e tratada com ácido por meio de técnicas de análise físico-química (fluorescência de raios X (FRX), difratometria de Raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG/dTG), isothermas de adsorção-dessorção de N₂ (análise BET));
- Determinar o pH no ponto de carga zero do adsorvente (pH_{pzc}) e realizar estudos de estabilidade química do adsorvente em função do pH;
- Empregar a lama vermelha tratada como adsorvente para remoção de azul de metileno e bisfenol A, realizando estudos cinéticos e de isothermas de adsorção (em diferentes temperaturas) comparando-os aos modelos de Langmuir, Freundlich, Elovich, Sips, dentre outros;
- Calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção;

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e usados sem prévio tratamento. Ácido clorídrico (HCl, Isotar), hidróxido de sódio (NaOH, Isotar), cloreto de potássio (KCl, Isotar), azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, Synth), bisfenol A ($((CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$, Merck) e água destilada. A lama vermelha foi gentilmente cedida pela empresa ALUMAR, sediada em São Luís – MA.

Soluções de cloreto de potássio (KCl) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foram empregadas nos procedimentos para determinar o pH no ponto de Carga Zero (pH_{pzc}) do adsorvente. As soluções tiveram seus pH's ajustados com soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Após o ajuste, foram colocadas em contato com o material adsorvente.

4.2 Tratamento Prévio da Lama Vermelha

Inicialmente a lama vermelha (LV) foi inspecionada para remoção mecânica de cascalhos e pedras, moída e seca em estufa a 100°C , por 24 h.

Amostras de LV foram submetidas a condições de refluxo com ácido, $HCl_{(aq)} 4,0 \text{ mol L}^{-1}$, na proporção aproximada de 1:2 g mL^{-1} . Após isso, o material foi filtrado e lavado abundantemente com água destilada até pH constante. As amostras de lama vermelha tratada (LVT) foram secas em estufa (100°C , por 24 h), tamizadas ($< 75 \mu\text{m}$), para posterior caracterização.

4.3 Técnicas de caracterização

Para a caracterização da lama vermelha *in natura* (LV) e lama vermelha tratada (LVT), foram empregadas as seguintes técnicas: fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG/dTG), isotermas de adsorção-dessorção para determinação da área superficial específica pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) e determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc}).

A composição química elementar das amostras foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando espectrômetro de energia dispersiva Shimadzu®, modelo EDX-

720, equipado com tubo de raios X com ânodo de ródio (Rh). As análises foram realizadas em atmosfera de vácuo, utilizando colimador de 10 mm.

As medidas de DRX foram conduzidas em difratômetro Rigaku®, modelo Miniflex 300, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com varredura no intervalo angular de 5° a 70° (2θ), à temperatura ambiente.

As análises por FTIR foram realizadas em espectrômetro Shimadzu®, modelo IR Prestige-21, na faixa espectral de $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, utilizando material previamente seco e homogeneizado.

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em espectrômetro Horiba®, modelo LabRAM HR Evolution, utilizando laser He–Ne de 633 nm, objetiva $50\times$ (LWD), à temperatura ambiente. Os espectros foram coletados na faixa de 50 a 1600 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} , utilizando múltiplas acumulações para melhorar a razão sinal-ruído.

A morfologia superficial foi investigada por MEV, utilizando microscópio eletrônico de varredura ZEISS®, modelo EVO-LS15, equipado com detector de elétrons secundários.

As análises térmicas (TG/dTG) foram realizadas em analisador termogravimétrico PerkinElmer®, modelo TGA 4000. As amostras, com massa aproximada de 8 mg, foram aquecidas de temperatura ambiente até 805°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} , utilizando cadinho de platina.

As propriedades texturais foram determinadas por isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K, utilizando analisador de área superficial Nova (Anton Paar/Quantachrome). As amostras foram previamente desgaseificadas a 200°C por 18 h sob vácuo. A área superficial específica foi calculada pelo método BET, e o volume total de poros foi estimado a partir da quantidade adsorvida em P/P_0 próximo de 0,99. A distribuição de tamanho de poros foi obtida pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), considerando o nitrogênio como adsorvato (área molecular de $16,2 \text{ \AA}^2$ e densidade do líquido de $0,808 \text{ g cm}^{-3}$).

As determinações de pH foram realizadas em pHmetro Quimis®, modelo Q400AS, com compensação automática de temperatura. As medidas de turbidez foram conduzidas em turbidímetro ITTB100, e a condutividade elétrica foi determinada utilizando condutivímetro Quimis®, modelo Q400AS.

Os valores de pH_{pzc} das amostras LV e LVT foram obtidos por variações nas medidas de pH de soluções de HCl e NaOH, em cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, antes e após

o contato com o material, estabelecido o tempo de equilíbrio de 24 h. Em resumo (Kausar *et al*, 2019): 100,0 mg das amostras foram colocados em contato 50 mL de cada solução a pH_{inicial} determinado (pH_{inicial} de 2,0 a 12,0), sob condições de temperatura e de agitação constantes (150 rpm). Após o tempo estabelecido, as soluções foram centrifugadas e o pH final de cada amostra foi determinado empregando o pHmetro (QUIMIS, Q400AS) com controle de temperatura.

4.4 Ensaios de Adsorção

4.4.1 Adsorção de Azul de Metileno (AM)

Os ensaios de adsorção (carga, efeito do pH, cinética e isothermas) foram conduzidos em batelada, utilizando erlenmeyers de 125 mL, em bandejas (Shaker marca Marconi, modelo MA420) com controle de temperatura e de agitação. A capacidade de adsorção (q) foi calculada conforme a Equação 1:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que C_i e C_f são as concentrações inicial e final, respectivamente, do adsorvato na fase líquida (mgL⁻¹); m é a massa da lama vermelha utilizada no ensaio (g), e V é o volume da solução (L).

O monitoramento da adsorção do azul de metileno (AM) foi realizado por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando espectrofotômetro Kasuaki®, modelo IL-592S, com cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. A quantificação do corante foi realizada por meio de curva analítica previamente construída a partir de soluções padrão de AM, preparadas e mantidas no mesmo pH dos ensaios adsorptivos, garantindo compatibilidade entre as condições de calibração e as amostras analisadas.

O efeito da razão massa/volume do adsorvente foi avaliado empregando-se 20, 40, 60, 80 e 100 mg de lama vermelha em 50 mL de solução de AM com concentração de 5,0 mg L⁻¹ sob condições de pH 3,0, 6,0 e 9,0.

Os estudos cinéticos foram realizados em batelada após a determinação da melhor dosagem de lama vermelha para remoção dos adsorvatos. Os resultados foram considerados segundo os principais modelos cinéticos disponíveis, a exemplo dos de Lagergren, Ho, Elovich, e pseudo de ordem n.

Os estudos das isotermas estão sendo realizados de forma semelhante aos estudos cinéticos, em condição de batelada e após o tempo de equilíbrio, variando as concentrações dos adsorventes em, aproximadamente, 100 unidades. Os resultados serão modelados empregando-se os principais modelos cinéticos disponíveis, a exemplo dos de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich.

4.4.2 Adsorção de Bisfenol A (BPA)

A adsorção de bisfenol A (BPA) foi avaliada de forma exploratória, com o objetivo de verificar o potencial da lama vermelha tratada (LVT) na remoção desse contaminante orgânico emergente. Os ensaios foram conduzidos em sistema batelada, utilizando solução aquosa de BPA na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (100 ppb).

Os experimentos foram realizados em triplicata, empregando diferentes proporções adsorvente/solução (m/v): 1:5, 1:10, 1:20 e 1:50 (LVT:BPA). As suspensões foram mantidas sob agitação constante por 72 horas, seguido de centrifugação para separação das fases sólida e líquida.

O sistema analítico LC-MS/MS (Waters, Acquity UPLC) utilizado para determinação da concentração de BPA conta com fonte de ionização por electrospray (ESI) e analisador de massa do tipo triplo quadrupolo (TQD). Os íons monitorados em Modo de Monitoramento de Reação Múltipla (MRM) para o bisfenol A (BPA) e bisfenol A d4 (BPAd4) foram as transições (m/z) $227 > 133$ e $227 > 212$ para BPA e $231 > 216$ para BPAd4. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18, 2.1 mm x 50 mm, 1.7 μm). A fase móvel consistiu em metanol:água:acetonitrila:hidróxido de amônio (63:30:7:0,05), utilizada em modo isocrático (100% A) com um fluxo de 0,25 mL min⁻¹. O tempo de corrida foi de 4.5 min e o tempo de retenção (t_r) dos analitos 2.15 min.

A sorção (%) do BPA foi determinada pela comparação da resposta analítica das amostras com o controle, utilizando LC-MS/MS com padrão interno.

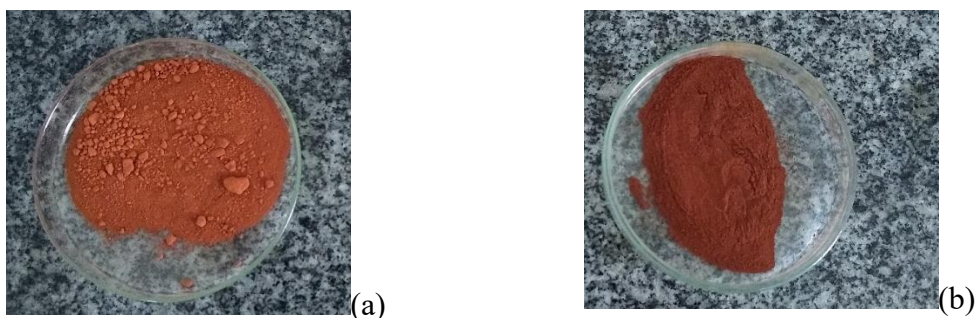
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tratamento prévio

A lama vermelha (LV) in natura apresentou pH fortemente alcalino (superior a 10), característica típica do resíduo gerado pelo processo Bayer devido à presença de hidróxidos e carbonatos de sódio remanescentes (Klauber et al., 2011; Sahu et al., 2010). Após o tratamento ácido descrito na metodologia experimental, o pH da água em contato com o material permaneceu próximo à neutralidade, indicando a remoção ou conversão das espécies alcalinas solúveis e a redução significativa da alcalinidade do material.

Além da modificação química, o tratamento também provocou alterações perceptíveis nas propriedades físicas do material. A Figura 5 ilustra a diferença visual entre as amostras antes e após o tratamento. Nota-se que a lama vermelha tratada (LVT) apresentou coloração vermelho-escuro mais intensa e textura mais homogênea, alteração compatível com a lixiviação de espécies alcalinas solúveis durante a ativação ácida, conforme descrito na literatura (Sahu et al., 2010; Wang et al., 2008). A intensificação da coloração pode estar associada a um possível enriquecimento relativo em óxidos de ferro, característicos da lama vermelha, o que pode ocorrer em função da dissolução preferencial de outras fases mais solúveis durante o tratamento ácido. Esse comportamento tem sido relatado na literatura e será discutido com maior detalhamento a partir dos resultados de caracterização apresentados nas seções seguintes (FANG et al., 2024).

Figura 5 – Aspecto visual da lama vermelha (LV) antes (a) e após (b) o tratamento com ácido clorídrico ($\text{HCl } 4,0 \text{ mol L}^{-1}$) e lavagens.



Fonte: Próprio autor.

Fang *et al.* (2024) também ressaltam que a ativação ácida é uma etapa fundamental não apenas para a neutralização da alcalinidade, mas também para minimizar riscos de contaminação secundária durante os processos de adsorção. Contudo, é importante salientar

que tratamentos excessivamente agressivos podem remover componentes estruturais que contribuem para a retenção de poluentes, reduzindo a eficiência adsorptiva.

O comportamento do pH observado após o tratamento confirma que a metodologia empregada neste trabalho ($\text{HCl } 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ sob refluxo) foi eficaz para reduzir a basicidade da lama vermelha. A ausência de variações expressivas no pH da água em contato com o material sugere que as espécies alcalinas solúveis foram removidas ou convertidas durante o processo de ativação ácida. Esses resultados indicam que o material tratado apresenta menor potencial de alterar o pH do meio reacional durante os ensaios de adsorção.

A Tabela 4 apresenta os valores de pH, condutividade elétrica e turbidez de sistemas contendo apenas o meio (água destilada, $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ou $\text{NaOH } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e os mesmos sistemas após contato com 20 mg de LVT por 24 h.

Tabela 4 - Parâmetros de qualidade da água e soluções, após contato com a lama vermelha tratada.

Sistema (meio + 20 mg LVT, 24h)	pH	Condutividade Λ	Turbidez (NTU)
Água destilada	6,0	9,54 μS	0,59
Água destilada + LVT	5,9	26,70 μS	126
Ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	2,1	2,32 mS	0,71
Ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + LVT	2,1	2,26 mS	271
Hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	11,8	1300 μS	1,13
Hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + LVT	11,6	942 μS	230

Observa-se que a adição da LVT promoveu variações na condutividade elétrica das soluções, com destaque para a água destilada, cuja condutividade aumentou de 9,54 μS para 26,70 μS , e para o meio básico, onde a condutividade caiu de 1300 μS para 942 μS . No caso do ácido clorídrico, a condutividade manteve-se praticamente constante.

No meio alcalino, observou-se leve redução do pH da solução de NaOH de 11,8 para 11,6 após contato com a LVT. Essa variação discreta pode estar relacionada a interações superficiais entre o material e os íons OH^- da solução, possivelmente envolvendo processos de adsorção ou neutralização de sítios superficiais remanescentes. Considerando a pequena

magnitude da variação ($\Delta pH = 0,2$), o resultado indica baixa interferência do material no meio fortemente alcalino, sugerindo comportamento químico estável sob essas condições.

A turbidez foi o parâmetro mais afetado pela adição da LVT, com valores que saltaram de menos de 1 NTU para até 271 NTU no sistema ácido e 230 NTU no sistema básico. Mesmo na água destilada, o valor subiu para 126 NTU, em função da natureza intrínseca da lama vermelha que, em virtude do processo Bayer, apresenta-se como um pó de granulometria muito fina, contendo frações coloidais ricas em óxidos metálicos que permanecem suspensas por longos períodos e podem atravessar sistemas de filtração simples. Assim, o aumento da turbidez reflete a dispersão dessas partículas ultrafinas. Apesar disso, tais valores não inviabilizam o uso ambiental da LVT, sobretudo em sistemas de fluxo contínuo, nos quais etapas de filtração ou imobilização podem ser incorporadas para contenção dessas partículas.

5.2 Fluorescência de Raios-X

A composição elementar da lama vermelha *in natura* (LV) e da lama vermelha tratada com HCl (LVT), obtida por fluorescência de raios X (FRX), está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição elementar (% m/m) da lava vermelha *in natura* (LV) e tratada (LVT) obtida por FRX.

Elemento	LV	LVT
Fe	57,66	61,34
Al	21,45	20,64
Si	7,08	8,80
Na	6,10	ND
Ca	3,23	0,26
Ti	3,41	3,63
Cl	0,29	4,28
Zr	0,24	0,52
V	0,14	0,18
S	0,13	0,10
Mn	0,11	0,032
Cr	0,10	0,18
Ga	0,023	0,018
Nb	0,023	0,021

ND = não detectado nos limites do equipamento.

A LV exibiu como componente majoritário o ferro (57,66%), seguido de alumínio (21,45%) e silício (7,08%). Essa composição é típica de resíduos do processo Bayer e sugere a predominância de fases contendo Fe, como hematita e goethita, além de aluminatos residuais parcialmente insolúveis. O teor expressivo de sódio (6,10%) confirma a forte alcalinidade da amostra in natura, característica diretamente associada ao uso de soluções concentradas de NaOH na digestão da bauxita. Rodrigues *et al.* (2023) encontraram sequência de composição semelhante ($\text{Fe} > \text{Al} > \text{Si} > \text{Na}$) analisando a LV proveniente da Hydro Alunorte (Barcarena, Pará).

Após o tratamento ácido ($\text{HCl } 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ sob refluxo), observam-se mudanças químicas significativas. O sódio, ausente nos limites de detecção após o tratamento, foi completamente removido, evidenciando a eficiência da lixiviação ácida em eliminar espécies responsáveis pelo pH fortemente alcalino da LV. Essa observação corrobora com os dados da Tab. 4, em que a LVT não altera de forma significativa o pH do meio em que está em contato. Da mesma forma, o cálcio caiu de 3,23% para apenas 0,26%, enquanto o teor de alumínio diminuiu de 21,45% para 20,64%, confirmando a dissolução parcial de fases aluminossilicatadas ou carbonatadas.

A fração mássica de ferro aumentou de 57,66% para 61,34%. Tal variação corresponde a um enriquecimento relativo, resultante da dissolução preferencial de fases solúveis durante a acidificação, que reduz a contribuição percentual desses componentes e aumenta proporcionalmente a fração das fases mais resistentes, especialmente os óxidos de ferro. Isso corrobora a mudança de coloração observada experimentalmente (Figura 5), com a amostra tratada apresentando tom vermelho mais intenso devido à maior proporção de óxidos férricos. Resultados similares foram reportados por Fang *et al.* (2024), que descrevem o escurecimento da LV após acidificação como consequência direta da concentração de fases contendo Fe.

Outro aspecto relevante é o aumento de silício, que passou de 7,08% para 8,80%. Esse efeito, também observado em estudos de ativação ácida, é atribuído à maior resistência química das fases silicatadas, que permanecem enquanto espécies solúveis são removidas. Já o cloro aparece em 4,28% na LVT, refletindo retenção residual de íons Cl^- após o tratamento. Essa presença não indica contaminação preocupante, pois cloretos tendem a ser

fortemente adsorvidos por superfícies de óxidos metálicos protonados após o refluxo, considerando que se trata de um ligante clássico para a grande maioria dos íons de metais.

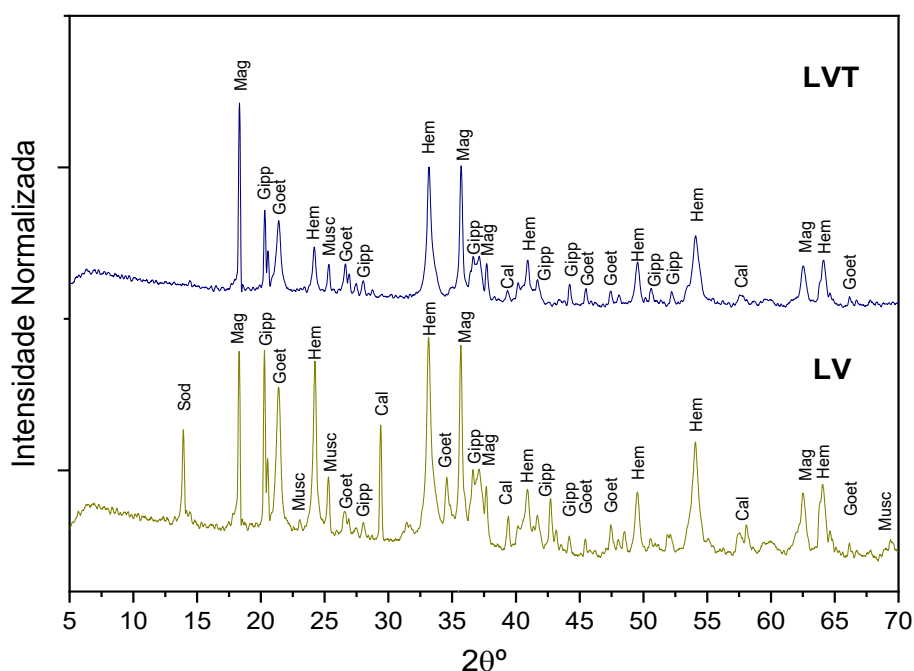
Entre os elementos-traço, nota-se aumento do teor de Zr (de 0,24% para 0,52%), um comportamento comum em materiais ativados por ácido, dado que zircônia (ZrO_2) e zircões (ZrSiO_4) são altamente resistentes à dissolução. Outros metais traço, V, Cr, Mn, Nb e Ga, apresentaram pequenas variações compatíveis com redistribuição superficial após a lixiviação.

Em seu conjunto, os resultados demonstram que o tratamento ácido realizado: i) removeu preferencialmente Na e Ca, reduzindo a alcalinidade; ii) enriqueceu o sólido em ferro (relativamente), intensificando a coloração vermelha; e iv) reorganizou a composição superficial, favorecendo a geração de novos sítios ativos (Fang *et al.*, 2024).

5.3 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras de lama vermelha natural (LV) e tratada (LVT) mostram de forma clara o impacto do tratamento ácido sobre a composição mineralógica do resíduo (Figura 6). Em geral, para ambas as amostras são identificadas as fases cristalinas tipicamente reportadas para a lama vermelha (Silva Filho *et al.*, 2008; Sahu e Patel, 2016), destacando-se os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro, hematita (Hem, Fe_2O_3), goetita (Goe, $\text{FeO}(\text{OH})$) e magnetita (Mag, Fe_3O_4), além de silicatos como quartzo (Qtz, SiO_2) e filossilicatos como muscovita (Mus, $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$).

Figura 6 - Difratomogramas de DRX de lama vermelha (LV) e da lama vermelha tratada (LVT)



Fonte: Autor

Além das fases ricas em ferro, a LV apresentou diversas fases características do resíduo gerado no processo Bayer, como sodalita (Sod, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), calcita (Cal, CaCO_3) e Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Os picos dessas fases estão claramente presentes na LV, mas diminuem drasticamente ou desaparecem na LVT. Essa redução é coerente com o tratamento ácido empregado, uma vez que tais fases são altamente reativas em meio ácido, sendo facilmente lixiviadas ou decompostas (Sahu e Patel, 2016; Mucsi *et al.*, 2021; Arhin *et al.*; 2013; Pera *et al.* 1997; Hassabi e Annersten, 1994).

Arhin *et al.* (2013) encontraram as seguintes fases minerais principais para a LV proveniente da bauxita de Awaso (Gana): hematita, rutilo (TiO_2), perovskita (CaTiO_3), quartzo, sodalita, boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$); goetita, gibbsita e silicato de alumina e cálcio ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$). Semelhantemente, Mucsi *et al.* (2021) caracterizando por DRX a LV proveniente do depósito de Almásfüzitő (Hungria), encontraram os seguintes minerais majoritários: hematita; hoetita, calcita; cancrinita, gibbsita; grossular, hibsquita, hercinita e lepidocrocita, além de formas amorfas.

A hematita (Fe_2O_3), fase majoritária da lama vermelha e principal responsável pela coloração avermelhada do resíduo, apresenta picos intensos em ambas as amostras, com evidente aumento relativo da intensidade após o tratamento ácido. Esse comportamento

confirma o enriquecimento relativo das fases férlicas, também observado por FRX (57,7% → 61,3% de Fe), resultado da dissolução preferencial de minerais mais solúveis. A presença de goetita e magnetita contribui para a estrutura cristalina e para o potencial adsorativo/catalítico do material. (Sutar *et al.*, 2014).

Os aluminatos hidratados (gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ e/ou boemita AlOOH), típicos de bauxitas parcialmente digeridas, também apresentam redução de intensidade após o tratamento. Como espécies anfotéricas, esses aluminatos dissolvem-se em pH baixo, contribuindo para a remoção de Al detectada por FRX e para o desaparecimento/atenuação de seus picos no DRX. (Bhatnagar *et al.*, 2011)

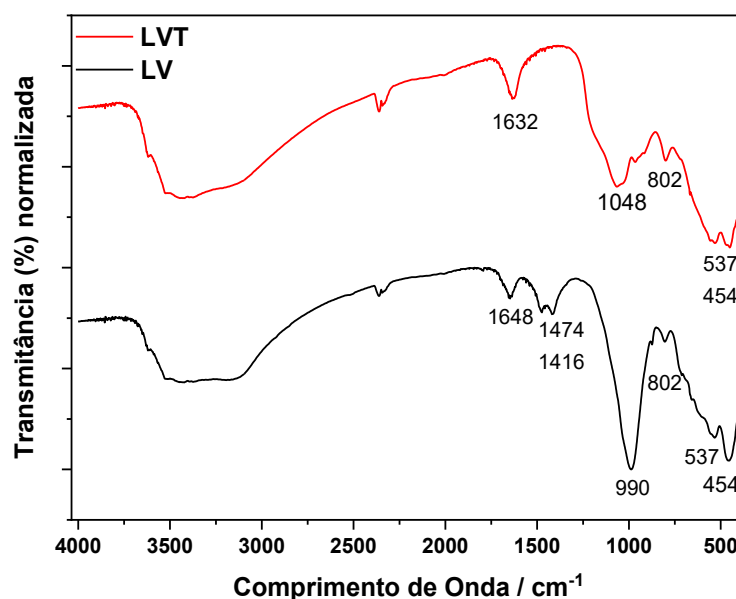
Em contraste, fases cristalinas reconhecidamente mais resistentes ao ataque ácido, como quartzo (SiO_2) e óxidos de ferro, permaneceram estruturalmente preservadas após o tratamento. O quartzo manteve seus picos característicos no difratograma, enquanto os reflexos atribuídos à hematita e à goetita apresentaram aumento relativo de intensidade. Essa variação não indica formação adicional dessas fases, mas sim enriquecimento relativo decorrente da dissolução preferencial de minerais mais suscetíveis à acidificação, especialmente fases sódicas e aluminadas. Como consequência, observa-se um difratograma com menor contribuição dessas fases solúveis e maior predominância das fases estruturalmente estáveis. Essa redistribuição composicional pode influenciar as propriedades superficiais do material, com possíveis implicações para seu desempenho adsorativo.

O conjunto de evidências mostra que o tratamento com HCl 4,0 mol L^{-1} promoveu a remoção eficiente das fases sódicas, carbonatadas e aluminadas, mantendo e enriquecendo as fases férlicas e silicatadas. Assim, a LVT apresenta uma mineralogia mais simples e dominada por hematita e quartzo, compatível com os objetivos de obtenção de um adsorvente mais estável, menos alcalino e com propriedades superficiais adequadas aos ensaios subsequentes.

5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros vibracionais referentes a LV e LVT estão apresentados na Figura 7. Ambas as amostras apresentaram duas bandas em torno de 3450 e 1640 cm^{-1} , correspondentes à vibração de estiramento de $\nu(\text{OH})$, causado pela presença de H_2O ou da hidroxila nos compostos (silicatos e goethita, por exemplo) (Hu *et al.*, 2018).

Figura 7 – Espectros de FTIR da lama vermelha *in natura* (LV —) e da lama vermelha tratada (LVT —).



Fonte: Autor.

Na LV há bandas em 1474 e 1416 cm^{-1} correspondentes ao estiramento assimétrico $\nu(\text{C-O})_{\text{ass}}$ de grupos carbonato, indicando a presença de calcita (ou de outros carbonatos, como da cancrinita) (Sutar *et al.*, 2014). Em função do tratamento ácido, e corroborando com os resultados das técnicas discutidas anteriormente (FRX e DRX), o tratamento ácido elimina esses componentes da LVT, já que neste meio o carbonato libera gás carbônico e forma água ($\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$), deixando o contra íon solúvel no meio (Mucsi *et al.*, 2021).

Os picos de absorção em 990 cm^{-1} na LV e 1048 cm^{-1} na LVT mostram ao estiramento da ligação Si-O nas amostras, bem como em 802 cm^{-1} , 537 e 454 cm^{-1} para ambas amostras, demonstram a existências das ligações $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$ e $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$, respectivamente. (Arhin *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2016; Namduri *et al.*, 2008)

A Tabela 6 resume as atribuições realizadas para as principais bandas observadas no espectro de FTIR da LV e LVT.

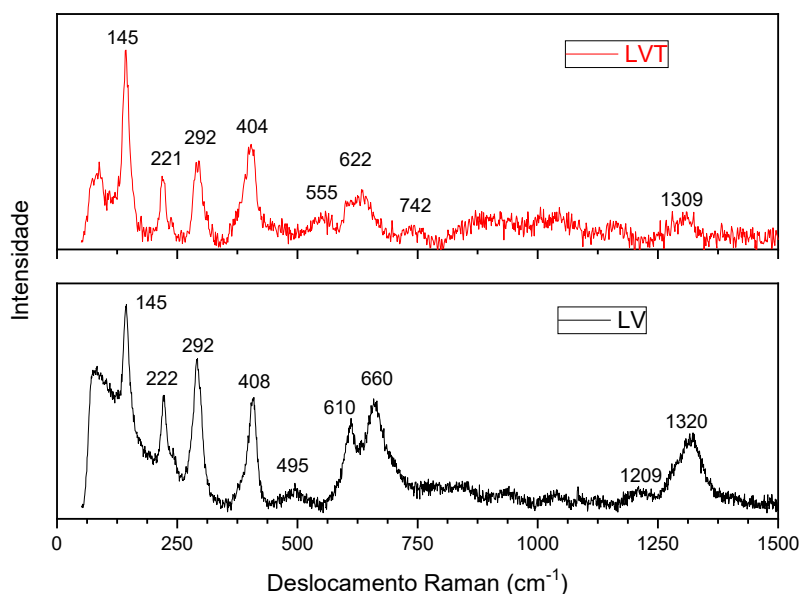
Tabela 6 - Principais bandas características no espectro de infravermelho para o adsorvente Lama Vermelha.

Comprimento de ondas (cm ⁻¹)		Atribuições
LV	LVT	
3600 - 3000	3600 – 3000	$\nu(\text{O-H})$
1648	1632	$\delta(\text{O-H})$
1474	/	$\nu(\text{C-O})_{\text{assy}}$
1416	/	
990	1048	$\nu(\text{Si-O})$
802	802	$\nu(\text{Al-O})^c$
537	537	$\nu(\text{Fe-O})$ da hematita
454	454	

5.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é útil na caracterização da lama vermelha, pois permite identificar óxidos e oxi-hidróxidos de ferro, aluminatos hidratados e fases secundárias pouco cristalinas. Essa técnica é complementar à espectroscopia no infravermelho (FTIR), já que ambas analisam modos vibracionais. Além disso, a análise Raman pode auxiliar na identificação de fases pouco cristalinas ou presentes em baixas concentrações. Os espectros Raman das amostras LV e LVT estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Espectros Raman da lama vermelha *in natura* (LV —) e da lama vermelha tratada (LVT —).



Fonte: Autor.

O espectro Raman da lama vermelha in natura (LV) apresenta sinais compatíveis com os minerais majoritários dessa matriz complexa, composta principalmente por hematita e goetita, além de aluminatos hidratados como gibbsita/boemita, silicatos residuais e fases sódicas/cálcicas formadas durante o processo Bayer. Em acordo com Chagas *et al.* (2018) e Yashmin e Sinha (2024), a hematita exibe bandas fortes próximas a 222–227, 289–293, 405–412, 610–656 e aproximadamente 1320 cm^{-1} . Além das fases férricas, o espectro apresenta bandas relacionadas a carbonatos (notadamente em 1209 cm^{-1}), grupos $\text{M}^{2+}\text{-OH}$ (em ~495 cm^{-1}), e aluminosilicatos sódicos, como sodalita/cancrinita, caracterizados por bandas amplas na faixa de 400–550 cm^{-1} , todas coerentes com a mineralogia identificada previamente por FRX e DRX (Chagas *et al.*, 2018).

Após o tratamento ácido, o espectro Raman da amostra LVT apresenta mudanças que refletem a dissolução seletiva das fases mais reativas da lama vermelha. O ácido clorídrico removeu preferencialmente os aluminatos hidratados (gibbsita/boemita), as fases sódicas típicas do processo Bayer (sodalita/cancrinita), os carbonatos e parte das fases cálcicas, além de reduzir parcialmente a goetita. Como consequência dessa lixiviação seletiva, diversos sinais presentes somente na LV (como as em 495 e 1209 cm^{-1}) desaparecem por completo na LVT, corroborando a remoção dessas fases observada também nas análises de FRX e DRX.

Em síntese, o Raman confirma, de forma independente, a permanência das fases mais resistentes ao ataque ácido, principalmente hematita e quartzo, e a remoção das fases solúveis, como carbonatos, sodalita/cancrinita, aluminatos hidratados e parte da goetita. Os resultados são consistentes com o comportamento observado no DRX e FRX, fortalecendo a compreensão das transformações estruturais ocorridas durante a ativação ácida da lama vermelha. A tabela 7 resume as atribuições efetuadas.

Tabela 7 - Principais sinais característicos no espectro Raman para o adsorvente Lama Vermelha.

Deslocamento Raman (cm^{-1})		Atribuições
LV	LVT	
145 F	145	O-Si-O ^c
222 F	221	Fe-O ^{a,b,c}
292 F	292	Fe-O ^{a,b}
408 F	403,7	Al-O ^a
495 f	-	$\text{M}^{2+}\text{-OH}^{\text{d}}$
610 F	622	Si-O ^a , C-O ^d
660 F		Si-O ^a , C-O ^d

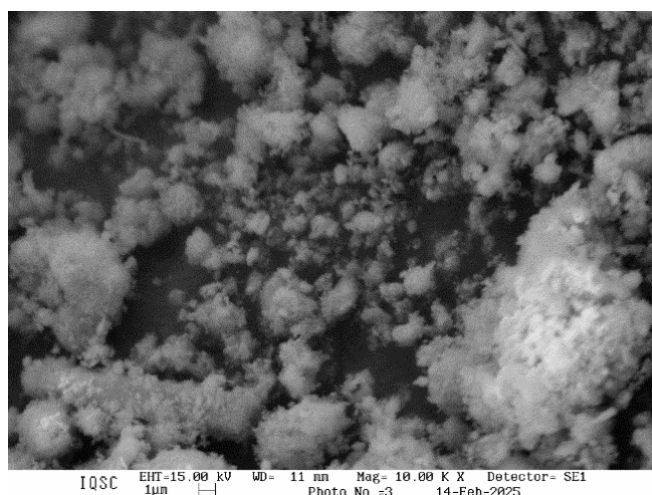
-	742 f	O-Al-O ^e
1209 f	-	Ca-O ^f
1320 F	1309w	Fe - O ^b

^a He *et al.*, 2020; ^b Chagas (2018); ^c Yashmin e Sinha (2024); ^d Figueira *et al.* (2025); ^e Santos *et al.* (2019); ^f University of Arizona (2010).

5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

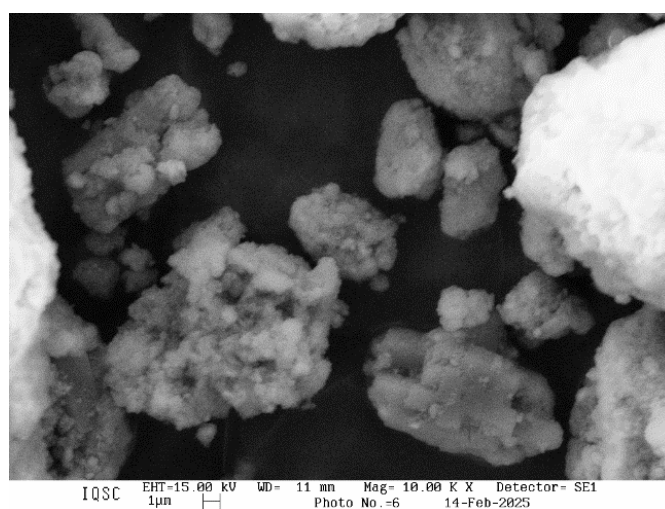
As Figuras 9 e 10 apresentam as micrografias de MEV para a lama vermelha *in natura* (LV) e tratada com ácido clorídrico (LVT), permitindo correlacionar alterações morfológicas decorrentes do tratamento químico.

Figura 9 - Micrografia de MEV (1000x) da lama vermelha *in natura*



Fonte: Autor

Figura 10 - Micrografia de MEV (1000x) da lama vermelha tratada



Fonte: Autor

Na Figura 9, observa-se que a LV possui partículas heterogêneas, com morfologia irregular, elevada aglomeração e superfícies relativamente compactas. Esse aspecto é típico de materiais formados por misturas de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, aluminossilicatos sódicos (como sodalita/cancrinita) e carbonatos, conforme amplamente descrito na literatura para resíduos do processo Bayer (PARAMGURU et al., 2005; KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011). Essa descrição é consistente com os resultados de DRX e Raman, que apontaram a presença de hematita, goetita, gibbsita e fases carbonatadas.

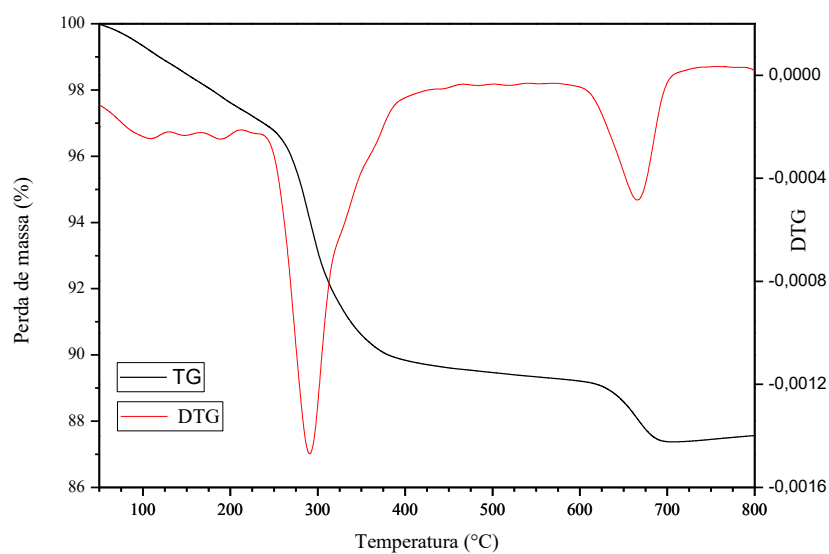
Após o tratamento ácido, a micrografia da LVT (Figura 10) revela mudanças significativas na morfologia. A estrutura passa a apresentar partículas mais desagregadas, com superfícies mais irregulares e presença de cavidades e fissuras superficiais. Essa transformação é atribuída à dissolução seletiva de fases suscetíveis ao ataque ácido, como carbonatos, aluminatos hidratados e aluminossilicatos sódicos. A liberação de CO₂ pela reação da calcita com o HCl e a dissolução da sodalita/cancrinita são processos que favorecem essa desagregação (PARAMGURU et al., 2005; SAHU et al., 2010).

A análise conjunta de MEV, DRX e Raman indica que as principais fases atacadas pelo ácido são as mais solúveis (carbonatos, aluminatos hidratados e fases sódicas/cálcicas), enquanto os óxidos de ferro permanecem majoritários.

5.7 Análise Termogravimétrica

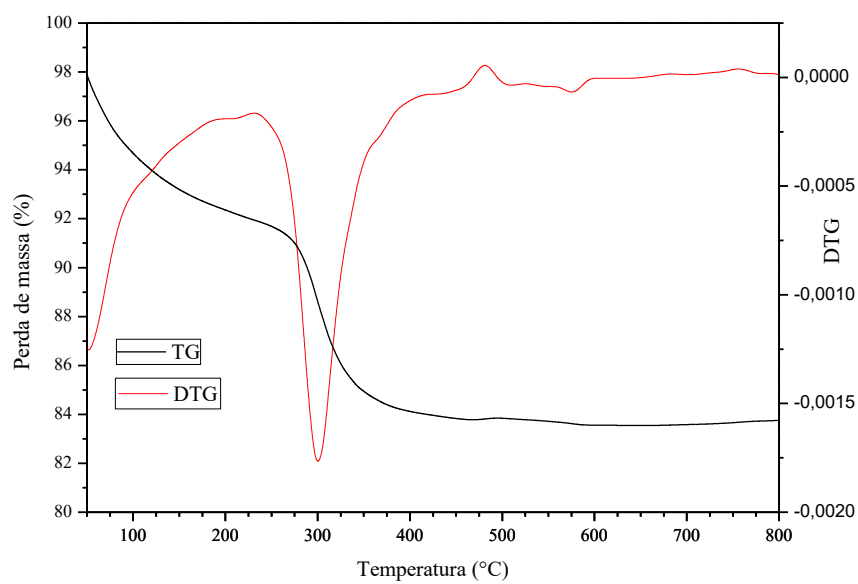
A análise termogravimétrica (TG/DTG) permite identificar processos de perda de massa associados à desidratação, decomposição de fases hidroxiladas e decomposição de carbonatos presentes na lama vermelha. As Figuras 11 e 12 mostram os perfis TG e DTG da LV e da LVT, respectivamente, evidenciando os principais eventos térmicos e as diferenças decorrentes do tratamento ácido.

Figura 11 - Curvas TG/DTG da lama vermelha (LV) atmosfera de ar sintético ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



Fonte: Autor

Figura 12 - Curvas TG/DTG da lama vermelha (LVT) atmosfera de ar sintético ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



Fonte: Autor

O perfil TG da LV apresenta uma perda de massa total moderada, distribuída em três eventos térmicos principais, claramente evidenciados no DTG.

O primeiro evento, entre aproximadamente 50 - 210 °C, corresponde à perda de água fisicamente adsorvida e água intersticial. Essa etapa é típica de materiais porosos contendo óxidos hidratados, como goetita e gibsita parcialmente hidratada. A intensidade moderada do pico sugere boa retenção de umidade.

Chama a atenção que esse evento não apresenta um único pico definido, mas três máximos distintos, em aproximadamente 107, 150 e 190 °C. Essa multiplicidade de máximos é típica de materiais altamente heterogêneos, como a lama vermelha, e pode ser atribuída a diferentes contribuições, como por exemplo, água fisicamente adsorvida em sítios de energia distinta, associada à grande diversidade de tamanhos de poros e à distribuição irregular das partículas ricas em hidróxidos de Fe, Al e Si.

O segundo evento, mais intenso no DTG, ocorre na faixa de 211 - 420 °C, com um máximo próximo de ~291 °C. Esse processo é atribuído principalmente à desidroxilação da goetita ($\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$) e possivelmente à remoção de hidroxilas ligadas à gibsita residual. A goetita é uma das fases mais comum da lama vermelha e sua decomposição é caracteristicamente endotérmica nessa região. (Arhin *et al.*, 2013)

O terceiro evento é observado entre 421 - 730 °C, associado à decomposição de carbonatos, especialmente calcita ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). A intensidade desse evento é compatível com o teor moderado de Ca encontrado em FRX e confirmado pelo DRX da amostra *in natura*.

A LVT apresentou alterações significativas no perfil térmico, refletindo a remoção seletiva de fases durante o tratamento com HCl.

O primeiro evento, entre 50 - 230 °C, relacionado à perda de água adsorvida (perda de massa de 8,1%), permanece presente, porém com intensidade ligeiramente maior, indicando aumento da porosidade e maior capacidade de retenção hídrica, conforme observado no MEV.

O segundo evento, entre 231 - 420 °C, continua sendo o pico dominante (perda de massa de 6,9% para LV e de 7,9% para LVT), mas apresenta ligeira mudança de intensidade e forma. Como o ácido remove parte da goetita e da gibsita, esse evento passa a representar predominantemente a desidroxilação residual da goetita remanescente, além da possível contribuição de hidroxilas estruturais de fases secundárias.

O terceiro evento, observado na LV entre 421–730 °C, aparece drasticamente reduzido na LVT. Isso confirma a quase total eliminação da calcita pelo ataque ácido, em consonância com a forte redução do teor de Ca determinada por FRX (de 3,23% na LV para

0,26% na LVT) e a não observação de carbonatos no Raman da amostra tratada. A redução desse evento térmico constitui uma evidência consistente da efetividade da descalcificação.

Além disso, o perfil TG da LVT mostra uma perda de massa total ligeiramente maior, consistente com a remoção de fases instáveis e formação de uma matriz mais rica em óxidos de ferro e sílica. Essas atribuições, com os respectivos parâmetros, estão condensadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros da decomposição térmica da lama vermelha natural (LV) e tratada com ácido (LVT), ar sintético ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Evento	Amostra	ΔT^* ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset}^* ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max}^* ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa** (%)	Atribuição
I	LV	50 - 210	~50	107; 150, 190	3,4	Perda de água adsorvida e água intersticial
	LVT	50 - 230	~50	~50	8,1	
II	LV	211 - 420	234	291	6,9	Decomposição da goetita e hidroxilas da gibsita
	LVT	231 - 420	237	299	7,9	Desidroxilação da goetita residual (menor gibsita após lixiviação)
III	LV	421 - 730	600	625	2,3	Decomposição da calcita ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$)
	LVT	/	/	/	/	

*Temperaturas obtidas a partir da curva de DTG.

**Temperaturas obtidas a partir do gráfico de TG.

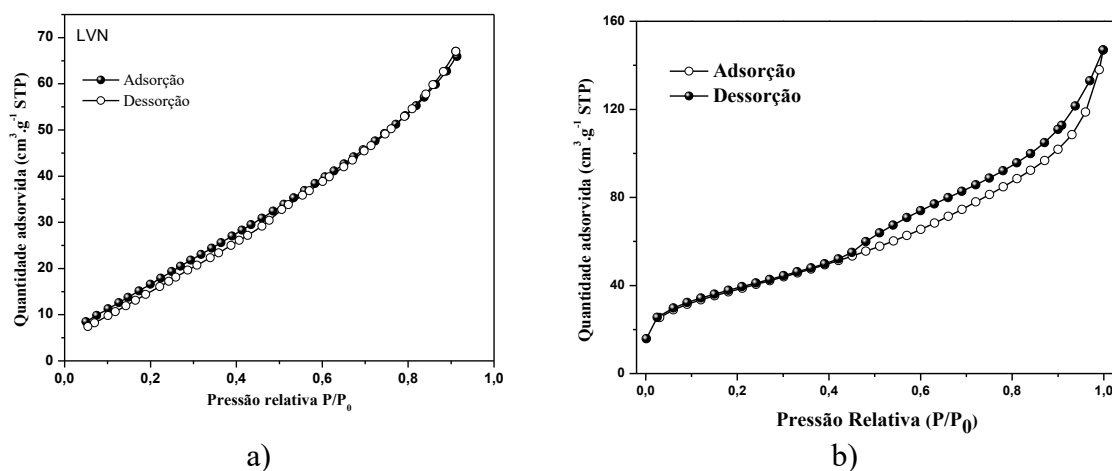
Os resultados termogravimétricos obtidos para a lama vermelha estão em concordância com a literatura científica, conforme detalhado por Hu *et al.* (2018), que também investigaram a decomposição térmica deste resíduo, e com as referências ali relacionadas. A análise desses autores também revelou uma sequência bem definida de perdas de massa associadas à volatilização de fases e à decomposição mineralógica. Inicialmente, eles observaram uma perda de massa de 1,3% na faixa de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $232\text{ }^{\circ}\text{C}$, que atribuíram à volatilização da água fisicamente adsorvida e da água coordenada presente nas superfícies das partículas. Para o segundo evento, relataram a variação térmica entre $232\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, culminando em uma perda de 6,6% da massa total da amostra. Este evento de maior intensidade foi atribuído pelos autores aos processos de desidroxilação, caracterizando a conversão dos principais minerais hidroxilados presentes, como a goetita (FeOOH), a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e a boemita (AlOOH), nas suas formas anidras correspondentes: hematita (Fe_2O_3) e alumina (Al_2O_3), respectivamente. Finalmente, observaram a ocorrência de um pico acentuado na faixa de temperatura mais elevada $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), resultando em uma perda de massa de 3,3% que, segundo os autores, seria indicadora da descarbonatação de

compostos de cálcio, notadamente da calcita (CaCO_3) e, potencialmente, a de minerais mais raros como a tilleyita ($\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$), confirmando a natureza complexa e alcalina da matriz em estudo.

5.8 Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (análise BET)

A caracterização textural da lama vermelha natural (LV) e tratada com HCl (LVT) foi realizada por meio de isotermas de adsorção–dessorção de N_2 a 77 K, apresentadas na Figura 13. Segundo a classificação da IUPAC, a isoterma obtida para a LV corresponde ao tipo III, caracterizada por curvatura ascendente, ausência de histerese e interações relativamente fracas entre adsorvente e adsorvato. Esse comportamento é associado a superfícies heterogêneas de baixa energia, nas quais a adsorção inicial é pouco favorecida e ocorre aumento mais pronunciado apenas em altas pressões relativas (NASCIMENTO et al., 2020).

Figura 13 – Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da (a) lama vermelha natural (LV) e (b) da lama vermelha tratada com HCl (LVT).



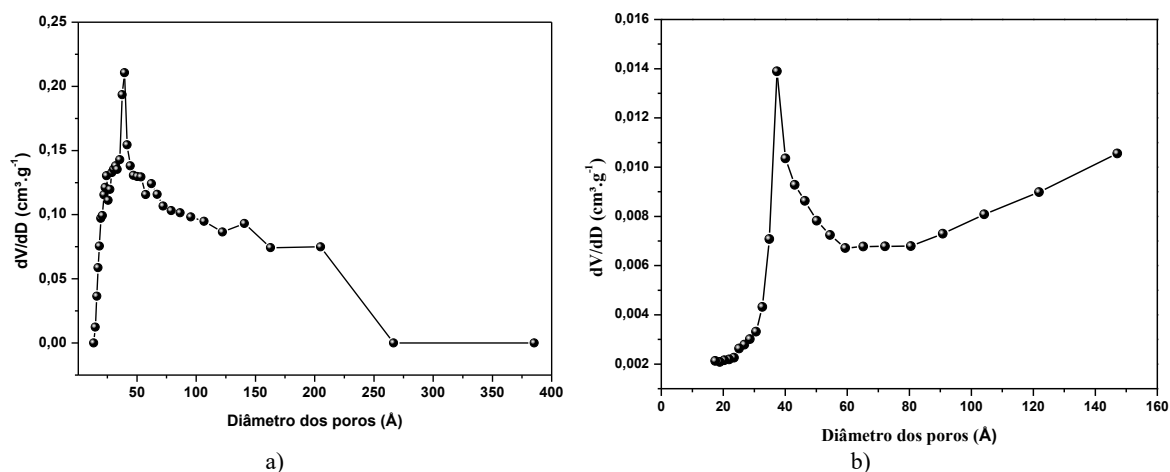
Fonte: Autor

Em contraste, a isoterma obtida para a LVT apresenta o formato claro de tipo IV, contendo ciclo de histerese, característica marcante de materiais mesoporosos. O perfil da histerese é compatível com o tipo H3 segundo a classificação da IUPAC e sugere a presença de estruturas do tipo canal ou cavidades conectadas por gargalos estreitos (*ink-bottle pores*) (THOMMES et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2020), indicando que o ataque ácido promoveu reorganização significativa da arquitetura porosa da lama vermelha.

As áreas superficiais específicas obtidas pelo método BET para as amostras foram de $86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e de $138 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para LV e LVT, respectivamente. Esse aumento de $\sim 60 \%$ revela que o tratamento ácido promoveu remoção de fases lábeis (principalmente gibsit, sodalita, carbonatos e parte da goetita), resultando na abertura ou ampliação de poros e maior exposição da superfície interna (PARAMGURU et al., 2005; XUE et al., 2016).

A distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH (Figura 14) revela valores médios de $24,4 \text{ \AA}$ para a LV e $37,5 \text{ \AA}$ para a LVT, compatíveis com a faixa de mesoporos. No entanto, é importante destacar que, apesar do perfil BJH indicar mesoporosidade, a isoterma tipo III da LV não corresponde ao comportamento clássico de sólidos mesoporosos bem definidos. Essa aparente divergência pode ser explicada pelo fato de que a isoterma do tipo III indica baixa afinidade superficial, o que dificulta a identificação de microporos ou mesoporos em baixas pressões relativas. Em contraste, a LVT apresentou uma rede de poros mais bem definida e acessível, resultante da remoção de fases solúveis pelo tratamento ácido e do consequente desenvolvimento de morfologia mesoporosa.

Figura 14 - Distribuição de volume de poros da N_2 da a) lama vermelha natural (LV) e b) da lama vermelha tratada com HCl (LVT).



Fonte: Autor

Portanto, os resultados BET e BJH confirmam que o tratamento com HCl promove não apenas mudanças químicas, mas também modificações estruturais significativas, aumentando a área superficial, ampliando o diâmetro médio dos poros e tornando a LVT um material mais adequado para aplicações em adsorção, catálise heterogênea ou como suporte funcionalizado.

5.9 Determinação do pH no Ponto de Carga Zero

Em meio aquoso, superfícies adsorventes podem modificar o equilíbrio hidrogeniônico do sistema devido à ionização de grupos funcionais presentes em sua estrutura superficial, como hidroxilas (-OH), carboxilas (-COOH), aminas (-NH₂), dentre outros, ou ainda pela adsorção seletiva de íons da solução, a exemplo do H⁺. Essas interações levam ao desenvolvimento de cargas positivas ou negativas na superfície do material, dependendo do pH do meio (Kosmulski, 2009).

O pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) é definido como o valor de pH no qual a carga elétrica líquida da superfície do sólido em suspensão é nula, ou seja, as quantidades de cargas positivas e negativas na superfície se equilibram. Esse parâmetro importa na compreensão e previsão do comportamento adsorativo de superfícies, especialmente em sistemas onde há interações eletrostáticas relevantes.

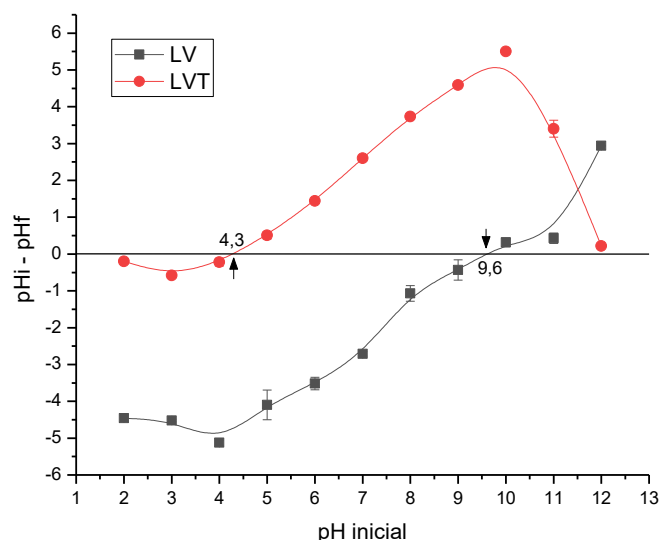
Uma forma prática e amplamente utilizada para a determinação experimental do pH_{pzc} consiste em equilibrar o material adsorvente com soluções eletrolíticas previamente ajustadas para diferentes valores de pH inicial (pH_i). Após o equilíbrio, mede-se o pH final (pH_f). Em seguida, constrói-se um gráfico de $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_i - \text{pH}_f)$ em função do pH_i. O ponto no qual $\Delta\text{pH} = 0$ corresponde ao pH_{pzc}, pois indica que não houve alteração no pH da solução, sugerindo ausência de troca líquida de íons H⁺ ou OH⁻ com a superfície.

Assim, quando o pH do meio está abaixo do pH_{pzc}, a superfície do material tende a apresentar carga positiva, principalmente em razão da protonação dos grupos funcionais ou da adsorção preferencial de íons H⁺. Por outro lado, em pHs acima do pH_{pzc}, ocorre geralmente a desprotonação dos grupos superficiais, resultando em carga negativa, ou ainda a adsorção de íons OH⁻ da solução (Davis, 2002). Esse comportamento tem implicações diretas nos processos de adsorção que envolvem espécies iônicas. Por exemplo, materiais com pH_{pzc} baixo são mais eficazes na adsorção de cátions em pH levemente ácido ou neutro, enquanto aqueles com pH_{pzc} elevado apresentam melhor afinidade por ânions em pH básico. Assim, o conhecimento do pH_{pzc} é essencial para otimizar sistemas de tratamento, remoção de contaminantes ou processos catalíticos que dependam de interações eletrostáticas.

Para as amostras de lama vermelha (ver Figura 15), os valores estimados de pH_{pzc} foram 9,6 para o material natural e 4,3 para o material tratado com HCl. A significativa redução no pH_{pzc} da amostra tratada está associada ao efeito do tratamento ácido, que promoveu a neutralização do hidróxido de sódio e a remoção de minerais básicos e a exposição de grupos funcionais ácidos na superfície. Esse efeito também está relacionado ao

aumento da área superficial específica e da porosidade detectados na análise BET, contribuindo para um novo perfil de reatividade superficial, mais favorável à adsorção de cátions em condições ácidas (Bhattacharyya e Gupta, 2008).

Figura 15 – Determinação gráfica do ponto de carga zero (pH_{pzc}) das amostras de lama vermelha antes (LV) e após o tratamento ácido (LVT).



Fonte: Autor

Došić e ostojić (2018) concentraram seus esforços no estudo do pH_{pzc} da lama vermelha original e de amostras submetidas a diferentes tratamentos, como lavagem incompleta, tratamento térmico e tratamento ácido. Os autores estabeleceram um valor de pH_{pzc} de $9,7 (\pm 0,2)$, inerentemente alcalino, para a amostra natural. Foi observado que a lavagem incompleta e o tratamento térmico, por si sós, não promoveram alterações significativas nesse parâmetro (mantendo a faixa entre 9,4 e 9,9), mas o tratamento ácido demonstrou um efeito mais pronunciado e eficaz na neutralização das fases alcalinas superficiais, resultando em uma substancial redução para valores entre 6,2 e 7,9. Li *et al.* (2025) relacionaram diversos materiais à base da lava vermelha e mostraram a extensão da variação dos valores de pH_{pzc} nestes materiais (2,4 - 7,55), de acordo com a natureza da modificação.

5.10 Ensaios de adsorção do Azul de Metileno

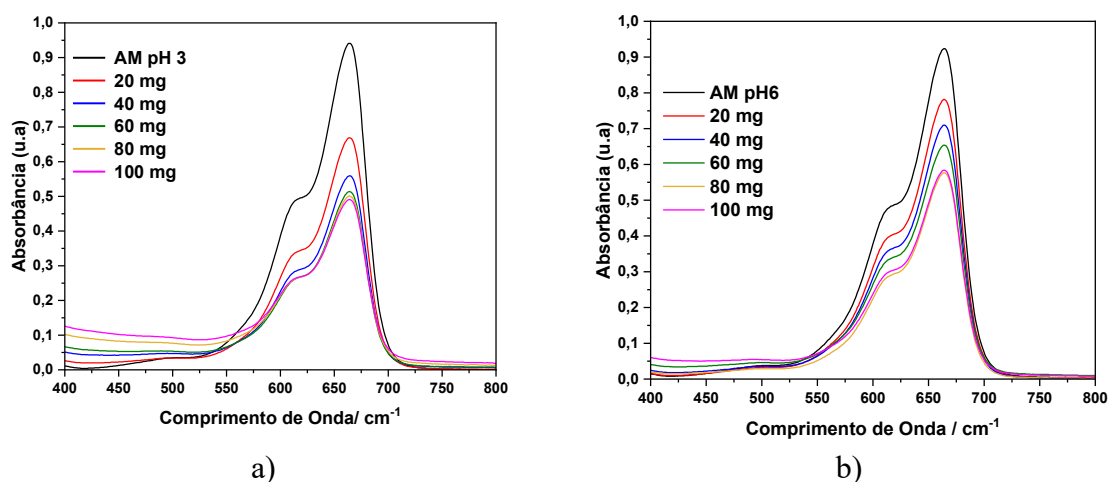
Os estudos de adsorção foram conduzidos em modo batelada, com a concentração do corante monitorada através de curvas analíticas de calibração recentes, mantido o valor do pH inicial de cada experimento.

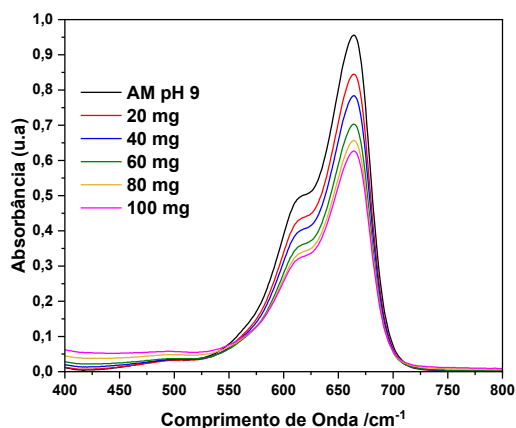
A etapa inicial consistiu na determinação da razão ideal entre massa de adsorvente e volume de efluente, com o objetivo de estabelecer as condições ótimas de contato. Este estudo de otimização foi realizado em três valores de pH distintos: 3,0, 6,0 e 9,0. Para tal, foram utilizadas massas do adsorvente (LVT) variando entre 20, 40, 60, 80 e 100 mg, em contato com 50 mL de uma solução aquosa de azul de metileno (AM) na concentração de $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Na sua forma oxidada, predominante nas condições experimentais, como indicado pela coloração azul das soluções, o AM apresenta um intenso pico de absorção em torno de 664 nm, associado à forma monomérica, além de um ombro por volta de 612 nm, atribuído ao dímero (KHAN *et al.*, 2022).

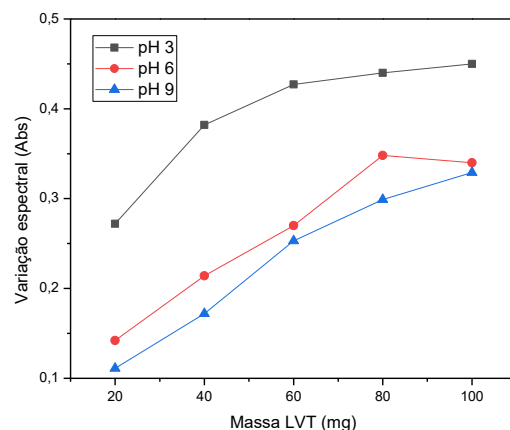
A Figura 16 reúne os resultados obtidos, ilustrando o efeito da dosagem de LVT sobre o equilíbrio de adsorção após 24 h de contato.

Figura 16 - Variação dos espectros de Absorção UV-Vis do corante AM após 24h de contato com diferentes cargas de LVT e pHs: a) pH 3; b) pH 6; c) pH 9,0) e d) comparação das variações dos máximos espectrais para os três valores de pH.





c)



d)

Fonte: Autor

Dos gráficos, emergem duas observações principais: o pH 3 fornece as maiores eficiências de remoção do AM para todas as dosagens investigadas; e a LVT apresenta moderada capacidade de capturar o corante mesmo após apenas 24 h, ainda que uma única concentração de adsorvato não permita estimar sua capacidade máxima de adsorção. Este ponto será retomando nos estudos das isoterms.

Considerando o pK_a do AM (3,8; KHAN et al., 2022) e o pH_{pzc} da LVT (4,3), em pH 3 tanto o corante quanto a superfície do adsorvente encontram-se predominantemente protonados, sendo o azul de metileno presente em forma catiônica (AM^+/AMH^{2+}) e a superfície como $LVTH^+ (\equiv MOH + H^+ \rightarrow \equiv MOH_2^+)$.

Nos pHs 6 e 9, ocorre a desprotonação da superfície do adsorvente, resultando em carga negativa ($\equiv MO^-$), enquanto o azul de metileno permanece predominantemente na forma catiônica (AM^+), uma vez que sua carga positiva é inerente ao sistema aromático heterocíclico e não é eliminada apenas por desprotonação ácido-base.

À primeira vista, não seria esperado que o pH 3 promovesse maior eficiência adsorptiva, já que AM^+/AMH^{2+} e $LVTH^+$ apresentam cargas positivas, sugerindo repulsão eletrostática. Contudo, esse comportamento indica que o mecanismo de adsorção não é governado exclusivamente por interações eletrostáticas de longo alcance, envolvendo também interações específicas de curto alcance na interface sólido-solução. (NASCIMENTO et al., 2020; BHATNAGAR et al., 2011).

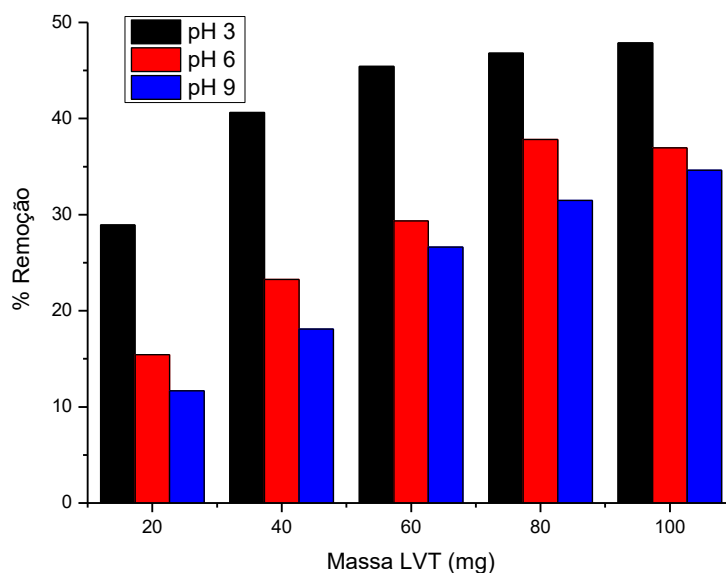
Em meio ácido, grupos $\equiv MOH_2^+$ podem atuar como doadores de hidrogênio, estabelecendo ligações de hidrogênio com heteroátomos do AM^+ , além de possíveis interações π -d entre o sistema aromático do corante e sítios metálicos superficiais. Essas

interações específicas podem superar parcialmente a repulsão coulombiana, favorecendo a adsorção observada em pH 3.

Nos pHs 6 e 9 ocorre uma redução significativa da remoção do AM (Figura 16). Nessas condições, embora o azul de metileno permaneça predominantemente na forma catiônica, a superfície da LVT apresenta carga negativa, favorecendo interações eletrostáticas; contudo, a presença de íons OH^- e alterações na organização superficial podem reduzir interações específicas, como ligações de hidrogênio e interações de superfície, restando predominantemente forças mais fracas, como dispersão e interações π - π com sítios férricos superficiais. Esse comportamento contribui para a menor eficiência observada em meio neutro e básico (BHATNAGAR et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2020).

A Figura 17 evidencia ainda que o aumento da massa de adsorvente levou ao aumento proporcional da remoção de AM, como esperado. Entretanto, em pH 3, verificou-se um patamar de eficiência entre 60 e 100 mg, indicando que 60 mg/50 mL torna-se uma proporção adequada para os estudos cinéticos e de isoterma subsequentes, com menor quantidade de adsorvente aplicado.

Figura 17 – Percentagem de remoção do AM por LVT em diferentes pHs e dosagens.



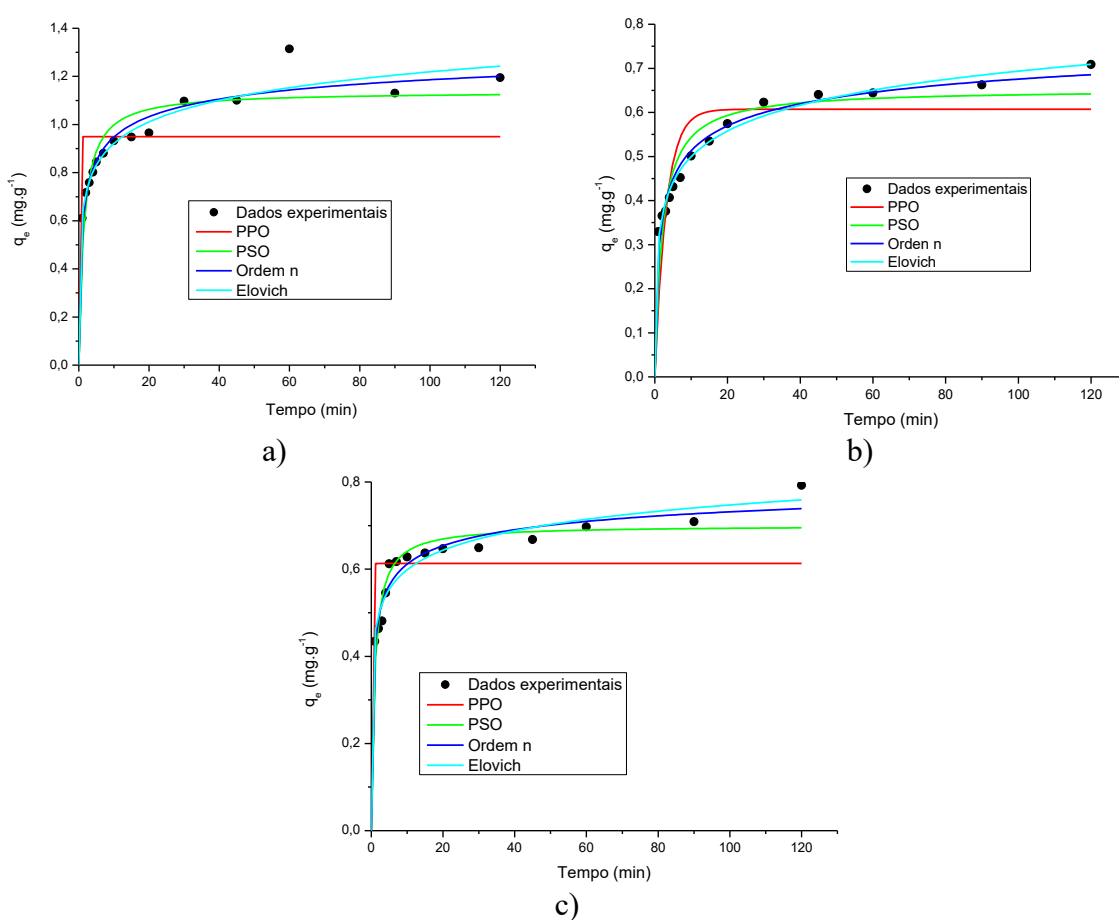
Fonte: Autor

5.10.1 Ensaios cinéticos

A Figura 18 apresenta as curvas cinéticas de adsorção do azul de metileno (AM) pela lama vermelha tratada (LVT) em três condições de pH (3, 6 e 9), bem como os respectivos

ajustes não lineares obtidos pelos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), pseudo-ordem n e Elovich. As tendências observadas permitem identificar diferenças tanto no tempo necessário para atingir o equilíbrio quanto na capacidade de adsorção e no ajuste dos modelos em função do pH. A Tabela 10 discrimina melhor os parâmetros obtidos a partir dos dados da modelagem não linear.

Figura 18 – Cinética de adsorção do azul de metileno (AM) pela lama vermelha tratada (LVT) e ajustes obtidos pelos modelos cinéticos (PPO, PSO, ordem n e Elovich) em diversos pHs: a) pH 3; b) pH 6 e c) pH 9.



Fonte: Autor

Em todos os pHs investigados (Fig. 18a–c), a adsorção apresentou uma rápida etapa inicial, característica de processos dominados por interação imediata com sítios superficiais disponíveis. Em pH 3, por exemplo, o equilíbrio foi alcançado mais rapidamente, entre 20 e 40 min, com um platô evidente e estabilizado ao longo do experimento.

Em pH 6, o equilíbrio foi ligeiramente mais lento, ocorrendo entre 40 e 60 min e, o pH 9 apresentou comportamento semelhante, com estabilização entre 40 e 60 min, e com

capacidade total de remoção levemente melhor, coerente com os resultados obtidos nos experimentos iniciais de dosagem.

Os quatro modelos foram aplicados de forma não linear (ajuste direto dos parâmetros), permitindo identificar qual melhor descreve o processo em cada pH (Tabela 10), e na forma linear (Tabela 11). A Tabela 9 discrimina melhor os parâmetros obtidos a partir dos dados da modelagem não linear.

Tabela 9 - Resultados das modelagens cinéticas para os dados experimentais das adsorções do corante azul de metileno por LVT, de acordo com os modelos propostos por Lagergren (PPO), Ho (PSO), ordem n e Elovich.

Modelo	Parâmetros	Azul de Metileno		
		pH 3	pH 6	pH 9
PPO	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	0,950	0,607	0,613
	$k_1(\text{min}^{-1})$	13,169	0,321	7,021
	R^2	0,000002	0,6456	0,00149
PSO	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	1,137	0,627	0,700
	$k_2(\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,632	0,763	1,548
	R^2	0,8089	0,8601	0,8367
Ordem n	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	1,533	0,953	0,926
	k_n	0,235	1,154	5,30
	n	5,4	5,9	5,8
	R^2	0,9180	0,9684	0,9160
Elovich	$\alpha(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	16,06	3,13	68,99
	$\beta(\text{g.mg}^{-1})$	7,73	11,85	15,50
	R^2	0,9249	0,9824	0,9037

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não são derivados de mecanismos moleculares detalhados. Eles são simplificações cinéticas empíricas que descrevem a velocidade da adsorção em função da fração de sítios ainda disponíveis. Em consequência disso, eles não derivam de uma estequiometria molecular nem de uma colisão bimolecular clássica, não levam em conta resistências difusivas (externas/internas), assumindo que a etapa controladora da adsorção é a própria adsorção. Além disso, não consideram, explicitamente, a concentração do adsorvato na solução, assumindo não ser o fator limitante do processo. Também assumem uma superfície homogênea com sítios de adsorção equivalentes. Por estas simplificações, esses modelos são úteis para ajustar dados experimentais, mas não descrevem detalhadamente os mecanismos moleculares nem levam

em conta todos os fatores envolvidos no processo cinético (TRAN *et al.*, 2017). Por seu amplo uso em estudos de adsorção, torna-se quase uma necessidade o emprego de tais modelos, mesmo que para fins comparativos (HO; MCKAY, 1999; TRAN *et al.*, 2017).

Além desses modelos clássicos de PPO e PSO, avaliou-se também o modelo cinético de pseudo-ordem-n, cujo propósito é determinar matematicamente qual ordem “efetiva” melhor descreveria o perfil experimental da adsorção. Diferentemente dos modelos PPO e PSO, que assumem ordens fixas (1 e 2, respectivamente), o modelo de pseudo-ordem-n permite ajustar a equação cinética ao conjunto de dados e estimar a ordem que melhor representa o comportamento observado, funcionando, portanto, como uma ferramenta diagnóstica de adequação dos modelos tradicionais (TRAN *et al.*, 2017).

Os valores de ordem obtidos foram 5,4 para pH 3, 5,9 para pH 6 e 5,8 para pH 9, conforme descrito na Tabela 10, indicando claramente que a cinética experimental não segue uma dependência de pseudo-primeira ou -segunda ordens. Em termos físico-químicos, não existe mecanismo conhecido que justifique uma ordem real tão elevada, demonstrando claramente que os modelos de dois parâmetros de pseudo-ordem não representam adequadamente os dados experimentais, conforme já sugerido pelas curvas ajustadas.

Assim, o valor elevado da ordem-n não é uma ordem de reação real, mas apenas um artifício matemático utilizado pelo algoritmo de ajuste para aproximar o formato experimental da curva, indicando que a cinética envolve múltiplos processos simultâneos, talvez pelo elevado grau de heterogeneidade da superfície, e limitações difusionais.

Por esse motivo, também se empregou o modelo de Elovich (Eq. 3), o qual apresenta vantagens em relação aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, principalmente por sua capacidade de descrever processos de adsorção que envolvem quimissorção e mecanismos de difusão mais complexos, nos quais a taxa de adsorção diminui exponencialmente com o tempo. Ele é especialmente útil em sistemas onde a taxa de adsorção desacelera devido à forte interação química ou heterogeneidade da superfície, características que nem sempre são bem representadas pelos modelos de pseudo-ordem (LOW, 1960; SPARKS, 2003; TRAN *et al.*, 2017).

$$q = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha \beta t) \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que α é a taxa de adsorção inicial (ou velocidade inicial), e representa a rapidez com que ocorre a adsorção no início do processo, ou seja, a taxa instantânea de adsorção no tempo zero, e β é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície de adsorção e à

energia de ativação, indicando como a velocidade de adsorção diminui com o tempo devido à ocupação de sítios mais disponíveis inicialmente.

Estes parâmetros possuem interpretações relacionadas às propriedades químicas e físicas do sistema, sendo que um valor maior de α indica uma taxa inicial mais rápida, enquanto um valor maior de β sugere um declínio mais acentuado na velocidade de adsorção ao longo do tempo.

De fato, em razão da elevada heterogeneidade estrutural e química da superfície da LVT, o modelo de Elovich mostrou-se o mais adequado para descrever a cinética de adsorção do azul de metileno em todos os valores de pH avaliados. Esse modelo, ao incorporar explicitamente a distribuição de energias de adsorção e a desaceleração progressiva do processo ao longo do tempo, fornece uma descrição mais realista para sistemas heterogêneos do que os modelos de pseudo-ordem (PPO e PSO), os quais assumem superfícies e energias mais uniformes. Observa-se que, nas curvas de regressão não linear apresentadas na Fig. 17, os valores previstos de q_e pelo modelo de Elovich aproximam-se adequadamente dos valores experimentais, reforçando a adequação desse modelo ao sistema estudado.

Um aspecto que merece comentários e que requer cuidados é que os ajustes do modelo de Elovich mostraram o maior valor de α em pH 9 ($\alpha = 68,99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), e não em pH 3. Essa observação está em acordo com a inclinação inicial dos pontos experimentais, denotando que em pH 9 há uma taxa inicial maior de remoção que nos demais pHs estudados, ou seja, em pH 9 a velocidade inicial aparente de remoção é bastante superior que em pH 3, este último tendo sido o meio mais eficiente. Uma possível explicação para isso está nos valores de β , cujo significado está associado ao decréscimo da eficiência da adsorção com o tempo (associado à heterogeneidade energética dos sítios e à resistência ao processo). Logo, embora em pH 9 tenha ocorrido uma captura inicial rápida do AM do meio, o valor de β também uma rápida desaceleração e maior resistências ao prosseguimento do processo (LOW, 1960; SPARKS, 2003; TRAN et al., 2017).

Essa rápida adsorção inicial pode ser motivada pela ausência de repulsão entre a superfície, carregada negativamente, e o AM, na forma neutra. Como as interações para este caso são frágeis, em relação à ligação por hidrogênio (por exemplo, interação com sítios metálicos expostos, π -d), o sistema torna-se lábil e à medida que novas moléculas de AM adsorvem limitam a progressão do processo, resultando em capacidade de equilíbrio relativamente menor que em pH 3.

Portanto, a combinação dos parâmetros α e β deve ser interpretada como um compromisso entre uma taxa inicial de captura e as resistências/heterogeneidades que limitam a continuidade da adsorção. Esse comportamento explica por que um elevado α não implica necessariamente em maior capacidade final: o produto das duas parcelas (e a dinâmica dos sítios de alta energia) determina o perfil temporal e o q_e observado. Ademais, os valores para os parâmetros α e β estão dentro do espectro observado para outros estudos envolvendo a LV (LÓPEZ *et al.*, 1998; DEIHIMI *et al.*, 2018).

Excetuando a cinética de ordem zero, a maior parte das modelagens cinéticas empregadas em adsorção envolve equações intrinsecamente não lineares em seus parâmetros. A prática tradicional de linearizar essas equações, embora operacionalmente conveniente, altera a estrutura matemática dos modelos e pode distorcer a estimativa dos parâmetros, uma vez que os erros passam a ser distribuídos de forma desigual ao longo da curva ajustada (BOLSTER e HORNBERGER, 2007; BATES e WATTS, 1988; TRAN *et al.*, 2022). Em contrapartida, a modelagem não linear preserva a distribuição original dos resíduos e resulta em ajustes estatisticamente mais robustos, embora requeira algoritmos iterativos e softwares adequados, hoje amplamente disponíveis em plataformas acessíveis. (LIMA *et al.*, 2025)

Apesar dessas limitações teóricas, a linearização de modelos cinéticos e termodinâmicos continua amplamente utilizada, seja pela simplicidade operacional, seja por permitir uma visualização rápida da tendência geral dos dados. Por esse motivo, foram avaliadas também as versões linearizadas dos modelos de PSO e Elovich, exclusivamente para fins comparativos e ilustrativos (Fig. 19), cujos parâmetros encontram-se resumidos na Tabela 10.

Figura 19 – Modelagem cinética linear para os dados de adsorção do azul de metileno (AM) pela lama vermelha tratada (LVT). Ajustes obtidos pelos modelos cinéticos PSO e Elovich em diversos pHs: a, b) pH 3; c, d) pH 6 e e, f) pH 9.

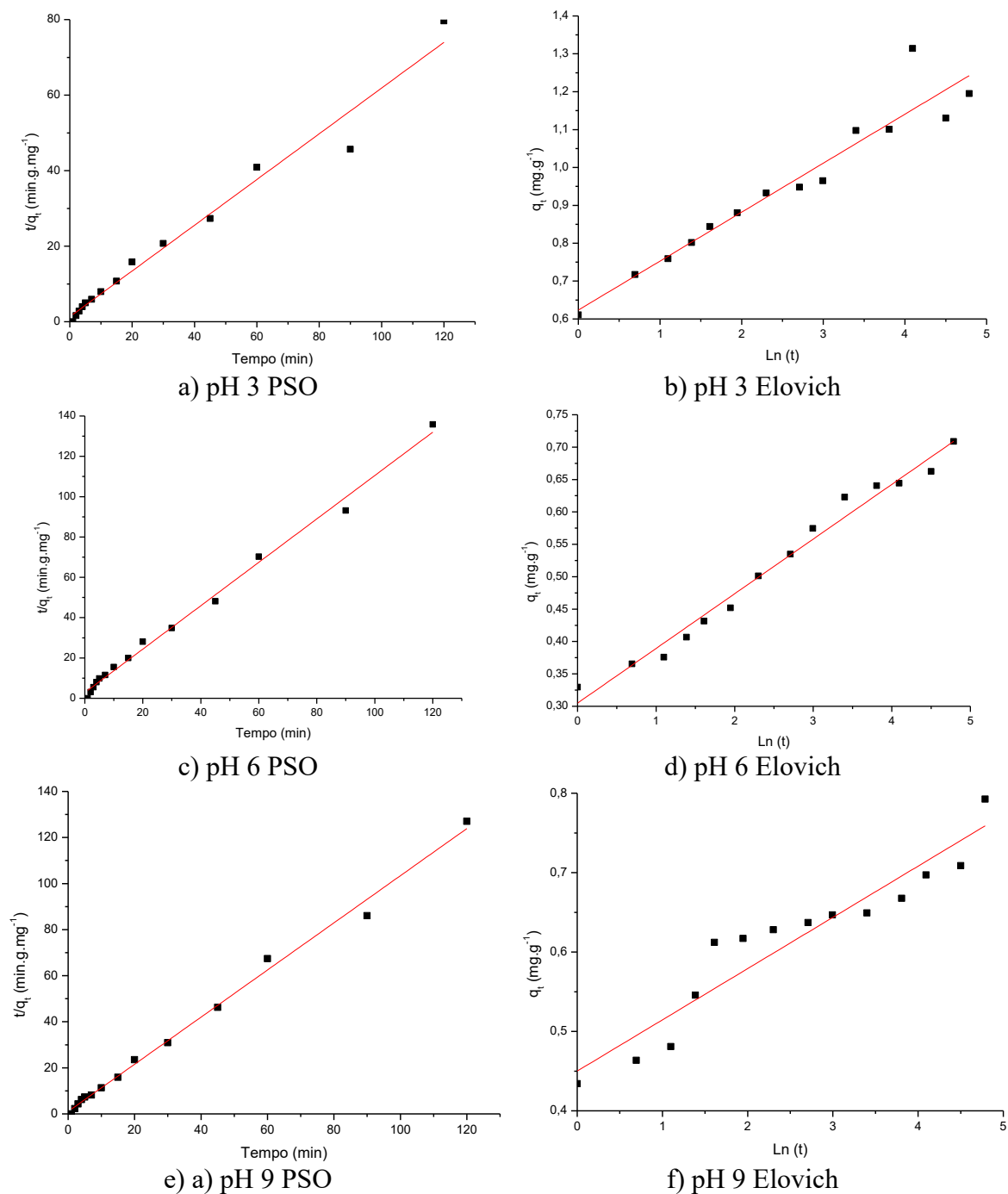


Tabela 10 - Resultados das modelagens cinéticas lineares para os dados experimentais das adsorções dos corantes azul de metileno por LVT, de acordo com os modelos propostos por Ho (PSO) e Elovich.

Modelo	Parâmetros	Azul de Metileno		
		pH 3	pH 6	pH 9
PSO	q_e (mg.g ⁻¹)	1,209	0,707	0,765
	k_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,344	0,400	0,484
	R^2	0,9951	0,9977	0,9938
Elovich	α (mg.g ⁻¹ min ⁻¹)	16,06	3,13	68,99
	β (g.mg ⁻¹)	7,73	11,85	15,50
	R^2	0,9249	0,9821	0,9037

A análise das modelagens lineares indica que o modelo de PSO apresenta coeficientes de determinação elevados em todos os pHs, com $R^2 > 0,99$, sugerindo bom ajuste aparente, inclusive nos valores de q_e . O modelo de Elovich reproduziu a tendência observada nas regressões não lineares exibindo maior variabilidade dos parâmetros, com valores de α e β sensíveis às condições de pH, o que é consistente com a expectativa para sistemas heterogêneos cuja energia de adsorção devem variar conforme o estado de protonação da superfície e do adsorvato.

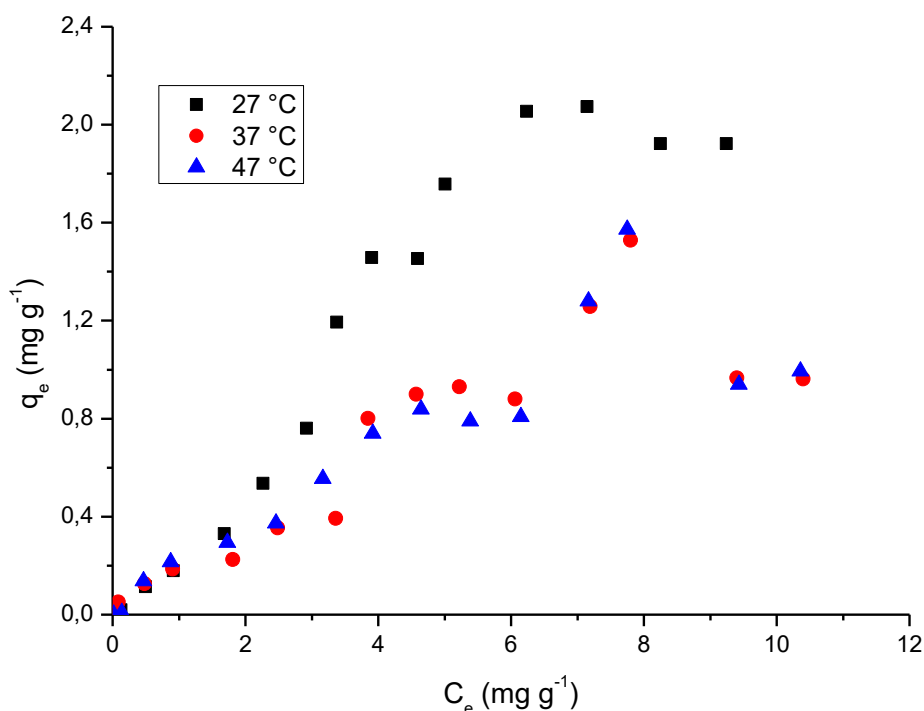
Esses resultados reforçam a conclusão de que, embora o PSO linearizado apresente altos valores de R^2 , o modelo de Elovich, tanto na forma linear quanto, principalmente, na não linear, ajusta-se de maneira mais coerente à natureza físicoquímica da LVT, justificando seu emprego como modelo cinético principal para este sistema.

5.10.2 Isotermas de adsorção

Considerando que o pH 3 apresentou melhor desempenho, ensaios de isotermas foram conduzidos neste pH em três diferentes temperaturas: 27 °C, 37 °C e 47 °C. A Figura 20 apresenta as isotermas obtidas a partir dos valores médios de triplicatas. Observa-se que o perfil das curvas apresenta uma concavidade inicial voltada para o eixo das abscissas em baixas concentrações de equilíbrio (C_e), o que permite classificá-las como isotermas do tipo S (sigmoide), subgrupo S2, de acordo com a classificação de Giles et al. (1960). Este comportamento sugere um mecanismo de adsorção cooperativa, no qual a afinidade do adsorbato (AM) pela superfície da LVT aumenta à medida que a quantidade já adsorvida

crece, possivelmente devido a interações laterais entre as moléculas de azul de metileno ou pela superação da competição com as moléculas do solvente pelos sítios ativos.

Figura 20 – Isotermas de equilíbrio para a adsorção de azul de metileno (AM) sobre lama vermelha tratada (LVT) em pH 3, nas temperaturas de 27 °C, 37 °C e 47 °C.



Fonte: Autor

A Figura 20 também permite avaliar o efeito da temperatura sobre o equilíbrio do processo adsorptivo. Observa-se que, para uma mesma concentração de equilíbrio, a quantidade adsorvida é maior a 27 °C, diminuindo significativamente quando a temperatura é elevada para 37 °C ou 47 °C. Por outro lado, entre 37 e 47 °C, a variação da capacidade adsorptiva torna-se pouco pronunciada, indicando uma menor sensibilidade do sistema ao aumento adicional de temperatura.

A redução da adsorção com o aumento da temperatura indica que o processo é predominantemente exotérmico, uma vez que a elevação térmica desloca o equilíbrio no sentido da fase aquosa, favorecendo a dessorção das moléculas previamente adsorvidas. Do ponto de vista termodinâmico, esse comportamento está associado a valores negativos de entalpia padrão de adsorção ($\Delta H_{ads} < 0$), característicos de interações físicas ou eletrostáticas relativamente fracas. Em sistemas exotérmicos, o aumento da energia térmica eleva a

mobilidade molecular e reduz a estabilidade das interações adsorvato–superfície, diminuindo a quantidade retida no sólido.

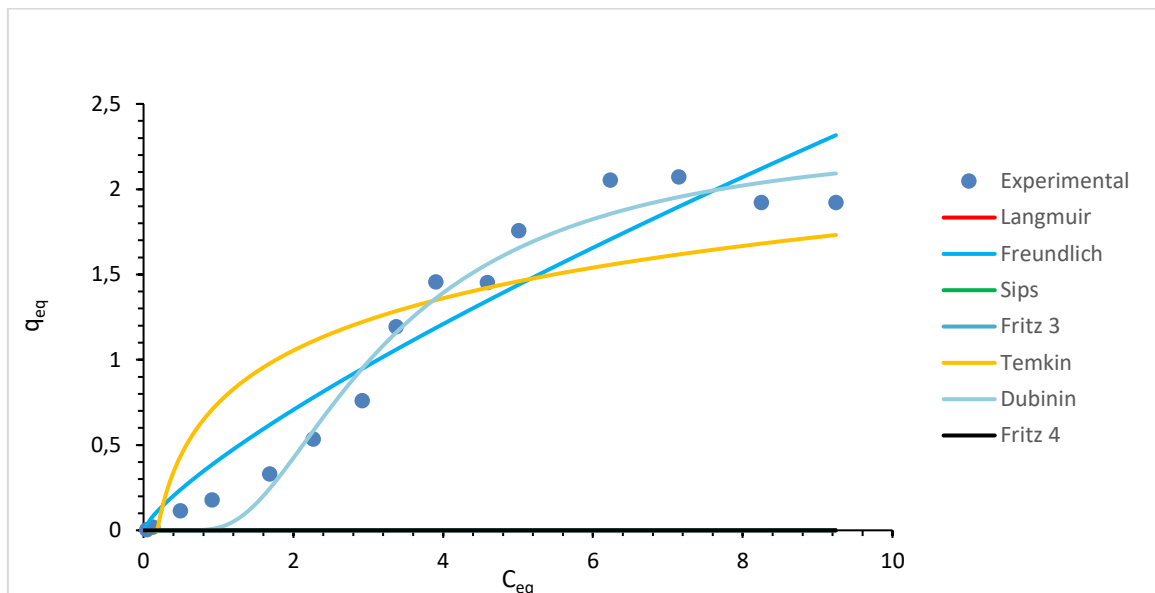
A variação mais acentuada observada entre 27 e 37 °C sugere que parte significativa dos sítios ativos envolvidos na adsorção apresenta baixa energia de ligação, sendo sensível a pequenas variações térmicas. Nessas condições, o aumento da temperatura fornece energia suficiente para superar as forças de interação responsáveis pela retenção do corante, como interações eletrostáticas entre o corante catiônico e grupos superficiais negativamente carregados da lama vermelha, além de forças de van der Waals e interações superficiais mediadas pela camada de hidratação.

Por outro lado, a pequena diferença entre as isotermas obtidas a 37 e 47 °C indica que, após a desestabilização inicial dos sítios de menor energia, a adsorção passa a ocorrer predominantemente em sítios energeticamente mais fortes ou torna-se parcialmente limitada por fenômenos de transporte de massa, como difusão intrapartícula. Nessa região, o aumento adicional da temperatura não promove alterações significativas no equilíbrio global observado.

Considerando a composição mineralógica da lama vermelha, rica em óxidos e hidróxidos metálicos e o caráter catiônico do azul de metileno, os resultados sugerem que o mecanismo dominante envolve fisissorção assistida por interações eletrostáticas, compatível com o comportamento exotérmico observado.

A isoterma obtida a 27 °C foi posteriormente analisada à luz de diferentes modelos teóricos de equilíbrio de adsorção, conforme apresentado na Figura 21, com o objetivo de compreender a natureza das interações adsorvato–adsorvente e a heterogeneidade energética da superfície da lama vermelha. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos clássicos de Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin, Dubinin-Radushkevich e variações empíricas do modelo de Fritz, permitindo uma análise comparativa do desempenho descritivo de cada abordagem. Os resultados estão resumidos na Tabela 11.

Figura 21 – Comparação entre os dados experimentais e os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Fritz–Schlunder, Temkin e Dubinin–Radushkevich para a adsorção de azul de metileno em lama vermelha a 27 °C.



Fonte: Autor

Tabela 11 – Parâmetros dos modelos de isotermas obtidos por ajustes linear e não linear para a adsorção de azul de metileno em lama vermelha a 27 °C

Modelo	Método de ajuste	Parâmetros	Unidade	Valor
Langmuir	Linear	$q_{\max}$	mg g^{-1}	-0,224
		K_L	L mg^{-1}	-0,410
		R^2	—	0,979
	Não linear	$q_{\max}$	mg g^{-1}	Indeterminado
		K_L	L mg^{-1}	Indeterminado
		R^2	—	-1,860
Freundlich	Linear	K_F	$(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^n$	0,210
		n	—	0,83
		R^2	—	0,986
	Não linear	K_F	$(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^n$	0,209
		n	—	1,29
		R^2	—	0,913
Sips	Não linear	$q_{\max}$	mg g^{-1}	-0,224
		K_S	L mg^{-1}	-0,433
		n_S	—	1,00
		R^2	—	-1,826
Temkin	Não linear	a_T	L g^{-1}	5,41

Modelo	Método de ajuste	Parâmetros	Unidade	Valor
Dubinin–Radushkevich	Não linear	b_T	J mol^{-1}	$5,64 \times 10^3$
		R^2	–	0,734
		q_m	mg g^{-1}	2,33
		K_D	$\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$	$1,67 \times 10^{-6}$
		R^2	–	0,9744
Fritz–Schlunder (3)	Não linear	q_M	mg g^{-1}	-0,224
		K_{FS}	L g^{-1}	-0,433
		n	–	1,00
		R^2	–	-1,826
Fritz–Schlunder (4)	Não linear	q_M	mg g^{-1}	-0,224
		K_{FS}	L g^{-1}	-0,408
		a	–	1,00
		b	–	1,00
		R^2	–	-4,313

Os parâmetros apresentados na Tabela 12 evidenciam diferenças significativas na capacidade dos modelos isotérmicos em descrever o equilíbrio de adsorção do azul de metileno sobre a lama vermelha a 27 °C. O modelo de Langmuir, embora tenha apresentado elevado coeficiente de determinação no ajuste linear ($R^2 = 0,979$), resultou em valores fisicamente inconsistentes de $q_{\max}$ e K_L negativos, além de falha no ajuste não linear ($R^2 = -1,860$), indicando que a hipótese de adsorção em monocamada sobre superfície homogênea não representa adequadamente o sistema estudado. Situação semelhante foi observada para os modelos Sips e Fritz–Schlunder (3 e 4 parâmetros), cujos parâmetros negativos e coeficientes de determinação também negativos revelam instabilidade matemática do ajuste e ausência de significado físico dos parâmetros obtidos.

Por outro lado, o modelo de Freundlich apresentou os melhores resultados globais, com altos valores de R^2 tanto no ajuste linear (0,986) quanto no não linear (0,913), além de parâmetros fisicamente coerentes. O valor de $n = 0,83$ (linear) sugere adsorção favorável em superfície heterogênea, característica compatível com a natureza mineralógica complexa da lama vermelha, enquanto o ajuste não linear ($n = 1,29$) indica intensidade moderada da interação adsorvato–adsorvente. Entretanto, observa-se que o modelo não descreve adequadamente as regiões iniciais da isoterma, correspondentes às baixas concentrações de equilíbrio, nem a região de platô, associada à aproximação da saturação dos sítios ativos. Nas baixas concentrações, o modelo tende a superestimar a quantidade adsorvida, indicando

que a distribuição energética assumida pela equação não captura corretamente os sítios de maior energia disponíveis no início do processo. Já na região de altas concentrações, o Freundlich subestima a adsorção, uma consequência direta de sua natureza empírica, pois o modelo não prevê limite máximo de adsorção (q_{max}), impossibilitando a descrição adequada do comportamento de saturação observado experimentalmente.

O modelo Temkin exibiu ajuste intermediário ($R^2 = 0,734$), sugerindo que efeitos de interação adsorvente–adsorvato existem, mas não dominam o processo. Já o modelo Dubinin–Radushkevich apresentou excelente ajuste ($R^2 = 0,9744$) e capacidade máxima de adsorção positiva ($q_m = 2,33 \text{ mg g}^{-1}$), indicando que o mecanismo pode envolver adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas e possível contribuição de interações físicas associadas à energia de adsorção. (TRAN *et al.*, 2017).

Apesar do excelente ajuste estatístico obtido para o modelo de Dubinin–Radushkevich, evidenciado pelo elevado coeficiente de determinação e pela adequada previsão da capacidade máxima adsorvida, a análise crítica dos parâmetros revela limitações importantes quanto à sua interpretação físico-química. O valor da constante K_{DR} resultou em energias médias de adsorção significativamente superestimadas, incompatíveis com processos reais de adsorção de corantes em materiais como a lama vermelha, indicando que o modelo não descreve fielmente o mecanismo energético do sistema. Esse comportamento sugere que o bom ajuste ocorreu predominantemente em função da forma sigmoideal da isoterma experimental, cuja curvatura é matematicamente bem reproduzida pela função exponencial baseada no potencial de Polanyi, e não necessariamente pela ocorrência de preenchimento microporoso, hipótese fundamental na derivação original do modelo. Assim, embora o modelo D–R apresente elevada capacidade descritiva dos dados, seus parâmetros energéticos não devem ser empregados para interpretações mecanísticas nem para cálculos termodinâmicos de equilíbrio. Em contraste, o modelo de Freundlich, mesmo apresentando limitações na descrição das regiões inicial e de platô, fornece uma interpretação mais consistente do ponto de vista mecanístico, ao indicar a heterogeneidade energética da superfície e a ocorrência de adsorção em múltiplos sítios ativos. Dessa forma, a comparação conjunta D–R $\times$ Freundlich permite concluir que o sistema é governado por um processo de adsorção heterogênea e não ideal, sendo o modelo de Dubinin–Radushkevich mais adequado como ferramenta empírica de ajuste matemático, enquanto o modelo de Freundlich oferece suporte interpretativo mais robusto para a discussão físico-química do mecanismo adsorptivo. (TRAN *et al.*, 2017).

A análise termodinâmica baseada na equação de van't Hoff não foi realizada neste estudo devido à ausência de uma dependência confiável do equilíbrio de adsorção com a temperatura e à impossibilidade de obtenção de constantes de equilíbrio fisicamente significativas a partir dos modelos de isotermas avaliados. Embora tenha sido observada uma diminuição da adsorção do azul de metileno com o aumento da temperatura de 27 para 37 °C, não houve variação significativa entre 37 e 47 °C, indicando que o sistema atingiu uma região de baixa sensibilidade térmica dentro da faixa investigada. Essa limitada variação impede a determinação confiável da inclinação da relação $\ln K$ versus $1/T$, o que resultaria em elevadas incertezas nos parâmetros termodinâmicos calculados. Assim, o efeito da temperatura foi interpretado apenas de forma qualitativa, indicando um comportamento globalmente exotérmico do processo de adsorção, sem a realização de estimativas termodinâmicas quantitativas não sustentadas pelo conjunto experimental disponível.

5.11 Ensaios de adsorção do Bisfenol A

Os ensaios exploratórios de adsorção do bisfenol A (BPA) pela lama vermelha tratada (LVT) indicaram remoção dependente da proporção adsorvente/solução (Tabela 12). A maior eficiência foi observada na proporção 1:10 (m/v), com remoção de aproximadamente 13,5%, seguida pelas proporções 1:5 (12,7%) e 1:50 (5,2%). Na proporção 1:100, não foi observada remoção significativa, sendo o valor negativo atribuído à variabilidade experimental associada às baixas concentrações analisadas e aos limites de detecção do método analítico empregado.

Tabela 12 - Eficiência de remoção do bisfenol A (BPA) pela lama vermelha tratada (LVT) em diferentes proporções adsorvente/solução.

Proporção LVT:BPA (m/v)	Remoção (%)	CV (%)
1:100	-16,96	0,39
1:50	5,22	11,37
1:10	13,50	8,08
1:5	12,72	2,59

Nota: Ensaios realizados em triplicata com solução de BPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, com determinação por LC-MS/MS. CV: coeficiente de variação.

Os resultados indicam que o aumento da massa de adsorvente favorece a remoção do BPA até um limite, a partir do qual não ocorre ganho proporcional de eficiência. Esse comportamento pode estar relacionado à agregação de partículas do adsorvente em maiores concentrações sólidas, reduzindo a área superficial efetivamente disponível, bem como a limitações de transferência de massa no sistema.

A remoção relativamente baixa do BPA em comparação ao azul de metileno pode ser atribuída às diferenças estruturais e de carga entre os contaminantes. Enquanto o azul de metileno é um corante catiônico, cuja adsorção é fortemente favorecida por interações eletrostáticas com superfícies negativamente carregadas, o BPA encontra-se predominantemente na forma molecular neutra em pH próximo ao neutro e apresenta caráter hidrofóbico moderado. Nessas condições, predominam interações mais fracas, como forças de van der Waals, interações hidrofóbicas e possíveis interações π - π com sítios superficiais do adsorvente (BHATNAGAR et al., 2011; FANG et al., 2024).

Além disso, o maior tamanho molecular e a menor polaridade do BPA podem dificultar sua difusão em poros menores, reduzindo o acesso aos sítios ativos internos do material. Esse comportamento é consistente com estudos que relatam menor eficiência de remoção para contaminantes orgânicos neutros em comparação a espécies iônicas em sistemas adsorptivos semelhantes (XUE et al., 2016).

6.0 CONCLUSÕES

O tratamento ácido da lama vermelha promoveu modificações significativas em sua composição química, estrutura e propriedades texturais, resultando em material com maior potencial para aplicação como adsorvente. A remoção seletiva de Na e Ca contribuiu para o enriquecimento relativo em óxidos de ferro e para o aumento da reatividade superficial da amostra tratada.

As análises texturais evidenciaram aumento da área superficial específica e da fração mesoporosa após o tratamento ácido, além da transição do comportamento da isoterma de adsorção de nitrogênio do tipo III para tipo IV com histerese, indicando melhoria das características estruturais favoráveis ao processo adsorptivo. O valor de pH_{pzc} de 4,3 indicou que a superfície da lama vermelha tratada apresenta carga positiva em meio ácido, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas em condições adequadas.

Nos ensaios de adsorção, a lama vermelha tratada apresentou melhor desempenho na remoção do azul de metileno em pH ácido, com a cinética sendo melhor descrita pelos modelos de Elovich e pseudo-segunda ordem, sugerindo a presença de sítios ativos heterogêneos. O equilíbrio de adsorção apresentou melhor ajuste ao modelo de Dubinin–Radushkevich, enquanto o modelo de Freundlich confirmou a heterogeneidade superficial do adsorvente.

Os ensaios exploratórios com bisfenol A indicaram menor eficiência de remoção, atribuída à natureza neutra e ao caráter hidrofóbico do contaminante, evidenciando que o material apresenta maior afinidade por compostos catiônicos. Ainda assim, os resultados demonstraram dependência da razão adsorvente/solução, indicando potencial para otimização do sistema.

De forma geral, os resultados obtidos demonstram que o tratamento ácido é uma estratégia eficaz para melhorar as propriedades adsorptivas da lama vermelha, tornando-a um material promissor para aplicação na remoção de contaminantes orgânicos em processos de remediação ambiental. Assim, o material apresenta-se como alternativa de baixo custo em relação a adsorventes comerciais, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis voltadas ao tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos.

7.0 IMPACTOS GERADOS

Espera-se que este estudo contribua para uma melhor compreensão do potencial da lama vermelha (LV), resíduo abundante da indústria do alumínio gerado pelo processo Bayer, como material adsorvente para a remoção de poluentes orgânicos em efluentes industriais. Por meio da caracterização detalhada da LV, utilizando técnicas físico-químicas apropriadas, buscou-se elucidar sua estrutura e propriedades fundamentais após o tratamento químico, voltado à ativação do material e à redução de sua alcalinidade. Essa compreensão é essencial para o desenvolvimento de estratégias eficazes de adsorção empregando a LV, bem como para a prospecção de outras aplicações tecnológicas para esse resíduo.

No âmbito científico e tecnológico, os impactos deste estudo incluem a formação de recursos humanos qualificados e a contribuição para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis voltadas ao tratamento de resíduos industriais, oferecendo uma alternativa eficaz e economicamente viável para a remoção de poluentes orgânicos em efluentes.

Embora o projeto vinculado à agência de fomento tenha sido formalmente concluído, as investigações continuam em desenvolvimento no grupo de pesquisa, com a participação desta dissertação e de uma aluna voluntária. Estudos adicionais vêm sendo conduzidos com o objetivo de avaliar os parâmetros termodinâmicos das isotermas de adsorção de corantes têxteis e explorar o potencial de aplicação da lama vermelha na remoção de pesticidas. Os resultados preliminares indicam desempenho promissor para a remoção de corantes têxteis. No caso dos pesticidas, observa-se a necessidade de adequações metodológicas, em função da baixa solubilidade em água e das limitações associadas à detecção espectrofotométrica na região UV-Vis, apontando para a necessidade de técnicas analíticas complementares.

REFERÊNCIAS

- AFRICAN NATURAL RESOURCES MANAGEMENT CENTRE (AfDB); INTERGOVERNMENTAL FORUM ON MINING, MINERALS, METALS AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT (IGF). **Bauxite: Critical mineral insights**. 2023. Disponível em: <https://www.igfmining.org/impactstory/guinea-bauxite-reference-price/>
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Sumário Mineral 2025: Alumínio (Bauxita)**. Brasília: ANM, 2025.
- ALIGHARDASHI, A. et al. Study of novel mechano-chemical activation process of red mud to optimize nitrate removal from water. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 4, p. 899–908, 2016. DOI: 10.2166/wst.2015.532.
- ALSHARIF, M. A. Understanding Adsorption: Theories, Techniques, and Applications. In: **Adsorption-Fundamental Mechanisms and Applications**. [S.l.]: IntechOpen, 2025.
- AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R. Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002.
- ANTUNES, M. L. P. et al. Use of red mud activated at different temperatures as a low cost adsorbent of reactive dye. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 5, p. 805–811, 2021. DOI: 10.1590/S1413-415220180180.
- ARRIN, D. D. et al. Fabrication and characterisation of Ghanaian bauxite red mud-clay composite bricks for construction applications. **American Journal of Materials Science**, v. 3, p. 110–119, 2013.
- ATUN, G. et al. A comparison of anionic and cationic dye removal efficiency of industrial bauxite waste red-mud. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 44, n. 1, p. 144–156, 2023. DOI: 10.1080/01932691.2021.1931287.
- AYDIN, S.; TOR, A.; AYDIN, M. Removal of Organochlorine Pesticides from Aqueous Solution by Using Neutralized Red Mud. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 39, p. 972–979, 2011. DOI: 10.1002/clen.201000596.
- BASALEH, A. A.; AL-MALACK, M. H.; SALEH, T. A. Methylene Blue removal using polyamide vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, 103107, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103107.
- BATES, D. M.; WATTS, D. G. **Nonlinear regression analysis and its applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1988.
- BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of red mud as a potential adsorbent for the removal of contaminants: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 277–296, 2010.
- BHATNAGAR, A. et al. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. **Environmental Technology**, v. 32, n. 3, p. 231–249, 2011. DOI: 10.1080/09593330.2011.560615.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a Few Heavy Metals on Natural and Modified Kaolinite and Montmorillonite, a Review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, p. 114-131, 2008. DOI: 10.1016/j.cis.2007.12.008.

BOLSTER, C. H.; HORNBERGER, G. M. On the use of Linearized Langmuir equation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 71, n. 6, p. 1796-1806, 2007.

BRAGA, P. F. A. et al. **Lama vermelha: caracterização e aplicações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017. (Série Tecnologia Ambiental, 97).

BRAY, E. L. Bauxite and Alumina. In: U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**. [Denver]: USGS, 2022. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-bauxite-alumina.pdf>.

BUSTO, R. V. et al. Assessment of the use of red mud as a catalyst for photodegradation of bisphenol A in wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 6, p. 1283–1295, 2016. DOI: 10.2166/wst.2016.309.

CHAGAS, G. M.; RESENDE, E. C.; GUERREIRO, M. C. Preparo de Material a partir de Lama Vermelha Impregnada com Fe(III) e Aplicação em Processos Oxidativos Avançados. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 37-49, 2018. DOI: 10.21577/1984-6835.20180005.

CHEN, Z. et al. Direct degradation of Bisphenol A from aqueous solution by active red mud in aerobic environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, p. 77063–77076, 2023. DOI: 10.1007/s11356-023-27791-8.

COSTA, E. T. S. et al. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, 2008.

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 85-93, 2011.

CZARNY-KRZYMIŃSKA, K. et al. Bisphenol A and its substitutes in the aquatic environment: Occurrence and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 315, 137763, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.137763.

DAVIS, J. A. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: **Kinetics of Water-Rock Interaction**, Springer, 2002.

DEIHIMI, N.; IRANNAJAD, M.; REZAI, B. Equilibrium and kinetic studies of ferricyanide adsorption from aqueous solution by activated red mud. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 277-285, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.089.

DOŠIĆ, A.; OSTOJIĆ, G. Examination of the influence of treatments and mineral composition on the point of zero charge of red mud. **Zaštita Materijala**, v. 59, n. 1, p. 7-20, 2018. DOI: 10.5937/zasmat1801007s.

ELE, H. et al. Efficient removal of 17 α -ethinylestradiol by algae-based red mud catalyst activated persulfate: Removal mechanism and defect of quenching. **Separation and Purification Technology**, v. 342, 126978, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126978.

EL-HABACHA, M. et al. General overview to understand the adsorption mechanism of textile dyes and heavy metals on the surface of different clay materials. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 11, 105248, 2023. DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.105248.

EPA (Environmental Protection Agency). **Electronic Code of Federal Regulations**. Title 40, Part 261.4 (b) (7) (ii) (c). Disponível em: <https://www.ecfr.gov/current/title-40/part-26>. Acesso em: abr. 2024.

FANG, W. et al. A review on modified red mud-based materials in removing organic dyes from wastewater: Application, mechanisms and perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 407, 125171, 2024. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125171.

FERREIRA, R. C. **Aplicação de argila maranhense como adsorvente para os corantes têxteis violeta cristal e azul turquesa em sistema aquoso**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2014.

FIGUEIRA, B. A. M. et al. FTIR and Raman Spectroscopic Characterization of Anionic Clays Obtained from Bauxite Tailings (Amazon, Brazil). **Materials Research**, v. 28, e20250229, 2025. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2025-0229.

FIOCRUZ. Centro de Estudos Estratégicos. **Entenda o que é o glifosato, o agrotóxico mais vendido do mundo**. 2019. Disponível em: <https://cee.fiocruz.br/?q=node/987>. Acesso em: abr. 2024.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 470, 1906.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONKOWSKI, S. et al. Exposure assessment to bisphenol A (BPA) and its analogues bisphenol S (BPS) and bisphenol F (BPF) in wild boars by hair analysis. **Science of The Total Environment**, v. 905, 167076, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167076.

HABASHI, F. **Handbook of Extractive Metallurgy**. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.

HASSIB, A. M.; ANNERSTEN, H. Observations on growth of NaCl crystals out of the surface of sodalite [Na₈(Al₆Si₆O₂₄)Cl₂]. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 710-715, 1994. DOI: 10.1107/S0021889894001172.

HE, D. et al. Arsenic (III) Removal from a High-Concentration Arsenic (III) Solution by Forming Ferric Arsenite on Red Mud Surface. **Minerals**, v. 10, n. 7, 583, 2020. DOI: 10.3390/min10070583.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

HORTA, I. et al. Ultra-Trace Monitoring of Methylene Blue Degradation via AgNW-Based SERS: Toward Sustainable Advanced Oxidation Water Treatment. **Sustainability**, v. 17, n. 10, 4448, 2025. DOI: 10.3390/su17104448.

HU, Z. et al. High-surface-area activated red mud for efficient removal of methylene blue from wastewater. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, p. 62-79, 2018. DOI: 10.1177/0263617416684348.

HUAN, H. et al. Efficient removal of 17 α -ethinylestradiol by algae-based red mud catalyst activated persulfate: Removal mechanism and defect of quenching. **Separation and Purification Technology**, v. 342, 1383-5866, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126978.

KAUSAR, A. et al. Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: Comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1161–1174, 2019. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.07.020.

KAZAK, O. et al. A novel red mud@Sucrose based carbon composite: preparation characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2639-2647, 2017. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.018.

KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. **Water**, v. 14, 242, 2022. DOI: 10.3390/w14020242.

KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**, 2011.

KLOPROGGE, J. T. et al. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n. 11, p. 967-74, 2004. DOI: 10.1002/jrs.1244.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge IV. Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, p. 439–448, 2009. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.04.072.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; BANDOPADHYAY, A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 48, p. 301–314, 2006.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.

LAUS, R. et al. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 233–241, 2010.

LI, F. et al. Sustainable Remediation: Advances in Red Mud-Based Synergistic Fabrication Techniques and Mechanistic Insights for Enhanced Heavy Metal(Loid)s Sorption in Wastewater. **Processes**, v. 13, 2249, 2025. DOI: 10.3390/pr13072249.

LI, G. et al. Value-added recycling of iron and titanium from bauxite residue (Red Mud) via a flux-free smelting separation process. **Separation and Purification Technology**, v. 346, 127495, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127495.

LI, Y. *et al.* Removal of bisphenol A from aqueous solution by adsorption on aluminum oxide. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 404–411, 2011.

LIMA, J. B. *et al.* **ADSORB-XL: An Excel-based tool for simplified nonlinear regression analysis in adsorption studies**. A ser submetido.

LINH, H. X. *et al.* Fast and effective route for removing methylene blue from aqueous solution by using red mud-activated graphite composites. **Journal of Chemistry**, p. 1-7, 2019. DOI: 10.1155/2019/2858170.

LIU, X.; ZHANG, N. Utilization of red mud in cement production: a review. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 10, p. 1053-63, 2011. DOI: 10.1177/0734242X11407653.

LOCKWOOD, C. L. *et al.* Mobilization of arsenic from bauxite residue (red mud) affected soils: Effect of pH and redox conditions. **Applied Geochemistry**, v. 51, p. 268–277, 2014.

LÓPEZ, E. *et al.* Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 1314-1322, 1998. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00326-6.

LOW, M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, v. 60, p. 267–312, 1960.

MARTINS, Y. J. C. *et al.* Use of red mud from amazon region as an adsorbent for the removal of methylene blue: process optimization, isotherm and kinetic studies. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, p. 4133–4148, 2020. DOI: 10.1007/s13762-020-02757-2.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (Brasil). **Estudos e pesquisas para a elaboração de levantamentos e de análises acerca da infraestrutura do transporte e da logística do setor mineral no Brasil...: relatório final**. Elaboração: UFSC/LabTrans. Brasília, DF: MME, 2022.

MITTAL, H. *et al.* Latest progress in utilizing gum hydrogels and their composites as high-efficiency adsorbents for removing pollutants from wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 391, 123392, 2023. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123392.

MUCSI, G. *et al.* Control of Carbon Dioxide Sequestration by Mechanical Activation of Red Mud. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 6481-6495, 2021. DOI: 10.1007/s12649-021-01466-2.

MURPHY, O. P. *et al.* A review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. **ACS Omega**, v. 8, n. 20, p. 17407-17430, 2023.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2493-2497, 2008. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.06.034.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. E-book. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>.

NGUYEN, H. T.; QUANG-MINH, D. Preparation of a Novel Cement from Red Mud and Limestone. **International Journal of Engineering Research in Africa**, v. 58, p. 171-182, 2022. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JERA.58.171.

PARAMGURU, R. K. Trends in red mud utilization – a review. **Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review**, v. 26, p. 1-29, 2005. DOI: 10.1080/08827500490477603.

PERA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J. Development of a pozzolanic pigment from red mud. **Cement and Concrete Research**, v. 27, p. 1513-1522, 1997. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00162-2.

PEREIRA, M. et al. Chitosan/smectite spheres for methylene blue removal: preparation and characterization. **Ciência e Natura**, v. 47, 2025. DOI: 10.5902/2179460X86389.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. (org.). **É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003. p. 21-41.

POWER, G.; GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, 2011.

POWER, G. et al. A review of the determination of organic compounds in Bayer process liquors. **Analytica Chimica Acta**, v. 689, n. 1, p. 8-21, 2011.

RAJKOVIĆ, M. et al. Red Mud as an Adsorbent for Hazardous Metal Ions: Trends in Utilization. **Toxics**, v. 13, 107, 2025. DOI: 10.3390/toxics13020107.

RASHID, T. U. et al. Sustainable Wastewater Treatment via Dye–Surfactant Interaction: A Critical Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 21, p. 9719–9745, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00676.

RODRIGUES, M. et al. Determination of Tensile Properties of Polyester - Industrial Waste Red Mud Composites Using Digital Image Correlation (DIC). **Materials Research**, v. 26, e20220449, 2023. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2022-044.

SABIK, H.; JEANOT, R.; ROUNDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides... in ground and surface waters. **Journal of Chromatography**, v. 885, p. 217-236, 2000.

SAHU, M. K.; PATEL, R. K. Novel visible-light-driven cobalt loaded neutralized red mud (Co/Nrm) composite with photocatalytic activity toward methylene blue dye degradation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 72-82, 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.06.008.

SAMAL, S.; RAY, A. K.; BANDOPADHYAY, A. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review. **Waste Management & Research**, v. 31, n. 10, p. 1001–1018, 2013. (Nota: Duplicada com a fonte 159).

SANTOS, A. R. et al. Aplicação da Espectroscopia Raman na Caracterização de Minerais Pertencentes a uma Geocoleção. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 489–496, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170358.

SANTOS, R. M.; ANTUNES, M. L. P.; SILVA, M. C. C. Aplicação da lama vermelha na remoção de corantes em meio aquoso. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 349, p. 52–60, 2013.

SILVA FILHO, E. B. et al. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 985–989, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000500008.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama Vermelha da Indústria de Beneficiamento de Alumina: Produção, Características, Disposição e Aplicações Alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 322 – 338, 2007.

SILVA, M. S. G. et al. Adsorção de CD(ii) por lama vermelha natural e com diferentes ativações. **Geochimica Brasiliensis**, v. 33, n. 1, p. 76, 2019. DOI: 10.21715/GB2358-2812.2019331076.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, p. 1024 – 1026, 1950.

SOUZA JUNIOR, T.; MOREIRA, E.; HEINECK, K. Barragens de Contenção de Rejeitos de Mineração no Brasil. **Holos**, v. 5, p. 2-39, 2018. DOI: 10.15628/holos.2018.7423.

SOUZA, V. S.; OLIVEIRA, A. L.; ROCHA, S. D. F. Utilização da lama vermelha como adsorvente para remoção de íons metálicos em solução aquosa. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 495–500, 2012.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2003.

SUN, Y. The use of aluminum alloys in structures: Review and outlook. **Structures**, v. 57, 105290, 2023. DOI: 10.1016/j.istruc.2023.105290.

SVOBODOVA-SEDLACKOVA, A. et al. Mapping the research landscape of bauxite by-products (red mud): An evolutionary perspective from 1995 to 2022. **Heliyon**, v. 10, n. 3, e24943, 2024.

SWAIN, B. Red mud: An environmental challenge but overlooked treasure for critical rare earth metals. **MRS Bulletin**, v. 47, 2022. DOI: 10.1557/s43577-022-00300-x.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TRAN, H. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.

TRAN, H. N. et al. Adsorption kinetics and isotherm modeling: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 15, p. 521–536, 2017. DOI: 10.1007/s10311-017-0622-1.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral Commodity Summaries 2025: Bauxite and Alumina**. Reston, VA: USGS, 2025.

VASCONCELOS, M. W. et al. Textile effluent toxicity trend: A scientometric review. **Journal of Cleaner Production**, v. 366, 132756, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132756.

WANG, L. et al. Application of Red Mud in Wastewater Treatment. **Minerals**, v. 9, 281, 2019. DOI: 10.3390/min9050281.

WANG, S. et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water Research**, v. 39, p. 129-138, 2005. DOI: 10.1016/j.watres.2004.09.011.

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, n. 11, p. 1621-1635, 2008.

WANG, Y. et al. Preparation of a low-cost adsorption material from red mud and bagasse. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 31, p. 162-167, 2016. DOI: 10.1080/10426914.2015.1019113.

WANG, Y. *et al.* Adsorption of bisphenol A on magnetic iron oxide nanoparticles: kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 171, n. 2, p. 320–328, 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetic of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31 – 59, 1963.

XUE, S. et al. Red mud as an environmental remediation material: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 2016.

XUE, S. et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (red mud). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 1120–1132, 2016.

XUE, Y.; HOU, H.; ZHU, S. Characteristics and applications of red mud as a potential adsorbent: a review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 314, p. 170–185, 2016.

YALÇIN, N.; SEVINC, V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. **Ceramics International**, v. 26, p. 485-493, 2000. DOI: 10.1016/S0272-8842(99)00083-8.

YANG, H. et al. Acid-washing-alkali-fusion pretreated red mud for fabricating Cu-based BEA zeolite for NH₃-SCR. **Separation and Purification Technology**, v. 346, 127460, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127460.

YASHMIN, S. S.; SINHA, A. K. Characterisation of red mud as an embankment material for high-volume utilisations. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1326, 012088, 2024. DOI: 10.1088/1755-1315/1326/1/012088.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.