



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 416**

**REAPROVEITAMENTO DE LAMA VERMELHA NA  
OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA DO  
SISTEMA (Zn-Ni-Cu/Fe-Al)-SO<sub>4</sub>**

**Dissertação apresentada por:**

**THIAGO DE ASSIS MARTINS**

**Orientador: Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA (UFPA)**

**BELÉM  
2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

M386r Martins, Thiago de Assis

Reaproveitamento de lama vermelha na obtenção de compostos do tipo hidrotalcita do sistema (Zn-Ni-Cu/Fe-Al)-SO<sub>4</sub> / Thiago de Assis Martins– 2013

xv, 73 f.: il.

Orientador: José Augusto Martins Corrêa

Dissertação (Mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2013.

1. Reaproveitamento. 2. Hidróxidos duplos lamelares. 3. Sulfatos. 4. Natroglaucocerinita. I. Corrêa, José Augusto Martins, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22<sup>a</sup> ed.: 363.7282

---



**Universidade Federal do Pará**  
**Instituto de Geociências**  
Programa De Pós Graduação Em Geologia e Geoquímica

**REAPROVEITAMENTO DE LAMA VERMELHA NA  
OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA DO  
SISTEMA (Zn-Ni-Cu/Fe-Al)-SO<sub>4</sub>**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

**THIAGO DE ASSIS MARTINS**

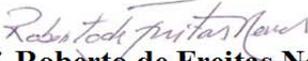
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de **GEOQUÍMICA  
E PETROLOGIA**

**Data de aprovação: 04 / 06 / 2013**

**Banca Examinadora:**

  
**Prof. José Augusto Martins Corrêa**  
**(Orientador – UFPA)**

  
**Prof.ª Elizabeth Maria Soares Rodrigues**  
**(Membro – UFPA)**

  
**Prof. Roberto de Freitas Neves**  
**(Membro – UFPA)**

Dedico este trabalho aos meus pais Robert e Maria das Graças, que sempre me ensinaram o valor da educação. À minha irmã Fernanda, ao meu sobrinho João Henrique e aos meus amigos pelo apoio, carinho e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, pela alegria de mais uma conquista.

Ao PPGG, à CAPES e ao CNPQ, pela oportunidade de dar prosseguimento e aprofundamento nos estudos e pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, prof. José Augusto M. Correa, pela oportunidade oferecida e por todas as discussões e ensinamentos pertinentes ao tema deste trabalho.

À prof. Elizabeth Rodrigues pelo incentivo e por todos os “puxões de orelha” durante o mestrado.

Agradeço também ao Laboratório de Caracterização Mineral – LCM, na pessoa do prof. Romulo Angélica, e aos colegas estudantes Kelly, André, Pedro e Raquel pelas análises de FRX e DRX realizadas.

Aos professores Heronides Dantas (Laboratório de Química Analítica - PPGQ) e José Otávio Carrera Silva Junior (Laboratório P&D Farmacêutico e Cosméticos - PPGF) pelas análises de FT-IR.

Ao prof. Carlos Emmerson (Laboratório de Catálise e Oleoquímica - PPGQ) pelas análises de TG/DTA e ao prof. Lamarão e à técnica Ana Paula, pelas análises de MEV.

Aproveito para agradecer também aos técnicos dos laboratórios do PPGG, em especial ao Seu Natalino e à Leila, por sempre estarem dispostos a ajudar e esclarecer dúvidas.

Aos meus amigos de sala e curso: Mônia, Claudia, Luciana, Maridalva, Camila, Maués, Diomar, Rogério, Sheila e Milena, por todos os momentos de descontração e amizade.

E a todos que de qualquer maneira contribuíram para o fechamento mais um ciclo que se conclui.

## RESUMO

Compostos do tipo hidrotalcita, também conhecidos como hidróxidos duplos lamelares (HDLs), do sistema (Zn-Ni-Cu/Fe-Al)-SO<sub>4</sub> foram obtidos por meio de co-precipitação a pH variável (crescente) utilizando lama vermelha (LV) como material de partida devido a sua elevada porcentagem de Fe<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup>. Para tal estudo, a LV, previamente caracterizada por FRX e DRX, foi submetida à abertura ácida com HCl<sub>conc.</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N. Para os HDLs obtidos, foram avaliados a influência do tipo de cátion bivalente, da variação do pH de síntese (pH 5, 7, 8, 9, 10 e 12) e da variação de razão molar teórica  $r = M^{II}/M^{III}$  (2, 3 e 4) na sua estrutura cristalina mediante as seguintes técnicas de caracterização: DRX, FT-IR, MEV/EDS, TG/ATD. Os resultados FRX revelaram que a LV é composta principalmente por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (32,80%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19,83%), SiO<sub>2</sub> (18,14%) e Na<sub>2</sub>O (11,55%). DRX corrobora os resultados da análise química, visto que foram identificados os minerais: hematita, goethita, gibbsita, sodalita, calcita, anatásio e quartzo. Zn-HDLs mostraram que a o aumento de pH de síntese colabora para um melhor ordenamento cristalino do material, uma vez que os picos se tornam melhor definidos, culminando com a melhor condição experimental em pH 9 e  $r = 3$ , cujo HDL foi identificado como o mineral natroglaucocerinita ( $d \sim 11 \text{ \AA}$ ). Nesses valores de pH, a incorporação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no espaçamento interlamelar foi favorecida apesar da competição com o CO<sub>2</sub> presente no ar atmosférico no momento da síntese. FT-IR também indica a presença do sulfato. As análises por MEV revelam a presença de cristais muito finos e pequenos,  $> 2 \mu\text{m}$ , de forma hexagonal que pela análise via EDS indicaram, em sua composição, os elementos Na, Zn, Fe, Al, S, C e O. TG/ATD evidenciaram quatro etapas de perda de massa: desidratação, desidroxilação, desoxidação e dessulfatação, para os HDLs com melhor ordenamento cristalino. Para os materiais menos cristalinos, as duas primeiras etapas ocorrem simultaneamente. Ni-HDLs apresentaram três picos com posições próximas às do mineral carboydita a partir de pH igual a 7. No entanto, a partir de pH 9, surge hematita como uma fase acessória. Também há disputa entre os ânions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> no espaço interlamelar, visto que os valores de espaçamento basal  $d$  diminuem (de aproximadamente 9,5 até 7,8  $\text{\AA}$ ). Tal fato também foi observado pelo FT-IR. As análises por MEV mostraram aglomerados de minerais anédricos menores que  $2 \mu\text{m}$  que, via EDS indicaram composição Ni, Fe, Al, S, C e O. As análises de TG/ATD apresentaram o mesmo comportamento do sistema anterior, evidenciaram as etapas de desidratação, desidroxilação, desoxigenação e dessulfatação e, para os materiais menos cristalinos, as duas primeiras etapas também ocorrem simultaneamente. Cu-HDLs, em valores de pH entre 7 e 10, não cristalizaram a fase HDL tal qual verificada

para os sistemas contendo zinco ou níquel. O cobre distorce a estrutura do octaedro causando o chamado Efeito Jahn-Teller: distorção tetraédrica no ambiente octaédrico. As análises por FT-IR apresentaram o mesmo comportamento dos sistemas anteriores, apesar de o material se apresentar amorfo via DRX. O MEV também revela aglomerados amorfos que, de acordo com o EDS, indicaram em sua composição os elementos Cu, Fe, Al, S, C e O. As análises de TG/ATD apresentaram o mesmo comportamento que os materiais menos cristalinos dos dois sistemas anteriores, para os quais as etapas de desidratação e desidroxilação ocorreram simultaneamente. Mt-HDLs (mistura de  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), apresentaram comportamento semelhante aos HDLs de níquel, com quatro picos em posições próximas aos da carrboydita a partir de pH igual a 7. A disputa entre sulfato e carbonato também se repete, visto que os valores de espaçamento basal  $d$  diminuem (de aproximadamente 9,5 até 7,9 Å), o que também pode ser notado nos espectros de FT-IR. O MEV dessas amostras também apresentaram aglomerados com tamanhos menores que  $2\mu m$  e, via EDS, indicaram em sua composição os elementos Zn, Cu, Ni, Fe, Al, S, C e O. Aqui também o comportamento das curvas TG/ATD foi semelhante aos materiais pouco cristalinos obtidos anteriormente.

*Palavras-chave:* Reaproveitamento. Processo Bayer. HDL. Sulfato. Natroglaucocerinita.

## ABSTRACT

Hydrotalcite-like compounds, also known as layered double hydroxides (LDH), from system Zn-Ni-Cu/Fe-Al/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were obtained by co-precipitation at pH variable (increasing) using red mud (RM) as starting material due high contents of Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>. For this study, RM, previously characterized by XRF and XRD, was subjected to acid digestion with HCl<sub>conc.</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N. For the LDHs obtained were evaluated influence of divalent cation, pH range of synthesis (pH 5, 7, 8, 9, 10 and 12) and the theoretical variation of molar ratio  $r = M^{II}/M^{III}$  (2, 3 and 4) in the crystal structure using the characterization techniques: XRD, FT-IR, SEM/EDS, TGA/DTA. XRF revealed that RM is mainly composed of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (32.80%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19.83%) SiO<sub>2</sub> (18.14%) and Na<sub>2</sub>O (11.55%). XRD corroborates the results of chemical analysis, since the minerals were identified: hematite, goethite, gibbsite, sodalite, calcite, quartz and anatase. Zn-LDHs showed that the increase in pH of the synthesis improves the crystalline order of the material, since the well-defined peaks become better culminating with the pH of synthesis set at pH 9, where LDH was identified as the natroglaucocerinite ( $d \sim 11 \text{ \AA}$ ). In these pH values, the incorporation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the interlayer spacing was favored, despite competition with the CO<sub>2</sub> present in atmospheric air at the synthesis time. FT-IR also indicates the presence of sulfate. Analysis by SEM showed very thin and small crystals, smaller than 2 $\mu$ m, that the hexagonal shape. Analysis by EDS showed its composition to the elements Na, Zn, Fe, Al, S, C and O. TGA/DTA analysis revealed the steps of dehydration, dehydroxylation, desoxygenation and desulfation. For the less crystalline materials, the first two occur simultaneously. Ni-LDHs showed three peaks with positions close to the mineral carboydita from pH 7 to pH 12. However, from pH 9 at 12, there hematite as an accessory phase. Also there is dispute between the anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in the interlayer space, whereas the values of basal spacing  $d$  decreases (approximately 9.5 to 7.8  $\text{\AA}$ ). This fact was also observed by FT-IR. Analysis by SEM showed agglomerates of anedral minerals smaller than 2 $\mu$ m, presented by EDS composition Ni, Fe, Al, S, C and O. The analysis TGA/DTA shows the same previous behavior, showing the steps of dehydration, dehydroxylation, deoxygenation and desulfation and for the less crystalline materials, also the first two steps occur simultaneously. Cu-LDHs at pH values from 7 to 10, do not crystallize such that the LDH phase. Copper distorted octahedron structure causing Jahn-Teller effect: distorted tetrahedral in the octahedral. Analysis by FT-IR showed the same behavior as the previous samples, while the amorphous material is present. The SEM also shows that

amorphous agglomerates according to the ESD, exhibit in their composition the elements Cu, Fe, Al, S, C and O. The analysis TGA/DTA exhibited the same behavior as the less crystalline materials of the two previous systems, for which dehydration and dehydroxylation steps occur simultaneously. Mt-LDHs (mixture of  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), presented a similar behavior to Ni-LDHs, with four peaks at positions close to the carrboydita from pH 7 at 12. The dispute between sulphate and carbonate also repeated, since the basal spacing d values decrease (approximately 9.5 to 7.9 Å), which can also be seen in the FT-IR spectra. The SEM samples showed these agglomerates with sizes smaller than 2µm, and EDS present in the composition elements Zn, Cu, Ni, Fe, Al, S, C and O. Here also the behavior of the TGA/DTA was similar to that obtained previously poorly crystalline materials.

*Keywords:* Reuse. Bayer Process. LDH. Sulfate. Natroglaucocerinite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Processos de obtenção da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	4
Figura 2 – Fluxograma do Processo Bayer.....	5
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura do mineral Brucita.....	9
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura do HDL.....	10
Figura 5 – Representação esquemática dos politipos de HDLs.....	12
Figura 6 – Difractogramas dos minerais (a) hidrotalcita e (b) manasseita revelando diferentes padrões em função do politipo.....	14
Figura 7 – Representação esquemática do “efeito de memória”.....	19
Figura 8 – Fluxograma da rota de síntese dos HDLs .....	22
Figura 9 – Difratoograma da lama vermelha em amostra total.....	29
Figura 10 – DRX das amostras ZnHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12; $\diamond \text{Na}_2\text{SO}_4$ , $^* \text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\bullet \text{ZnO}$ e $\square \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .....	30
Figura 11 - Espectros de FT-IR das amostras ZnHDL sintetizadas em pH (a)7, (b) 8, (c) 9 e (d)10 .....	33
Figura 12 – Micrografias das amostras ZnHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	35
Figura 13 – EDS das amostras ZnHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	36
Figura 14 – DRX das amostras ZnHDL sintetizadas com (a) $r = 2$ , (b) $r = 3$ e (c) $r = 4$ ; $^* \text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	37
Figura 15 – Espectros de FT-IR das amostras ZnHDL sintetizadas com (a) $r = 2$ e (b) $r = 4$ .....	39
Figura 16 – Comportamento térmico das amostras ZnHDL sintetizadas em pH (a) 7, (b) 8, (c) 9 e (d) 10 .....	40

Figura 17 – DRX das amostras NiHDL sintetizadas nos pHs	
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12; *Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
Figura 18 – Espectros de FT-IR das amostras NiHDL sintetizadas em pH	
(a)7, (b) 8, (c) 9 e (d)10 .....	44
Figura 19 – Micrografias das amostras NiHDL sintetizadas nos pHs	
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	45
Figura 20 – EDS das amostras NiHDL sintetizadas nos pHs	
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	46
Figura 21 – DRX das amostras NiHDL sintetizadas com (a) r = 2, (b) r = 3 e (c) r = 4.....	47
Figura 22 – Espectros de FT-IR das amostras NiHDL sintetizadas com (a) r = 2 e (b) r = 4.....	48
Figura 23 – Comportamento térmico da amostra NiHDL sintetizada em pH 8 com r = 3.....	49
Figura 24 – Comportamento térmico da amostra NiHDL sintetizada em pH 8 com r = 4.....	50
Figura 25 – DRX das amostras CuHDLs sintetizadas nos pHs	
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	51
Figura 26 – Espectros de FT-IR das amostras CuHDL sintetizadas em pH	
(a) 7, (b) 8, (c) 9 e (d)10 .....	52
Figura 27 – Micrografias das amostras CuHDL sintetizadas nos pHs	
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	53
Figura 28 – EDS das amostras CuHDL sintetizadas nos pHs	
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	54
Figura 29 – DRX das amostras CuHDL sintetizadas com (a) r = 2, (b) r = 3 e (c) r = 4 .....	55
Figura 30 – Espectros de FT-IR das amostras CuHDL sintetizadas com (a) r = 2 e (b) r = 4.....	56

Figura 31 – Comportamento térmico da amostra CuHDL sintetizada em pH 7 .....	57
Figura 32 – DRX das amostras MtHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12; $\bullet\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	58
Figura 33 – Espectros de FT-IR das amostras MtHDL sintetizadas em pH (a)7, (b) 8, (c) 9 e (d)10 .....	59
Figura 34 – Micrografias das amostras MtHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	61
Figura 35 – EDS das amostras MtHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.....	62
Figura 36 – DRX das amostras MtHDL sintetizadas com razões molares (a) 2, (b) 3 e (c) 4.....	63
Figura 37 – Espectros de FT-IR das amostras MtHDL sintetizadas com razão molar igual a (a) 2 e (b) 4 .....	64
Figura 38 – Comportamento térmico das amostras MtHDL sintetizadas em pH 7 com (a) $r = 3$ e (b) $r = 4$ .....	65
Figura 39 – Análise termodiferencial das amostras MtHDL sintetizadas em pH 7 com (a) $r = 3$ e (b) $r = 4$ .....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Experimento 1: Variação de pH .....	23
Tabela 2 – Experimento 2: Variação de razão molar teórica .....	24
Tabela 3 – Composição química da lama vermelha amostra total .....	27
Tabela 4 – Comparação entre resultados de análise química de amostras lama vermelha amostra total.....	28
Tabela 5 – Indexação e intensidade dos picos das amostras ZnHDL obtidas no experimento 1 em comparação ao mineral natural.....	31
Tabela 6 – Valores de parâmetros de cela unitária e espaçamento basal das amostras sintetizadas no experimento 1 em comparação ao mineral natural .....	32
Tabela 7 – Indexação e intensidade dos picos das amostras ZnHDL obtidas no experimento 2 em comparação ao mineral natural.....	38
Tabela 8 – Valores de parâmetros de cela unitária e espaçamento basal das amostras sintetizadas no experimento 2 em comparação ao mineral natural .....	39
Tabela 9 – Etapas de perda de massa das amostras ZnHDL sintetizadas em pHs 7 e 8 .....	41
Tabela 10 – Etapas de perda de massa das amostras ZnHDL sintetizadas em pHs 9 e 10 .....	41
Tabela 11 – Valores de espaçamento basal e largura a meia altura das amostras NiHDL obtidas no experimento 1 .....	43
Tabela 12 – Valores de espaçamento basal e largura a meia altura das amostras NiHDL obtidas no experimento 1 .....	48
Tabela 13 – Etapas de perda de massa das amostras NiHDL sintetizada com $r = 3$ .....	49
Tabela 14 – Etapas de perda de massa das amostras NiHDL sintetizadas com $r = 4$ .....	50
Tabela 15 – Etapas de perda de massa da amostra CuHDL sintetizada em pH 7 .....	57
Tabela 16 – Valores de espaçamento basal e largura a meia altura das amostras MtHDL .....	59

Tabela 17 – Valores de espaçamento basal e largura a meia altura das amostras MtHDL .....	63
Tabela 18 – Etapas de perda de massa da amostra MtHDL sintetizada em pH 7 .....	65

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>IV</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>VI</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>4</b>
3.1 LAMA VERMELHA .....	4
3.2 COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA .....	8
<b>3.2.1 Histórico e estrutura</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2.2 Politipos</b> .....	<b>11</b>
<b>3.2.3 Sulfato e mistura de ânions</b> .....	<b>14</b>
<b>3.2.4 Métodos de obtenção</b> .....	<b>15</b>
3.2.4.1 Co-precipitação.....	15
3.2.4.2 Sol-gel.....	16
3.2.4.3 Método do sal-óxido.....	16
3.2.4.4 Troca iônica em solução.....	17
3.2.4.5 Regeneração de HDL calcinado .....	17
<b>3.2.5 Propriedades</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2.6 Aplicações</b> .....	<b>20</b>
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
4.1 LAMA VERMELHA .....	21
4.2 ROTA DE SÍNTESE DOS COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA .....	21
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA .....	24
<b>4.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)</b> .....	<b>24</b>
<b>4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	<b>25</b>
<b>4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)</b> .....	<b>25</b>
<b>4.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)</b> .....	<b>25</b>
<b>4.3.5 Termogravimetria e Análise Térmica</b> .....	<b>26</b>

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>27</b>
5.1	LAMA VERMELHA - ALUMAR.....	27
5.2	SISTEMA [Zn <sup>2+</sup> + LAMA VERMELHA] .....	29
5.3	SISTEMA [Ni <sup>2+</sup> + LAMA VERMELHA] .....	42
5.4	SISTEMA [Cu <sup>2+</sup> + LAMA VERMELHA] .....	51
5.5	SISTEMA [Zn <sup>2+</sup> + Ni <sup>2+</sup> + Cu <sup>2+</sup> + LAMA VERMELHA] .....	58
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O resíduo da digestão da bauxita conhecido como lama vermelha é um grave problema ambiental para a indústria da alumina devido ao seu elevado valor de pH (>13), grãos muito finos (>90% é <10 $\mu$ m), elevada concentração de sódio (>50 g/Kg) e alta alcalinidade ( $\approx$  30 g/kg de CaCO<sub>3</sub>), o que reduz as suas opções de transporte e reuso. (Johnston *et al.*, 2010).

A exata composição desse resíduo depende do tipo de bauxita que lhe deu origem, sendo abundantemente composta de hematita, goethita, boehmita e outros hidróxidos de alumínio, óxidos de cálcio, óxidos de titânio (anatásio e rutilo), e aluminossilicatos como a sodalita (Palmer *et al.*, 2009).

No estado do Pará, encontram-se as principais reservas nacionais de bauxita, situadas nos municípios de Oriximiná, Almeirim, Juruti, Faro, Paragominas e São Domingos do Capim. São vários os acidentes descritos na literatura relacionados à lama vermelha, o que demonstra o enorme risco de contaminação do meio ambiente e implica, para a empresa, altos custos associados ao seu manejo e disposição (Silva Filho *et al.*, 2007).

Nos últimos anos, vários estudos foram conduzidos no intuito de encontrar opções de reaproveitamento da lama vermelha. Suas propriedades de adsorção têm sido aproveitadas no tratamento de efluentes, em processos de adsorção para vários tipos de adsorbatos em efluentes sintéticos e reais, como metais Cu(II), Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e ânions como fosfato (PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e pigmentos têxteis (Genç *et al.*, 2003).

Entre o grupo de minerais denominado “Óxidos e Hidróxidos Não-Silicatados”, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como Compostos do Tipo Hidrotalcita possuem muitas propriedades físicas e químicas que são surpreendentemente similares às dos argilominerais. Suas camadas lamelares, amplas composições químicas (devido à substituição isomórfica variável de cátions metálicos), densidade de carga variável nas suas folhas, propriedades de troca iônica e espaço interlamelar reativo conferem aos HDLs o caráter de argilas. Por causa de suas propriedades de troca iônica, são comumente referidos como “Argilas Aniônicas” (Newman, 1987).

São representados pela fórmula geral  $M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ , onde  $M^{2+}$  representa um cátion metálico bivalente,  $M^{3+}$  representa um cátion metálico trivalente e  $A^{m-}$  representa um ânion interlamelar. Consistem de lamelas de cátions metálicos ( $M^{2+}$  and  $M^{3+}$ )

de raio similar, os quais são distribuídos randomicamente em posições octaédricas, que formam estruturas do tipo brucita  $Mg(OH)_2$ . A substituição isomórfica do metal bivalente pelo metal trivalente gera excesso de cargas nas lamelas destes compostos que são neutralizadas pela presença de ânions interlamelares. (Crepaldi & Valim, 1998; Suarez *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2012).

Tais materiais não estão limitados a combinações binárias de cátions metálicos, pois também podem ser obtidos HDLs ternários e quaternários. A substituição de diferentes metais pode ser usada para incrementar as propriedades do material que se deseja obter. Por exemplo, quando Mg é substituído por Cu ou Fe nas camadas da hidrotalcita, estas exibem uma relevante melhora nas propriedades catalíticas do material na síntese de metilaminas (Carja *et al.*, 2002).

Na literatura, trabalhos como os de McConchie *et al* (1996), Menziens, Fulton e Morrell (2004), Cunha & Corrêa (2011), Cunha (2011) e Santini & Fey (2012) já demonstraram a grande aplicabilidade da lama vermelha na obtenção destes materiais, pois todos os minerais presentes na lama vermelha, após processos de digestão e solubilização, disponibilizam metais em solução, tais como o alumínio e o ferro, e faz desse resíduo um excelente material de partida para a síntese de compostos do tipo hidrotalcita.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho está focado no reaproveitamento da lama vermelha, como fonte de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , para a obtenção de compostos do tipo hidrotalcita contendo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) como ânion interlamelar e metais de transição ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) nas camadas de hidróxido destes materiais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter novos materiais a partir da reutilização de passivos ambientais, agregando valor aos mesmos;

Caracterizar estrutura cristalina e do comportamento térmico dos compostos neoformados;

Avaliar os efeitos da variação da razão molar teórica ( $R = \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ ) e do pH de síntese na estrutura desses materiais;

Avaliar a influência do tipo de cátion bivalente e do ânion sulfato incorporados.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 LAMA VERMELHA

A bauxita foi descoberta em 1821 por Berthier, na localidade de Les Baux, no sul da França. Trata-se de uma rocha de coloração avermelhada, rica em alumínio, pois se compõe de uma mistura impura de minerais de alumínio e os mais importantes são gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , diásporo  $\text{AlO}(\text{OH})$  e boehmita  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio e, suas proporções na rocha variam muito entre os depósitos, bem como o tipo e a quantidade das impurezas do minério, tais como: óxidos de ferro, argila, sílica, dióxido de titânio, entre outras (CETEM, 2008).

Composições típicas para bauxitas utilizadas industrialmente são 40-60% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  combinados com 12-30%  $\text{H}_2\text{O}$ , 7-30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1-15% de  $\text{SiO}_2$  livre e combinada e 3-4% de  $\text{TiO}_2$ . Por conter oxi-hidróxido de alumínio em grande porcentagem é largamente utilizada para a produção de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Brunori *et al.*, 2005). A alumina para diversos fins pode ser obtida por um dos quatros processos ilustrados na Figura 1. No entanto, o mais utilizado e, portanto, conhecido é o processo Bayer.

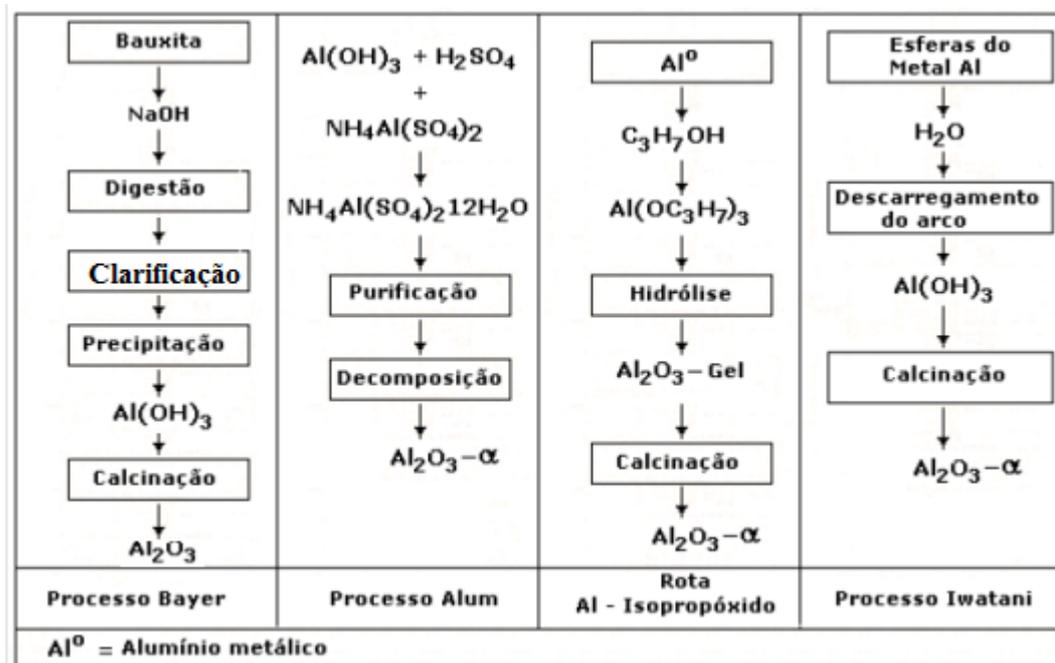


Figura 1 – Processos de obtenção da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (CETEM, 2008).

O processo Bayer foi originalmente desenvolvido para atender uma demanda da indústria têxtil, que utiliza o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como fixador para o tingimento do algodão. Porém

somente com a sua associação ao processo eletrolítico de obtenção do alumínio metálico, processo Hall-Heroult (1886), ganhou importância na metalurgia (Silva Filho *et al.*, 2007).

O processo Bayer consiste na dissolução dos hidróxidos de alumínio (gibbsita) presentes nas bauxitas mediante o ataque deste mineral com uma solução alcalina de NaOH em temperaturas que variam entre 135-170 °C e em condições hidrotérmicas (1-30 atm). Esse processo produz uma solução saturada de aluminato de sódio, a partir da qual o hidróxido de alumínio é precipitado mediante a adição de cristais de gibbsita (Hinda *et al.*, 1999). O concentrado de bauxita moída é misturado a uma solução de soda cáustica, com a qual reage sob pressão em reatores com dimensões de 5 x 30 m. Nestas condições, a bauxita dissolve-se formando uma solução de aluminato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), enquanto as impurezas permanecem na fase sólida e são conhecidas como “lama vermelha” (CETEM, 2005). Resumidamente, o processo pode ser dividido em quatro etapas (Figura 2).

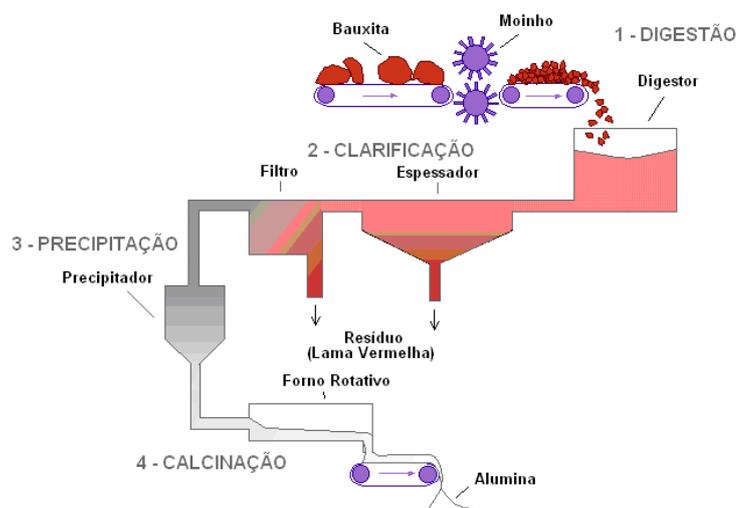


Figura 2 – Fluxograma esquemático do Processo Bayer (Silva Filho *et al.*, 2007).

O estágio inicial é denominado digestão e ocorre na presença de NaOH sob temperatura e pressão. Na clarificação, uma das etapas mais importantes, ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel – lama vermelha) e líquida (licor). Em seguida, ocorre a precipitação, estimulada pela adição de cristais de gibbsita e, por fim, a calcinação é utilizada

para desidroxilar os cristais de gibbsita, formando cristais de alumina puros (Silva Filho *et al.*, 2007).

O subproduto deste processo, denominado de lama vermelha (LV), é um resíduo semi-sólido alcalino com concentração média que varia entre 400 e 600 g/l e pH na faixa de 11,9 - 13,6. Os minerais insolúveis da bauxita cáustica que compõem a lama vermelha são tipicamente a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a goethita ( $\text{FeOOH}$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a boehmita ( $\text{AlOOH}$ ), o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), a sodalita ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ) e a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), com menor presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Santos, 1989; Diaz *et al.*, 2004; Silva filho *et al.*, 2007).

A disposição da lama vermelha pode acarretar problemas como: a) contaminação das águas superficiais e subterrâneas por NaOH e vários metais traços que se acumulam durante o processo industrial; b) contato direto com animais, plantas e seres humanos; c) o vento pode carrear o pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina; e d) impacto visual sobre uma extensa área (Silva Filho *et al.*, 2007).

Convencionalmente, a pasta de lama vermelha é bombeada para represas ou diques recobertos de argila e reservada para secar naturalmente. Os sistemas convencionais de disposição são baratos, mas o potencial impacto causado em águas subterrâneas e ambientes circunvizinhos e as dificuldades associadas com a recuperação da superfície obrigaram significativas mudanças nas práticas de disposição (Ghosh *et al.*, 2011).

Nos últimos tempos, têm sido utilizados represamentos duplamente selados, com membranas poliméricas e revestimentos de argila, e lagos com uma rede de drenagem incorporada ao material de revestimento. Os sistemas drenados de disposição reduzem a ameaça de contato entre resíduo e ambiente, aumentam a capacidade de armazenamento em consequência da melhor consolidação do resíduo e reduzem os custos totais de disposição (Ghosh *et al.*, 2011).

As propriedades de adsorção da lama vermelha são aproveitadas no tratamento de efluentes, tendo sido aplicada em processos de adsorção para vários tipos de adsorbatos, em efluentes sintéticos e reais, como metais Cu(II), Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e ânions como fosfato ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) e pigmentos têxteis (Akay *et al.*, 1998; Genç *et al.*, 2003).

A lama vermelha tem também tem sido aplicada com sucesso na síntese de compostos do tipo hidrotalcita por meio do reaproveitamento dos metais trivalentes que a constituem. O primeiro relato da síntese desses materiais utilizando a lama vermelha como precursor, segundo Palmer *et al.* (2009), está presente no trabalho de McConchie *et al.* (1996), que descreveu o processo de neutralização da lama vermelha por água do mar resultando na precipitação de hidróxidos, predominantemente a brucita, e em menor quantidade boehmita, gibbsita, para-aluminohidrocalcita ( $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e hidrocalumita  $\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,6} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Entretanto, os autores afirmam que a maior parte da boehmita, gibbsita, para-aluminohidrocalcita, hidrotalcita e hidrocalumita já estavam presentes na lama vermelha, contudo, a redução do pH depois da neutralização influenciou a continuação do crescimento dos cristais em decorrência da menor solubilidade do alumínio.

Outro trabalho que relata o mesmo processo descrito anteriormente é o artigo de Menziens *et al.* (2004), onde também foi utilizada água do mar (rica em  $\text{Mg}^{2+}$ ) para neutralização da basicidade da lama vermelha, gerando um precipitado sólido com presença de dois compostos deste tipo: a hidrotalcita  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e a piroaurita  $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Em 2011, Cunha & Corrêa sintetizaram a hidrotalcita utilizando a lama vermelha digerida e adicionando soluções de  $\text{MgCl}_2$  como fornecedora do metal bivalente. Em complementação ao trabalho anterior, Cunha (2011), por meio de estudos de espectroscopia vibracional, observaram que a hidrotalcita obtida, na verdade sofria substituição isomórfica de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  nos octaedros de suas lamelas. Constataram também que a temperatura é um fator determinante para a intercalação do cloreto em sínteses realizadas em atmosfera normal, já que nas sínteses realizadas à temperatura ambiente o íon carbonato é a principal espécie aniônica presente no espaço interlamelar.

Em trabalho mais recente, Santini & Fey (2012) aproveitaram o pH ácido (3,3) de águas de drenagens salinas neutralizar a basicidade da lama vermelha. Eles alcançaram a neutralização e a diminuição da salinidade por meio da precipitação da hidrotalcita (também com cloreto substituindo carbonato), utilizando várias proporções para a mistura lama vermelha/drenagem salina.

Como é possível perceber, já existem trabalhos na literatura relatando o uso de lama vermelha na síntese destes materiais e quase que exclusivamente, se limitam a síntese da

hidrotalcita. Até o presente momento, não há registro que envolva a síntese de materiais do tipo hidrotalcita contendo metais de transição nas camadas de hidróxido e o sulfato como ânion interlamelar a partir de lama vermelha.

## 3.2 COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA

### 3.2.1 Histórico e estrutura

Os estudos de compostos do tipo hidrotalcita originalmente foram abordados a partir da mineralogia e da química inorgânica descritiva. Contudo, a identidade destes materiais naturais e sintéticos não foi inicialmente óbvia. A família de minerais hidrotalcita-piroaurita é conhecida desde meados do século XIX e foi descrita em 1910 por Flink & Kemi. Enquanto os primeiros autores consideravam como hidróxidos mistos, por volta de 1920 foram identificados como (hidr)óxidos carbonatos de magnésio-alumínio e magnésio-ferro. Feitknecht, no final dos anos 30 e nos anos 40, publicou extensivamente sobre a formação de tais materiais, por adição de base em soluções contendo íons metálicos bi e trivalentes, mas erroneamente considerou-os como materiais de dupla lamela, nos quais, por exemplo, existiam lamelas ricas em magnésio e outras ricas em alumínio alternadas. Na visão de Braterman *et al.* (2004), a própria expressão hidróxido duplo lamelar (HDL) é, talvez, uma má interpretação feliz deste termo.

Embora a estequiometria da hidrotalcita tenha sido determinada corretamente em 1915 por Manasse, o primeiro estudo utilizando DRX em monocristal compreendendo as principais características estruturais destes materiais foi realizado por Allman & Taylor (1960). No entanto, muitos detalhes da estrutura como a série de composições possíveis e estequiometria, a extensão da ordem de cátions metálicos dentro das folhas, o arranjo de empilhamento destas folhas e o arranjo dos ânions e moléculas de água no espaço interfoliar ou interlamelar não são totalmente compreendidos e têm sido objeto de controvérsias na literatura (Evans & Slade, 2006).

Uma grande classe de minerais com estruturas semelhantes é relatada pelos mineralogistas. São minerais que pertencem ao grupo sjogrenita-hidrotalcita, também chamados de argilas ânionicas, por apresentarem espécies aniônicas nos domínios

interlamelares. Na natureza, são formados por meio do intemperismo de basaltos ou pela precipitação em fontes de águas salinas. Todos os HDLs encontrados na natureza têm estrutura semelhante a da hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ou ao seu análogo hexagonal, manasseita. No entanto, ao contrário das argilas, não são encontrados depósitos comercialmente úteis desses minerais (Braterman *et al.*, 2004).

Os HDLs apresentam camadas com estrutura do tipo da Brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . As lamelas da Brucita são neutras, com cátions magnésio localizados no centro dos octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Os diferentes octaedros compartilham lados para formar uma camada plana e infinita. As camadas são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas que são mantidas unidas através de interações do tipo pontes de hidrogênio (Figura 3) (Cavani *et al.*, 1991).

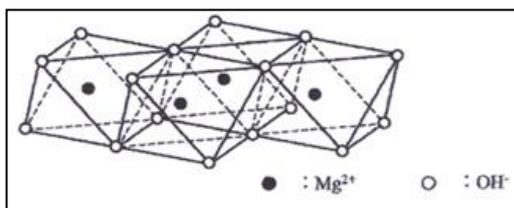


Figura 3 – Representação esquemática da estrutura do mineral Brucita (Kozai *et al.*, 2006).

Com a substituição parcial e isomórfica dos cátions divalentes por trivalentes, obtém-se então, lamelas positivamente carregadas, mas com estrutura idêntica à da Brucita. Estas lamelas, para serem estabilizadas, necessitam da presença de ânions de compensação interlamelares para manter a eletroneutralidade (Figura 4). Nesse caso, além das pontes de hidrogênio, existem principalmente atrações eletrostáticas entre as lamelas e os ânions de compensação interlamelares (Cavani *et al.*, 1991).

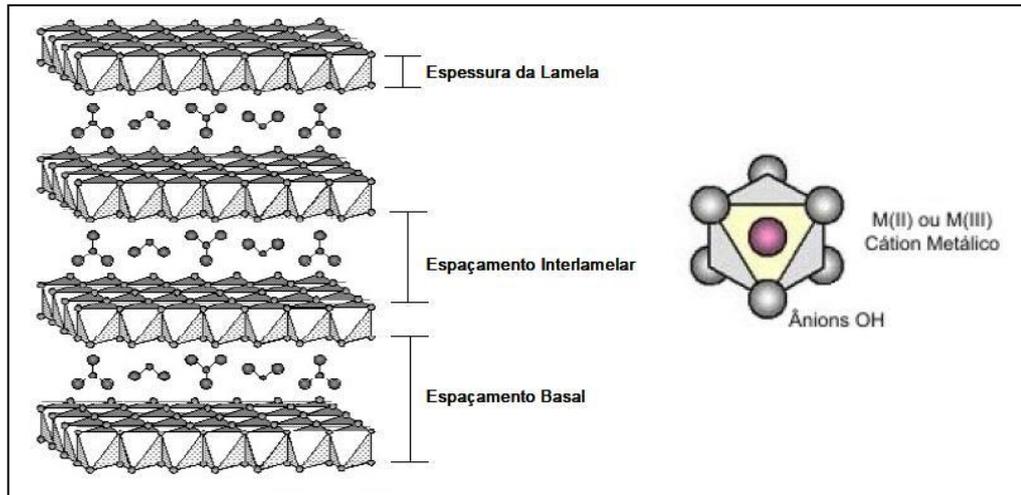
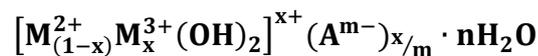


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura do HDL (Cardoso, 2006).

Os HDLs apresentam fórmula geral:



Onde:

$M^{2+}$  = cátion bivalente;

$M^{3+}$  = cátion trivalente;

$A^{m-}$  = ânion de compensação interlamelar com carga  $m^-$ ;

$x$  = razão molar dada por:  $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ .

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, tem sido sintetizado e estudado. Os cátions divalentes podem ser Mg, Ni, Cu, Zn, Ca e Mn e os cátions trivalentes podem ser Al, Cr, Fe, Mn, Sc e Ga, entre outros. Para formar os HDLs, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica, o que implica em uma faixa de raio iônico cujo valor normalmente aceito pelos pesquisadores, é de 0,65-0,80 Å para os metais divalentes e 0,62-0,74 Å para os metais trivalentes, com exceção para o  $Al^{3+}$  que possui raio 0,50 Å (Roy *et al.*, 1992; Marangoni, 2009).

Além da natureza dos cátions metálicos, a razão  $M^{2+}/M^{3+}$  também é um fator importante na química dos HDLs, pois determina a densidade de carga na lamela destes

compostos. A razão entre os cátions bi e trivalentes dos HDLs pode variar de 1 a 6, o que corresponde a uma faixa de  $x$  (razão molar) entre  $0,5 > x > 0,14$ . Segundo Vaccari, a faixa de razão molar na qual se formam fases puras é bem mais restrita ( $0,34 > x > 0,2$ ) e resulta em razões de  $M^{2+}/M^{3+}$  entre 2 e 4 (Cardoso, 2006).

O espaço interlamelar dos HDLs é ocupado por vários ânions e moléculas de água. Os ânions podem ser representados por ânions lineares, como  $Cl^-$  e  $OH^-$ , grupos triangular planares como  $CO_3^{2-}$  e  $NO_3^-$  ou grupos tridimensionais tetraédricos  $SO_4^{2-}$  e  $CrO_4^{2-}$  ou octaédricos  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Os HDLs naturais geralmente contém  $CO_3^{2-}$  e, menos frequentemente,  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$ . O espaço interlamelar de alguns HDLs naturais e sintéticos, além dos ânions e moléculas de água, também podem conter cátions (Ca, Na, Mg etc.) (Drits & Bookin, 2001).

Por meio de cálculos da constante de equilíbrio, Miyata (1983) forneceu uma ordem comparativa de seletividade para ânions monovalentes ( $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ ) e para divalentes ( $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$ ), onde foi constatado também que os ânions que apresentam duas cargas negativas estabilizam muito mais que ânions monovalentes, sendo o carbonato o mais estável dos ânions divalentes (Crepaldi & Valim, 1998).

### 3.2.2 Polítipos

As folhas octaédricas dos HDLs podem ser empilhadas de várias formas possíveis, o que dá origem a vários polítipos. Conforme a ordenação do empilhamento das lamelas, são possíveis três polítipos: 3R, com  $c$  igual a três vezes a distância interlamelar  $d$ , encontrado na maioria dos HDLs naturais ou sintéticos; 2H, com  $c = 2d$ , mais raro e associado à formação em altas temperaturas e pressões e 1H, com distância interlamelar  $d$  igual a  $c$ , bastante raro e associado à HDLs altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânion sulfato (Figura 5) (Silvério, 2004).

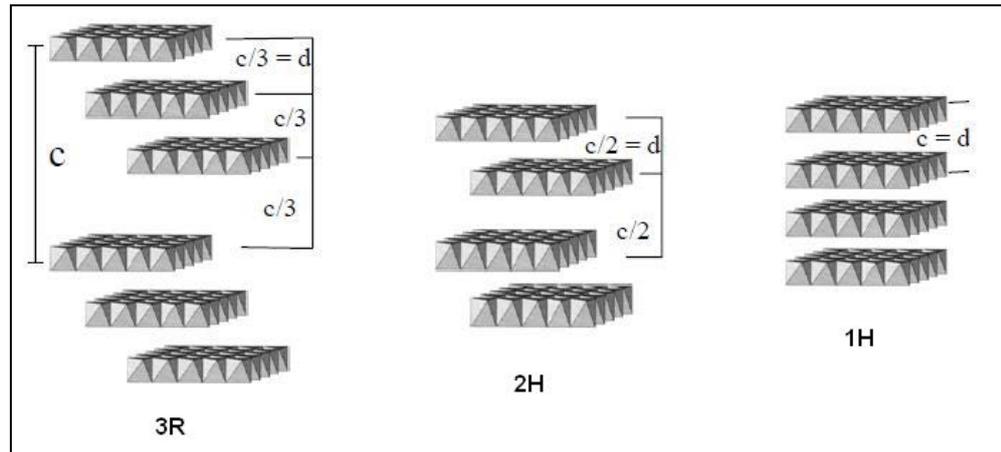
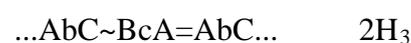


Figura 5 – Representação esquemática dos polítipos de HDLs (Silvério, 2004).

Todos os sítios no plano (110) das camadas de hidróxido podem ser representados por A, B ou C relacionados com a translação da estrutura e a localização dos “buracos” octaédricos ocupados por cátions metálicos e podem ser descritos de forma análoga como a, b e c. Assim, uma única camada octaédrica pode ser representada como AbC (já que, se as hidroxilas ocupam os sítios A e B, os cátions devem, necessariamente, ocupar os sítios b). Camadas AbC podem ser empilhadas de várias formas dando origem a vários polítipos possíveis. Se grupos  $\text{OH}^-$  opostos em folhas adjacentes estão verticalmente acima um do outro (por exemplo, em sítios C) resulta em um arranjo prismático trigonal (denotado por =). Se as hidroxilas são deslocadas (uma folha em sítios C e na folha adjacente em sítios A ou B) os seis grupos  $\text{OH}^-$  formam um arranjo octaédrico denotado por ~. Assim, a brucita em si pode ser denotada como ... AbC ~ AbC ... ou 1H, onde o “1” denota um polítipo de uma folha e o “H” denota uma sequência de empilhamento com simetria hexagonal (Evans & Slade, 2006). Há três possíveis polítipos de duas folhas, que podem ser representados como se segue:



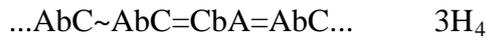
Nota-se que no caso do polítipo  $2\text{H}_1$ , todos os cátions ocupam posições b (também é o caso do polítipo 1H), enquanto que para os outros dois polítipos os cátions alternam entre os sítios b e c. Observa-se também que os espaços interlamelares no polítipo  $2\text{H}_1$  são todos

prismáticos e os do polítipo  $2H_2$  são octaédricos, enquanto que no polítipo  $2H_3$  ambos estão presentes (Evans & Slade, 2006).

Há nove possíveis polítipos de três camadas. Dois destes apresentam simetria romboedral ( $3R$ ):



Enquanto os sete restantes apresentam simetria hexagonal:



Nota-se que os cátions estão distribuídos homogeneamente nos sítios a, b e c nos polítipos  $3R_1$ ,  $3R_2$  e  $3H_2$ . Para o polítipo  $3R_1$ , os espaços interlamelares são todos prismáticos e no caso de  $3R_2$ ,  $3H_1$  e  $3H_2$  são todos octaédricos; os outros polítipos envolvem ambos os casos de espaços interlamelares. A Figura 6 mostra dois padrões de DRX de **a** uma hidrotalcita sintética  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  que apresenta polítipo  $3R$  e **b** o mineral manasseita, que apresenta a mesma fórmula da hidrotalcita, mas apresenta um polítipo  $2H$  (Evans & Slade, 2006).

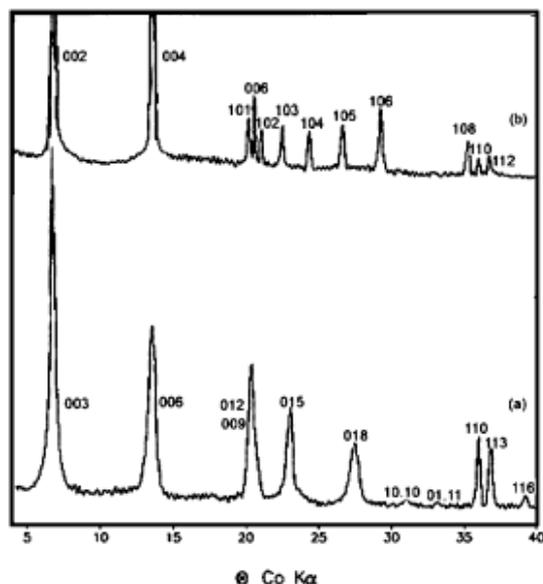


Figura 6 – Difractogramas dos minerais (a) hidrotalcita e (b) manasseita revelando diferentes padrões em função do polítipo (Evans & Slade, 2006).

### 3.2.3 Sulfato e mistura de ânions

Entre os HDLs, naturais ou sintéticos, podem ocorrer dois diferentes tipos de modificações em sua estrutura quando estes apresentam o ânion sulfato no espaço interlamelar, onde os valores de espaçamento interlamelar estão situados entre 8,8-8,9 Å e 10,8-11,2 Å, respectivamente. A principal diferença entre estes dois tipos é que, além de sulfato e moléculas de água, os minerais que apresentam  $d \sim 11\text{Å}$  contêm também Ca, Na, ou Mg no espaço interlamelar. A composição deste complexo cátion-ânion já foi determinada para alguns minerais como nikischerita  $(\text{Fe}_6^{2+}\text{Al}_3(\text{OH})_{18}[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , wermlandita  $(\text{Mg}_7\text{AlFe}(\text{OH})_{18})(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , shigaita  $(\text{AlMn}_2(\text{OH})_6)(\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , entre outros. Nestes minerais, o cátion sódio/cálcio encontra-se situado no centro do espaço interlamelar e apresenta-se coordenado por seis moléculas de água (Drits & Bookin, 2001).

Entre HDLs naturais e sintéticos, algumas variedades apresentam uma composição mista de ânions com tamanhos semelhantes e que coexistem no espaço interlamelar, como é o caso dos minerais naturais chlormagaluminita  $(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{Cl}_2, \text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou hidrocalumita  $(\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,6} \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ , os quais compartilham  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , e

a mountkeithite ( $\text{Mg}_{11}\text{Fe}_3(\text{CO}_3)_{1,5}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{24}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ), que compartilha  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (Drits & Bookin, 2001).

### 3.2.4 Métodos de obtenção

Os HDLs podem ser sintetizados por diferentes métodos, os quais podem ser divididos em métodos diretos, quando se utilizam sais ou óxidos para obtenção do composto, e métodos indiretos, quando um HDL anteriormente preparado é utilizado para obtenção de um novo HDL simplesmente pela substituição do ânion interlamelar. Os principais métodos diretos são: coprecipitação, método do sol-gel e método do sal-óxido; os principais métodos indiretos são: troca iônica em solução e regeneração de um HDL calcinado.

#### 3.2.4.1 Coprecipitação

Na coprecipitação, uma solução dos sais dos metais é adicionada à uma solução básica contendo o ânion que se quer intercalar (ou o inverso) sob agitação vigorosa. Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht, que utilizou soluções diluídas (0,01 a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) para preparar HDLs do sistema [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>]. Melhorias neste método foram introduzidas por outros pesquisadores, com destaque para Reichle, que utilizou soluções concentradas (0,1 a 3,5 mol.L<sup>-1</sup>), obtendo melhores resultados (Crepaldi & Valim, 1998).

Este método pode ser subdividido em três diferentes metodologias:

- Coprecipitação a pH decrescente

É o método mais difundido e utilizado e tem apresentado bons resultados na obtenção de fases puras. Consiste na adição de uma solução contendo cátions metálicos bi e trivalentes numa outra solução contendo o ânion a ser intercalado (Marangoni, 2009).

- Coprecipitação a pH crescente

Consiste na adição de uma solução de hidróxido a uma solução contendo os cátions metálicos. Em geral, o material obtido possui a presença de fases acessórias já que cátions trivalentes tendem a precipitar em pHs mais baixos que cátions bivalentes (Marangoni, 2009).

- Coprecipitação a pH constante

Neste método, adiciona-se a solução de sais dos cátions e a solução alcalina simultaneamente. Necessita de um potenciômetro para controle do pH e de dois tituladores automáticos para que as soluções sejam adicionadas a mesmo tempo. Dentre as vantagens, destacam-se a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle das condições. Como desvantagem, destaca-se o custo mais elevado devido a aparelhagem utilizada (Rodrigues, 2007).

#### 3.2.4.2 Sol-gel

A síntese utilizando esse método se dá por meio da reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvido em uma pequena porção de ácido clorídrico, com uma solução de tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é submetida a refluxo sob aquecimento e agitada durante a formação do gel. Este método tem como uma das vantagens a produção de materiais com excelentes propriedades texturais, como tamanho de poros controlado e elevada área superficial (Cardoso, 2006).

#### 3.2.4.3 Método do sal-óxido

Consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante. As limitações deste método estão em dois fatos principais: (i) primeiramente deve ser possível obter o óxido do metal divalente, e este deve reagir com a solução do metal trivalente, mas não reagir rapidamente com água; (ii) o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado. Por exemplo, seria impossível preparar por este método um HDL do sistema  $[Zn-Al-CO_3]$  ou  $[Zn-Cr-CO_3]$ . Isto porque não se consegue a formação de um carbonato de alumínio ou de cromo, pois estes cátions precipitariam como hidróxido ou hidroxicarbonato na presença de carbonato (Crepaldi & Valim, 1998).

#### 3.2.4.4 Troca iônica em solução

O método de troca iônica em solução consiste em utilizar um HDL precursor, geralmente contendo ânions interlamelares cloretos ou nitratos, que é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. Neste método, a eficiência de troca é bastante variada, pois o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (maior tendência a ser intercalado) e/ou estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor (Ribeiro, 2008).

#### 3.2.4.5 Regeneração de HDL calcinado

Este método é baseado na propriedade chamada “efeito memória” que alguns HDLs apresentam. O HDL contendo o ânion carbonato é geralmente utilizado como precursor, devido ao comportamento deste ânion durante a calcinação. A calcinação deve ser realizada numa temperatura adequada para decompor o ânion interlamelar em uma forma volátil e desidroxilar a matriz, formando um óxido misto. O material assim calcinado é então colocado em contato com uma solução do ânion a ser intercalado, que, por meio de hidrólise resulta na regeneração do HDL com a intercalação do ânion de interesse (Ribeiro, 2008).

### 3.2.5 Propriedades

A decomposição térmica dos HDLs trata-se de um processo importante para estes materiais, dando origem a óxidos mistos de interesse industrial para catálise e outras aplicações práticas. Para a hidrotalcita do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>, observa-se que tanto o material natural como o material sintético apresentam faixas de temperatura nas quais ocorrem decomposições, que são atribuídas a certas espécies presentes no hidróxido de camada dupla (Rodrigues, 2007).

O tratamento térmico dos HDLs induz etapas de desidratação, desidroxilação e perda de ânions de compensação, e conduz a misturas de óxidos ácidos e básicos com uma área superficial elevada, interdispersão homogênea dos metais e melhor resistência a sinterização do que o correspondente suporte catalítico. A atividade destes catalisadores relacionada às suas propriedades ácido-base depende da sua composição, método de preparação, e condições de tratamento (Cairon *et al.*, 2007).

A estabilidade térmica dos HDLs é determinada através de análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD). Para um HDL do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>, em atmosfera inerte, tem-se a perda de água de hidratação em uma faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200°C. De 200°C até cerca de 400°C observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, formando um oxihidróxido duplo. De 450°C até cerca de 600°C observa-se decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar (Crepaldi & Valim, 1998).

A decomposição térmica para HDLs contendo sulfato apresentam comportamento diferente. Por exemplo, Frost & Erickson (2004) encontraram quatro perdas de massa para a honessita (Ni<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O) utilizando análise termogravimétrica de alta resolução: Para eles, a primeira perda de massa ocorre em temperaturas abaixo da faixa 125-150 °C atribuída à perda por desidratação. A segunda é observada entre 260 e 330 °C devido à perda por desidroxilação. A terceira ocorre de 350 a 460 °C atribuída à perda de oxigênio na forma de O<sub>2</sub>. E a quarta perda de massa observada entre 675 e 820 °C é atribuída à saída do sulfato da estrutura sob a forma de dióxido de enxofre.

A incorporação de cátions com propriedades redox na estrutura dos HDLs e/ou a intercalação de grande quantidade de ânions no espaço interlamelar oferece a oportunidade para obter, após tratamento térmico, óxidos mistos que são importantes não só por uma combinação única de propriedades ácido-base-redox, mas também por uma grande área de superfície porosa (Carja *et al.*, 2005).

A porosidade e a área superficial dos HDLs são propriedades que estão intimamente ligadas e de grande importância para a aplicação como adsorventes e catalisadores. A área superficial dos HDLs é diretamente influenciada por parâmetros, tais como: tratamento hidrotérmico, tempo utilizado para este tratamento, velocidade de adição utilizada na coprecipitação e concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto (Crepaldi & Valim, 1998).

De acordo com Silvério (2004), os valores de área específica encontrados na literatura para os HDLs normalmente estão em uma faixa de 50 a 100 m<sup>2</sup>/g. Quando ânions orgânicos são intercalados, estes valores tendem a diminuir pela possibilidade de adsorção destes ânions

na superfície, preenchendo os poros de menor diâmetro. Quando a síntese é realizada a altas temperaturas, uma diminuição na área específica é observada, podendo chegar até  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Por apresentarem um domínio interlamelar que favorece a troca de íons, são raros os trabalhos que apresentam estudos relativos a este tema. Segundo Crepaldi & Valim (1998), esta capacidade é utilizada, quase que exclusivamente, para se realizar troca de ânions interlamelares com a intenção de preparar novos materiais.

O “Efeito de Memória” refere-se à propriedade que os HDLs apresentam de recuperar a sua estrutura lamelar, após serem submetidos a tratamento térmico, pelo simples contato com água ou ar atmosférico (Figura 7). O óxido formado recupera a estrutura da hidrotalcita até mesmo se exposto ao ar, por meio da regeneração de carbonato e água. No entanto, este efeito somente é observado quando o HDL é tratado até determinadas temperaturas, pois se torna irreversível devido à formação de fases estáveis como o espinélio  $\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{O}_4$  e o  $\text{M}^{2+}\text{O}$  (Rodrigues, 2007).

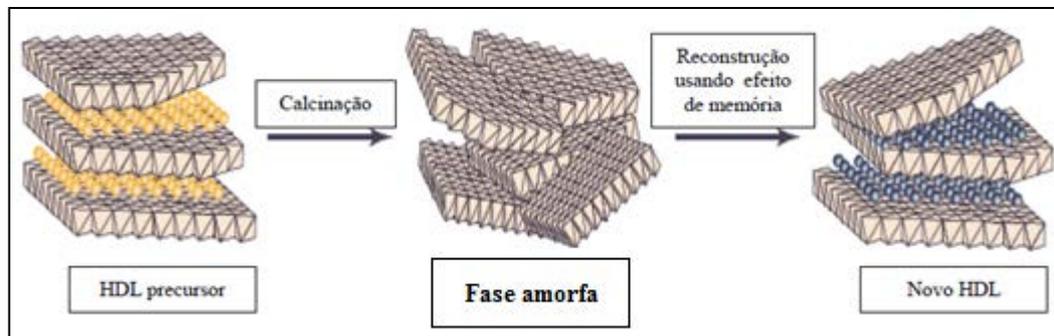


Figura 7 – Representação esquemática do “efeito de memória” (Tichit e Coq, 2003).

A ativação térmica dos compostos tipo hidrotalcita desidrata a estrutura, remove a água e ânions voláteis do espaço interlamelar. A re-hidratação da hidrotalcita termoativada com uma solução aquosa retorna a hidrotalcita para sua forma original. Os ânions re-adsorvidos na estrutura não precisam ser os mesmos ânions que ocupavam a estrutura antes da ativação. A remoção de ânions da solução é dependente da afinidade de outros ânions em solução, onde os ânions de maior afinidade serão removidos preferencialmente (Palmer *et al.*, 2010).

### 3.2.6 Aplicações

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Entre as aplicações mais exploradas podemos citar o uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, como adsorventes, sequestradores aniônicos, trocadores aniônicos, estabilizadores para polímeros e em aplicações farmacêuticas e medicinais (Cardoso, 2002; Marangoni, 2009).

A principal aplicação farmacêutica dos HDLs é como agente para o tratamento de úlceras gástricas utilizando a hidrotalcita (comercialmente conhecida como Talcid<sup>®</sup>). Outra aplicação no campo medicinal é a sua utilização como veículo na administração de drogas, pois o material apresenta uma liberação gradual do fármaco decorrente da destruição do material lamelar em função do ataque ácido (Cardoso, 2002).

Recentemente, um nanocompósito HDL-dodecilsulfato foi aplicado com sucesso na adsorção de seis Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) de baixo peso molecular – acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno. O compósito exibiu alta afinidade pelos HPAs em água e mostrou também alta irreversibilidade no processo de adsorção (Bruna *et al.*, 2010).

Outra aplicação que vem ganhando destaque nos últimos anos, é o interesse de se utilizar HDLs como novas nanocargas para polímeros e, neste sentido, podem competir com os silicatos lamelares, os mais comumente usados como materiais de reforço, por conta de sua estrutura lamelar e por sua facilidade em trocar ânions interlamelares com uma ampla variedade de espécies orgânicas (Giannelis *et al.*, 1999; Marangoni *et al.*, 2008)

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 LAMA VERMELHA

A Lama Vermelha utilizada neste trabalho é proveniente da ALUMAR – Consórcio Alumínio do Maranhão, instalada na cidade de São Luís e foi coletada imediatamente após o processo de digestão da bauxita.

Foi submetida a abertura ácida com HCl concentrado, em banho de areia a temperatura de 90 °C. Depois de seca, adicionou-se solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N para solubilização dos metais. A solução resultante foi então filtrada, gerando sílica como resíduo, e estocada para ser utilizada na síntese dos HDLs (**Solução A**).

Foi caracterizada mineralógica e quimicamente, por meio de Difração de Raios X e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, respectivamente.

### 4.2 ROTA DE SÍNTESE DOS COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA

O método de síntese utilizado na obtenção dos HDLs foi o de coprecipitação a pH variável (crescente), baseado na sistemática desenvolvida por Reichle (1986). Quantidades estequiométricas dos metais de transição bivalentes foram pesadas e transferidas para frascos de erlenmeyers com capacidade para 250 mL. A estes, foi adicionada solução de lama vermelha solubilizada (**Solução B**), a qual continha os metais trivalentes. Quatro sistemas foram estudados: [Zn<sup>2+</sup> + lama vermelha], [Ni<sup>2+</sup> + lama vermelha], [Cu<sup>2+</sup> + lama vermelha] e [Zn<sup>2+</sup> + Ni<sup>2+</sup> + Cu<sup>2+</sup> + lama vermelha]. Tais sistemas são nomeados: ZnHDL, NiHDL, CuHDL e MtHDL, respectivamente.

A solução B foi então suportada em agitador magnético para promover agitação vigorosa e foi adicionada solução de NaOH lentamente, até atingir os valores de pH em estudo. Dois experimentos foram executados para cada sistema à temperatura ambiente: no experimento 1 estudou-se a influência da variação de pH (5, 7, 8, 9, 10 e 12) na estrutura cristalina dos compostos, todos com razão molar teórica fixa em 3; e no experimento 2 estudou-se a influência da variação da razão molar (2, 3 e 4), adotando-se para cada sistema o

pH ideal obtido no primeiro experimento. O fluxograma esquemático da rota de síntese pode ser observado na Figura 8. Detalhes sobre os dois experimentos podem ser visualizados nas Tabelas 1 e 2.

Finalizada a síntese, o gel obtido foi transferido para frascos de polipropileno e colocados em estufa a 90 °C, onde permaneceu durante 7 dias em banho hidrotérmico. Posteriormente, as amostras foram filtradas e secas em estufa também a 90 °C.

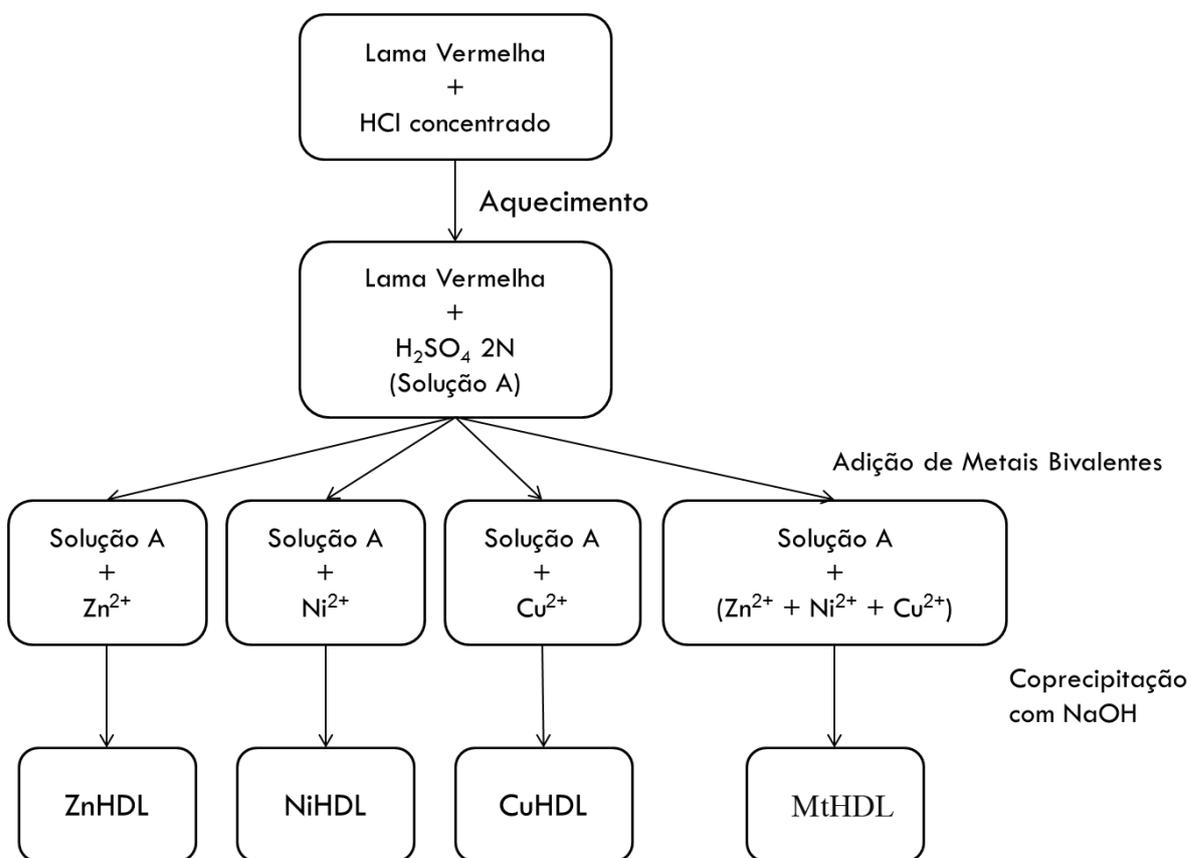


Figura 8 – Fluxograma esquemático da rota de síntese dos HDLs.

Tabela 1 – Experimento 1: Variação de pH.

<b>Experimento 1</b> <b>Variação de pH</b>	<b>Compostos</b> <b>Sintetizados</b>	<b>pH</b>	<b>Razão Molar</b> <b>(Teórica)</b>
<b>Cátion bivalente</b> <b>Zn<sup>2+</sup></b>	ZnHDL-05	5	r = 3; x = 0,25
	ZnHDL-06	7	
	ZnHDL-09	8	
	ZnHDL-10	9	
	ZnHDL-07	10	
	ZnHDL-08	12	
<b>Cátion bivalente</b> <b>Ni<sup>2+</sup></b>	NiHDL-02	5	r = 3; x = 0,25
	NiHDL-03	7	
	NiHDL-06	8	
	NiHDL-07	9	
	NiHDL-04	10	
	NiHDL-05	12	
<b>Cátion bivalente</b> <b>Cu<sup>2+</sup></b>	CuHDL-01	5	r = 3; x = 0,25
	CuHDL-02	7	
	CuHDL-05	8	
	CuHDL-06	9	
	CuHDL-03	10	
	CuHDL-04	12	
<b>Mistura de cátions</b> <b>bivalentes</b> <b>(Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)</b>	MtHDL-07	5	r = 3; x = 0,25
	MtHDL-08	7	
	MtHDL-11	8	
	MtHDL-12	9	
	MtHDL-09	10	
	MtHDL-10	12	

Tabela 2 – Experimento 2: Variação de razão molar teórica.

<b>Experimento 2</b> <b>Variação de</b> <b>Razão Molar</b>	<b>Compostos</b> <b>Sintetizados</b>	<b>Razão Molar</b> <b>(Teórica)</b>	<b>pH</b>
<b>Cátion bivalente</b> <b>Zn<sup>2+</sup></b>	ZnHDL-11	r = 2; x = 0,33	9
	ZnHDL-10	r = 3; x = 0,25	
	ZnHDL-12	r = 4; x = 0,2	
<b>Cátion bivalente</b> <b>Ni<sup>2+</sup></b>	NiHDL-08	r = 2; x = 0,33	8
	NiHDL-06	r = 3; x = 0,25	
	NiHDL-09	r = 4; x = 0,2	
<b>Cátion bivalente</b> <b>Cu<sup>2+</sup></b>	CuHDL-07	r = 2; x = 0,33	7
	CuHDL-02	r = 3; x = 0,25	
	CuHDL-08	r = 4; x = 0,2	
<b>Mistura de cátions</b> <b>bivalentes</b> <b>(Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)</b>	MtHDL-13	r = 2; x = 0,33	7
	MtHDL-08	r = 3; x = 0,25	
	MtHDL-14	r = 4; x = 0,2	

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA

##### 4.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

Foram utilizadas técnicas gravimétricas para determinação de perda de massa: a 110 °C, determinação de umidade, e a 1.100 °C, determinação de perda ao fogo (amostra previamente seca). Foi utilizada a Fluorescência de raios X (FRX) para a determinação dos teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

As análises foram realizadas em Espectrômetro Axios-Minerals, da PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) com máximo nível de potência 2,4 KW e amostra no modo de pastilha fundida (1 g de amostra para 8 g de metaborato de lítio), utilizando o programa IQ+, também da PANalytical. Laboratório de Caracterização Mineralógica – LCM (PPGG-IG-UFPa).

### 4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises por difração de raios X (método do pó), foram realizadas em um difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW 3050/60 ( $\Theta/\Theta$ ) tubos de raios X cerâmico e anodo de Cu ( $K_{\alpha}$  1,540598 Å), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200 W-60kv). Os registros foram obtidos no intervalo de 5 a  $75^{\circ} 2 \Theta$ . A aquisição de dados dos registros foi realizada com o software *X'Pert Data Collector*, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore*, também da PANalytical. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da biblioteca do JCPDS-PDF (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*). Laboratório de Caracterização Mineralógica – LCM (PPGG-IG-UFPa).

### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As micrografias por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um MEV modelo LEO-1430. As condições de análises para imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons de 90  $\mu\text{A}$ , voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de platina. Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV (PPGG-IG-UFPa).

### 4.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram coletados a temperatura ambiente em equipamento Thermo Nicolet, modelo iS-10 utilizando acessório de ATR (refletância total atenuada) para análise de sólidos, região espectral 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , 32 varreduras, resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Laboratório de Química Analítica (PPGQ-UFPa) e Laboratório P&D Farmacêutico e Cosméticos (PPGF-UFPa).

#### **4.3.5 Termogravimetria e Análise Termodiferencial (TG/ATD)**

As medidas para as análises conjugadas DTA e TG foram obtidas no termoanalisador *Stanton Redcroft*, equipado com um programador de temperatura e uma microbalança, com forno cilíndrico vertical e com conversor digital acoplado a um microcomputador. Foi utilizado um cadinho de porcelana, peso de amostra entre 10 a 20 mg, taxa de aquecimento de 5°/min, temperatura máxima de 1.100 °C. Laboratório de Caracterização Mineralógica – LCM (PPGG-IG-UFPa) e Laboratório de Catálise e Oleoquímica – LCO (PPGQ-FAQUI-UFPa).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão mostrados primeiramente os resultados de caracterização química e mineralógica da lama vermelha. Posteriormente, serão discutidos os resultados da mineralogia, morfologia, comportamento térmico e espectroscopia vibracional das amostras sintetizadas nos experimentos 1 e 2 (variação de pH e de razão molar r, respectivamente) para cada um dos sistemas composicionais (ZnHDL, NiHDL, CuHDL e MtHDL).

### 5.1 LAMA VERMELHA – ALUMAR

A composição química da lama vermelha, obtida por FRX, encontra-se na Tabela 3. Nota-se que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  são os componentes principais, sendo que o teor de Fe é maior que o de Al, o que já era um comportamento esperado, pois todo o ferro presente na bauxita fica contido na lama vermelha após o processo Bayer.

Tabela 3 – Composição química da lama vermelha amostra total.

Constituintes	Concentração (%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	32,80
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19,83
$\text{SiO}_2$	18,14
$\text{Na}_2\text{O}$	11,55
$\text{TiO}_2$	4,22
$\text{CaO}$	1,69
$\text{ZrO}_2$	0,34
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,03
<sup>(a)</sup> P.F.	11,40
Total	100

<sup>(a)</sup>P.F. = Perda ao fogo determinada com a queima a 1.100 °C, após secagem a 105 °C.

Segundo Silva Filho *et al.* (2007), a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído no processo, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica. Adicionalmente, estão presentes em quantidades menores os óxidos de Ca, P e Zr.

É sabido que a composição da lama vermelha depende da composição da bauxita que lhe deu origem. Resultados da composição química de lama vermelha, analisados por este trabalho e por trabalhos disponíveis na literatura, são comparados na Tabela 4. Observa-se que os valores de Fe e Al, encontrados pelos trabalhos citados são bastante semelhantes, elementos estes que fazem da lama vermelha uma excelente fonte fornecedora de metais trivalentes para a síntese de HDLs.

Tabela 4 – Comparação entre resultados de análise química de amostras lama vermelha amostra total

Constituintes	Concentração (%)			
	<sup>(a)</sup> Alumar (MA)	<sup>(b)</sup> Alunorte (PA)	<sup>(c)</sup> Turquia	<sup>(d)</sup> China
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,83	23,05	20,20	22,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,80	36,35	35,04	27,93
CaO	1,69	—	5,30	6,23
Na <sub>2</sub> O	11,55	11,20	9,40	10,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	—	—	—
MgO	—	—	0,33	1,32
SiO <sub>2</sub>	18,14	13,78	17,29	20,98
TiO <sub>2</sub>	4,22	3,45	4,00	2,3
ZrO <sub>2</sub>	0,34	—	—	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	0,04
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	0,6
P.F.	11,40	10,19	8,44	9,96
Total	100	98,02	100	101,26

<sup>(a)</sup>Presente trabalho; <sup>(b)</sup>Cunha & Correa (2011); <sup>(c)</sup>Nadaroglu, Kalkan e Demir (2010) e <sup>(d)</sup>Liu, Yang e Xiao (2009).

(—) Abaixo do limite de detecção.

A análise mineralógica da lama vermelha (Figura 9) encontra-se em concordância com os resultados de trabalhos publicados na literatura e também corroboram os resultados de análise da composição química, visto que foram identificados os minerais: hematita (picos 3,66; 2,70; 2,51; 2,20; 1,69; 1,48 e 1,45 Å) e goetita (picos 4,16 e 2,43 Å), responsáveis pelo

alto teor de ferro; gibbsita (picos 4,89 e 4,37 Å) e sodalita (picos 6,37; 2,59; 2,11 e 1,83 Å); calcita (3,03 Å), anatásio (3,51 Å) e quartzo (3,34 Å).

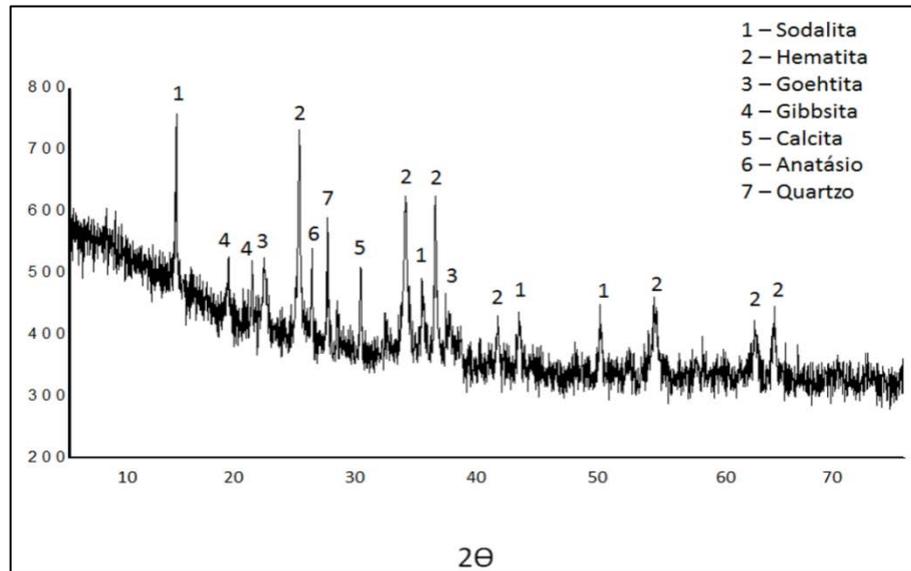


Figura 9 – Difratograma (PDRX) da lama vermelha em amostra total.

## 5.2 SISTEMA [Zn<sup>2+</sup> + LAMA VERMELHA]

Os resultados da caracterização mineralógica das amostras ZnHDL obtidas no experimento 1 podem ser observados na Figura 10.

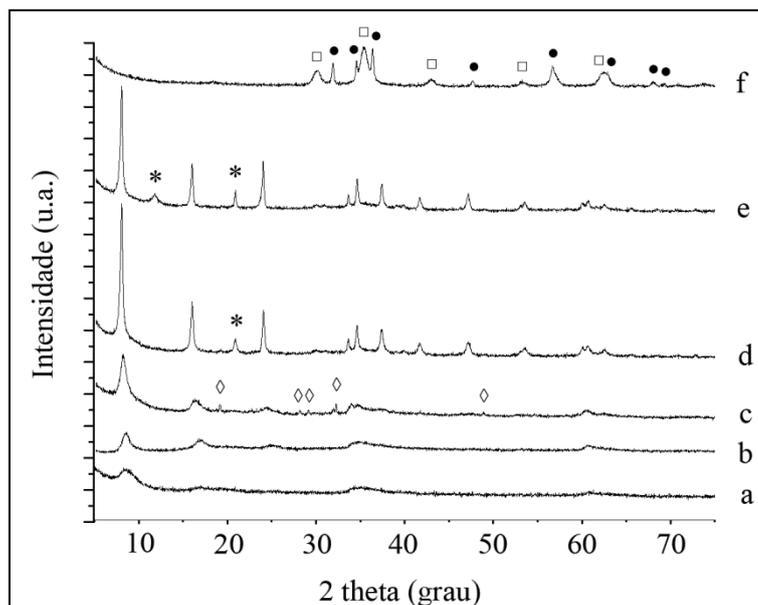


Figura 10 – Difratoogramas (PDRX) das amostras ZnHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12;  $\diamond$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $*$   $\text{Ca}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bullet$   $\text{ZnO}$  e  $\square$   $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Os difratogramas revelam que o sistema em estudo é mais estável para a cristalização de ZnHDL em valores de pHs entre 7 e 10. Em pH 5, não se observa cristalização de nenhuma fase mineral. Em pH 7 foram observados poucos picos característicos do mineral natroglaucocerinita (PDF-ICDD 48-1849), os quais se apresentam alargados e pouco intensos, indicativo de que o mineral apresenta um baixo ordenamento cristalino. Em pH igual a 8, os mesmos picos de natroglaucocerinita foram observados com maior intensidade, indicando uma leve melhora da cristalinidade do material com a elevação do pH; porém uma fase acessória também foi observada e identificada como thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - PDF-ICDD 01-074-1738), que provavelmente é um co-produto de síntese remanescente do processo de lavagem do material.

Já nos pHs 9 e 10, os picos de natroglaucocerinita encontram-se perfeitamente formados e se apresentam alongados e intensos, indicando que estes são os pHs ideais para a síntese desse mineral entre os valores de pHs discutidos; no entanto, um pico presente na amostra pH 9 e dois picos presentes na amostra pH 10 foram atribuídos a cristalização de uma fase acessória, possivelmente gipsita ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Já em pH 12, não se observa formação da natroglaucocerinita, mas sim há cristalização de óxidos: um óxido simples, identificado como zincita ( $\text{ZnO}$  - PDF-ICDD 01-089-7102) e um óxido do tipo espinélio, identificado como franklinita ( $\text{ZnFeO}_4$  - PDF-ICDD 01-086-0507).

Fica evidente a direta relação entre pH e cristalinidade ao se observar os dados contidos na Tabela 5, pois picos observados com valores muito pequenos de intensidade no mineral natural são também observados nas amostras sintéticas. Os valores de largura a meia altura (FWHM) calculados em relação ao pico 001 também comprovam esta melhora na cristalinidade do material, pois menores valores de  $FWHM_{001}$  estão associados aos compostos de maior cristalinidade.

Tabela 5 – Indexação e intensidade dos picos das amostras ZnHDL obtidas no experimento 1 em comparação ao mineral natural.

Natroglaucocerinita (PDF-ICDD 48-1849)			r = 3			
			pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
h k l	I %	$d_{001}$ (Å)	$d_{001}$ (Å)			
0 0 1	100	11.1114	10.5234	10.8552	11.1932	11.2020
0 0 2	24	5.5587	5.2729	5.4377	5.5836	5.8877
0 0 3	15	3.7047	3.5663	3.6615	3.7181	3.7247
1 0 0	3	2.6696	–	2.6448	2.6720	2.6710
1 0 1	6	2.5953	2.5735	2.5863	2.5983	2.5966
1 0 2	6	2.4062	–	–	2.4100	2.4096
1 0 3	4	2.1656	–	–	2.1702	2.1700
1 0 4	5	1.9251	–	–	1.9302	1.9308
1 0 5	3	1.7083	–	–	1.7126	1.7155
1 1 0	2	1.5412	1.5249	1.5301	1.5418	1.5417
1 1 1	3	1.5265	–	–	1.5274	1.5272
1 1 2	1	1.4850	–	–	1.4860	1.4872
1 1 3	1	1.4229	–	–	1.4253	1.4248
<b>FWHM<sub>001</sub></b>			0.8518	0.7395	0.3351	0.2913

Os valores de parâmetros de cela unitária e volume celular obtidos para as amostras sintéticas estão bem próximos aos valores calculados para a natroglaucocerinita natural (Tabela 6). Nota-se que os valores de  $a$  e  $b$  ( $a = b = 3\sqrt{a_0}$ ), assim como  $c$  ( $c = d_{001}$ ), são

diretamente proporcionais aos valores de pH. Com o aumento do pH de síntese, ocorre uma melhor ordenação da estrutura do mineral (aumento da cristalinidade observado pela DRX), aumentando os valores de  $a$  e  $b$ . É possível que tal fato se deva a um aumento da incorporação de cátions metálicos formando octaedros nas lamelas, já que os valores de  $a$  e  $b$  estão diretamente relacionados ao plano cristalográfico 110, que corresponde as lamelas da natroglaucocerinita. Diante dessa maior incorporação de cátions metálicos nas lamelas, há uma maior incorporação de sulfato no espaço interlamelar para que as cargas se neutralizem, aumentando o valor do parâmetro de cela  $c$  (plano 110) e, por consequência, aumentando o volume celular ( $V$ ).

Tabela 6 – Valores de parâmetros de cela unitária e espaçamento basal das amostras sintetizadas no experimento 1 em comparação ao mineral natural.

<b>Amostras r = 3</b>	<b><math>a = b</math> (Å)</b>	<b><math>c</math> (Å)</b>	<b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_{001}</math> (Å)</b>
<b>Natroglaucocerinita (PDF-ICDD 48-1849)</b>	3.0820	11.1160	91.44	11.11
pH 7	3.0638 ± 0.0090	10.8134 ± 0.0924	89.6 ± 0.9	10.52
pH 8	3.0670 ± 0.0097	11.0022 ± 0.0951	89.6 ± 0.9	10.85
pH 9	3.0820 ± 0.0003	11.1359 ± 0.0030	91.6 ± 0.1	11.19
pH 10	3.0843 ± 0.0008	11.1869 ± 0.0065	92.2 ± 0.1	11.20

Ainda na Tabela 6 é possível perceber que os valores de espaçamento basal, obtidos em relação ao pico 001, encontram-se bem próximos ao valor de  $d_{001}$  da natroglaucocerinita natural. Esse mineral apresenta um alto valor de espaçamento basal devido à presença de sódio solvatado por moléculas de água entre as suas lamelas. Segundo Drits & Bookin (2001), em HDLs contendo sulfato no espaço interlamelar, naturais ou sintéticos, podem ocorrer modificações nas quais o valor desse espaço varia de 8,8-8,9 e 10,8-11,2 Å. A principal diferença entre estas duas variedades é que, nos HDLs com *interlayer* aproximadamente 11 Å, além do ânion sulfato e moléculas de água, estão presentes cátions metálicos como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>.

Os espectros de FT-IR das amostras de natroglaucocerinita obtidas no experimento 1 (Figura 11) apresentaram uma banda larga e intensa próxima de (1)  $3370\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação O-H, tanto dos grupos hidroxilas presentes nas lamelas como das águas de hidratação; também apresentaram banda de menor intensidade em (2)  $1630\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular das moléculas de água do *interlayer* (Li *et al.*, 2005). A banda intensa observada em torno de (4)  $1100\text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo de estiramento  $\nu_3$  do ânion sulfato e a banda de baixa intensidade em (5)  $958\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento  $\nu_1$  do ânion sulfato (Li *et al.*, 2005; Álvarez-Ayuso & Nugteren, 2006).

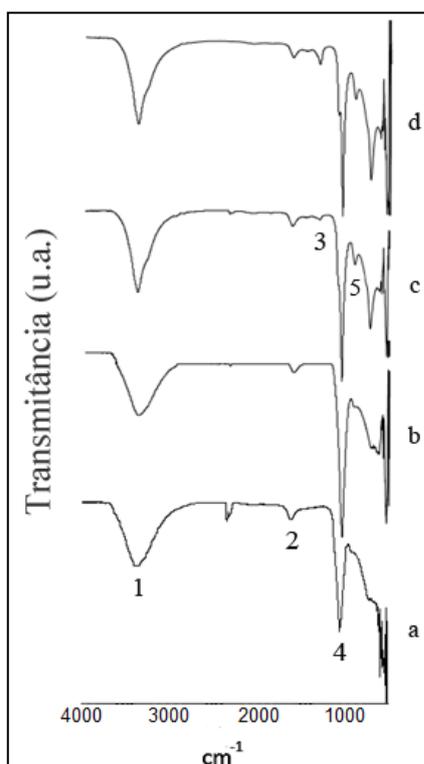


Figura 11 – Espectros de FT-IR das amostras ZnHDL sintetizadas em pH (a)7, (b) 8, (c) 9 e (d)10.

É importante notar que a banda em torno de (3)  $1450\text{ cm}^{-1}$  surge a partir de pH 9 e adquire maior intensidade em pH 10. Este fato decorre de duas possíveis razões: a solução de hidróxido de sódio utilizada na síntese pode atuar como uma “solução de captura” de  $\text{CO}_2$  atmosférico (Grassi *et al.*, 2002; Palmer *et al.*, 2009; Palmer *et al.*, 2010) e este ser incorporado nas amostras obtidas em valores de pH mais elevado sob a forma  $\text{CO}_3^{2-}$ ; ou ser devido a presença de  $\text{Cl}^-$  remanescentes da solução de digestão da lama vermelha utilizada na síntese da natroglaucocerinita (Rebelo *et al.*, 2012) Já a banda em (6)  $796\text{ cm}^{-1}$ , que se refere à vibração das ligações metal-oxigênio presente nas lamelas (Rodrigues, 2007), apresenta o

mesmo comportamento da banda anterior, possivelmente relacionado a um melhor ordenamento da estrutura tal qual é observado na DRX.

A morfologia das amostras ZnHDL obtidas no experimento 1 podem ser observadas em micrografias na Figura 12. A amostra sintetizada em pH 5 (Figura 12a) não apresentou formação de cristais, somente aglomerados de material amorfo, tal qual observado na DRX. Em pH 7 (Figura 12b), a amostra apresenta cristais muito finos que impediram uma melhor focalização da imagem, da mesma maneira que acontece com a amostra sintetizada em pH 8 (Figura 12c), onde é possível observar camadas superpostas em toda a região lateral do aglomerado.

Em contrapartida, as amostras sintetizadas em pH 9 e 10 (Figuras 12d e 12e) apresentaram cristais hexagonais bem formados, característicos de compostos do tipo hidrotalcita. Nota-se que o material obtido em pH 9 apresenta uma melhor cristalinidade que o obtido em pH 10, concordando com a DRX. Já a micrografia da amostra obtida em pH 12 (Figura 12f) apresenta um aglomerado com cristais em formas de agulhas característicos dos óxidos de zinco identificados pela DRX.

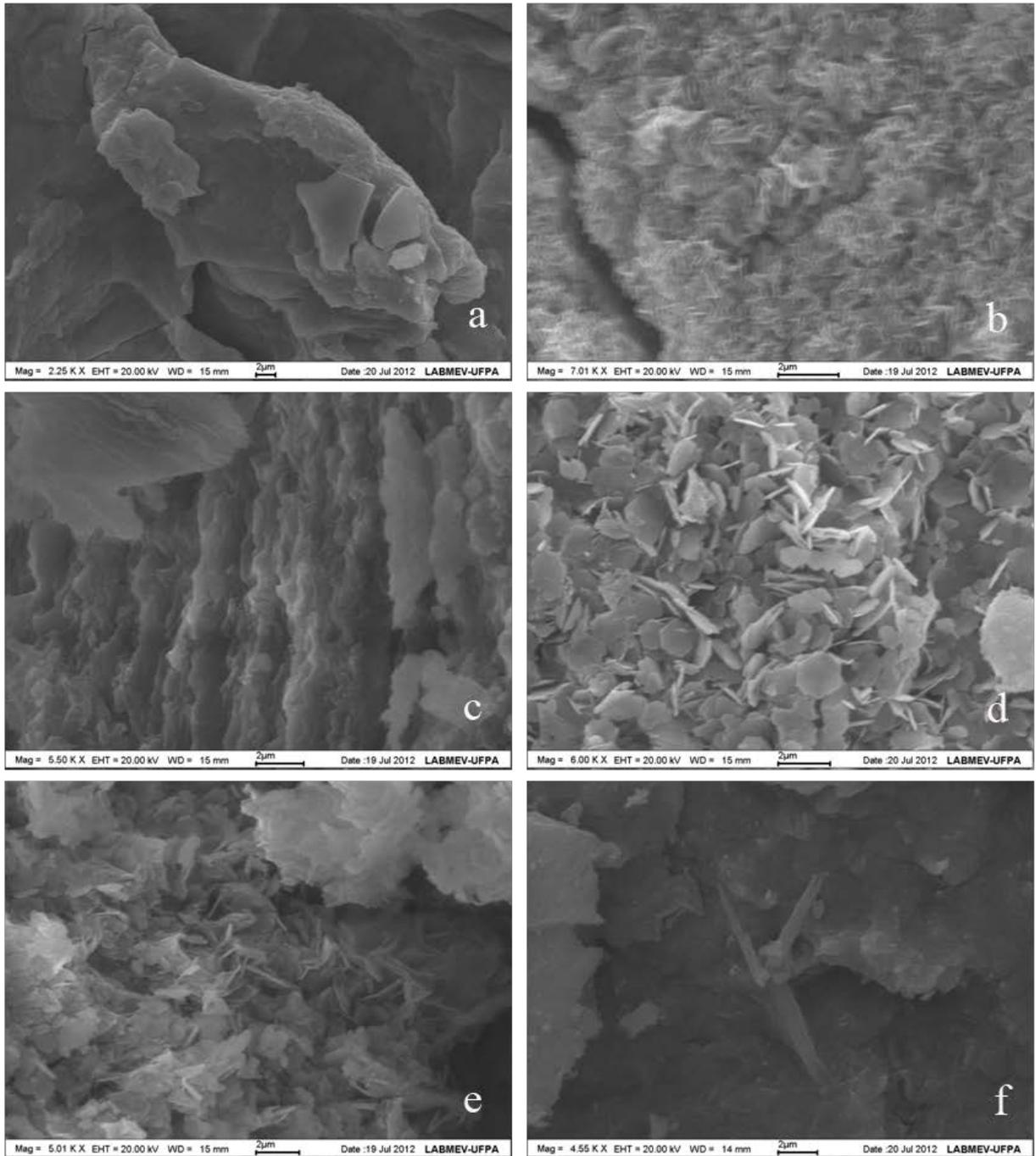


Figura 12 – Micrografias das amostras ZnHDL sintetizadas nos pHs

(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

Uma análise qualitativa da composição química de cada amostra é apresentada por meio dos espectros de EDS mostrados na Figura 13.

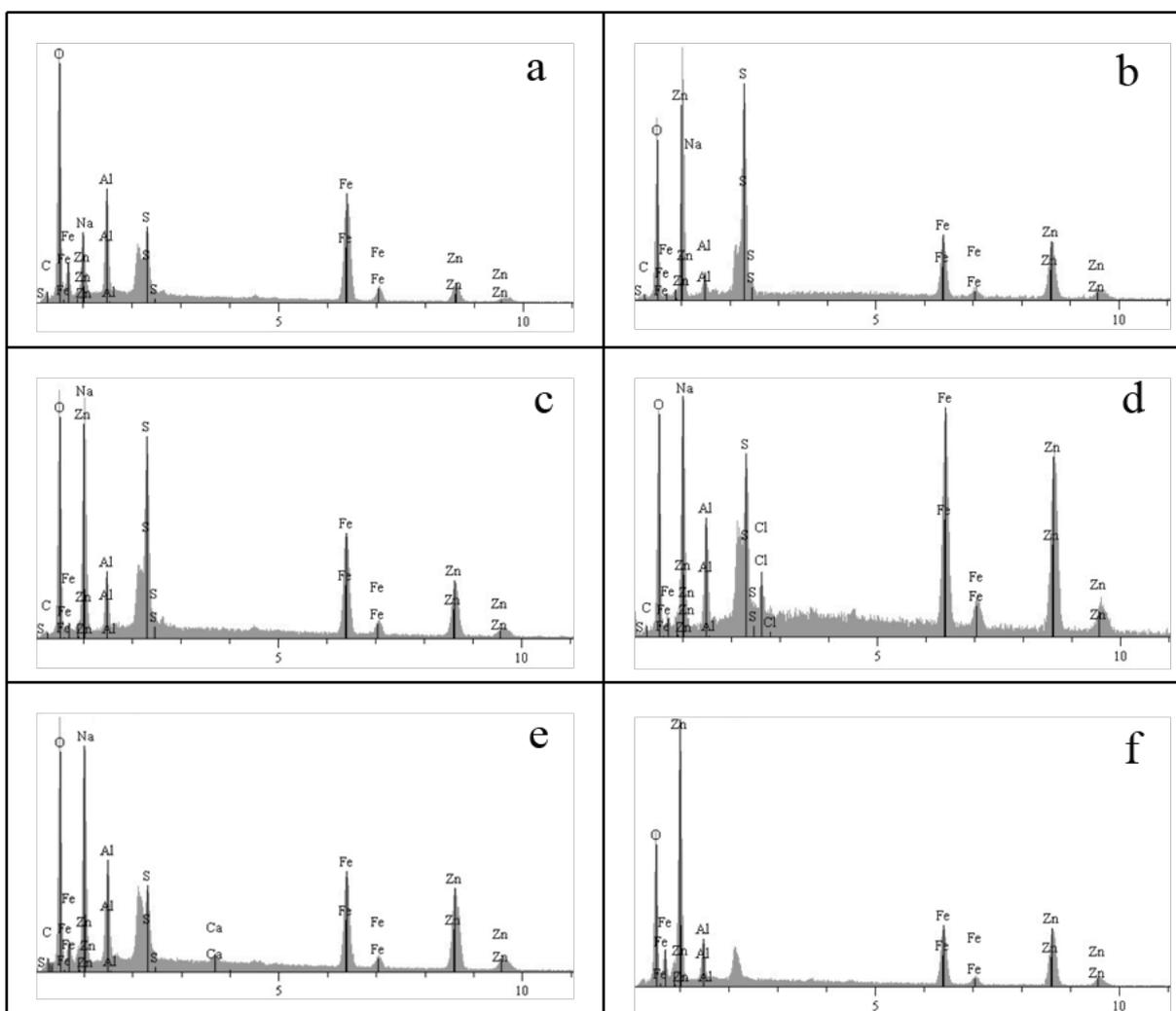


Figura 13 – EDS das amostras ZnHDL sintetizadas nos pHs

(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

Todas as amostras, com exceção da sintetizada em pH 12, apresentaram perfis semelhantes de composição, nos quais os elementos Zn, Al, Fe, Na, S, C e O são comuns a todas, até mesmo à amostra obtida em pH 5 que apresenta-se amorfa. A diferença está na presença de Cl (Figura 13d) no composto obtido em pH 9 e de Ca (Figura 13e) no composto obtido em pH 10. Ambos estão em concordância com o que já foi discutido para a DRX e FT-IR. Já a amostra com pH 12, a ausência de C e S em concordância com a formação dos óxidos.

Dentre os valores de pH utilizados para a síntese da natroglaucocerinita com  $r = 3$ , o pH 9 foi o ideal para sintetizar novos compostos com  $r = 2$  e  $r = 4$ , visto que o mineral obtido nesse pH apresentou-se bem cristalizado, com picos bem alongados e com a maior intensidade, com apenas um pico de fase acessória. A amostra  $r = 2$  (Figura 14a) foi a que apresentou picos com menor intensidade e alargados, portanto um material bastante pobre em cristalinidade. Já a amostra  $r = 4$  (Figura 14c), apresentou o mesmo padrão de comportamento da natroglaucocerinita sintetizada no experimento 1 com  $r = 3$  e pH 9 (Figura 14b), ou seja, picos intensos e alongados e somente um pico de fase acessória.

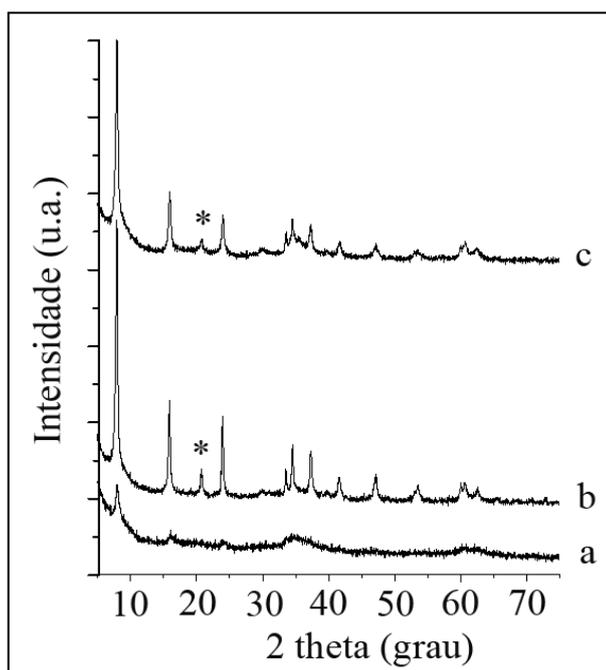


Figura 14 – DRX das amostras ZnHDL sintetizadas com (a)  $r = 2$ , (b)  $r = 3$  e (c)  $r = 4$ ;  $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A indexação dos picos de  $r = 2$  e  $r = 4$  e sua comparação com a natroglaucocerinita natural (Tabela 7) evidencia o pobre ordenamento cristalino da amostra  $r = 2$ , com poucos picos identificados e elevado valor de  $\text{FWHM}_{001}$ . Já em  $r = 4$ , surgiram mais alguns picos, inclusive picos pouco intensos na amostra natural, que se apresentam alongados e intensos, mas que não chegaram a superar a quantidade e intensidade de picos da amostra com  $r = 3$ . Também foi observado um aumento no valor de  $\text{FWHM}_{001}$  em relação à amostra com  $r = 3$ , significando diminuição da cristalinidade com o aumento de razão molar (Miyata, 1983).

Tabela 7 – Indexação e intensidade dos picos das amostras ZnHDL obtidas no experimento 2 em comparação ao mineral natural.

Natroglaucocerinita (PDF-ICDD 48-1849)				pH 9			
				r = 2	r = 3	r = 4	
h	k	l	I %	$d_{001}$ (Å)			
				$d_{001}$ (Å)			
0	0	1	100	11.1114	10.9090	11.1932	11.1551
0	0	2	24	5.5587	5.5003	5.5836	5.5659
0	0	3	15	3.7047	3.6843	3.7181	3.7123
1	0	0	3	2.6696	–	2.6720	–
1	0	1	6	2.5953	2.5673	2.5983	2.6710
1	0	2	6	2.4062	–	2.4100	2.4113
1	0	3	4	2.1656	–	2.1702	2.1683
1	0	4	5	1.9251	–	1.9302	1.9291
1	0	5	3	1.7083	–	1.7126	1.7163
1	1	0	2	1.5412	1.5292	1.5418	–
1	1	1	3	1.5265	1.4900	1.5274	1.5296
1	1	2	1	1.4850	–	1.4860	1.4888
1	1	3	1	1.4229	–	1.4253	–
<b>FWHM<sub>001</sub></b>					0.6899	0.3351	0.4172

O comportamento dos parâmetros de cela unitária e volume celular para as amostras com  $r = 2$  e  $r = 4$  (Tabela 8) se mostraram condizentes com os valores encontrados para a amostra com  $r = 3$ . Como a amostra  $r = 2$  apresenta-se com menor ordenamento cristalino que a amostra  $r = 3$ , ocorreu um decréscimo nos valores de  $a = b$ , provavelmente a menor organização da estrutura acarreta menor incorporação de cátions metálicos nas lamelas (plano 110); assim, uma menor quantidade de íons sódio e sulfato é incorporada entre as lamelas, reduzindo o valor do parâmetro  $c$  e conseqüentemente o valor de  $V$  diminui. O inverso ocorre para a amostra  $r = 4$ .

Tabela 8 – Valores de parâmetros de célula unitária e espaçamento basal das amostras sintetizadas no experimento 2 em comparação ao mineral natural.

Amostras pH 9	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$d_{001}$ (Å)
<b>Natroglaucocerinita</b> <b>(PDF-ICDD 48-1849)</b>	3.0820	11.1160	91.44	11.11
$r = 2$	$3.0626 \pm 0.0046$	$11.1076 \pm 0.0496$	$90.2 \pm 0.5$	10.99
$r = 3$	$3.0820 \pm 0.0003$	$11.1359 \pm 0.0030$	$91.6 \pm 0.1$	11.19
$r = 4$	$3.0888 \pm 0.0039$	$11.2019 \pm 0.0346$	$92.6 \pm 0.3$	11.15

Os valores de espaçamento basal  $d_{001}$  seguem a mesma tendência das amostras anteriores, visto que o espaçamento basal é determinado pela soma da espessura da lamela e do tamanho do ânion intercalado. Assim, a amostra com  $r = 2$  apresentou menor valor de  $d_{001}$  e a amostra  $r = 4$  apresentou maior valor de  $d_{001}$  quando comparados aos valores da amostra com  $r = 3$ ).

Os espectros de FT-IR das amostras com  $r = 2$  e  $r = 4$  (Figura 15) apresentaram banda larga e intensa próxima de  $3370 \text{ cm}^{-1}$  e banda de menor intensidade em  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , referente referentes às vibrações de ligação O-H. A banda intensa em torno de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  referente ao modo de estiramento  $\nu_3$  do ânion sulfato, também foi observada.

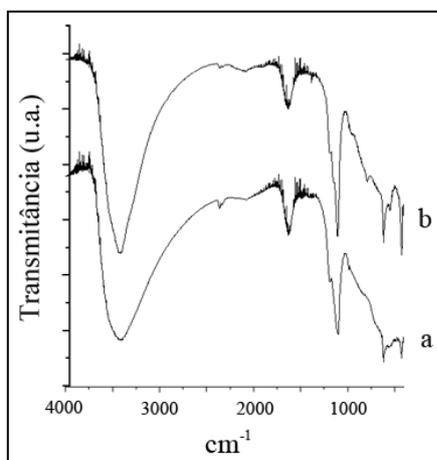


Figura 15 – Espectros de FT-IR das amostras ZnHDL sintetizadas com (a)  $r = 2$  e (b)  $r = 4$ .

As amostras obtidas no experimento 1 apresentaram dois tipos de comportamento térmico: a natroglaucocerinita sintetizada em pHs 7 e 8 apresentou três regiões de perda de massa; já para a sintetizada em pHs 9 e 10 observou-se quatro regiões distintas de perda de massa. Todas as etapas de perda de massa são endotérmicas, tal qual verificado pelos picos observados na ATD. Os resultados que expressam o comportamento térmico destes compostos podem ser visualizados na Figura 16.

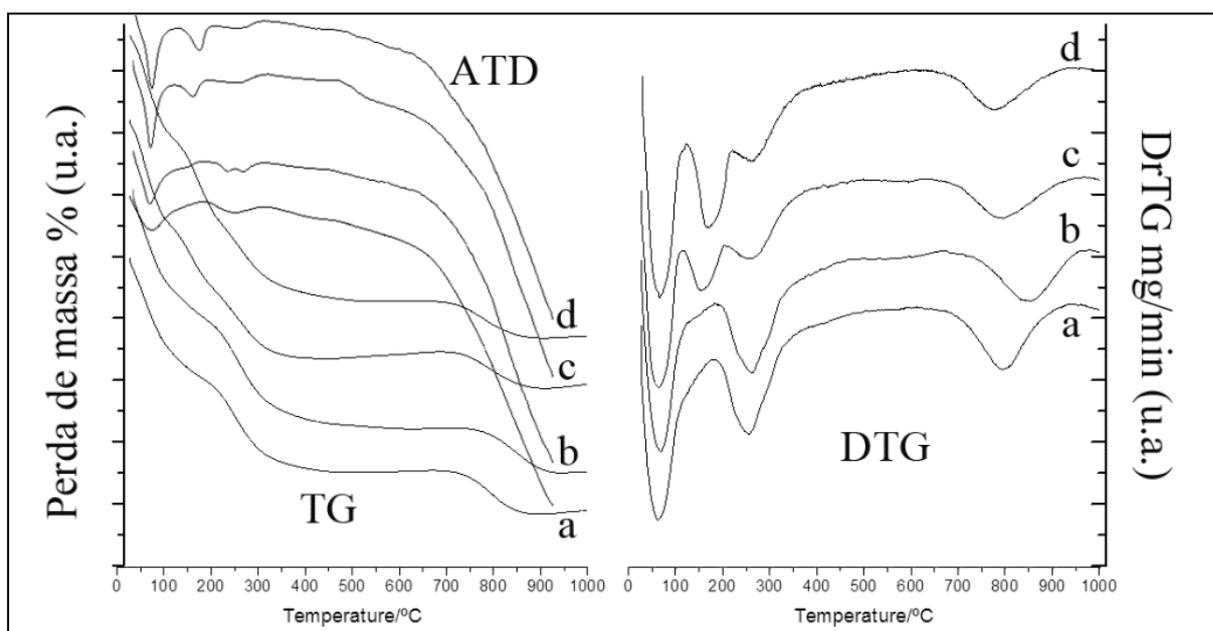


Figura 16 – Comportamento térmico das amostras ZnHDL sintetizadas em pH (a) 7, (b) 8, (c) 9 e (d) 10.

Para as amostras pH 7 e pH 8, a primeira perda de massa vai da temperatura ambiente até (a) 181 e (b) 187 °C e corresponde a perda das moléculas de água superficiais e dos ânions hidroxilas e águas interlamelares. A segunda perda ocorre até a temperatura de (a) 609 e (b) 677 °C e corresponde à saída de oxigênio na forma de O<sub>2</sub>. E a terceira, até (a) 950 e (b) 975 °C e corresponde a perda de sulfato. Os dados de perda de massa e suas faixas de temperatura encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Etapas de perda de massa das amostras ZnHDL sintetizadas em pHs 7 e 8.

ZnHDL	1ª perda	Temp.	2ª perda	Temp.	3ª perda	Temp.
	desidratação e dexidroxilação		de-oxigenação		dessulfatação	
<b>pH 7</b>	14,22%	T.A. - 181 °C	11,02%	181 - 609 °C	4,71%	609 - 950 °C
<b>pH 8</b>	12,61%	T.A. - 187 °C	11,31%	187 - 677 °C	4,50%	677 - 975 °C

Em contrapartida, para as amostras pH 9 e pH 10, a primeira perda de massa vai da temperatura ambiente até (c) 112 e (d) 122 °C e corresponde a perda das moléculas de água superficiais. A segunda perda ocorre até temperaturas de (c) 202 e (d) 220 °C e corresponde à saída e dos ânions hidroxilas e águas interlamelares. A terceira, até (c) 639 e (d) 637 °C e corresponde a perda de oxigênio na forma de O<sub>2</sub>. E a quarta e última perda de massa ocorre até (c) 983 e (d) 958 °C referente à perda de sulfato interlamelar na forma de SO<sub>2</sub>. Os dados de perda de massa e suas faixas de temperatura encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Etapas de perda de massa das amostras ZnHDL sintetizadas em pHs 9 e 10.

ZnHDL	1ª perda	Temp.	2ª perda	Temp.	3ª perda	Temp.	4ª perda	Temp.
	desidratação		dexidroxilação		de-oxigenação		dessulfatação	
<b>pH 9</b>	10,74%	T.A. - 112 °C	6,50%	112 - 202 °C	6,75%	202 - 639 °C	3,25%	639 - 983 °C
<b>pH 10</b>	10,30%	T.A. - 122 °C	8,12%	122 - 220 °C	7,76%	220 - 637 °C	3,44%	637 - 958 °C

Tais resultados são bem semelhantes aos discutidos por Frost e Erickson (2004), os quais encontraram quatro perdas de massa para a honessita (Ni<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub><sup>+3</sup>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O PDF-ICDD 25-0407) utilizando análise termogravimétrica de alta resolução. Para eles, a primeira perda de massa ocorre em temperaturas abaixo da faixa 125-150 °C (perda de 9,5 %) e é atribuída à perda por desidratação. A segunda é observada entre 260 e 330 °C (perda de 16,37 %) e é devido à perda por desidroxilação. A terceira ocorre de 350 a 460 °C (perda de 5,55 %) e é atribuída a perda de oxigênio. E a quarta perda de massa, observada entre 675 e 820 °C (perda de 6,33%), é atribuída á saída do sulfato da estrutura sob a forma de dióxido de enxofre.

Tal diferença de comportamento entre as amostras pH7-pH8 e pH9-pH10 pode estar diretamente relacionada com a diferença de cristalinidade dos compostos sintetizados. A hipótese levantada é de que, como a natroglaucocerinita sintetizada nos pHs 7 e 8 apresenta baixa cristalinidade, sua estrutura não está perfeitamente organizada em lamelas e espaço interlamelar. Dessa forma as moléculas de água superficiais e as hidroxilas e moléculas de água interlamelares dividem o mesmo ambiente e isso se reflete na primeira etapa de decomposição, na qual não se pode separar as temperaturas de desidratação e desidroxilação. Já a natroglaucocerinita obtida nos pHs 9 e 10 apresenta sua estrutura bem organizada e com uma boa cristalinidade, refletindo na perfeita separação das etapas de desidratação e desidroxilação observados na análise térmica.

### 5.3 SISTEMA $[\text{Ni}^{2+} + \text{LAMA VERMELHA}]$

Os resultados da caracterização mineralógica das amostras NiHDL obtidas no experimento 1 podem ser observados na Figura 17.

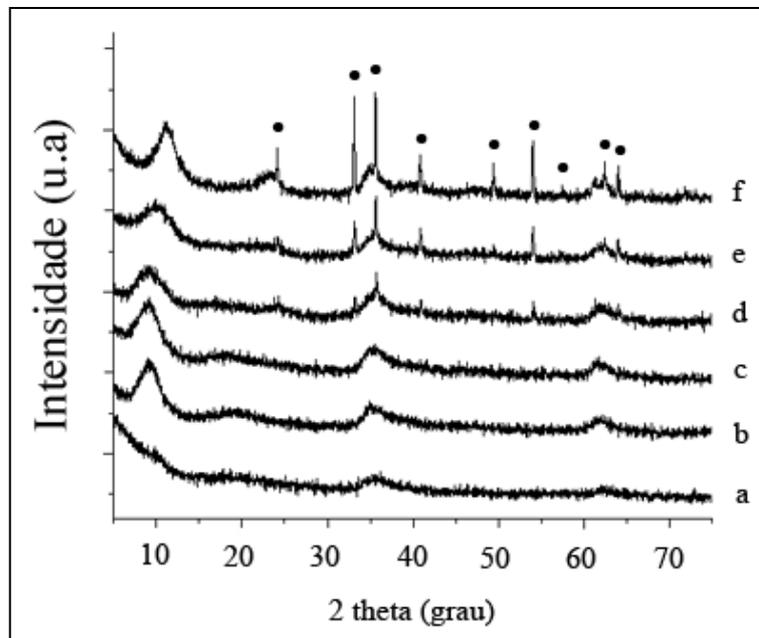


Figura 17 – DRX das amostras NiHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12; • $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

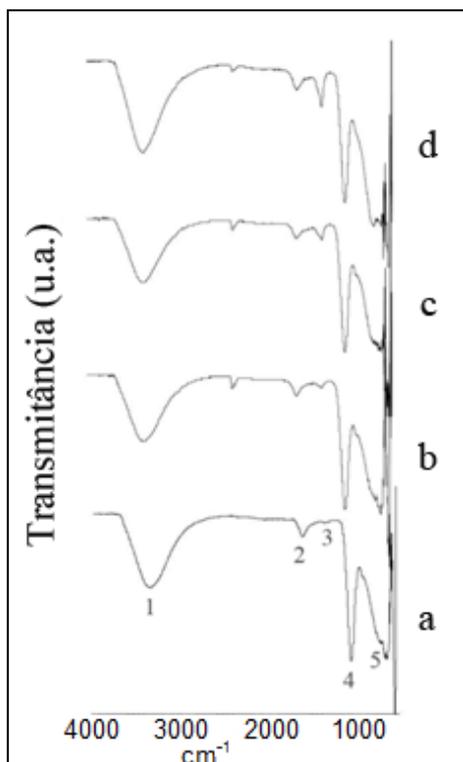
Assim como nas amostras ZnHDL, também para esse sistema o pH se síntese igual a 5 não favorece cristalização de fase mineral. Nestes difratogramas, é possível observar que existem três picos característicos de compostos do tipo hidrotalcita que apresentam posições em  $2\theta$  bem próximas às do mineral carrboydita ( $\text{Ni}_{14}\text{Al}_9(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{43}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  PDF-ICDD 29-0926); tais picos estão presentes nas amostras sintetizadas de pH igual a 7 até pH 12. No entanto, a partir de pH 9, surge uma fase acessória que foi identificada como hematita –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF-ICDD 01-089-0528).

Os valores de espaçamento basal (Tabela 11) sugerem que o sulfato foi intercalado no espaço interlamelar, nos valores de pH entre 7 e 10, pois os valores então dentro da faixa característica de  $d_{003}$  para o ânion sulfato (Drits & Bookin, 2001). E exceção é a amostra obtida em pH 12, no qual o valor de 7,89 Å é característico de HDLs contendo carbonato e/ou cloreto no espaço interlamelar. Os valores de largura a meia altura FWHM, entre pHs 7 e 9, tem relação direta com o valor de  $d_{003}$ , ou seja, aumentando o valor de  $d_{003}$ , eleva-se o valor de FWHM (perda de cristalinidade); o inverso também ocorre. Já entre os pHs 10 e 12, a diminuição no valor de  $d_{003}$ , ou seja, mudança do ânion interlamelar de sulfato para carbonato, diminui o valor de FWHM, indicando ganho de cristalinidade.

Tabela 11 – Valores de espaçamento basal e largura a meia altura das amostras NiHDL obtidas no experimento 1.

<b>Amostras</b>	<b><math>d_{(003)}</math> Å</b>	<b>FWHM<sub>003</sub></b>
<b>pH 7</b>	9,65	2,2430
<b>pH 8</b>	9,75	3,1293
<b>pH 9</b>	9,58	2,3970
<b>pH 10</b>	8,78	3,3199
<b>pH 12</b>	7,89	2,4595

Os espectros de FT-IR das amostras NiHDL obtidas no experimento 1 podem ser observados na Figura 18.



. Figura 18 – Espectros de FT-IR das amostras NiHDL sintetizadas em pH (a)7, (b) 8, (c) 9 e (d)10.

O comportamento nos espectros de FT-IR das amostras NiHDL é semelhante ao observado para as amostras ZnHDL, apesar da diferença de cristalinidade entre os dois tipos de HDLs. Observa-se uma banda larga e intensa em (1)  $3361\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas das lamelas e também de água de hidratação. Em (2)  $1638\text{ cm}^{-1}$  ocorre a banda referente ao estiramento das moléculas de água. A banda de absorção em (3)  $1358\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico do carbonato, que da mesma forma que para os ZnHDLs, o aumento da sua intensidade é favorecido com a elevação do pH, ou seja, indica que mais carbonato é intercalado no espaço interlamelar a medida que se aumenta o pH de síntese. Para estes novos HDLs, só uma banda referente ao estiramento do ânion sulfato foi observada (4)  $1096\text{ cm}^{-1}$ , indicando que, como observado pelo DRX, menos sulfato é incorporado por esses materiais, pois sua estrutura não está tão bem organizada quanto para os ZnHDLs. As últimas bandas observadas são  $771$  e  $687\text{ cm}^{-1}$  (5) e referem-se à vibração das ligações metal-oxigênio.

A morfologia das amostras NiHDL obtidas no experimento 1 podem ser observadas em micrografias na Figura 19.

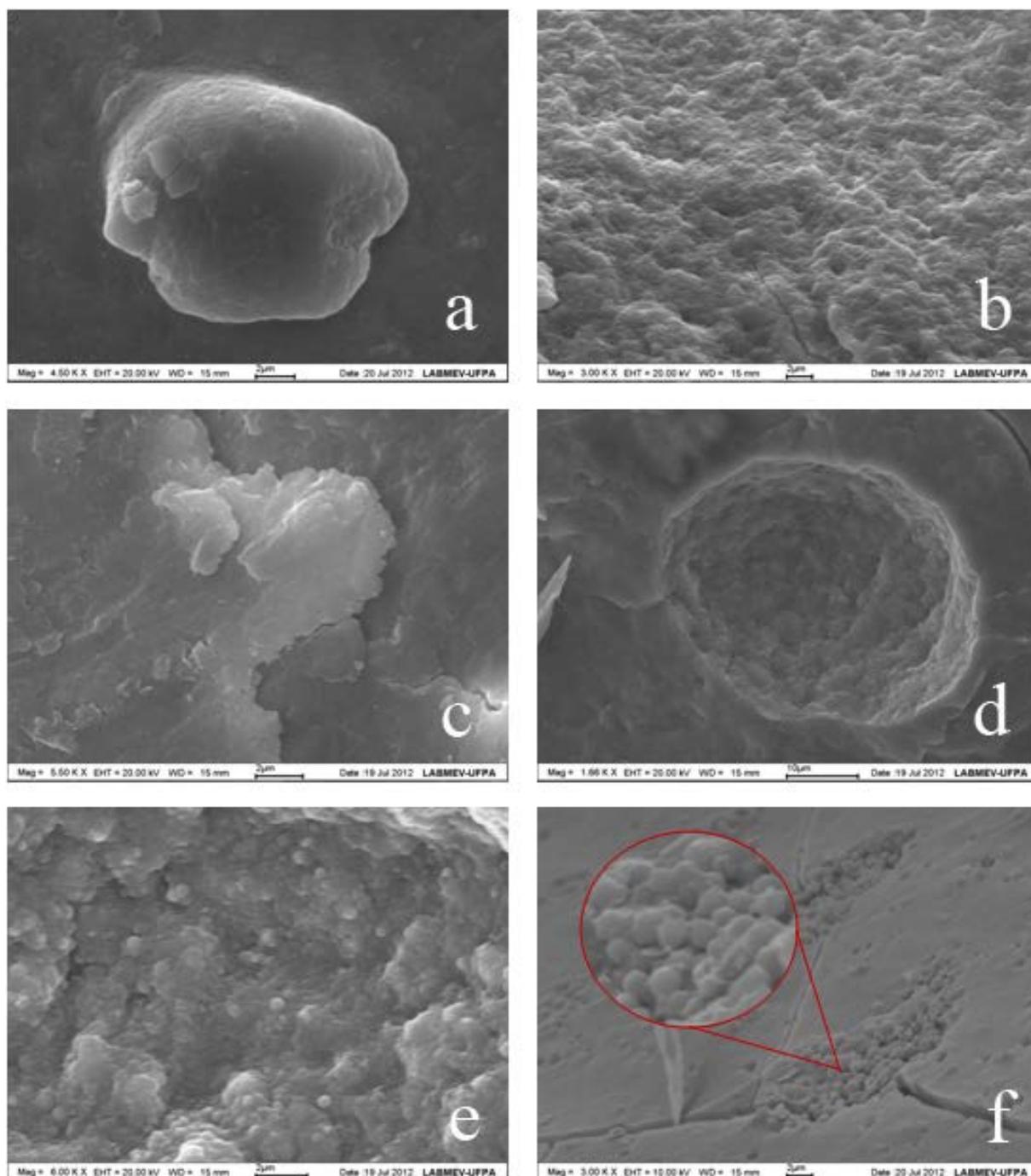


Figura 19 – Micrografias das amostras NiHDL sintetizadas nos pHs  
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

As amostras NiHDL sintetizadas em pHs 5, 7 e 8 apresentaram aglomerados sem forma definida com uma superfície rugosa, sem cristais com tamanho suficiente para se observar

pelo MEV. Não se observaram cristalitos nessas amostras, provavelmente devido ao material ser muito fino, o que não permitiu grandes aproximações no MEV. Já as amostras obtidas em pHs 9, 10 e 12 apresentaram a presença de partículas esféricas sobre uma superfície rugosa, que se devem a presença do óxido, identificado por DRX, sobre a fase HDL pobre em cristalinidade.

Uma análise qualitativa da composição química de cada amostra é apresentada por meio dos espectros de EDS mostrados na Figura 20.

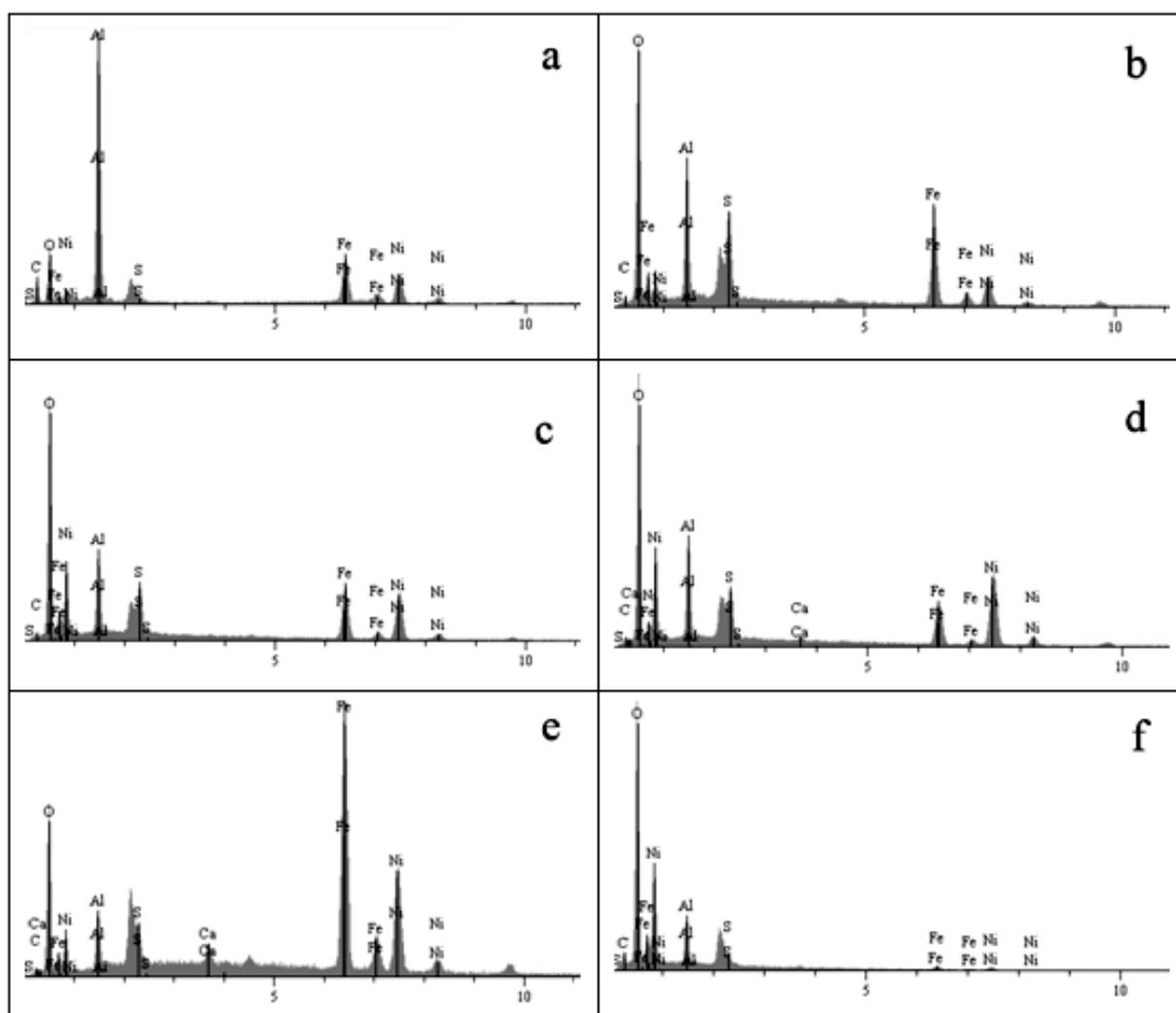


Figura 20 – EDS das amostras NiHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

Os espectros de EDS revelam perfis semelhantes. Em todas as mostras foram identificados os elementos Ni, Fe, Al e O. A amostra pH 5, amorfa na DRX, apresentou

comportamento diferente em relação ao elemento O e ausência de enxofre. As amostras em pH 9 e 10 apresentaram picos referentes ao elemento Ca. A amostra sintetizada em pH 12 também apresenta ausência de S, indicando que o ponto de análise era constituído de óxido identificado por DRX.

Dentre os valores de pH utilizados para a síntese das amostras NiHDL com  $r = 3$ , o pH 8 foi o ideal para sintetizar novos compostos com  $r = 2$  e  $r = 4$ , visto que o mineral obtido nesse pH apresentou o maior valor de espaçamento basal e com ausência de fase acessória. A amostra  $r = 2$  (Figura 21a) foi a que apresentou picos com menor intensidade, portanto um material sem um bom ordenamento estrutural. Já a amostra  $r = 4$  (Figura 21c), apresentou o mesmo padrão de comportamento da Amostra NiHDL sintetizada no experimento 1 com  $r = 3$  e pH 8 (Figura 21b), apresentando nítido ganho na cristalinidade do composto além do surgimento de mais um pico. Ambas foram identificadas como carboydita  $\text{Ni}_{14}\text{Al}_9(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{43}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (PDF-ICDD 29-0926).

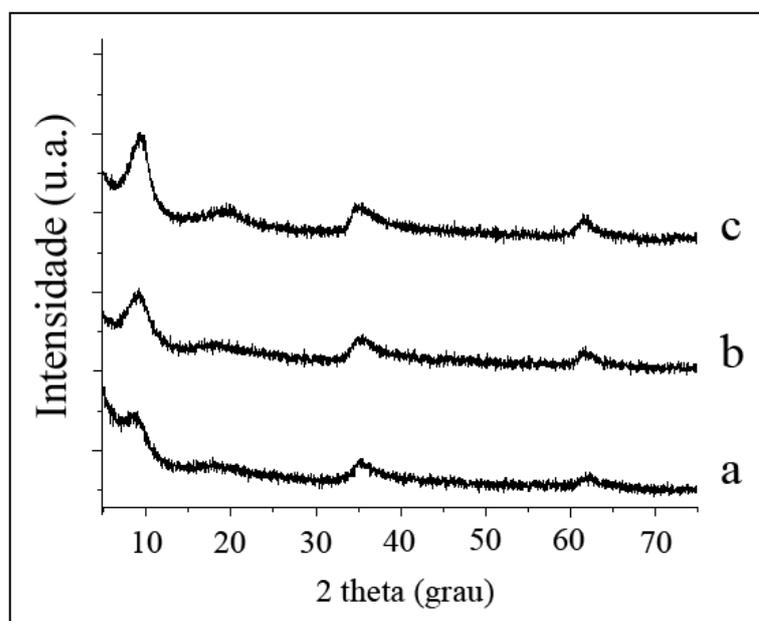


Figura 21 – DRX das amostras NiHDL sintetizadas com (a)  $r = 2$ , (b)  $r = 3$  e (c)  $r = 4$ ;

Os valores de espaçamento basal (Tabela 12) sugerem que o sulfato também foi intercalado, pois os valores então dentro da faixa característica de  $d_{003}$  para o ânion sulfato, segundo Drits & Bookin (2001). Os valores de largura a meia altura FWHM, também apresentaram, assim como no experimento 1, relação direta com o valor de  $d_{003}$ , ou seja, diminuindo o valor de  $d_{003}$ , diminui-se o valor de FWHM (ganho de cristalinidade).

Tabela 12 – Valores de espaçamento basal e largura a meia altura das amostras NiHDL obtidas no experimento 1.

Amostras	$d_{(003)}$ Å	$FWHM_{003}$
<b>r = 2</b>	10,01	-
<b>r = 3</b>	9,75	3,1293
<b>r = 4</b>	9,57	2,5435

Os espectros de FT-IR das amostras NiHDL obtidas no experimento 2 podem ser observados na Figura 22.

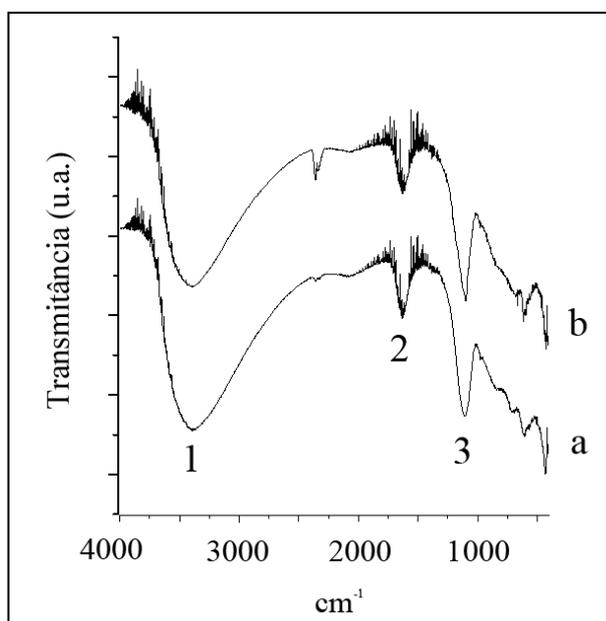


Figura 22 – Espectros de FT-IR das amostras NiHDL sintetizadas com (a)  $r = 2$  e (b)  $r = 4$ .

A presença do sulfato na estrutura das amostras NiHDL com  $r = 2$  e  $r = 4$  pode ser melhor observada por meio dos espectros de FT-IR. Em ambos os espectros, assim como nos espectros das amostras submetidas à variação de pH, se observam as bandas próximas de  $3360$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  referentes à vibração das moléculas de água e hidroxilas interlamelares e a forte banda próxima de  $1100\text{ cm}^{-1}$  característica do ânion sulfato.

As amostras NiHDL sintetizadas em pH = 8 com razão molar igual a 3 e 4 foram caracterizadas termicamente por TG/ATD podem ser visualizadas nas Figuras 23 e 24, respectivamente. A amostra sintetizada com  $r = 3$  apresenta três etapas de perda de massa.

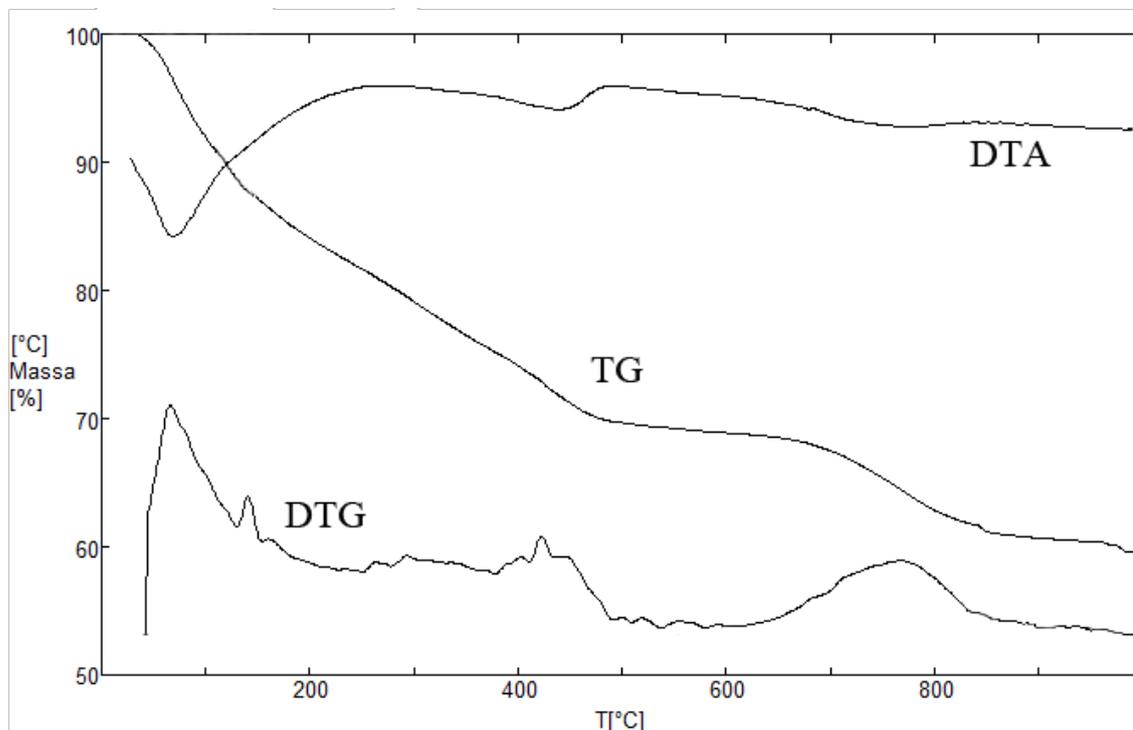


Figura 23 – Comportamento térmico da amostra NiHDL sintetizada em pH 8 com  $r = 3$ .

Para a amostra  $r = 3$ , a primeira perda de massa vai da temperatura ambiente até 382 °C e corresponde a perda das moléculas de água superficiais e dos ânions hidroxilas e águas interlamelares. A segunda perda ocorre até a temperatura de 591 °C e corresponde à saída de oxigênio na forma de  $O_2$ . E a terceira, até 957 °C e corresponde a perda de sulfato. Os dados de perda de massa e suas faixas de temperatura encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Etapas de perda de massa das amostras NiHDL sintetizada com  $r = 3$ .

NiHDL	1ª perda	Temp.	2ª perda	Temp.	3ª perda	Temp.
	desidratação e dexidroxilação		de-oxigenação		dessulfatação	
<b>r = 3</b>	25,11 %	T.A.-382 °C	6,06 %	382-591 °C	8,43	591-957 °C

Em contrapartida, a amostra sintetizada com  $r = 4$  apresentou quatro etapas de perda de massa.

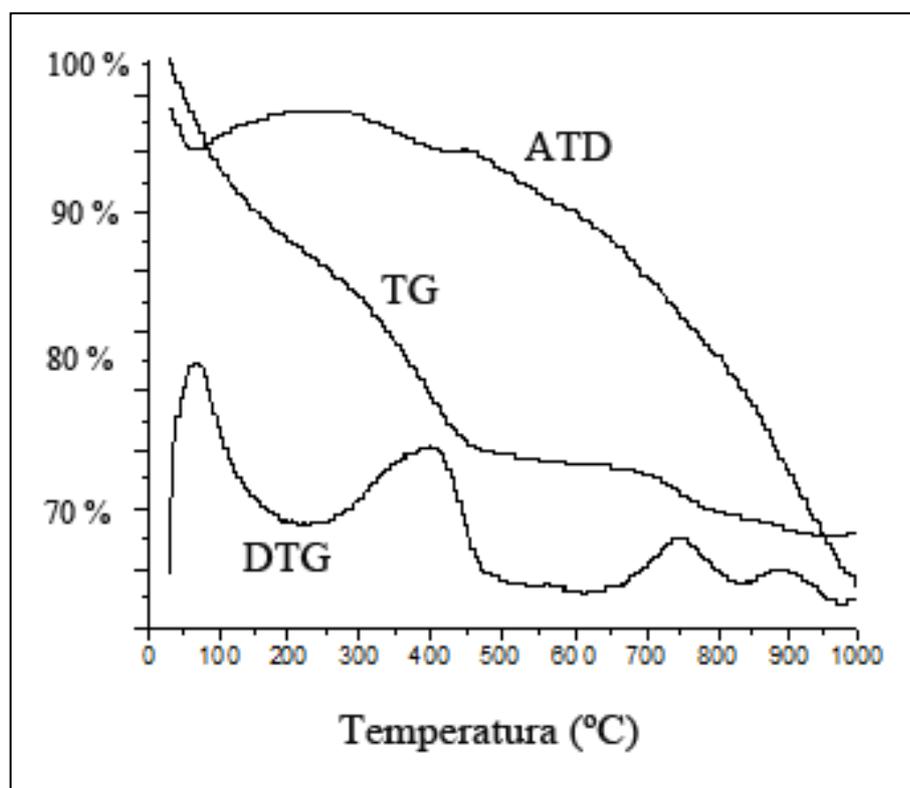


Figura 24 – Comportamento térmico da amostra NiHDL sintetizada em pH 8 com  $r = 4$ .

Para as amostras  $r = 4$ , a primeira perda de massa vai da temperatura ambiente até 224 °C e corresponde a perda das moléculas de água superficiais. A segunda perda vai até 614 °C e corresponde à saída dos ânions hidroxilas e águas interlamelares. A terceira vai até 831 °C e corresponde a perda de oxigênio na forma de  $O_2$ . E a quarta e última perda de massa ocorre até 975 °C e é referente a perda de sulfato interlamelar na forma de  $SO_2$ . Os dados de perda de massa e suas faixas de temperatura encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Etapas de perda de massa das amostras NiHDL sintetizadas com  $r = 4$ .

NiHDL	1ª perda	Temp.	2ª perda	Temp.	3ª perda	Temp.	3ª perda	Temp.
	desidratação		dexidroxilação		de-oxigenação		dessulfatação	
<b>r = 4</b>	13,29 %	T.A.-224 °C	14,37 %	224-614 °C	3,56 %	614-831 °C	1,17 %	831-975 °C

Os resultados de ATD da amostra com  $r = 3$  encontram-se em concordância com a TG, já que foram identificados três picos endotérmicos, em 77 °C, 445 °C e 762 °C. Já para a amostra com  $r = 4$ , somente dois picos endotérmicos foram identificados, um em 66 °C e outro em 426 °C.

#### 5.4 SISTEMA [Cu<sup>2+</sup> + LAMA VERMELHA]

Os resultados da caracterização mineralógica das amostras CuHDL obtidas no experimento 1 podem ser observados na Figura 25.

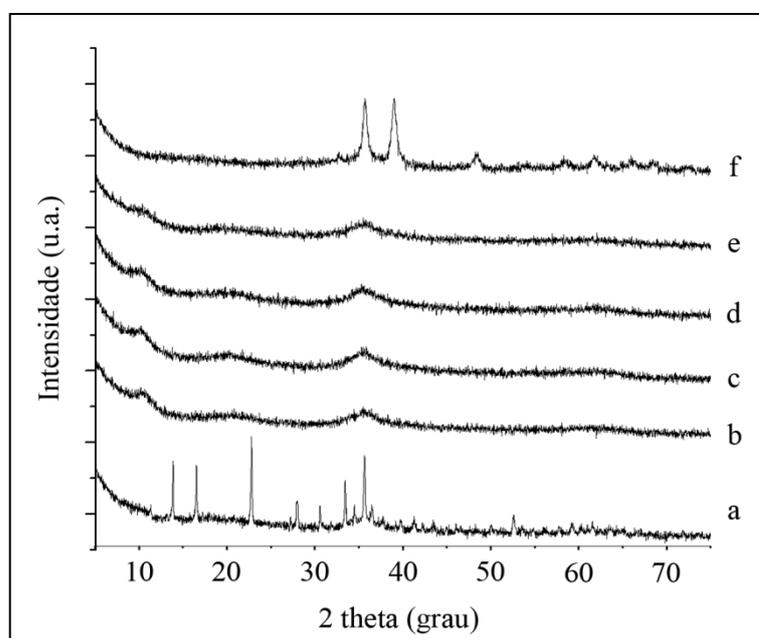


Figura 25 – DRX das amostras CuHDLs sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

Ao se observar os resultados acima, verifica-se nas amostras sintetizadas em valores de pH entre 7 e 10 que o material obtido apresenta-se quase que totalmente na forma amorfa, apresentando um perfil semelhante as amostras NiHDLs porém com picos bem menos intensos, não sendo possível afirmar a formação da fase HDL pelas simples elevações que são observadas no *background*. Isso se deve ao fato de que, ao tentar incorporar o íon Cu<sup>2+</sup> nos octaedros que formam as lamelas dos HDLs, a estrutura do octaedro é distorcida, gerando um efeito chamado de “Efeito Jahn-Teller”, que causa esta distorção tetragonal no ambiente

octaédrico dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , dificultando sua incorporação na estrutura da lamela (Trujillane et al., 2005; Xie et al., 2010). Em pH igual a 5, observa-se a formação de um hidroxissulfato de cobre identificado como brochantita –  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  (PDF-ICDD 01-087-0454). Já em pH igual a 12, a fase cristalina identificada foi a tenorita –  $\text{CuO}$  (PDF-ICDD 01-080-0076).

Os espectros de FT-IR das amostras CuHDL obtidas no experimento 1 podem ser observados na Figura 26.

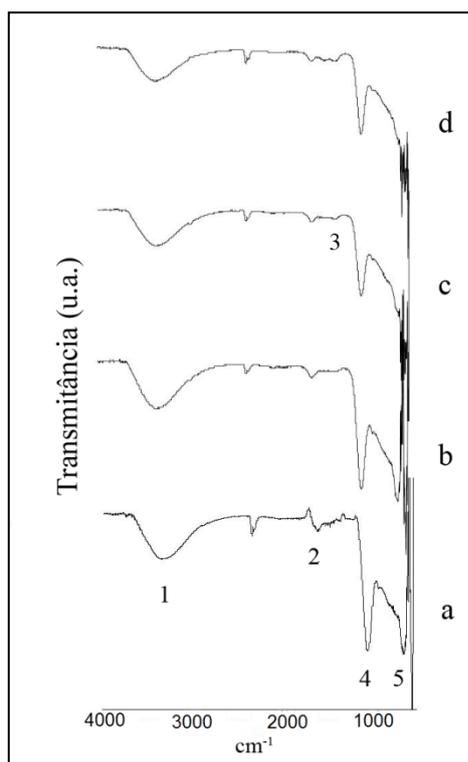


Figura 26 – Espectros de FT-IR das amostras CuHDL sintetizadas em pH (a) 7, (b) 8, (c) 9 e (d) 10.

O comportamento verificado nos espectros de FT-IR das amostras CuHDL é semelhante ao observado para as amostras ZnHDL e NiHDL. Observa-se uma banda larga e intensa em (1)  $3341 \text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas das lamelas e também de água de hidratação. Em (2)  $1635 \text{ cm}^{-1}$  ocorre a banda referente ao estiramento das moléculas de água. A banda de absorção em (3)  $1462 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico do carbonato, que da mesma forma que para as amostras ZnHDL e NiHDL, o aumento da sua intensidade é favorecido com a elevação do pH, ou seja, indica que mais carbonato é intercalado no espaço interlamelar a medida que se aumenta o pH de síntese. Para

as amostras CuHDL, só uma banda referente à vibração do ânion sulfato foi observada próxima de (4)  $1092\text{ cm}^{-1}$ . A última banda observada ocorre em (5)  $638\text{ cm}^{-1}$  e refere-se à vibração das ligações metal-oxigênio.

A morfologia das amostras CuHDL obtidas no experimento 1 podem ser observadas em micrografias na Figura 27.

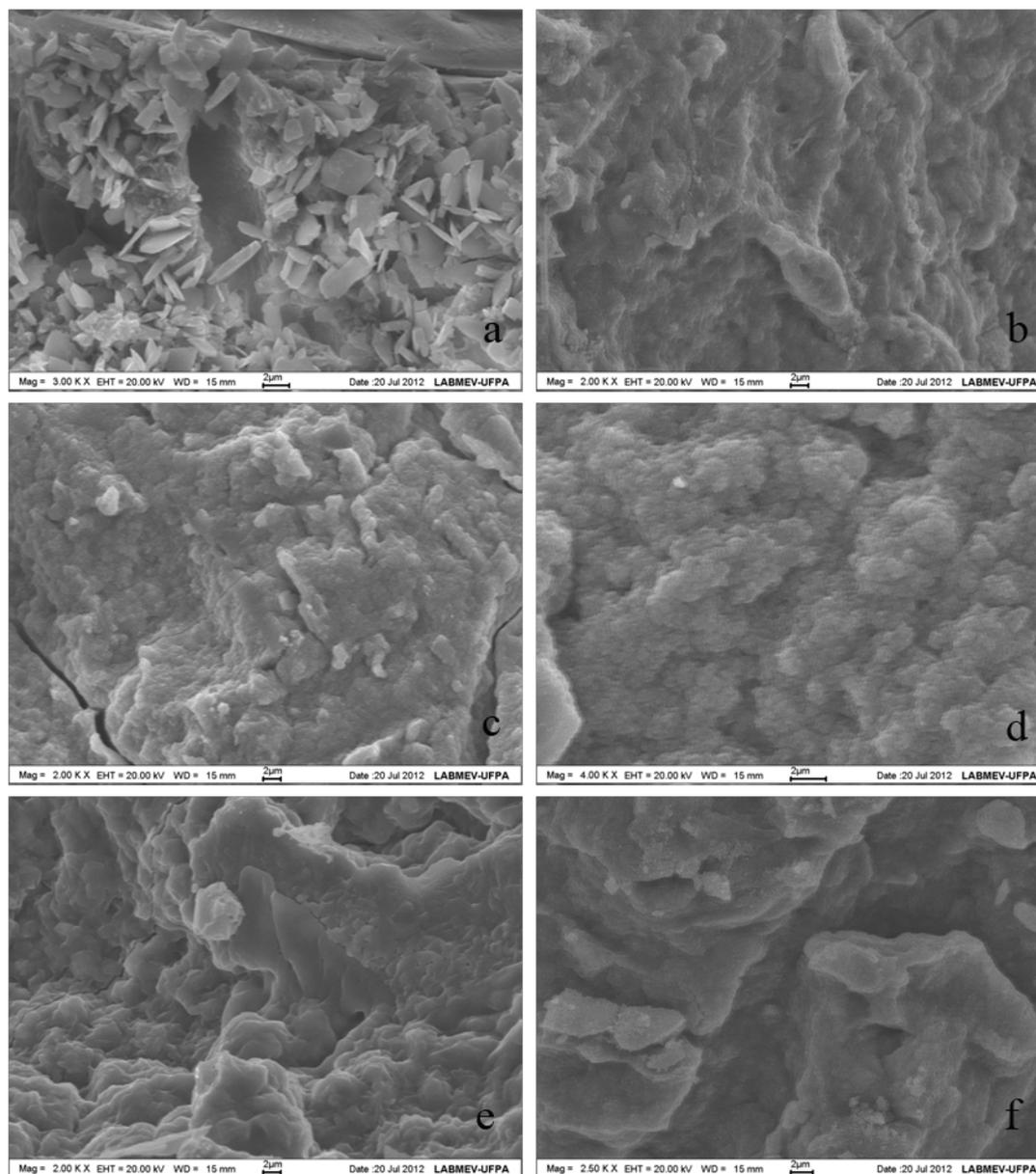


Figura 27 – Micrografias das amostras CuHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

A amostra sintetizada em pH 5 apresentou cristais tabulares característicos da brochantita. Todas as demais amostras apresentaram aglomerados sem forma definida e que não permitiram maior aproximação provavelmente devido ao material ser constituído de partículas muito finas.

Uma análise qualitativa da composição química de cada amostra é apresentada por meio dos espectros de EDS mostrados na Figura 28.

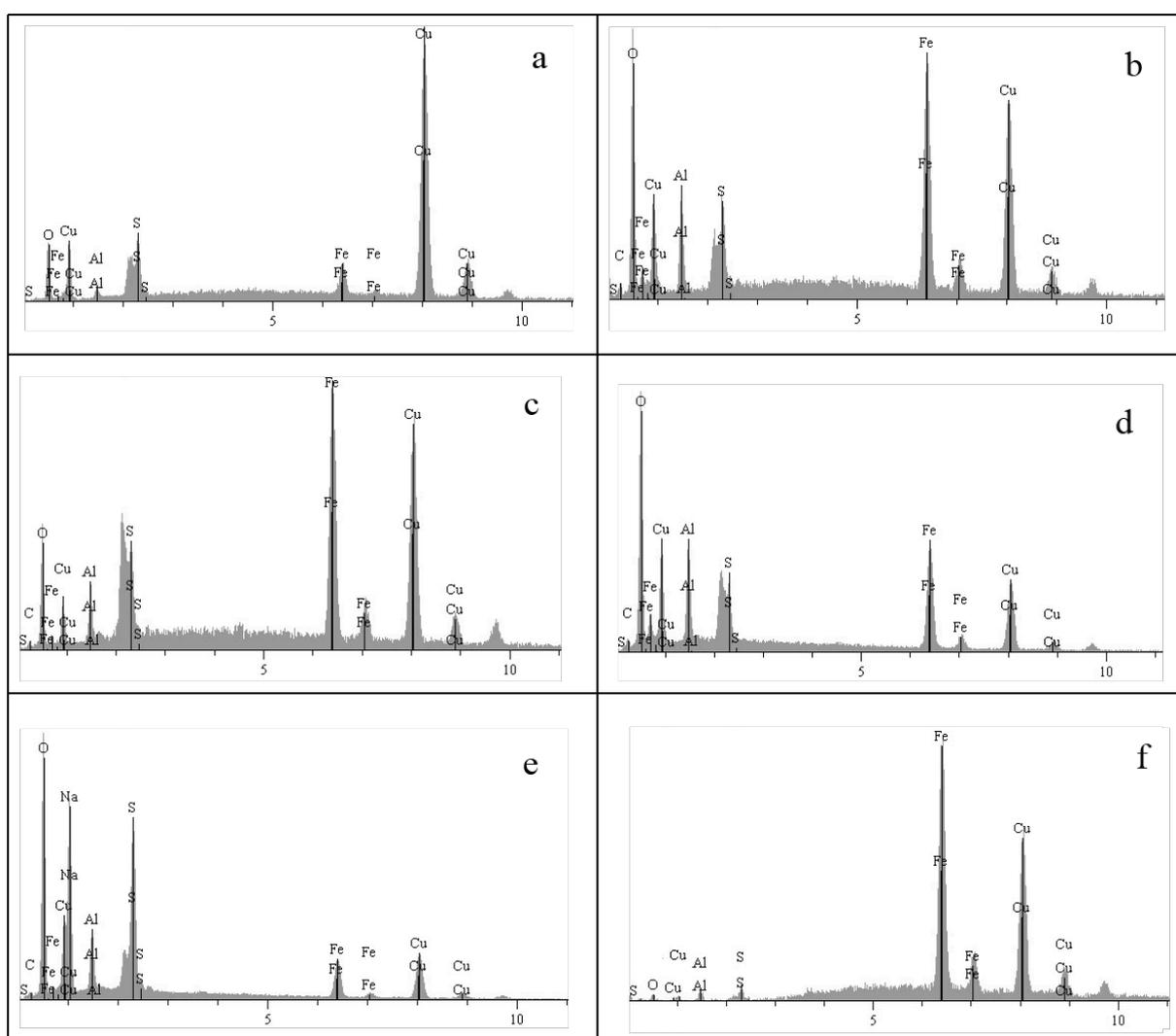


Figura 28 – EDS das amostras CuHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

Os resultados via EDS revelam que as amostras obtidas entre pHs 7 e 10 apresentam o mesmo comportamento entre si, tendo sido identificados os elementos Cu, Al, Fe, S, C e O. Apesar do material se apresentar amorfo, a sua composição é bem similar à encontrada para os HDLs de zinco e níquel. O composto obtido em pH 5 apresentou majoritariamente os elementos Cu, S e O, e está compatível com o mineral identificado pela DRX. Na amostra em pH 12 foram identificados principalmente Cu e Fe.

Dentre os o valores de pH utilizados para a síntese das amostras CuHDL com  $r = 3$ , o pH 7 foi escolhido aleatoriamente para se sintetizar amostras com  $r = 2$  e  $r = 4$  (Figura 29).

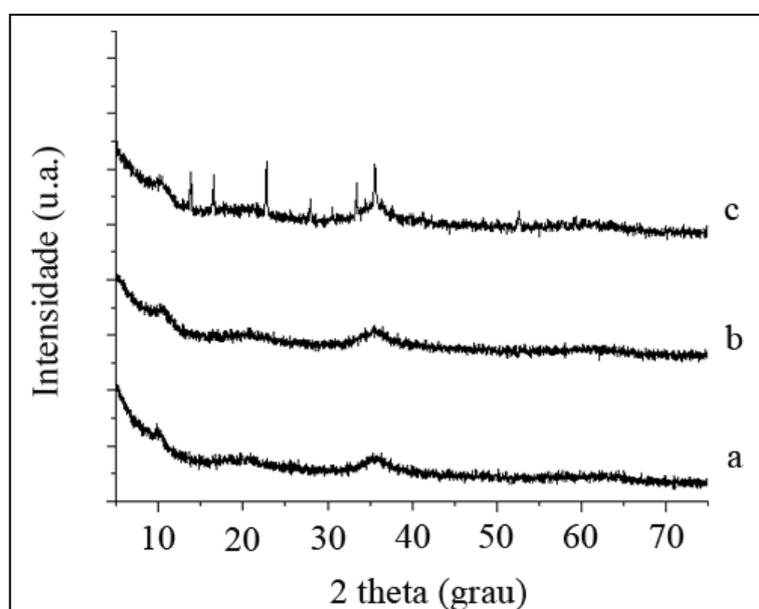


Figura 29 – DRX das amostras CuHDL sintetizadas com (a)  $r = 2$ , (b)  $r = 3$  e (c)  $r = 4$

Observando os difratogramas, nota-se que a amostra sintetizada com  $r = 3$  (Figura 29b) permanece como a melhor obtida para o sistema CuHDL. Para o composto com  $r = 2$  (Figura 29a), o primeiro pico observado perdeu intensidade e, ao se aumentar a razão molar para 4, novamente se obteve a brochantita (Figura 29c).

Os espectros de FT-IR das duas amostras obtidas no experimento 2 podem ser observados na Figura 30.

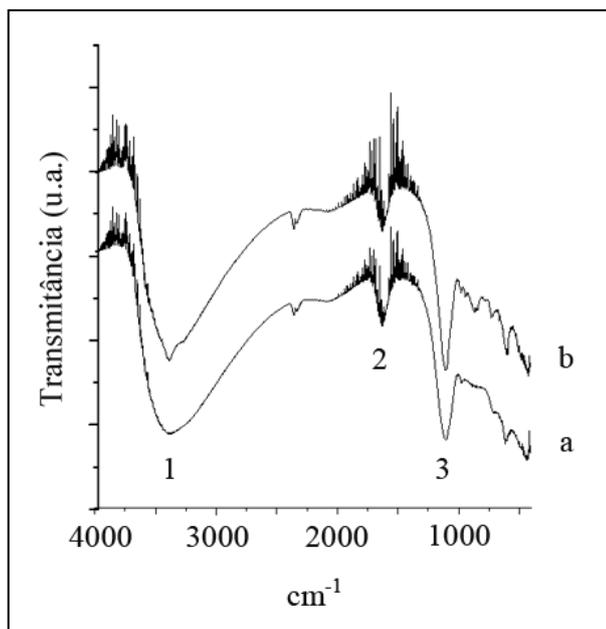


Figura 30 – Espectros de FT-IR das amostras CuHDL sintetizadas com (a)  $r = 2$  e (b)  $r = 4$ .

Os espectros de FT-IR das amostras CuHDL com  $r = 2$  e  $r = 4$  apresentam o mesmo comportamento, com espectro bem semelhante aos obtidos para ZnHDLs e NiHDLs. Apresentaram banda larga e intensa próxima de (1)  $3370\text{ cm}^{-1}$  e banda de menor intensidade em (2)  $1630\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de ligação O-H. Também pode ser observada a banda intensa em torno de (3)  $1100\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo de estiramento  $\nu_3$  do ânion sulfato.

O comportamento térmico da amostra sintetizada em pH 9 e com  $r = 3$  pode ser observado na Figura 31. Pela análise da curva de TG complementada pela sua diferencial DTG, observa-se que o composto apresenta três etapas de perda de massa semelhante aos compostos de baixa cristalinidade obtidos nos sistemas ZnHDL e NiHDL.

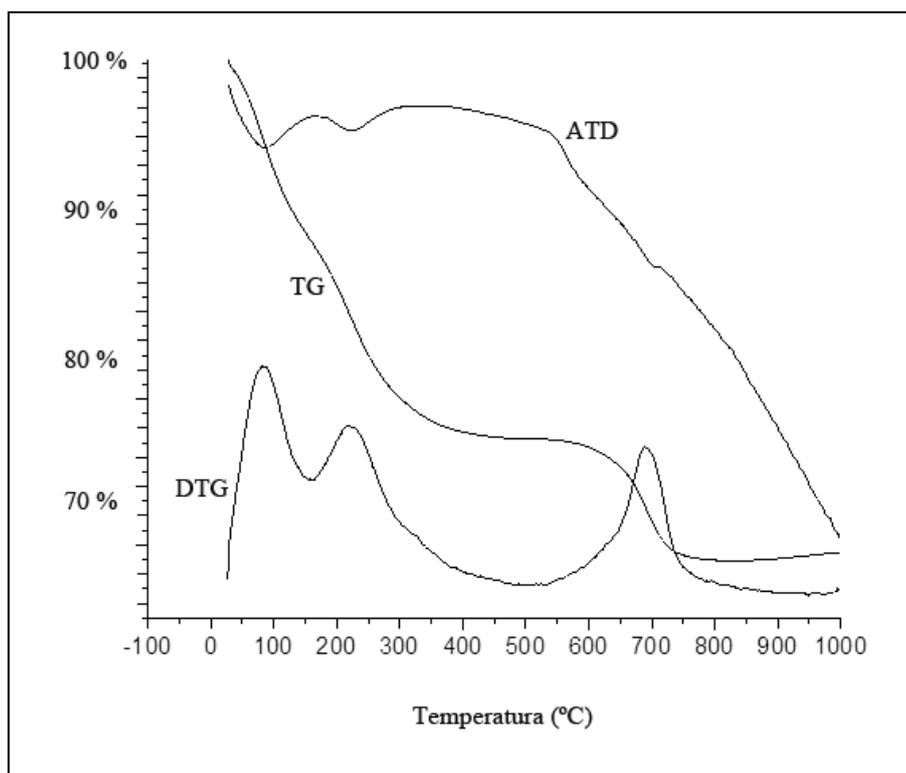


Figura 31 – Comportamento térmico da amostra CuHDL sintetizada em pH 7.

A primeira etapa de perda de massa vai da temperatura ambiente até 163 °C e corresponde a perda das moléculas de água superficiais e dos ânions hidroxilas e águas interlamelares. A segunda perda vai até 534 °C e corresponde à saída de oxigênio na forma de O<sub>2</sub>. E a terceira, vai até 953 °C e corresponde a perda de sulfato. Os dados de perda de massa e suas faixas de temperatura encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Etapas de perda de massa da amostra CuHDL sintetizada em pH 7.

ZnHDL	1ª perda	Temp.	2ª perda	Temp.	3ª perda	Temp.
	desidratação e dexidroxilação		de-oxigenação		dessulfatação	
pH 7	12,29 %	T.A. - 163 °C	12,88 %	163 - 534 °C	7,48 %	534 - 953 °C

Pela análise da curva de ATD, se observam dois picos, um em 83 °C e outro em 223 °C, e um pequeno ombro localizado em 709 °C, que são referentes ao caráter endotérmico das três etapas de perda de massa do material.

### 5.5 SISTEMA $[Zn^{2+} + Ni^{2+} + Cu^{2+}] + LAMA VERMELHA$

Os difratogramas das amostras sintetizadas a partir da mistura de cátions bivalentes ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) com lama vermelha variando-se o pH (e razão molar fixa  $r=3$ ) encontram-se abaixo (Figura 32).

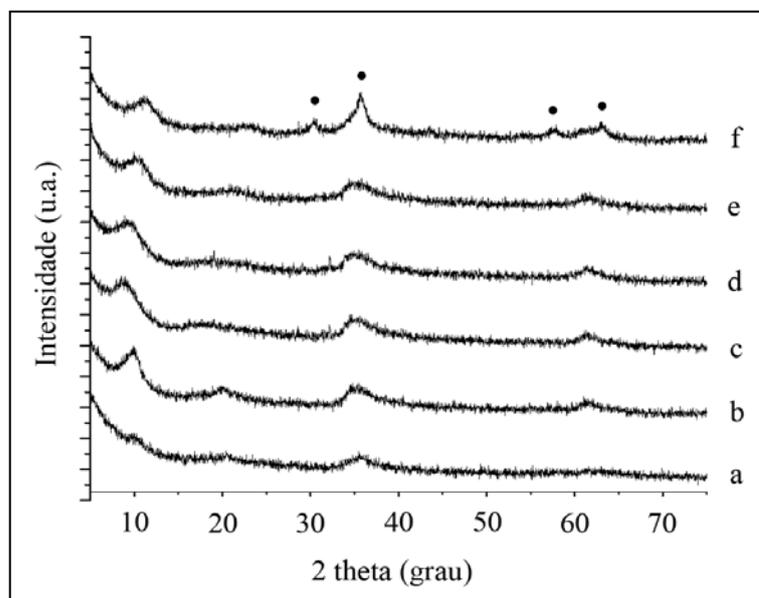


Figura 32 – DRX das amostras MtHDL sintetizadas nos pHs (a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12; • $Fe_2O_3$ .

É possível observar que em  $pH = 5$ , o material apresenta-se amorfo; em  $pH = 7$  inicia-se o processo de cristalização do HDL, apresentando quatro picos com posições próximas à do mineral honessita  $Ni_6Fe_2(SO_4)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$  (PDF-ICDD 42-0523). As amostras sintetizadas em  $pH 8, 9$  e  $10$  apresentaram-se bem semelhantes, com três picos do HDL com baixa cristalinidade e posições próximas à do mineral carboydita  $Ni_{14}Al_9(SO_4)_6(OH)_{43} \cdot 7H_2O$  (PDF-ICDD 29-0926). Já a amostra sintetizada em  $pH = 12$  apresentou picos característicos de fase espinélio identificada como trevorita  $NiFe_2O_4$  (PDF-ICDD 01-086-2267).

Observa-se que os valores de espaçamento basal estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura para HDLs contendo sulfato (Tabela 16). Também nota-se que a elevação do pH de síntese de 8 a 10 ocasionando a diminuição do espaçamento basal, indicando que o aumento do pH é desfavorável à entrada do ânion sulfato na estrutura. Tal estrutura também apresenta diminuição de cristalinidade com o aumento do pH, que pode ser constatado pelo aumento dos valores de FWHM.

Tabela 16 – Valores de espaçamento basal e largura a meia altura das amostras MtHDL.

MtHDL	pH = 7	pH = 8	pH = 9	pH = 10
$d_{003}$	9,01	9,73	9,41	8,55
$\text{FWHM}_{003}$	2,2081	2,5519	2,6374	3,0363

A presença do sulfato na estrutura pode ser melhor observada por meio dos espectros de FT-IR (Figura 33).

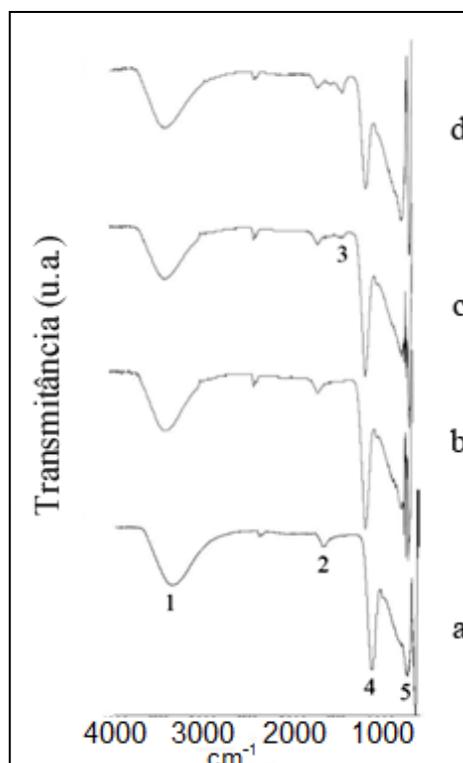


Figura 33 – Espectros de FT-IR das amostras MtHDL sintetizadas em pH (a)7, (b) 8, (c) 9 e (d)10.

Os espectros de FT-IR de todas as amostras apresentaram uma banda larga e intensa próxima de (1)  $3347\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação O-H, tanto dos grupos hidroxilas presentes nas lamelas como das águas de hidratação; também apresentaram banda de menor intensidade em (2)  $1637\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular das moléculas de água. A banda de absorção em (3)  $1450\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico do carbonato e apresentou o mesmo comportamento das amostras apresentadas anteriormente (ZnHDL, NiHDL e CuHDL), pois o aumento da sua intensidade também é favorecido com a elevação do pH. A banda intensa observada em torno de (4)  $1092\text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo de estiramento  $\nu_3$  do ânion sulfato. Já a banda em (5)  $694\text{ cm}^{-1}$  se refere à vibração das ligações metal-oxigênio presente nas lamelas.

As micrografias de MEV das amostras sintetizadas no experimento 1 (variação de pH) podem ser visualizadas na Figura 34.

Nas imagens, não se observam cristalitos característicos dos HDLs devido à baixa cristalinidade dos mesmos e também por conta do material ser muito fino, não proporcionando aproximações maiores que 5000x. Na imagem da amostra sintetizada em pH 9 pode-se ter uma ideia do quão pequenos são esses cristalitos ( $< 1\mu\text{m}$ ). Já em pH 12, observa-se uma estrutura fibrosa com agulhas que são característicos do óxido formado – trevorita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  – e identificado por DRX.

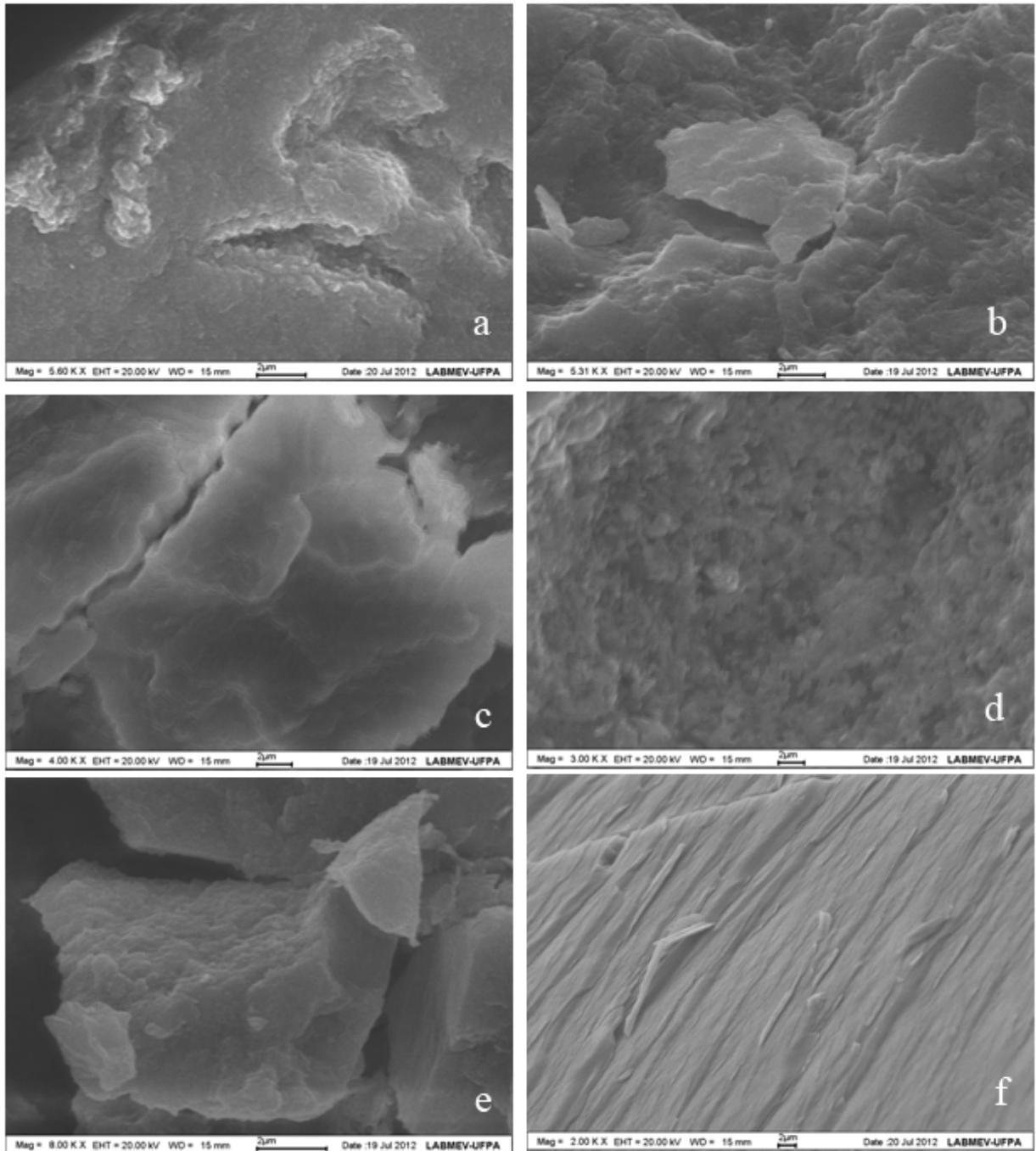


Figura 34 – Micrografias das amostras MtHDL sintetizadas nos pHs  
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

Uma análise qualitativa da composição química de cada amostra é apresentada por meio dos espectros de EDS mostrados na Figura 35.

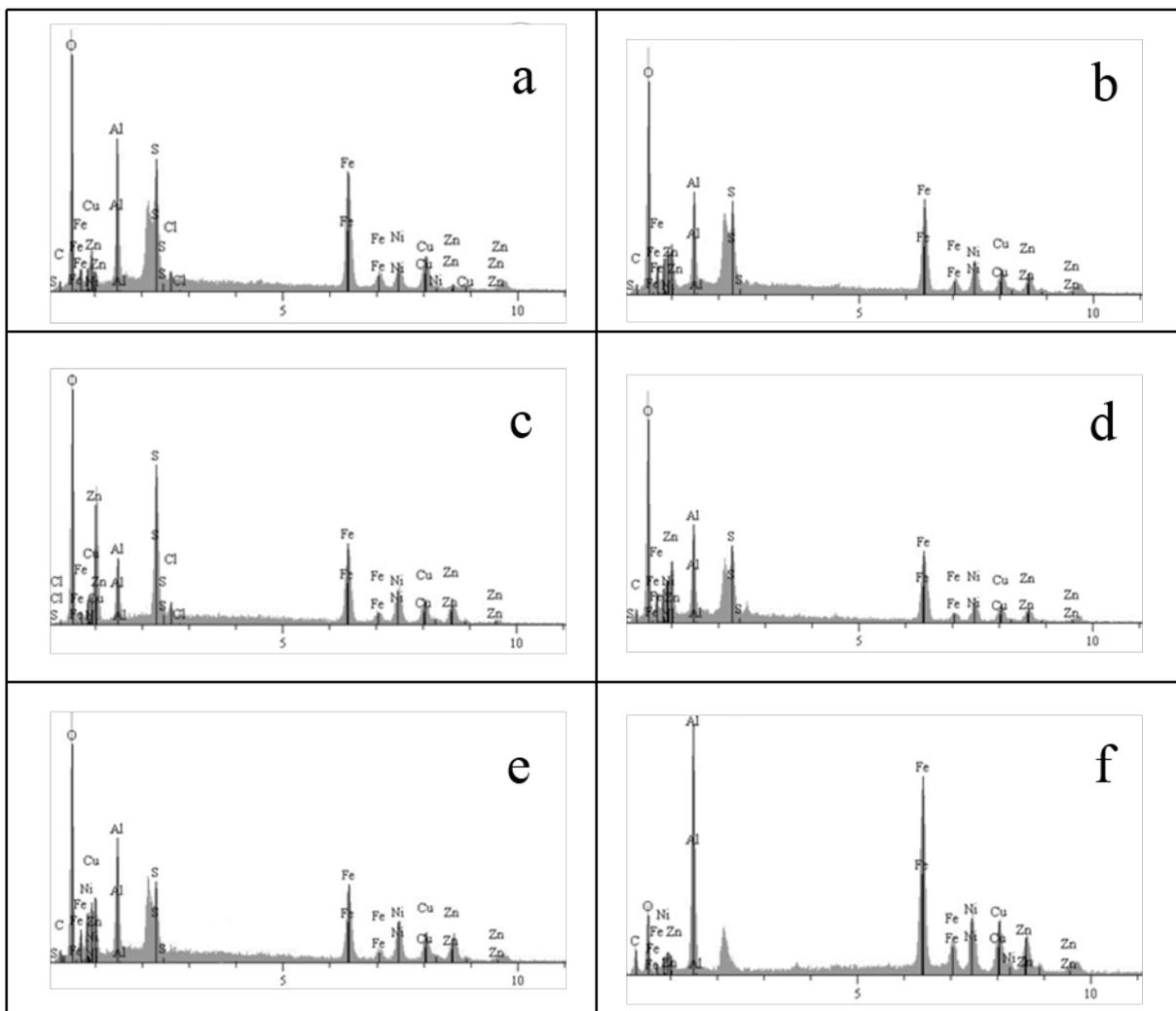


Figura 35 – EDS das amostras MtHDL sintetizadas nos pHs  
(a) 5, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10 e (f) 12.

A análise por EDS indica que os metais de transição  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^+$  e  $Cu^{2+}$  foram incorporados em todos os materiais obtidos, sejam eles na forma amorfa (pH 5), na fase HDL (pH 7 a 10) ou na forma de óxido (pH 12). Também indica que o ânion sulfato foi incorporado nos compostos, com exceção da amostra sintetizada em pH 12 já que trata-se de um óxido. Os elementos C e Cl também podem ser observados e corroboram o que foi discutido anteriormente nos espectros de FT-IR.

Dentre as amostras MtHDL sintetizadas com razão molar fixa e igual a 3, para as quais variou-se o valor do pH de síntese, o pH 7 foi escolhido para se obter amostras com razões molares iguais a 2 e 4, por ser o valor de pH no qual o HDL apresentou maior quantidade de

picos e menor valor de FWHM. Os difratogramas das amostras com razão molar igual a 2, 3 e 4 (e pH fixo igual a 7) podem ser visualizados na Figura 36.

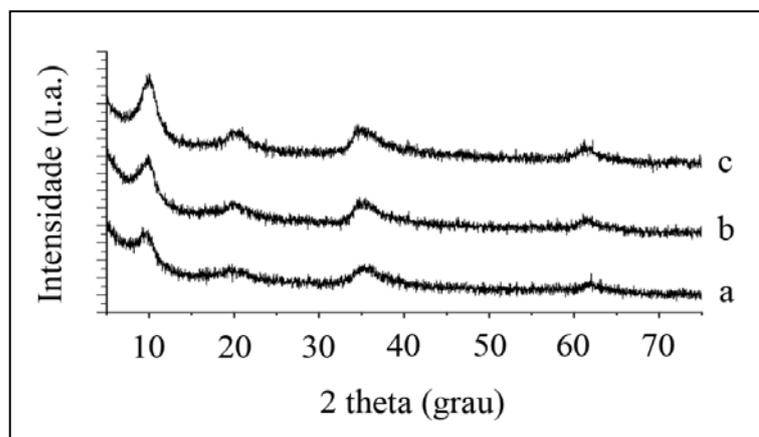


Figura 36 – DRX das amostras MtHDL sintetizadas com razões molares (a) 2, (b) 3 e (c) 4.

Todas as amostras apresentaram padrão de DRX característico de HDL com picos próximos aos do mineral honessita ( $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  PDF-ICDD 42-0523). Nota-se uma melhora na cristalinidade do material (diminuição no valor de FWHM) favorecida pelo aumento de razão molar. Nesse experimento, também fica evidente que o aumento na razão molar diminui a entrada de sulfato no espaço interlamelar, pois os valores de  $d_{003}$  diminuiram (Tabela 17).

Tabela 17 – Valores de espaçamento basal e largura a meia altura das amostras MtHDL.

MtHDL	r = 2	r = 3	r = 4
$d_{003}$	9,18	9,01	8,87
$\text{FWHM}_{003}$	2,4130	2,2081	1,8649

A presença do sulfato na estrutura das amostras MtHDL com  $r = 2$  e  $r = 4$  pode ser melhor observada por meio dos espectros de FT-IR (Figura 37). Em ambos os espectros, assim como nos espectros das amostras submetidas à variação de pH, se observam as bandas próximas de (1)  $3350$  e (2)  $1650 \text{ cm}^{-1}$  referentes à vibração das moléculas de água e hidroxilas interlamelares e a forte banda próxima de (3)  $1100 \text{ cm}^{-1}$  característica do ânion sulfato.

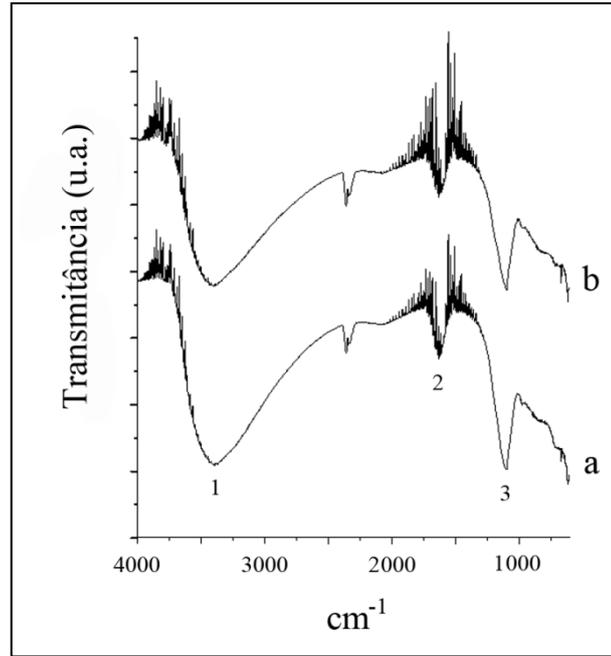
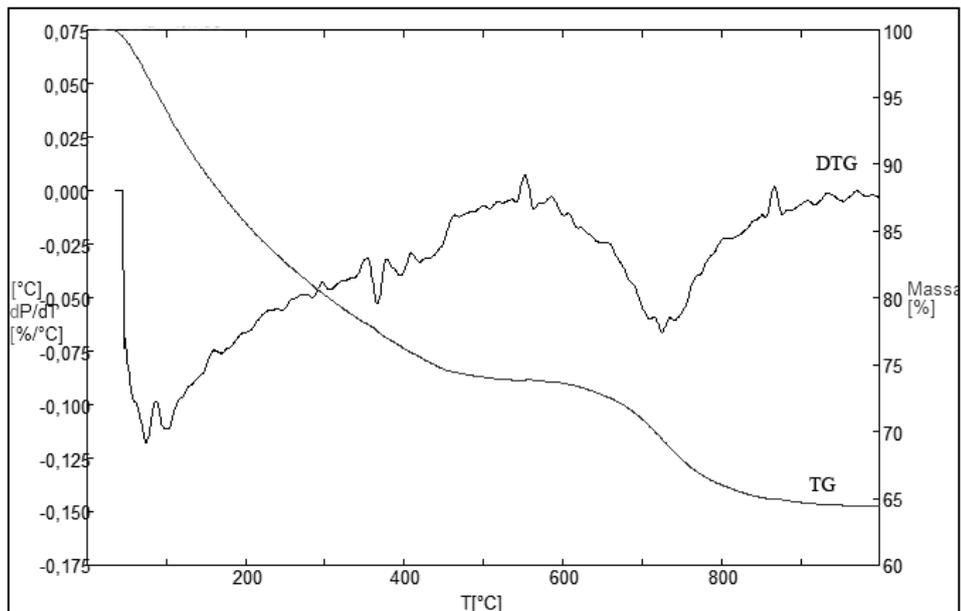


Figura 37 – Espectros de FT-IR das amostras MthDL sintetizadas com razão molar igual a (a) 2 e (b) 4.

As amostras MthDL sintetizadas em  $\text{pH} = 7$  com razão molar igual a 3 e 4 foram caracterizadas termicamente por TG/ATD (Figura 38).



a)

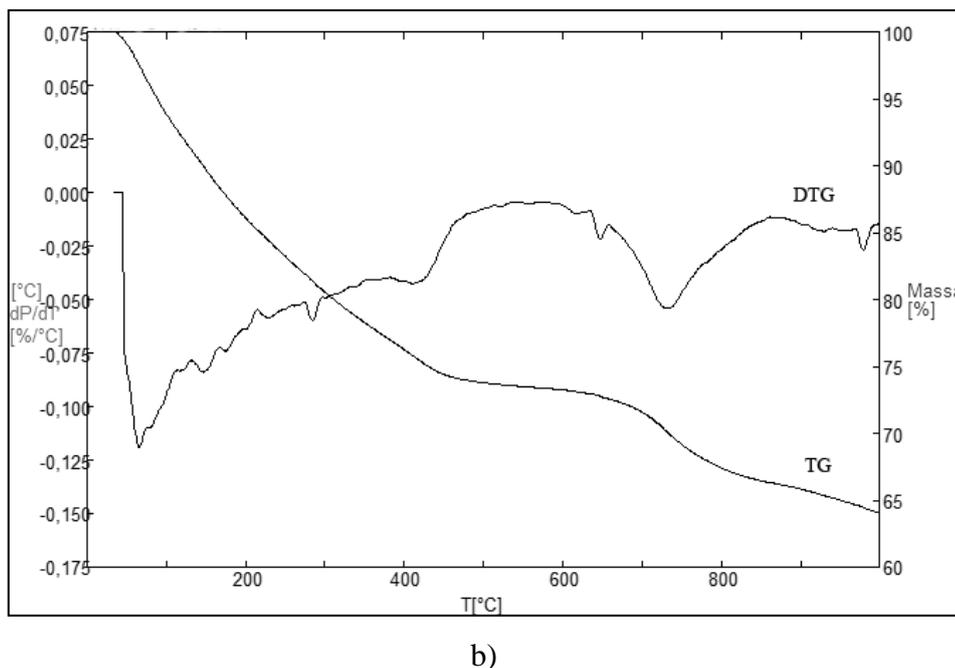


Figura 38 – Comportamento térmico das amostras MtHDL sintetizadas em pH 7 com (a)  $r = 3$  e (b)  $r = 4$ .

As amostras apresentaram comportamento térmico semelhante, ambas apresentando três regiões distintas de perda de massa. A primeira perda de massa vai da temperatura ambiente até (a) 355 e (b) 382 °C e corresponde a perda das moléculas de água superficiais e dos ânions hidroxilas e águas interlamelares. A segunda perda vai até (a) 554 e (b) 583 °C e corresponde à saída de oxigênio na forma de O<sub>2</sub>. E a terceira, vai até (a) 869 e (b) 877 °C e corresponde a perda de sulfato. Os dados de perda de massa em função do aumento de temperatura encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 – Etapas de perda de massa da amostra MtHDL sintetizada em pH 7.

MtHDL	1ª perda	Faixa de	2ª perda	Faixa de	3ª perda	Faixa de
	de massa	Temperatura	de massa	Temperatura	de massa	Temperatura
	desidratação e dexidroxilação		de-oxigenação		dessulfatação	
<b>r = 3</b>	22 %	TA – 355 °C	5 %	355 – 554 °C	8 %	554 – 869 °C
<b>r = 4</b>	23 %	TA – 382 °C	4 %	382 – 583 °C	6 %	583 – 877 °C

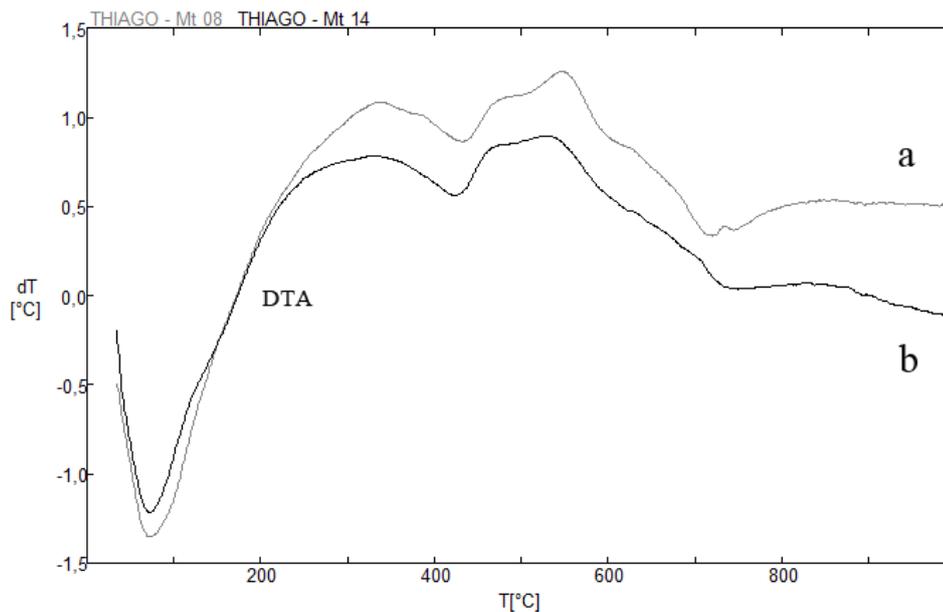


Figura 39 – Análise termodiferencial das amostras MtHDL sintetizadas em pH 7 com (a)  $r = 3$  e (b)  $r = 4$ .

Os resultados de ATD encontram-se em concordância com a TG, já que foram identificados três picos endotérmicos. O primeiro em (a) 73 e (b) 75 °C, correspondente às etapas de desidratação e desidroxilação; o segundo em (a) 433 e (b) 426 °C, correspondente à etapa de de-oxigenação; e o terceiro em (a) 721 e (b) 741 °C, referente à etapa de dessulfatação .

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio dos métodos de caracterização física das amostras nos possibilitam chegar as seguintes conclusões:

A lama vermelha proveniente da Alumar-MA mostrou ser um excelente material de partida para a síntese de compostos do tipo hidrotalcita contendo sulfato no espaço interlamelar nas condições de síntese utilizadas neste trabalho.

Os HDLs contendo  $Zn^{2+}$  (natroglaucocerinita) se mostraram os mais fáceis de serem obtidos com elevados valores de espaçamento interlamelar. O melhor resultado obtido para esse sistema foi a síntese realizada em pH 9 com  $r = 3$ , na qual o material apresentou a maior intensidade dos picos, elevado valor de  $d_{001}$  com aproximadamente  $11 \text{ \AA}$  (devido à presença de  $Na^+$  entre as lamelas) e cristais hexagonais bem formados com dimensões  $< 2\mu m$ . O aumento do pH para 12 favorece a formação de óxido simples e do tipo espinélio. O aumento da razão molar diminui a cristalinidade do composto.

Os HDLs contendo  $Ni^{2+}$  e aqueles contendo mistura de metais ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) mostraram-se semelhantes quanto à sua mineralogia, evidenciando picos com posições bem próximas às da honessita. Para estes dois sistemas, o aumento do pH induz a formação de hematita e o aumento de razão molar melhora a cristalinidade dos compostos. O melhor resultado para o sistema NiHDL foi obtido em pH 8 com  $r = 4$ ; para o sistema MtHDL, o melhor resultado foi obtido em pH = 7, também com  $r = 4$ . Tais resultados são considerados os melhores pois nessas condições os HDLs se apresentaram melhor cristalizados ( $< FWHM$ ) e com maior quantidade de picos.

Os compostos contendo  $Cu^{2+}$ , como já se esperava, não apresentaram formação de fase HDL, devido ao efeito Jahn Teller que distorce a estrutura octaédrica da lamela. Em pH básico (12) ocorreu a formação de tenorita –  $CuO$  – e em pH ácido (5), formação de brochantita –  $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ . Com o aumento de razão molar, também se obteve a brochantita.

Para todos os sistemas estudados, os resultados de FT-IR comprovam a entrada do sulfato na estrutura e indicam que, em pHs muito alcalinos, ocorre disputa entre os ânions sulfato e carbonato por ocupação do espaço interlamelar, devido à captação de  $CO_2$  atmosférico pela solução alcalina de NaOH utilizada na síntese. A variação de razão molar

não influencia esse comportamento. Os resultados de análise térmica TG/ATD mostraram que esses materiais apresentam, em geral, quatro etapas diferentes de perda de massa: desidratação, desidroxilação, desoxidação e dessulfatação. Também indicam que nos materiais com menor cristalinidade, as etapas de desidratação e desidroxilação ocorrem simultaneamente devido ao pobre ordenamento da estrutura, enquanto que nos materiais bem organizados, estas duas etapas ocorrem de maneira gradual, ou seja, primeiro ocorre a saída das moléculas de água adsorvidas para, logo após, ocorrer a saída das hidroxilas do espaço interlamelar.

## REFERÊNCIAS

- Akay, G.; Keskinler, B.; Akici, A. C.; Danis, U. 1998. Phosphate Removal from Water by Red Mud using Crossflow Microfiltration, *Water Research*, **32** (3): 717-726.
- Álvarez-Ayuso, E.; Nugteren, H.W. 2006. Emission reduction of aluminium anodising industry by production of  $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$ -hydrotalcite-type compound. *Chemosphere*, **62**: 155-162.
- Braterman, P.S.; Xu, Z.P.; Yarberry, F. 2004. Layered Double Hydroxides (LDHs). In: Auerbach, S.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. (Ed.). *Handbook of Layered Materials*, Marcle Dekker, New York.
- Bruna F.; Celis, R. ; Real, M.; Cornejo, J. 2010. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. *Journal of Hazardous Materials*, **225-226**: 74-80.
- Brunori, C; Cremisini, C.; Massanisso, P.; Pinto, V.; Torricelliet, L. 2005. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials*, **B117**: 55-63.
- Cairon, O.; Dumitriu, E.; Gumon, C. 2007. Acido-basicity of Mg-Ni-Al Mixed Oxides from LDH Precursors: A FTIR and XPS Study. *J. Phys. Chem. C.*, **111**: 8015-8023.
- Cardoso, L. P. 2002. *Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>*. 107f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.
- Cardoso, L. P. 2006. *Estudo da aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas*. 178f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- Carja, G; Nakamura R.; Niiyama H. 2002. Copper and iron substituted hydrotalcites as catalysts precursors for methylamines synthesis. *Applied Catalysis A*, **136**: 91-102.
- Carja, G; Nakamura R.; Niiyama H. 2005. Tailoring the porous properties of iron containing mixed oxides for As (V) removal from aqueous solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, **83**: 94-100.
- Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, **11** (2): 173-301.
- Crepaldi, L. C.; Valim, J. B. 1998. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedade e Aplicações. *Química Nova*, **21** (3): 300-308.

- Cunha, M. V. P. O.; Corrêa, J. A. M. 2011. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. *Cerâmica*, **57**: 85-93.
- Cunha, M. V. P. O. 2011. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares a partir da lama vermelha. 116f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- Diaz, B; Joiret, S.; Keddou, M.; Nóvoa, X. R.; Pérez, M. C.; Takenouti, H. 2004. Passivity of iron in red mud's water solutions. *Electrochimica Acta*, **49**: 3039-3048.
- Drits, V.A.; Bookin, A.S. 2001. Cristal Structure and X-ray Identification of Layered Double Hydroxides. in: Rives V. (Ed.), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Novo Scientist, New York.
- Evans, D. G.; Slade, R. C. T. 2006. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In: Duan, X; Evans, D. G. (Ed.). *Layered Double Hydroxides*, New York.
- Frost, R. L.; Erickson, K. L. 2004. Decomposition of the synthetic hydrotalcites mountkeithite and honessite- a high resolution thermogravimetric analysis and infrared emission spectroscopic study. *Thermochimica Acta*, **421**(1-2): 51-58.
- Genç, F. H.; Tjell, J.C.; McConchie, D.; Schuiling, O. 2003. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, **264**: 327-334.
- Giannelis, E.P.; Krishnamoorti, R.; Manias, E. 1999. Polymer-Silicate Nanocomposites : Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. *Advanced Polymer Science*, **38**: 107.
- Ghosh, I.; Guha, S.; Balasubramaniam, R.; Ramesh Kumar, A. V. 2011. Leaching of metals from fresh and sintered red mud. *Journal of Hazardous Materials*, **185** (2-3): 662-668.
- Grassi, V.; Miyazawa, M.; Pavan, M. A.; Kamogawa, M. Y. Determinação em fluxo do carbonato residual do solo empregando pervaporação. *Química Nova*, **25** (1): 149-152.
- Hinda, A.R.; Bhargava, S.K.; Grocott, S.C. 1999. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **146** (1-3): 359-374.
- Johnston, M; Clark, M. W.; McMahon, P; Ward, N. 2010. Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. *Journal of Hazardous Materials*, **182**: 710–715.
- Kozai, N.; Mitamura, H.; Fukuyama, H.; Esaka, F.; Komarneni, S. 2006. Synthesis and characterization of nickel-copper hydroxide acetate,  $\text{NiCu}(\text{OH})_{3.1}(\text{OCOCH}_3)_{0.9} \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ . *Microporous and Mesoporous Materials*, **89**: 123–131.

- Li, F.; Liu, X.; Yang, Q.; Liu, J.; Evans, D. G.; Duan, X. 2005. Synthesis and characterization of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites from tailored layered double hydroxide precursors. *Materials Research Bulletin*, **40**: 1244–1255.
- Liu W.; Yang, J.; Xiao, B. 2009. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *Journal of Hazardous Materials*, **161**: 474–478.
- Marangoni, R. 2009. *Materiais funcionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros*. 214f. Tese (Doutorado) – Departamento de química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- Marangoni, R.; Taviot-Guého, C.; Illaïk, A.; Wypych, F.; Leroux, F. 2008. Organic inorganic dye filler for polymer: blue-coloured layered Double hydroxides into polystyrene. *Journal of colloids and interface science*, **326**: 366-373.
- McConchie, D.; Saenger, P. & Fawkes, R. 1996. An environmental assessment of the use of seawater to neutralise bauxite refinery wastes. In: Ramachandran, V., Nesbitt, C.C. (Ed.). *Proceedings of 2nd International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*. Minerals, Metals and Materials Society Scottsdale, **AZ**: 407–416
- Menzies, N. W.; Fulton, I. M.; Morrell, W. J. 2004. Seawater Neutralization of Alkaline Bauxite Residue and Implications for Revegetation. *Journal of Environmental Quality*, **33**: 1877-1884.
- Miyata S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, **31** (4): 305-311.
- Nadaroglu H.; Kalkan, E.; Demir N. 2010. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, **251**: 90–95.
- Newman, A.C.D., 1987. Chemistry of Clays and Clay Minerals. *Mineralogical Society Monograph*, **6**, 469-480.
- Palmer, S. J.; Frost, R. L.; Nguyen, T. M. 2009. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides. *Coordination Chemistry Reviews*, **253**: 250-267.
- Palmer S. J.; Nothling M.; Bakon K. H.; Frost, R. L. 2010. Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **342** (1): 147-154.
- Rebelo, M. M; Cunha, M. P. V.O.; Corrêa, J. A. M. 2012. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. *Química Nova*, **35** (5): 883-888.

- Reichle, W. T. 1985. Catalytic Reactions by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals. *Journal of Catalysis*, **94**: 547-557.
- Ribeiro, C. 2008. *Intercalação de ânion enalaprilato em hidróxido duplo lamelar recoberto com xiloglucana: estudos de liberação in vitro*. 79f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- Rodrigues, E.; Pereira, P.; Martins, T.; Vargas, F.; Scheller, T.; Correa J.; Del Nero, J.; Moreira, S. C. G.; Ertel-Ingrisch, W.; De Campos, C. P.; Gigler, A. 2012. Novel rare earth(Ce and La) hydrotacite like material: Synthesis and characterization. *Materials Letters*, **78**: 195-198.
- Rodrigues, J.C. 2007. *Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita*. 112f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J. R. 1992. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. In: Ocelli, M. L.; Robson, H. E (Ed.). *Synthesis of Microporous Materials 1*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Sampaio J. A.; Andrade, M. C.; Dutra, A. J. B. 2005. Bauxita. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. *CETEM*, **13**, 279-304.
- Sampaio J. A.; Andrade, M. C.; Dutra, A. J. B. 2008. Bauxita. Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. *CETEM*, **14**: 311-337.
- Santini, T. C.; Fey, M. V. 2012. Synthesis of hydrotalcite by neutralization of bauxite residue mud leachate with acidic saline drainage water. *Applied Clay Science*, **55**: 94–99.
- Santos, P.S. 1989. *Ciência e tecnologia das argilas*, 2ª Ed., São Paulo (SP), Edgard Blücher.
- Silva Filho, E. B.; Alves, M. C. M.; Da Motta, M. 2007. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, **12**, n. 2: 322-338.
- Silvério, F. 2004. *Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e troca iônica do meio*. 152f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.
- Suárez, D. R.; Zeifert, B.H.; Garduño, M. H.; Blásquez, J. S.; Serrano, A. R. 2007. Cu hydrotalcite-like compounds: Morphological, structural and microstructural properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **434–435**: 783-787.

- Tichit, D.; Coq, B. 2003. Catalysis by hydrotalcites and related materials. *Cat. Tech.*, **7** (6): 206-217.
- Trujillano, R; Holgado, M. J.; González, J. A.; Rives, V. 2005. Cu–Al–Fe layered double hydroxides with  $\text{CO}_3^{2-}$  and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer. *Solid State Sciences*. **7**: 931–935.
- Xie, X; An, X; Yan, K.; Wu, K; Song, J.; Wang, Z. 2010. A new way to synthesize benzoin isopropyl ether on Cu-Fe-hydrotalcite. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **19**: 77–80.