



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

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES A PARTIR DA LAMA VERMELHA**

Tese apresentada por

MÁRCIA VALÉRIA PORTO DE OLIVEIRA CUNHA

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

BELÉM

2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

C972s Cunha, Márcia Valéria Porto de Oliveira

Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares a partir da lama vermelha / Márcia Valéria Porto de Oliveira Cunha; Orientador: José Augusto Martins Corrêa – 2011
xviii, 96 f.: il.

Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

1. Adsorção. 2. Síntese. 3. Lama Vermelha. 4. Hidróxidos Duplos Lamelares. 5. Espectroscopia Raman. 6. Estabilidade Térmica. I. Corrêa, José Augusto Martins, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22° ed.: 541.33



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES A PARTIR DA LAMA VERMELHA**

TESE APRESENTADA POR

MÁRCIA VALÉRIA PORTO DE OLIVEIRA CUNHA

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

Data de Aprovação: 30 / 08 / 2011

Banca Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA
(Orientador-UFPA)

Prof.ª. Dr.ª SIBELE BERENICE CASTELLÃ PERGHER
(Membro- UFRN)

Prof. Dr. JOSÉ MANUEL RIVAS MERCURY
(Membro- IFMA/MA)

Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
(Membro - UFPA)

Prof. Dr. ROBERTO DE FREITAS NEVES
(Membro-UFPA)

Dedico este trabalho a meu marido e filhos, pelo apoio incondicional e amor sem igual. Agradeço a Deus por ter colocado em minha vida pessoas tão especiais. Foram dessas pessoas que vieram a força de que precisei para acreditar que no final tudo daria certo. Sem eles nada disto seria possível.

AGRADECIMENTOS

A Deus que, com seu amor incondicional, iluminou e guiou cada passo do meu aprendizado e a Virgem de Nazaré por me amparar nos momentos difíceis.

Ao meu marido Adiel e meus filhos Gabriel, Bruna e Breno pelo amor, companheirismo e compreensão durante todos esses anos. Aos meus pais Lins e Clara, por me inculcarem os valores da educação, lealdade e honestidade e aos meus sogros Adiel e Marilúcia, pelo apoio e força constante.

Ao professor José Augusto, pela orientação, dedicação, compreensão e profissionalismo nesses anos de trabalho.

Ao PPGG, pelo fornecimento de infra-estrutura necessária à realização deste trabalho.

Ao IFPA, incluindo os colegas do curso de Saneamento que incentivaram e permitiram a minha liberação para o doutorado.

A todos os professores do PPGG, especialmente aos professores Thomas Scheller e Rômulo Angélica pelos ensinamentos transmitidos.

Aos técnicos do IG pela disponibilidade e atenção. Agradeço em especial ao seu Natalino e a Vivian (ex-técnica do LCM) por serem profissionais dedicados e prestativos com todos.

À Monaliza e Ana Áurea pela amizade e sugestões ao trabalho.

A Cleida Freitas pela atenção, carinho e disponibilidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física, em especial ao professor Claudio remédios, pela realização das análises de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (ICEN), em especial ao professor Emmerson e ao Luíz, pela realização das medidas de análise térmica.

A prima Adriana, por sempre estar disponível para me ajudar.

Ao Flávio, Fernando e Márcia pela compreensão, paciência e incentivo nesses anos de trabalho.

E a todas as pessoas e amigos que porventura não foram citados aqui, mas que de alguma forma me ajudaram durante esse período, sejam com sugestões, críticas construtivas, conversas, momentos de descontração. Saibam que foram de fundamental importância para que este trabalho fosse possível de ser realizado.

“Limitações são apenas fronteiras criadas apenas pela nossa mente” (Provérbio Chinês).

RESUMO

A adsorção, processo no qual sólidos de origem natural ou sintética são usados na retenção de metais, apresenta-se como um método alternativo ao tratamento de efluentes, pois alia baixo custo com alta capacidade de retenção de metais. O emprego de hidróxidos duplos lamelares, obtidos a partir da lama vermelha, como adsorventes apresenta vantagem de não conduzir a geração de um novo resíduo após a etapa de adsorção. Este estudo foi dividido em quatro partes, sendo que o objetivo de cada uma foi: sintetizar e caracterizar os HDLs formados a partir da lama vermelha; investigar os ânions que fazem parte da estrutura interlamelar; investigar os íons incorporados na estrutura e sua estabilidade térmica; avaliar a capacidade de adsorção através dos HDLs na remoção de íon Cr (VI) em solução aquosa. Para a síntese e caracterização foram realizados seis experimentos, no qual foi variado o tempo de gotejamento (3, 5 e 7 h) e o tempo de banho hidrotérmico (5, 10, 20, 30 e 60 dias); a temperatura do banho hidrotérmico; a razão molar e o pH. Neste estudo observou-se que os HDLs formados apresentaram boa cristalinidade, parâmetros da cela unitária **a** e **c** e valores de espaçamento basal similares aos encontrados na literatura. Para a investigação dos ânions intercalados foram utilizadas razões molares com valores próximos a 1:1 ($M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}$). Para este estudo não foi tomada nenhuma precaução para evitar o contato com CO_2 atmosférico e, conseqüentemente, alguns íons carbonatos foram introduzidos nas amostras. Para o HDL sintetizado na temperatura ambiente (298 K), foi favorecida a intercalação do ânion carbonato no espaço interlamelar, provavelmente pela captura do CO_2 da atmosfera. No caso do HDL sintetizado na temperatura de 330 K, favoreceu o ânion cloreto no espaço interlamelar. Para a investigação dos íons incorporados na estrutura foram estudadas diferentes relações de cátions ($MII/MII+MIII$). Os HDLs com maior razão molar $Mg^{2+}/(Al^{3+} + Fe^{3+})$ apresentaram-se mais cristalinos e com maiores valores de espaçamento basal. A decomposição dos HDLs sintetizados ocorreu em três etapas, sendo que na primeira e na segunda etapa (25-100°C e 100-235°C) ocorre à evaporação da água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Na terceira etapa (235-410°C) ocorre a desidroxilação das lamelas e decomposição dos ânions. Uma quarta fase de decomposição pode ser aqui sugerida, que corresponderia a perda de espécies aniônicas voláteis (Cl^- , CO_3^{2-}) ou espécies não voláteis nas quais os ânions estão incluídos na formação de óxidos de

metais mistos. Os HDLs sintetizados em laboratório e seu sistemático comportamento na adsorção do Cr(IV) foram estudados em experimentos de batelada. Os efeitos dos parâmetros pH, concentração de Cr(VI) e razão molar MII/MII são aqui relatados. As condições ótimas de pH e razão molar para a adsorção máxima foram encontradas na faixa de pH entre 4,0 e 6,0 e entre a razão molar de 3:1 a 4:1 respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção. Síntese. Lama Vermelha. Hidróxidos Duplos Lamelares. Espectroscopia Raman. Estabilidade Térmica.

ABSTRACT

The adsorption is a process in which solids of natural or synthetic origin are used in metal retention, it is an alternative method for wastewater treatment, because combines low cost with high capacity to retain metals. The use of lamellar double hydroxides obtained from the red mud as adsorbent has the advantage of not produce a new generation of residue after the adsorption stage. This study was divided into four parts, with the following goals: synthesize and characterize HDLs formed from the red mud; investigate the anions that are part of the interlayer structure; investigate the ions incorporated into the structure and thermal stability; evaluate the adsorption capacity of HDLs through the removal of ion Cr(VI) in aqueous solution. For the synthesis and characterization of the LDHs, six experiments were performed. The following variables were studied: dripping time (3, 5 and 7h); hydrothermal bath time (5, 10, 20, 30 and 60 days), hydrothermal bath temperature; molar ratio and pH. This study showed that the LDHs formed have good crystallinity, the unit cell parameters a and c and the basal spacing values are similar to those found in the literature. For the investigation of the intercalated anions, molar ratios ($M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$) close to 1:1 were used. No precautions have been taken to avoid contact with atmospheric CO₂, therefore some carbonate ions were introduced into the interlayer space. The LDH synthesized at room temperature (298 K), favored the intercalation of carbonate anion in the interlayer space. It occurs probably due the capture of CO₂ from the atmosphere. The LDH synthesized at a temperature of 330 K, favored the intercalation of the anion chloride in the interlayer space. The intercalated ions in the structure were investigated using different cation ratios ($M^{II} / M^{II} + M^{III}$). The LDH with molar ratio $Mg^{2+} / (Fe^{3+} + Al^{3+})$ higher were more crystalline and shown higher basal spacing values. The decomposition of LDHs occurred in three steps. The first and second step (25-100 °C and 100-235 °C) involve the loss of adsorbed and intercalated water, respectively. In the third step (235-410 °C) occurs dehydroxylation and decomposition of anions in the lamellae. A fourth stage of decomposition can be suggested here. It corresponds to the loss of volatile anionic species (Cl^- , CO_3^{2-}) or non-volatile species in which the anions are included by the formation of mixed metal oxides. For the samples synthesized from red mud, the following order of increasing thermal stability can be proposed: LV1 > LV3 and LV4 > LV2. LDHs were synthesized in the laboratory and its systematic Cr(VI) adsorption

behaviour was studied by means of batch experiments. The effect of the parameters pH, concentration of Cr(VI) and the molar ratio MII/MIII are here reported. The optimum pH and molar ratio required for maximum adsorption were found to be between pH 4.0 – 6.0 and ratio between 3:1 – 4:1, respectively.

Keywords: Adsorption. Synthesis. Red Mud, Layered Double Hydroxides (LDHs), Raman Spectroscopy. Thermal Stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

| | |
|--|----|
| Figura 1- Representação esquemática da estrutura dos HDLs..... | 24 |
| Figura 2 - Esquema representação os polítipos 3R (a) e 2H (b)..... | 26 |
| Figura 3 - Visão esquemática dos domínios de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco..... | 29 |
| Figura 4 - Domínios de pH e faixas ótimas para formação de alguns HDLs..... | 30 |
| Figura 5- Esquema do método de produção da alumina..... | 35 |
| Figura 6 - Fluxograma do Processo Bayer..... | 35 |
| Figura 7 - Esquema de preparação dos HDLs..... | 40 |

4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA

| | |
|---|----|
| Figura 1: Difratoformas de raios X dos compostos sintetizados no experimento 1 (HDL LV-2), experimento 2 (HDL LV-18) e experimento 3 (HDL LV-23)..... | 51 |
| Figura 2: Difratoformas de raios X do composto sintetizado no experimento 2 (HDL LV-14)..... | 51 |
| Figura 3: Difratoformas de raios X dos compostos sintetizados no experimento 1 (HDL LV-11), experimento 2 (HDL LV-12), experimento 3 (HDL LV-19) e \oplus hematita..... | 52 |
| Figura 4: Difratoformas de raios X dos compostos sintetizados a pH 9 (HDL LV-37) e razão 4 (HDL LV-32)..... | 53 |
| Figura 5: Espectros de infravermelho para os compostos sintetizados no experimento 1: a) HDL LV-2, b) HDL LV-10, c) HDL LV-3, d) HDL LV-13 e e) HDL LV-11..... | 55 |
| Figura 6: Espectros de infravermelho para os compostos sintetizados no experimento 2: a) HDL LV-18, b) HDL LV-16, c) HDL LV-15, d) HDL LV-14 e e) HDL LV-12..... | 56 |
| Figura 7: Espectros de infravermelho para os compostos sintetizados no experimento 3: a) HDL LV-23, b) HDL LV-22, c) HDL LV-21, d) HDL LV-20 e e) HDL LV-19..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 8: Curvas da análise termodiferencial das amostras HDL LV-11, HDL LV-12 e HDL LV-19..... | 58 |
| Figura 9: Curvas da análise termogravimétrica das amostras HDL LV-11, HDL LV-12 e HDL LV-19..... | 58 |
| Figura 10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto HDL LV-20..... | 59 |

5. RAMAN SCATTERING STUDIES IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH) GENERATED FROM RED MUD

| | |
|--|----|
| Figure 1. X-ray diffraction patterns of compounds LV 43 and LV 44..... | 67 |
| Figure 2. Infrared spectra for the compounds synthesized after the deconvolution of bands a) LV 43 b) LV 43 c) LV 44 d) LV 44..... | 69 |
| Figure 3. Raman spectra for the compound after the deconvolution of bands a) LV 43 b) LV 43 c) LV 44 d) LV 44..... | 70 |
| Figure 4. Raman spectra for the compound after the deconvolution of bands a) LV 43 b) LV 43 c) LV 44 d) LV 44..... | 71 |
| Figure 5. Raman spectrum for the LV44 sample after the deconvolution of bands..... | 72 |

6. ESTABILIDADE TÉRMICA DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELARES DE Mg/(Al,Fe) OBTIDOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA

| | |
|---|----|
| Figura 1. Difrátogramas de raios X dos HDLs sintetizados..... | 81 |
| Figura 2. Difrátogramas de raios X dos HDLs após análise termogravimétrica..... | 82 |
| Figura 3. Curvas TG-DTG (A) e DTA (B) para a amostra LV1..... | 85 |
| Figura 4. Curvas TG-DTG (A) e DTA (B) para a amostra LV2..... | 87 |
| Figura 5. Curvas TG-DTG (A) e DTA (B) para o HDL LV3..... | 88 |
| Figura 6. Curvas TG-DTG (A) e DTA (B) para o HDL LV4..... | 89 |

7. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CROMO (VI) EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO SISTEMA Mg/Al,Fe-Cl-CO₃

Figura 1. Difratoogramas de raios X dos HDLs sintetizados.....97

Figura 2. Efeito do pH na adsorção do Cr(IV) para HDL com razão molar 3:1.....98

LISTA DE TABELAS

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Valores do raio iônico de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs..... | 25 |
| Tabela 2. Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs... | 27 |
| Tabela 3. Fatores que influenciam a síntese..... | 31 |

3. MATERIAS E MÉTODOS

| | |
|--|----|
| Tabela 4. Reagentes utilizados nas sínteses..... | 39 |
|--|----|

4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA

| | |
|---|----|
| Tabela I. Identificação dos compostos sintetizados e condições de sínteses..... | 48 |
| Tabela II. Identificação dos experimentos, valores dos parâmetros a e c da célula unitária e valores da distância interplanar d dos compostos sintetizados..... | 54 |
| Tabela III. Valores de ATD/TG dos compostos sintetizados..... | 57 |

5. RAMAN SCATTERING STUDIES IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH) GENERATED FROM RED MUD

| | |
|---|----|
| Table 1. Compared Interplanar distance d_{hkl} (Å) from LV 43 (Mg-Al,Fe-CO ₃) and LV 44 (Mg-Al,Fe-CO ₃ /Cl) of this work and those observed from Miyata [22] and Ross & Kodama [23]..... | 68 |
|---|----|

6. ESTABILIDADE TÉRMICA DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELARES DE Mg/(Al,Fe) OBTIDOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Valor de x e parâmetros a e c dos HDLs sintetizados..... | 81 |
| Tabela 2. Dados de distância interplanar d_{hkl} (Å) para os HDLs Mg/(Al,Fe)-Cl-CO ₃ obtidos do difratograma de raios X, em comparação com a literatura..... | 81 |
| Tabela 3. Análise química semiquantitativa dos HDLs sintetizados por EDS (%-Peso)..... | 83 |

7. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CROMO (VI) EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO SISTEMA Mg/Al,Fe-Cl-CO₃

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Resultados de adsorção do Cr (VI) para os HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO ₃ | 98 |
|---|----|

SUMÁRIO

| | |
|--|------------|
| DEDICATÓRIA | iv |
| AGRADECIMENTOS | v |
| EPÍGRAFE | vi |
| RESUMO..... | vii |
| ABSTRACT | ix |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES..... | xi |
| LISTA DE TABELAS | xiv |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.2. OBJETIVOS..... | 3 |
| 1.2.1. Objetivo Geral | 3 |
| 1.2.2. Objetivos Específicos..... | 3 |
| 1.3. ESTRUTURA DA PESQUISA..... | 3 |
| | |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES..... | 5 |
| 2.1.1. Estrutura | 5 |
| 2.1.2. Métodos de Síntese..... | 11 |
| 2.1.3. Propriedades | 14 |
| 2.1.4. Aplicações | 16 |
| 2.2. PROCESSO BAYER | 16 |
| 2.3. LAMA VERMELHA | 19 |
| | |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| 3.1. MATERIAIS | 21 |
| 3.1.1. Matéria Prima..... | 21 |
| 3.1.2. Reagentes | 21 |
| 3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 22 |
| 3.2.1. Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares | 22 |
| 3.3. MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO | 23 |
| 3.3.1. Caracterização da Lama Vermelha | 23 |
| 3.3.2. Caracterização dos HDLs | 23 |

| | |
|--|-----------|
| 4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA (Publicado na Revista Cerâmica, 57, 2011) | 25 |
| Resumo | 25 |
| Abstract | 26 |
| 1. INTRODUÇÃO | 27 |
| 2. EXPERIMENTAL | 29 |
| 2.1. Caracterização dos materiais | 31 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 32 |
| 4. CONCLUSÕES..... | 41 |
| REFERÊNCIAS | 42 |
| | |
| 5. RAMAN SCATTERING STUDIES IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH) GENERATED FROM RED MUD (Submetido à Revista Vibrational Spectroscopy) | 45 |
| Abstract | 45 |
| 1. Introduction | 45 |
| 2. Experimental..... | 46 |
| 2.1. Synthesis of LDHs..... | 46 |
| 2.2. X-ray diffraction | 47 |
| 2.3. Infrared spectroscopy | 47 |
| 2.4. Raman microscopy | 47 |
| 3. Results and Discussion | 48 |
| 3.1. X-ray diffraction | 48 |
| 3.2. Vibrational spectroscopy | 49 |
| 4. Conclusions | 53 |
| Acknowledgements | 54 |
| References..... | 54 |
| | |
| 6. ESTABILIDADE TÉRMICA DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELARES DE Mg/(Al,Fe) OBTIDOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA (Submetido à Revista Química Nova) | 56 |
| Resumo: | 56 |
| Abstract: | 57 |
| 1. INTRODUÇÃO | 57 |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL | 60 |

| | |
|--|-----------|
| 2.1. Processo de Síntese..... | 60 |
| 2.2. Caracterização dos HDLs | 60 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 61 |
| 3.1. Difração de raios X..... | 61 |
| 3.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X – EDS | 64 |
| 3.3. Análise Térmica (TG-DTG-DTA)..... | 64 |
| 4. CONCLUSÕES..... | 71 |
| Agradecimentos | 71 |
| REFERÊNCIAS | 71 |
| | |
| 7. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CROMO (VI) EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO SISTEMA Mg/Al,Fe-Cl-CO₃..... | 74 |
| Resumo | 74 |
| 1. INTRODUÇÃO | 75 |
| 2. MÉTODO EXPERIMENTAL | 76 |
| 2.1. Síntese dos HDLs (material adsorvente) | 76 |
| 2.2. Caracterização | 77 |
| 2.3. Ensaios adsortivos | 77 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 78 |
| 3.1. Difração de raios X..... | 78 |
| 3.2. Ensaios adsortivos com HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO ₃ | 79 |
| 4. CONCLUSÕES..... | 80 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 80 |
| | |
| 7. CONCLUSÕES..... | 83 |
| REFERÊNCIAS | 84 |
| ANEXOS | 92 |

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de exploração mineral, como a de bauxita, vêm tentando constantemente melhorar a eficiência de produção, mas esbarram em milhões de toneladas de resíduos semi-sólidos ou outros subprodutos. Um exemplo é a lama vermelha, que é um resíduo semi-sólido alcalino gerado na produção de alumina via processo Bayer.

Normalmente, para cada tonelada de alumina produzida, obtém-se em média 0,6-2,5 de resíduos, dependendo da composição química e mineralógica da rocha de origem (Yang, 2006; Kalkan, 2006; Coolin *et al.*, 2002). A produção de alumina no mundo tem aumentado progressivamente nos últimos dez anos, sendo produzido anualmente mais de 70 milhões de toneladas de lama vermelha (Liu *et al.*, 2009). Estes números dão uma idéia da dimensão do problema enfrentado pelas produtoras de alumínio com o armazenamento destes resíduos.

A lama vermelha representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição. Em consequência, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento cita a produção de alumina como uma das atividades industriais mais poluentes entre as indústrias de metais não-ferrosos (Donaire, 1995).

Assim, a crescente preocupação ambiental com a disposição aceitável de resíduos tóxicos, tais como a lama vermelha, gerou um número maior de pesquisas em torno da utilização deste resíduo. As principais aplicações da lama vermelha são como matéria prima na indústria de cimento e na fabricação de materiais de construção. Além disso, as propriedades de adsorção da mesma podem ser aproveitadas no tratamento de efluentes industriais e domésticos.

Produtos desenvolvidos a partir da lama vermelha para o tratamento de matrizes ambientais receberam denominação comercial e alguns foram patenteados como, por exemplo, a Kaiser Aluminium & Chemical Company, que desenvolveu um adsorvente denominado de Cajunite® (Kirkpatrick, 1996); a Virotec International Ltda. que desenvolveu um processo em que se obtém um adsorvente a partir da lama vermelha neutralizada com água do mar, que patenteou como Basecon® e o produto obtido como Bauxsol (McConchie *et al.*, 2002; Brunori *et al.*, 2005).

Além desses usos, a lama vermelha neutralizada pode ser utilizada como material de partida para a produção de vários produtos, entre eles os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), que por sua vez, podem ser aplicados em processos de remediação ambiental. Uma grande variedade de termos tem sido utilizada para designar os HDLs (naturais ou sintéticos), como, por exemplo, argilas aniônicas, compostos do tipo hidrotalcita, compostos do tipo piroaurita, etc. (Cavani *et al.*, 1991; de Roy *et al.*, 1992; Crepaldi e Valim, 1998). Os HDLs sintéticos não apresentam composição bem definida, sendo, por isso, não é recomendável utilizar os mesmos nomes dados para as argilas naturais (hidrotalcita, piroaurita, manasseita, etc.). Por ser mais abrangente, o termo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) será utilizado nesse trabalho.

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo de suas propriedades (composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas). Entre as aplicações mais exploradas pode-se citar o uso como catalisadores, suporte para catalisadores, como adsorventes, trocadores aniônicos e em aplicações na área medicinal e ambiental.

Assim, o presente trabalho apresenta mais uma possibilidade de aplicação do resíduo, no qual os HDLs são sintetizados a partir da lama vermelha. A escolha do tema levou em consideração o fato desse resíduo apresentar cátions trivalentes e tetravalentes que podem servir como matéria-prima para a produção dos HDLs por adição de soluções contendo elementos bivalentes.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho visa à síntese de HDLs a partir de misturas entre a lama vermelha e soluções que contenham metais divalentes que atendam a estequiometria dos HDLs.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Síntese de HDLs a partir da lama vermelha;
- Caracterização mineralógica dos HDLs e fases paralelas eventualmente formadas, com determinação dos valores das celas unitárias;
- Caracterização dos principais ânions interlamelares;
- Avaliação da estabilidade térmica dos compostos sintetizados;
- Realização de testes de adsorção com metais pesados como Cr.

1.3. ESTRUTURA DA PESQUISA

Esta Tese observou os procedimentos e orientações metodológicos e ficou estruturada conforme o exposto a seguir:

- O primeiro capítulo apresenta a introdução, que posiciona o trabalho dentro do campo de pesquisa. São apresentados, também, os objetivos e a estrutura da Tese.
- O segundo capítulo 1 apresenta a revisão bibliográfica, onde são abordados os principais assuntos que fundamentam esta pesquisa;
- O terceiro capítulo apresenta os materiais e métodos, no qual são mostradas os materiais e métodos científicos experimentais utilizados na Tese;

- O quarto capítulo apresenta o primeiro artigo científico, intitulado *Síntese e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares a partir da Lama Vermelha*, publicado este ano na Revista Cerâmica;
- O quinto capítulo apresenta o segundo artigo científicos, intitulado *Raman scattering studies in layered double hydroxides (LDH) generated from red mud*, submetido a *Vibrational Spectroscopy*;
- O sexto capítulo apresenta o terceiro artigo científicos, intitulado *Estabilidade térmica de hidróxido duplo lamelares de Mg/(Al,Fe) obtidos a partir da lama vermelha*, submetido a Revista Química Nova;
- O sétimo capítulo relata a adsorção de Cr(IV) em soluções aquosas com HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃;
- O oitavo capítulo apresenta as conclusões gerais, elaboradas a partir dos resultados dos artigos científicos.

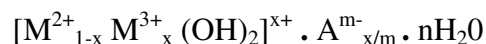
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos que apresentam dois cátions metálicos na lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas. São também chamados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas (Crepaldi & Valim,1998).

Estes materiais podem ser facilmente sintetizados em laboratório por diversos métodos, com possibilidade de se obter uma grande variedade destes, quanto à composição química.

Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, sendo este o motivo que torna este material bastante versátil. Os HDLs podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



Onde:

M^{2+} representa um cátion metálico divalente;

M^{3+} represente um cátion metálico trivalente;

A^{m-} representa um ânion intercalado (encontrado na região interlamelar);

m- carga do ânion;

x razão molar.

2.1.1. Estrutura

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas.

Para se entender a estrutura dos HDLs é necessária primeiramente conhecer a estrutura da brucita. A brucita ($Mg(OH)_2$) apresenta em sua estrutura cátions magnésio

localizados no centro de octaedros coordenados por ânion hidroxilas, sendo que estes octaedros compartilham arestas entre si formando camadas neutras e planas que são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas, unidas através de interações do tipo ponte de hidrogênio.

Nos HDLs, com a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica a da lamela da brucita. Para manter a eletroneutralidade do sistema é necessária a presença de ânion que, juntamente com moléculas de água, ocupam os espaços interlamelares, promovendo o empilhamento das lamelas (Vaccari *et al.*, 1998). Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como no caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares. Esta constituição forma um hidróxido duplo lamelar com a estrutura do tipo da hidrotalcita. A hidrotalcita é um mineral natural que contém cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e o ânion carbonato intercalado. A representação esquemática da estrutura dos HDLs é apresentada na Figura 1.

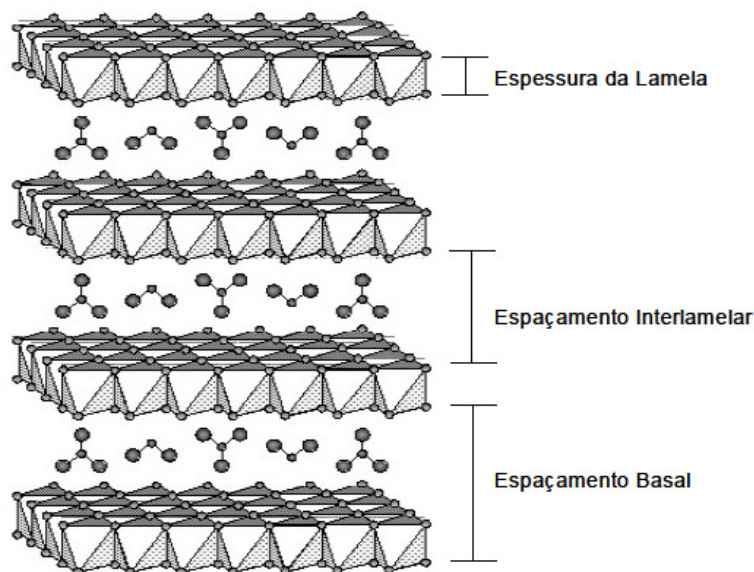


Figura 1. Representação esquemática da estrutura dos HDLs.

Os ânions e as moléculas de água localizados na região interlamelar são arrançados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas (Cavani *et al.*, 1991). A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução, sendo

que um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio (Crepaldi & Valim, 1998).

Para formar o HDL, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica, o que limita o raio iônico à valores entre 0,50 a 0,74 Å. Cátions maiores podem ser utilizados, mas neste caso o arranjo octaédrico é instável (Cavani *et al.*, 1991). Os cátions divalentes mais comum são o Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; enquanto que os cátions trivalentes mais comuns são o Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni (Roy *et al.*, 1992). Muitos autores utilizam várias combinações destes cátions divalentes e trivalentes na síntese de HDLs, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado (Reichle, 1986; Kuma *et al.*, 1989; Miyata & Kumura, 1973). Na Tabela 1 é apresentado o valor do raio iônico de alguns cátions que foram utilizados em sínteses de HDLs.

Tabela 1. Valores do raio iônico de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Be | Mg | Cu | Ni | Co | Zn | Fe | Mn | Cd | Ca |
| M ²⁺ | 0,30 | 0,65 | 0,69 | 0,72 | 0,73 | 0,74 | 0,76 | 0,80 | 0,97 | 0,98 |
| | Al | Ga | Ni | Co | Fe | Mn | Cr | V | Ti | In |
| M ³⁺ | 0,50 | 0,62 | 0,62 | 0,63 | 0,64 | 0,66 | 0,69 | 0,74 | 0,76 | 0,81 |

A razão entre os cátions metálicos M²⁺/M³⁺ é muito importante na formação dos HDLs, pois alteração na razão entre os cátions metálicos causa variação na densidade de carga da lamela, pois, a carga é gerada a partir da substituição isomórfica de cátions divalentes por cátions trivalentes. O valor de x (na fórmula geral) deve variar entre 0,14 e 0,50, com a formação de HDLs cuja razão M²⁺/M³⁺ pode variar entre 1 e 6 (Roy *et al.*, 1992). Para Cavani *et al.* (1991), o valor de x deve ficar entre 0,20 e 0,34, com a razão M²⁺/M³⁺ variando entre 2 e 4.

A redução da razão entre os cátions metálicos M²⁺/M³⁺ implica no aumento da densidade de carga na lamela, uma vez que cada cátion trivalente é responsável pela carga positiva. O aumento da densidade de carga resulta no aumento da quantidade de ânion intercalado, sendo que, para cada cátion trivalente deve ser intercalada uma quantidade equivalente de carga aniônica. Assim, uma das propriedades que a redução na densidade de carga na lamela proporciona é a capacidade de troca iônica. De maneira

contrária, o aumento da razão resulta na redução da densidade de carga e, conseqüentemente, na redução da quantidade de ânions intercalados (Roy *et al.*, 1992).

Na literatura, são encontrados HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na seqüência de empilhamento das lamelas, sendo um do sistema romboédrico e outro do sistema hexagonal (Rives, 1999). No sistema romboédrico o parâmetro “c” da célula hexagonal é igual a três vezes a distância entre duas lamelas adjacentes, pois uma camada ser deslocada em relação a posterior e a antecessora, de modo que a repetição periódica é obtida pelo empilhamento das lamelas de três em três. Este polítipo é representado pela notação 3R e faz parte do grupo espacial $\overline{R3m}$.

No sistema hexagonal o parâmetro “c” da célula hexagonal é igual a duas vezes a distância entre duas lamelas adjacentes, pois neste caso uma camada é deslocada em relação a anterior, sendo a repetição periódica obtida pelo empilhamento das lamelas de duas em duas. A notação do sistema hexagonal é 2H e este pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$. Na Figura 2 é mostrado um esquema que ilustra a diferença entre os polítipos 3R e 2H.

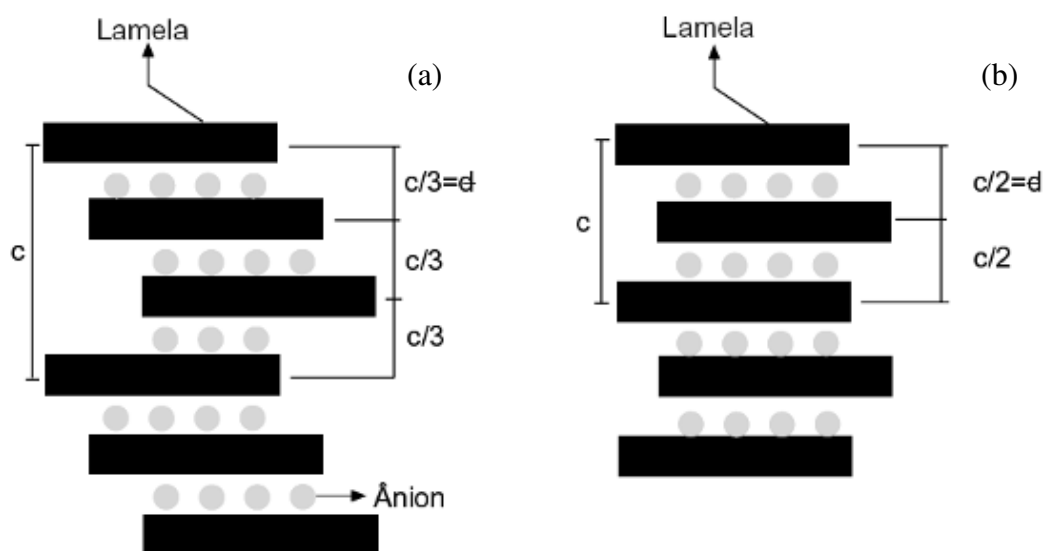


Figura 2. Esquema representação os polítipos 3R (a) e 2H (b).

Fonte: Adaptado de Crepaldi & Valim (1998).

Para o composto ser classificado como HDL, não é necessário que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos, também é possível a síntese de HDLs contendo mais de um cátion divalente e/ou trivalente, o que amplia ainda mais as possibilidades de variação na composição dos HDLs (Cavani *et al.*, 1991). Na literatura

é reportada a síntese de HDL contendo uma mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes, e alumínio como cátion trivalente (Indira *et al.*, 1994). Corrêa & Pöllmann (2004) sintetizaram HDLs contendo Cu e Zn como metais divalentes e alumínio como metal trivalente. Cunha *et al.* (2011) sintetizaram HDLs contendo Mg como metal divalente e Al e Fe como metal trivalente. Através da fórmula geral é possível prever infinitas combinações de cátions, que poderiam originar HDLs. Na Tabela 2 são mostradas várias destas combinações, que já foram estudadas e produziram HDLs.

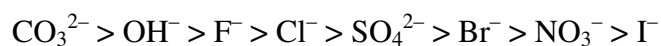
Tabela 2. Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

| Cátions Trivalentes | Divalentes | | | | | | | | | |
|------------------------|------------|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|
| | Mg | Ni | Zn | Cu | Co | Mn | Fe | Ca | Li* | Cd |
| Al | x | x | x | x | x | X | x | x | x | |
| Fe | x | x | | | x | | x | | | |
| Cr | x | x | x | x | | | | | | |
| Co | x | x | | | x | | | | | |
| Mn | x | x | | | | x | | | | |
| Ni | | x | | | | | | | | |
| Sc | x | | | | | | | | | |
| Ga | x | | | | | x | | | | |
| Ti** | | | | | x | | | | | |
| La | x | x | | | | | | | | |
| V | x | | | | | | | | | |
| Sb | x | | | | | | | | | |
| Y | x | | | | | | | | | |
| In | x | | | | | | | | | |
| Zr** | x | | | | | | | | | |

*Monovalente

**Tetravalente

Uma grande variedade de ânions pode fazer parte da estrutura dos HDLs, como, por exemplo, ânions orgânicos, inorgânicos e orgânicos-inorgânicos. O ânion intersticial tem uma grande importância nos HDLs, que é a estabilização da estrutura lamelar, pois quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará (Crepaldi & Valim, 1998). Miyata (1983) classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilizar as lamelas:



Quando a síntese de HDLs é realizada com ânions diferentes de CO_3^{2-} , é difícil evitar a contaminação da solução com CO_2 que se encontra no ar. O espaçamento interlamelar observado com o carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes e este fato foi relacionado à fortes interações do carbonato com as lamelas. Além disso, o CO_2 é muito abundante, o que explica a maior ocorrência deste ânion nas hidrotalcitas naturais (Cavani *et al.*, 1991).

A intercalação de mais de um tipo de ânion no domínio interlamelar é um fenômeno muito raro (Kooli *et al.*, 1993; Morpurgo *et al.*, 1994). A presença de dois ou mais tipos de ânions durante a síntese gera uma competição entre estes dois ânions, de modo que aquele que apresentar maior tendência em estabilizar o sistema e/ou estiver em maior quantidade será intercalado.

Na literatura encontram-se vários exemplos dos ânions intercalados, tais como: haletos (F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^-) (Cavani *et al.*, 1991; Roy *et al.*, 1992); oxo-ânions não metálicos (BO_3^{3-} ; CO_3^{2-} ; NO_3^- ; $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$; HPO_4^{2-} ; ClO_4^- ; SO_4^{2-} ; CrO_4^{2-} ; AsO_4^{3-} ; SeO_4^{2-} ; BrO_4^- ; etc.); polioxo-metalatos (VO_4^{3-} ; CrO_4^{2-} ; MnO_4^- ; $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$; etc.); complexos aniônicos de metais de transição ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{NiCl}_4]^{2-}$; etc.); ânions orgânicos (alquil sulfatos, carboxilatos, porfirinas, polímerosaniônicos, etc.).

Os HDLs apresentam moléculas de água, sendo que estas podem estar localizadas no domínio interlamelar (hidratando ânions intercalados), denominadas como moléculas de água intrínsecas. Além dessas, as moléculas de água podem estar adsorvidas na superfície dos cristalitos (água adsorvida do ambiente), sendo designadas moléculas de água extrínsecas. No primeiro caso as moléculas de água fazem parte da estrutura cristalina do HDL e no segundo sua quantidade depende da umidade relativa da atmosfera com a qual o HDL está em contato (Roy *et al.*, 1992; Crepaldi & Valim, 1998). O estado de hidratação dos HDLs é a soma dos termos: hidratação intrínseca e extrínseca. Na Figura 3 é mostrado uma representação esquemática dos domínios das moléculas de água nos HDLs.

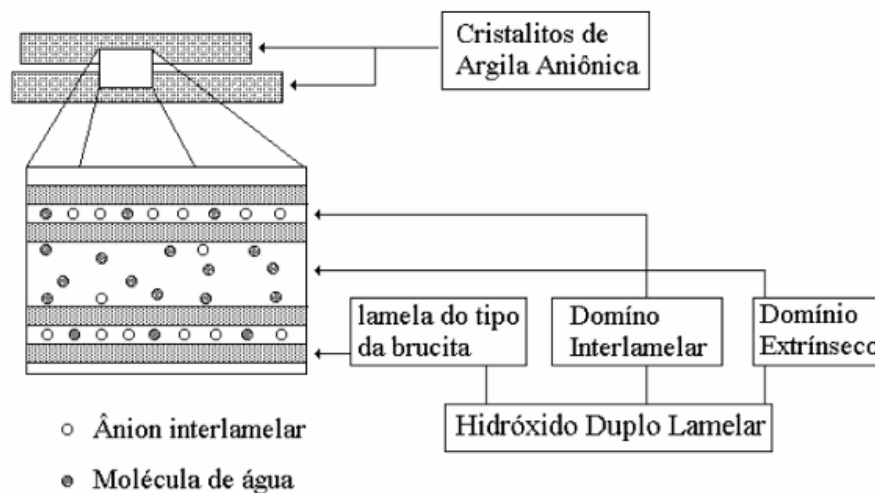


Figura 3. Visão esquemática dos domínios de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco.
Fonte: Crepaldi & Valim (1998).

2.1.2. Métodos de Síntese

Os HDLs podem ser sintetizados por vários métodos, que podem ser classificados de maneira geral como métodos de síntese direta ou indireta. Os métodos de síntese direta são: método sal-base ou co-precipitação, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel e preparação eletroquímica. Os métodos de síntese indireta utilizados são: método de troca aniônica direta em solução, troca aniônica em meio ácido, troca aniônica por regeneração do precursor calcinado e substituição aniônica em fase dupla.

A seguir serão detalhados os métodos diretos (co-precipitação a pH variável e constante) e métodos indiretos (troca aniônica por regeneração do precursor calcinado) utilizados neste trabalho.

2.1.2.1. Métodos de Síntese Direta

Na preparação dos HDLs o método mais utilizado é o de sal-base ou co-precipitação (Crepaldi & Valim, 1998; Crepaldi *et al.*, 2000). Este método também é conhecido como método de co-precipitação que pode ser realizado a pH variável (crescente e decrescente) (Reichle, 1986) e a pH constante (Cavani *et al.*, 1991; Roy *et al.*, 1992).

O método de co-precipitação a pH variável decrescente consiste na adição de uma solução dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução em pH alcalino contendo o ânion a ser intercalado. A co-precipitação a pH variável crescente consiste na precipitação simultânea onde se adiciona uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado sobre uma solução contendo os cátions. Ressalta-se, que como os cátions trivalentes tendem a precipitar em pH mais baixo que os divalentes, dificilmente serão obtidos HDLs puros através deste método (Cavani *et al.*, 1991).

O método da co-precipitação também pode ser realizado a pH constante, sendo que os compostos obtidos neste método apresentam maior homogeneidade, pureza de fase e cristalinidade do que os compostos obtidos por co-precipitação a pH variável. Este método consiste em adicionar uma solução contendo os sais dos cátions metálicos sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Durante a síntese, uma solução contendo NaOH ou KOH é adicionada para manter o pH constante num valor considerado como ótimo para co-precipitação (Crepaldi *et al.*, 2000). Na Figura 4 são apresentadas as faixas de pH ótimas para obtenção de alguns HDLs

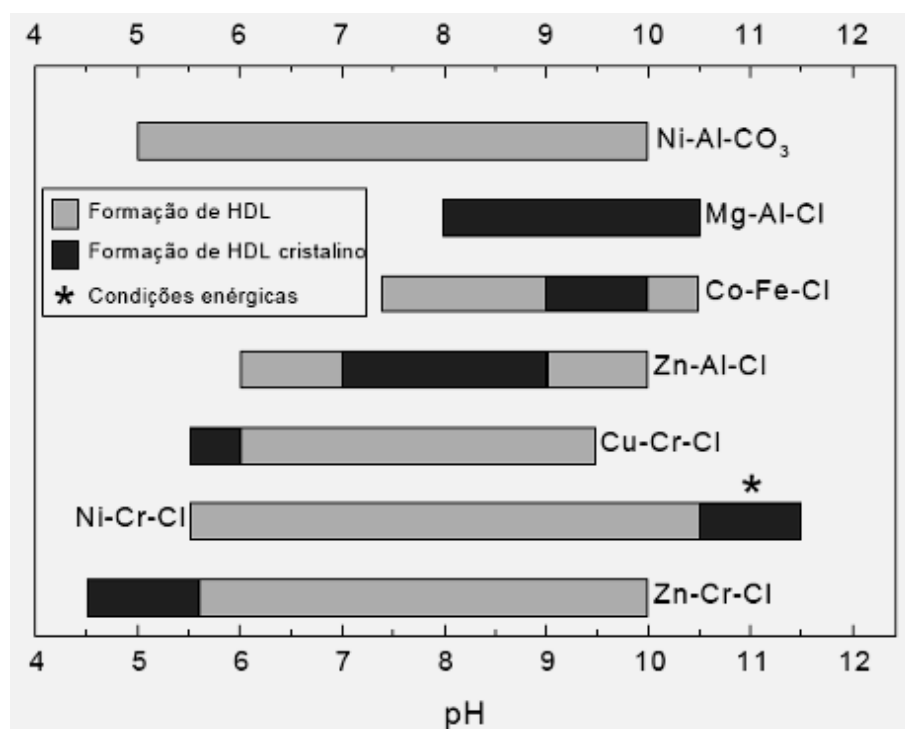


Figura 4. Domínios de pH e faixas ótimas para formação de alguns HDLs.

Fonte: Roy *et al.*, 1992.

2.1.2.2. Métodos de Síntese Indireta

Existem vários métodos de síntese indireta, sendo os mais usados o método de troca aniônica direta em solução e o método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado. No método de troca aniônica direta em solução os HDLs precursores utilizados são sintetizados por métodos diretos de síntese, sendo que os mesmos contêm como espécie interlamelar ânions que apresentam fraca interação com as lamelas, como por exemplo, cloreto ou nitrato. O método consiste em colocar o HDL precursor em contato com uma solução concentrada do ânion a ser intercalado, para que haja a substituição do cloreto ou nitrato pelo ânion de interesse (Crepaldi & Valim, 1998).

O método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado é baseado em uma propriedade dos HDLs chamada efeito memória. O HDL contendo o ânion carbonato é geralmente utilizado como precursor, devido ao comportamento deste ânion durante a calcinação. A calcinação deve ser realizada a uma temperatura adequada para decompor o ânion interlamelar em uma forma volátil, e não decompor as hidroxilas das lamelas, formando um óxido misto. Após a calcinação o material é colocado em contato com uma solução do ânion de interesse formando um novo HDL (Crepaldi & Valim, 1998). Este método é limitado a HDLs com composições Mg-Al e Zn-Al, que são os únicos que apresentam a propriedade efeito memória (Kooli, 1997).

Para que o composto apresente uma melhor cristalinidade, independentemente do método de síntese utilizado, se faz necessário o controle das variáveis envolvidas no processo, como por exemplo: a velocidade de adição das soluções, o grau de agitação, a temperatura da mistura e o pH final da suspensão formada. Na Tabela 3 são apresentados os fatores que influenciam a síntese de HDLs.

Tabela 3. Fatores que influenciam a síntese.

| Variáveis Estruturais | Variáveis de Preparação |
|--------------------------|--------------------------|
| Tamanho do cátion | pH |
| Valor de x^* | Método de precipitação |
| Estequiometria do cátion | Concentração do reagente |
| Mistura de cátions | Temperatura e agitação |
| Natureza do ânion | Lavagem e secagem |
| Tamanho do cátion | Presença de impurezas |

* $x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ razão molar dos cátions trivalentes

Fonte: Cavani *et al.*, 1991

Em muitos casos a otimização dos métodos de síntese não é suficiente para obtenção de HDLs com boa organização estrutural e pureza de fase. O tratamento hidrotérmico, posterior à precipitação, geralmente melhora a cristalinidade do precipitado. Este tratamento geralmente é feito no próprio meio de precipitação ou, alternativamente, filtrando o precipitado e recolocando-o em solução do ânion de interesse em um pH considerado como ideal, normalmente entre 7 e 8 para se evitar a contaminação por íons OH^- e/ou CO_3^{2-} (Tronto, 2001). Miyata (1980) estudaram o efeito do tratamento hidrotérmico em HDLs de Mg-Al-CO_3 , os resultados indicaram um aumento no tamanho dos cristais com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento.

2.1.3. Propriedades

Os HDLs apresentam um grande número de propriedades devido às diferentes combinações de cátions e ânions e aos diferentes métodos de sínteses com os quais estes compostos são produzidos. A seguir serão detalhadas as propriedades mais interessantes dos HDLs, que são: a porosidade e a elevada área superficial, a capacidade de troca iônica e o efeito memória.

2.1.3.1. Área Superficial e Porosidade

A área superficial e a porosidade são propriedades muito importantes na caracterização dos HDLs, pois as mesmas podem definir as aplicações destes materiais. A área superficial dos HDLs está relacionada com os métodos e condições de síntese. O valor da área superficial específica pode variar bastante, normalmente entre 50 e 100 m^2g^{-1} , sendo que o domínio interlamelar não está disponível devido sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água (Cavani *et al.*, 1991; Roy *et al.*, 1992).

Porém, valores de área superficial maiores que 100 m^2g^{-1} foram reportados na literatura técnica. Reichle (1986), sintetizou HDLs de Mg-Al-CO_3 utilizando tratamento hidrotérmico em várias temperaturas (entre 65°C e 300°C), obtendo um valor de 200 m^2g^{-1} para a amostra tratada na menor temperatura.

Normalmente, a porosidade dos HDLs pode variar bastante na faixa de microporos ($\Phi < 20 \text{ \AA}$) a de mesoporos ($20 \text{ \AA} > \Phi < 500 \text{ \AA}$) (Crepaldi & Valim, 1998; Reichle, 1986). De acordo com Reiche (1986), nos HDLs do sistema Mg-Al-CO₃ (na forma original e calcinados a 450°C), foi observado um aumento na quantidade de poros e uma diminuição no seu diâmetro (para a faixa de 75 a 300 Å no material original e para a faixa de 20 a 30 Å no material calcinado). Para HDLs calcinados essa quantidade de poros corresponde a 60% da área superficial. Isto significa que a calcinação nos HDLs causa um aumento expressivo em sua área superficial (Reichle, 1986).

2.1.3.2. Capacidade de Troca Iônica

A capacidade de troca iônica é uma das mais importantes propriedades dos HDLs, pois possibilita a síntese de novos compostos através da troca do ânion interlamelar. Esta propriedade, nos HDLs, depende da razão entre os cátions metálicos, da capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar e da massa molecular dos cátions e ânions envolvidos.

A razão entre os cátions divalentes e trivalentes (M^{2+} / M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica (Cavani *et al.*, 1991).

2.1.3.3. Efeito Memória

Esta é a propriedade de regeneração da estrutura lamelar, característica apenas em HDLs dos sistemas Mg-Al e Zn-Al intercalados com ânions que se decompõem termicamente (Kooli, 1997). Quando calcinados a certa temperatura, normalmente entre 673 e 823 K, estes materiais formam oxi-hidróxidos mistos, que são posteriormente colocados em solução aquosa, removendo os ânions presentes na solução.

Assim, esta propriedade é muito utilizada para indicar a capacidade de reconstituição da estrutura lamelar do material a partir da decomposição térmica

(calcinação) do HDL precursor (contendo ânions que se decomponham em compostos voláteis, como o carbonato) (Cardoso, 2002).

2.1.4. Aplicações

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo de sua composição química, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Entre as principais aplicações pode-se citar o uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, como adsorventes e trocadores aniônicos e em aplicações industriais, ambientais e medicinais.

Nas aplicações ambientais os HDLs têm sido muito utilizados como adsorventes e/ou trocadores de ânions para remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas, principalmente no tratamento de efluentes industriais (Goswamee, 1998). Menzies *et al.* (2004) sugerem a síntese de HDLs a partir da lama vermelha, com adição de substâncias ou soluções enriquecidas em metais bivalentes.

2.2. PROCESSO BAYER

O processo Bayer é o principal método utilizado no mundo para a produção de alumina (Smith, 2009). As etapas que compõem o processo Bayer são a digestão, clarificação, precipitação e calcinação. A produção de alumina através do processo Bayer pode ser esquematicamente observada nas Figuras 5 e 6.

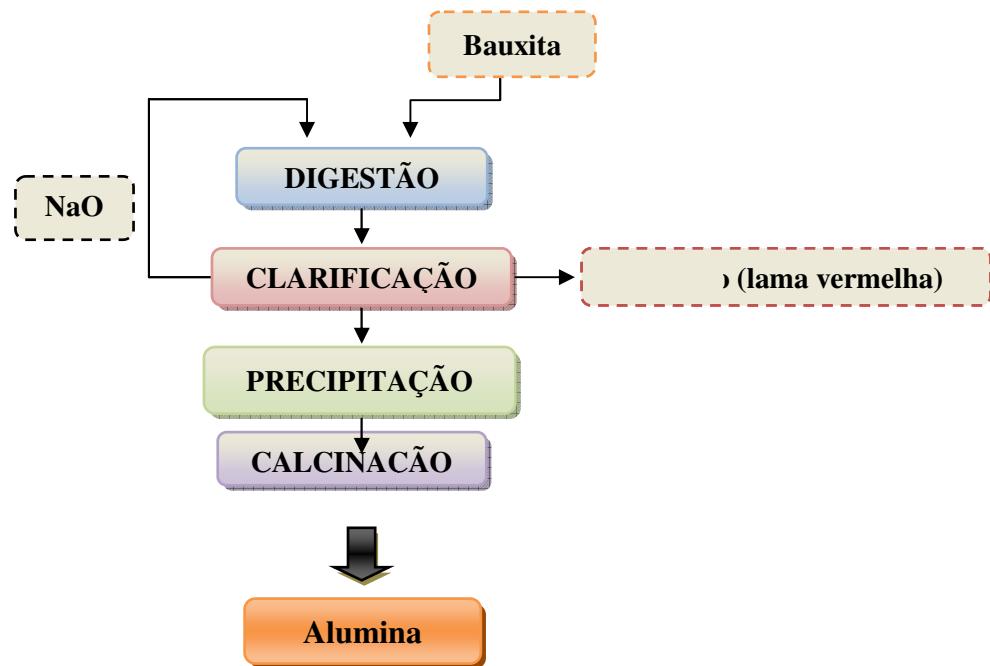


Figura 5. Esquema do método de produção da alumina.

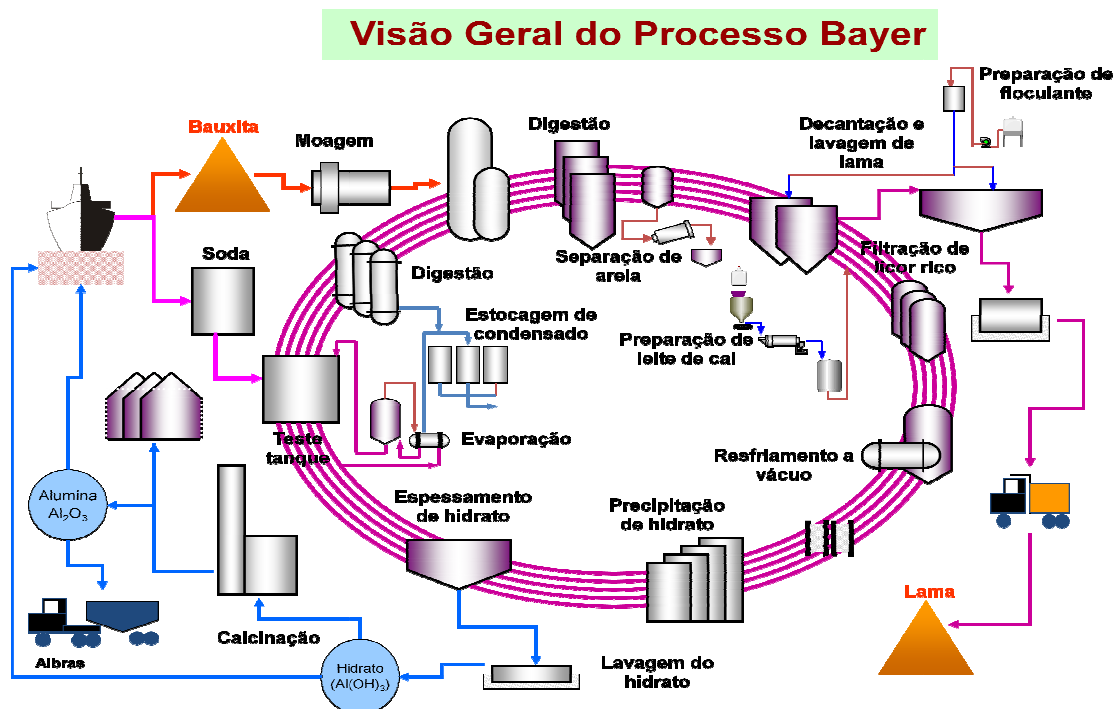


Figura 6. Fluxograma do Processo Bayer.

Fonte: ALUNORTE.

A etapa inicial do processo Bayer, denominada digestão, envolve num primeiro momento a britagem e moagem da bauxita, seguida pela digestão propriamente dita com uma solução cáustica de hidróxido de sódio (NaOH) sob temperatura e pressão (Silva *et al.*, 2007). As condições em que se processa a digestão (concentração, temperatura e pressão), variam de acordo com as propriedades da bauxita. Plantas modernas comumente operam em temperaturas entre 200 e 240 °C, e pressão em torno de 30 atm, sendo que nestas condições a maioria das espécies contendo alumínio é dissolvida, formando um licor verde (WAO, 2008). A adição de CaO, na etapa de digestão, tem como principal objetivo promover a diminuição, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio (Constantino, 2002).

A etapa seguinte, denominada clarificação, é uma das mais importantes do processo, consiste na separação do resíduo sólido insolúvel rico em óxido de ferro (lama vermelha) da solução de aluminato de sódio, Na[Al(OH)₄] (licor verde). Normalmente as técnicas empregadas envolvem espessamento seguido de filtração. O espessamento é um processo de decantação, em que o resíduo proveniente da digestão é encaminhado para unidades denominadas de espessadores. O objetivo destas unidades é adensar o resíduo, aumentando seu teor de sólidos, para recuperar a maior quantidade de NaOH possível e fornecer um “overflow” para a filtragem (Silva *et al.*, 2007). Nesta fase é comum a adição de polímeros (como hidroxamatos e poliacrilamida) para induzir a floculação das partículas nos espessadores ou até mesmo a utilização de processos de separação com membranas poliméricas (IOM3, 2008).

Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando o filtrado é resfriado e o Al(OH)₃ é precipitado pela adição de partículas (germes de cristalização) de hidróxido de alumínio. Após esta etapa, a alumina cristalizada é encaminhada para a etapa seguinte, denominada calcinação, e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão (IOM3, 2008).

Na etapa de calcinação, a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e posteriormente seca. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000 °C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco (IOM3, 2008; WAO, 2008). O resíduo insolúvel (lama vermelha) sofre uma lavagem, através de um processo de sedimentação com fluxo de água em contracorrente e posterior deságüe para a recuperação do NaOH.

A lama vermelha formada durante a clarificação é composta por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (geralmente presente em traços).

2.3. LAMA VERMELHA

A composição química da lama vermelha depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial (Silva *et al.*, 2007). Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (McConchie *et al.*, 2002).

Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb podem estar presentes como elementos-traço (Pradhan *et al.*, 1996). As fases minerais mais comuns são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a magnetita (Fe_3O_4), a boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$), o quartzo (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 (CaCO_3) e gibbissita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Brunori *et al.*, 2005; Pradhan *et al.*, 1996). A lama vermelha é constituída por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44 μm , i.e. 325 mesh), apresenta uma área superficial de 13-22 m^2g^{-1} e tem como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13) (Pradhan *et al.*, 1996).

A qualidade da jazida de bauxita utilizada no processo influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos com que esta é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição adotada (Silva *et al.*, 2007). Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida. Levando-se em consideração estes parâmetros, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada. Na literatura são referenciados valores entre 1 a 2 toneladas de lama vermelha por ton de alumina produzida (McConchie *et al.*, 2002; Genç-Fuhrman *et al.*, 2004; Santora *et al.*, 2006; Genç *et al.*, 2003).

Segundo Díaz *et al.* (2004), no ano de 2000 foram geradas 84,1 milhões de ton de lama vermelha em todo o mundo, já Pradhan *et al.* (1996), ao considerarem a

capacidade das fábricas de alumínio, afirmam que o volume de lama vermelha gerado no mundo dobra a cada década. Assim, observa-se que a quantidade de lama vermelha gerada anualmente em todo o mundo é muito grande e que um resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas representa um sério problema ambiental.

A disposição não adequada da lama vermelha pode acarretar em problemas como: a) contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; b) contato direto com animais, plantas e seres humanos; c) o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina; d) impacto visual sobre uma extensa área. Alguns casos de acidentes ambientais provocados pela disposição inadequada da lama vermelha em vários países são relatados na literatura.

Assim, a crescente preocupação ambiental com a disposição aceitável de resíduos tóxicos, tais como a lama vermelha, gerou um número maior de pesquisas em torno da utilização deste resíduo. As principais aplicações resumem-se em: utilização como matéria-prima na indústria de cimento, fabricação de materiais de construção, fabricação de ladrilhos cerâmicos e recuperação de metais de valor (Sujana, 1996). Além disso, de acordo com Douglas e Degens (2006), a lama vermelha tem o potencial de diminuir a acidez de águas de drenagem de minas, águas contaminadas e solos contaminados por metais pesados. Isso ocorre pelo fato da lama vermelha ser fortemente alcalina.

Na recuperação de áreas degradadas a lama vermelha é utilizada na remediação de áreas contaminadas e no tratamento de efluentes líquidos, tendo sido utilizada com sucesso no tratamento de águas ácidas de minas (Fahey *et al.*, 2002; Doye & Duchesne, 2003). A lama vermelha também é utilizada na remediação de solos contaminados por metais pesados (Santora *et al.*, 2006). Na indústria química a lama vermelha tem sido utilizada como catalisador em várias aplicações como, por exemplo, na degradação de compostos orgânicos voláteis (COV) (Halász *et al.*, 2005) e na degradação de compostos organoclorados (Ordóñez *et al.*, 2002).

As propriedades 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 pesados Cu(II), Pb(II), Cd (II), Cr(VI) e ânions como fosfato (PO_4^{3-}) e pigmentos têxteis (Akay *et al.*; 1998; Apak *et al.*, 1998a; Apak *et al.*, 1998b; Çengelöglu *et al.*, 2001; Gupta *et al.*, 2001; Genç *et al.*, 2003; Genç-

Fuhrman *et al.*, 2004; Genç-Fuhrman *et al.*, 2005; Silva Filho *et al.*, 2005; Brunori *et al.*, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Matéria Prima

A lama vermelha utilizada nesse trabalho foi coletada após a digestão industrial da bauxita da planta industrial da ALUNORTE – PA. A amostra de lama vermelha foi pulverizada, digerida em ácido clorídrico (HCL) e, posteriormente, filtrada e lavada com água deionizada para obtenção da solução de lama vermelha, e, então, usada como fonte de cátions para obtenção de HDLs.

3.1.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentaram grau de pureza analítica e foram empregados sem purificação prévia, sendo sua fórmula molecular e procedência descritos na Tabela 4. Nos procedimentos da síntese, toda a água utilizada, tanto na preparação das soluções, quanto na lavagem do material sólido, foi deionizada.

Tabela 4. Reagentes utilizados nas sínteses.

| Reagente | Fórmula Molecular | Marca | Pureza |
|---------------------|--------------------------------------|-------|--------|
| Ácido Clorídrico | HCl | Merck | >37% |
| Cloreto de Magnésio | MgCl ₂ .6H ₂ O | Fluka | >99% |
| Hidróxido de Sódio | NaOH | Fluka | >98% |

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.2.1. Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

A preparação dos HDLs utilizados neste trabalho seguiu os métodos da co-precipitação a pH variável (decrecente), baseado na sistemática descrita por Reichle (1986), e método a pH constante, baseado na sistemática descrita por Cavani *et al.*, 1991.

Para a síntese foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio em meio aquoso, soluções de cloreto magnésio hexa-hidratado e concentração comum de lama vermelha. O experimento consistiu em adicionar a solução de lama vermelha e cloreto de magnésio (Solução A) na solução de NaOH (Solução B), a temperatura ambiente, sob forte agitação. Após a co-precipitação, o gel de síntese é submetido a um banho hidrotérmico e, em seguida, os sólidos resultantes foram filtrados a vácuo utilizando papel de filtro faixa azul, lavados com grande quantidade de água deionizada até atingir um pH neutro e secos a 100 °C. Na Figura 7 é apresentado um esquema de preparação dos HDLs.

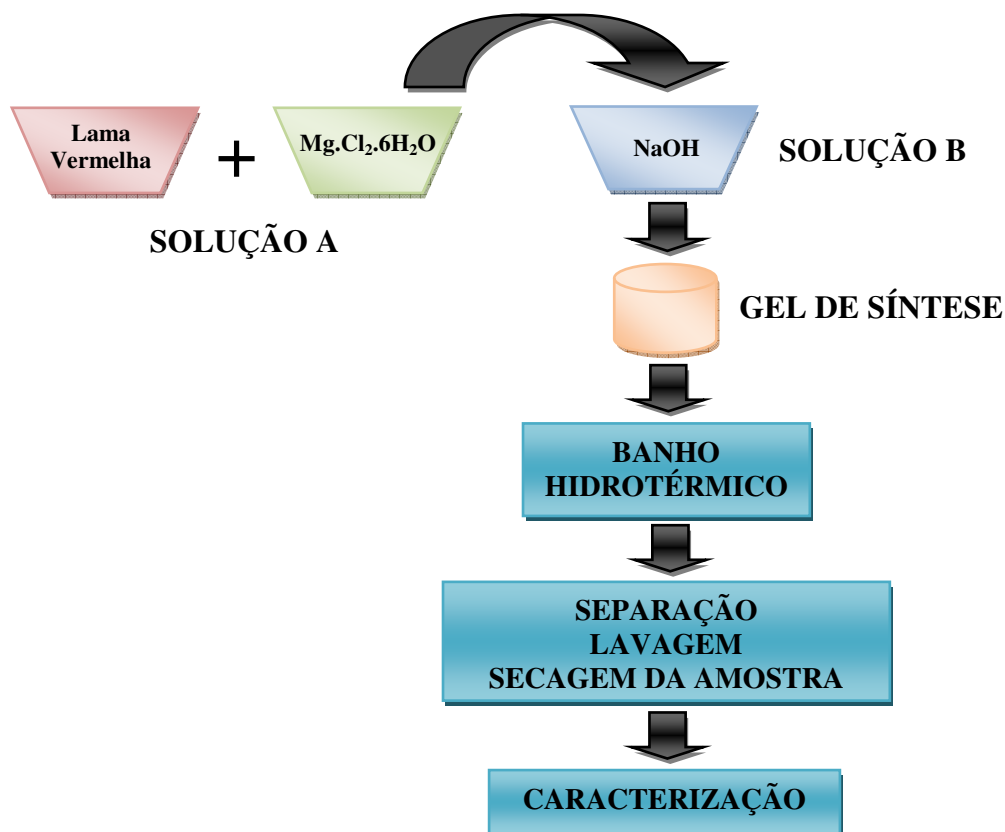


Figura 7 - Esquema de preparação dos HDLs.

3.3. MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Caracterização da Lama Vermelha

A caracterização mineralógica foi feita por difração de raios X. Para determinar a concentração dos elementos importantes para a síntese foram seguidos métodos químicos clássicos. A concentração do alumínio e do ferro foi determinada por titrimétrie e a de magnésio por espectrometria de absorção atômica, Perkin-Elmer 3300, com comprimento de onda 285,2 nm. O gás de ionização utilizado foi acetileno.

3.3.2. Caracterização dos HDLs

3.3.2.1. Difração de Raios X

As análises por difração de raios-X (método do pó, DRXP), foram realizadas em um difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW 3050/60 (θ/θ), tubos de raios X cerâmico e anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200 W-60kv). Os registros foram obtidos no intervalo de 5 a 80° 2 θ . 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*).

3.3.2.2. Espectrometria na Região do Infravermelho

As medidas de espectroscopia no IR foram processadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 1760 x FT-IR, acoplado a um microcomputador, com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . A amostra foi preparada misturando-se, 0,0015g da amostra analisada com 0,2000g de brometo de potássio (KBr), utilizado como referência. Essa mistura foi triturada e prensada sob pressão de 1,8 Kbar, obtendo-se assim uma pastilha translúcida.

3.3.2.3. Análise Termogravimétrica

As medidas para as análises conjugadas DTA e TG foram obtidas no termoanalisador *Stanton Redcroft*, equipado com um programador de temperatura e uma micro balança, 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.

3.3.2.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

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 μ 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 ouro e platina.

3.3.2.5. Espectroscopia de dispersão de energia de raios X

A proporção de cátions metálicos M(II)/M(III) foi obtida por meio da análise por espectroscopia de dispersão de energia de raios X em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo LEO-1430. As condições de análises foram corrente do feixe de elétrons de 90 μ A, voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm.

3.3.2.6. Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Jobin-Yvon, modelo TXLi320, equipado com um sistema de detecção CCD (*charge-coupled device*) para detectar a luz espalhada. Radiação a laser HeNe foi utilizada como fonte de excitação com resolução espectral a 2 cm^{-1} . O feixe do laser foi focalizado utilizando um microscópio Olympus BHSM.

4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA (Publicado na Revista Cerâmica, 57, 2011)

(Synthesis and characterization of layered double hydroxides from red muds)

M. V. P. O. Cunha, J. A. M. Corrêa

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém, PA 66093-110

Resumo

O resíduo do refino da bauxita, comumente conhecido como lama vermelha, tem mostrado ser capaz de ligar metais traços tais como o cobre, cádmio, zinco, cromo, níquel e chumbo sob condições apropriadas. A neutralização da lama vermelha é necessária porque essa lama é tipicamente cáustica, com pH em torno de 13. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas envolvendo a utilização da lama vermelha, porque ela contém uma série de elementos valiosos. Assim a utilização da lama vermelha como material de construção e como adsorvente é atrativa porque ela é utilizada em grande quantidade. Nada pode ser feito sem descartar componentes valiosos como titânio, zircônio e principalmente ferro. A síntese de hidrotalcita conectada com a reciclagem de soluções alcalinas representa uma maneira efetiva de uso dessa solução considerando a forte demanda por proteção ambiental no mundo. Os compostos tipo hidrotalcita, precipitados durante a neutralização da lama, também removem oxi-ânions de metais de transição através da combinação de intercalações e adsorção de espécies aniônicas na sua superfície externa. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) vêm sendo investigados à muitos anos como materiais hospedeiros para uma variedade de reações de intercalação de ânions. A estrutura lamelar dos HDLs pode ser usada para controlar a adição ou remoção de uma variedade de espécies químicas, tanto orgânicas quanto inorgânicas. Isto é alcançado através de sua habilidade de adaptar a separação das lamelas de hidróxidos, e da reatividade da região interlamelar. O material resultante adsorve ânions quando colocado em soluções e reverte a estrutura da hidrotalcita. Avanços significativos têm sido alcançados recentemente na caracterização desses materiais, incluindo estudos estruturais sobre o mecanismo de intercalação. O objetivo desse

trabalho foi a síntese e caracterização de HDLs a partir da lama vermelha, e testar esses materiais como adsorventes de metais pesados.

Palavras-chave: lama vermelha, hidróxidos duplos lamelares, síntese.

Abstract

Bauxite refinery residues, commonly known as "red mud", have been shown to be capable of binding trace metals such as copper, cadmium, zinc, chromium, nickel and lead under suitable conditions. Neutralisation of red mud is necessary because red muds are typically highly caustic, with a reaction pH of about 13. Much research has been carried out on utilization of red mud because it contains a lot of valuable components. Although utilization of the red mud as building material and as an adsorbent is attractive because the red mud is used in bulk, nothing can be done without discarding valuable components such as titanium, zirconium and the main iron. Hydrotalcite-synthesis connected with recycling of alkali-solution is a prospective way for effective use of the solution under the strong demand for the environmental protection in the world. The hydrotalcite-like compounds, precipitated during neutralisation, also remove oxy-anions of transition metals through a combination of intercalation and adsorption of the anionic species on the external surfaces. Layered double hydroxides (LDHs) have been investigated for many years as host materials for a range of anion exchange intercalation reactions. The lamellar structure of LDHs can be used for the controlled addition or removal of a variety of species, both organic and inorganic. This is achieved through their ability to adjust the separation of the hydroxide layers, and the reactivity of the interlayer region. The resultant material adsorbs anions when placed in solution and reverts to the hydrotalcite structure. Significant advances have been made recently on the characterisation of these materials, including structural studies on the mechanism of intercalation. The aim of this work was the synthesis and characterizations of HDLs from red muds that will be tested as adsorbent material for heavy metals.

Keywords: red mud, layered double hydroxides (LDHs), synthesis.

1. INTRODUÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são compostos que apresentam dois cátions metálicos na lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas. São também chamados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas [1]. Estes compostos têm fórmula geral: $M_a(II)M_b(III)(OH)_{2a+2b}(X^-)_b \cdot nH_2O$ onde M(II) é um metal divalente, M(III) um metal trivalente e X um ânion intercalado. Os ânions e as moléculas de água localizados na região interlamelar são arranjados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas [2]. A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução, sendo que um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio [1].

Os HDLs, naturais ou sintéticos, contendo vários cátions metálicos vêm sendo sintetizados e estudados por diversos pesquisadores. Os cátions divalentes mais comuns são o Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; enquanto que os cátions trivalentes mais comuns são o Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni [3]. Muitos autores utilizam várias combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDLs, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado [4-6]. Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações. Entre as aplicações, sugere-se na literatura a síntese de HDLs a partir da lama vermelha, com adição de substâncias ou soluções enriquecidas em metais bivalentes [7].

A lama vermelha representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição. Em consequência, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento cita entre as atividades industriais mais poluentes a indústria de metais não-ferrosos, e, dentre estes, a do alumínio [8].

O Brasil é um dos maiores produtores de bauxita, ocupando lugar de destaque no cenário mundial. A produção nacional de bauxita chegou recentemente à cerca de 13 milhões de toneladas/ano, colocando o Brasil entre os quatro principais produtores. No Estado do Pará encontram-se as principais reservas nacionais, situadas nos municípios de Oriximiná, Almeirim, Juruti, Faro, Paragominas e S. Domingos do Capim. De acordo com a Associação Brasileira do Alumínio as principais empresas que trabalham

com a extração da bauxita são: Mineração Rio do Norte S.A. (Porto Trombetas, Oriximiná, Pará), Companhia Brasileira de Alumínio, Alumínio S.A., Alumínio do Brasil S.A. [9]. No município de Barcarena está localizada a Alunorte, que beneficia a bauxita extraída pela MRN. Atualmente, a Alunorte caminha para se tornar a maior refinaria de alumina do mundo. Tem produção de 4,4 milhões de toneladas anuais, devendo ampliar a produção para 6,3 milhões de toneladas até 2008 [10].

A disposição não adequada da lama vermelha pode acarretar em problemas como: a) contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; b) contato direto com animais, plantas e seres humanos; c) o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina; d) impacto visual sobre uma extensa área. Alguns casos de acidentes ambientais provocados pela disposição inadequada da lama vermelha em vários países são relatados na literatura.

Assim, a crescente preocupação ambiental com a disposição aceitável de resíduos tóxicos, tais como a lama vermelha, gerou um número maior de pesquisas em torno da utilização deste resíduo. As principais aplicações resumem-se em: utilização como matéria prima na indústria de cimento, fabricação de materiais de construção, fabricação de ladrilhos cerâmicos e recuperação de metais de valor [11]. Além disso, a lama vermelha tem o potencial de diminuir a acidez de águas de drenagem de minas, águas contaminadas e solos contaminados por metais pesados. Isso ocorre pelo fato da lama vermelha ser fortemente alcalina [12]. Na recuperação de áreas degradadas a lama vermelha é utilizada na remediação de áreas contaminadas e no tratamento de efluentes líquidos, tendo sido utilizada com sucesso no tratamento de águas ácidas de minas [13, 14]. A lama vermelha também é utilizada na remediação de solos contaminados por metais pesados [15].

Na indústria química a lama vermelha tem sido utilizada como catalisador em várias aplicações como, por exemplo, na degradação de compostos orgânicos voláteis (COV) e na degradação de compostos organoclorados [16, 17]. 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 pesados Cu(II), Pb(II), Cd (II), Cr(VI) e ânions como fosfato (PO_4^{3-}) e pigmentos têxteis [18-27]. No tratamento de esgotos domésticos, a lama tem sido utilizada tanto para a remoção de fósforo e formas de nitrogênio (NH_4^- e NO_3^-) como para a remoção de vírus e bactérias [28, 29]. Na literatura é reportada a

utilização da lama vermelha para a adsorção e clarificação de chorume, obtendo uma redução na carga orgânica de aproximadamente 60% de remoção de cor [30-31].

Produtos desenvolvidos a partir da lama vermelha para o tratamento de matrizes ambientais receberam denominação comercial e alguns foram patenteados como, por exemplo, a Kaiser Aluminium & Chem. Co. que desenvolveu um adsorvente denominado de Cajunite®; a Virotec Int. Ltd. que desenvolveu um processo em que se obtém um adsorvente a partir da lama vermelha neutralizada com água do mar, que patenteou como Basecon® e o produto obtido como Bauxsol6 [26, 32, 33]. A indústria Alcoa, juntamente com o Departamento de Agricultura do Oeste da Austrália, desenvolveu o Alkaloam®, para uso agrícola [34]. Além desses usos, a lama vermelha neutralizada pode ser utilizada como material de partida para a produção de vários produtos, entre eles os HDLs, que por sua vez, podem ser aplicados em processos de remediação ambiental.

Assim, o objetivo desse estudo é compreender que fatores controlam a síntese de HDLs diretamente a partir da lama vermelha para posteriormente testar esse material como adsorvente de metais pesados. A escolha do tema levou em consideração as adversidades decorrentes dos processos de síntese dos HDLs a partir da lama vermelha, e, ao fato desse resíduo apresentar cátions trivalentes e tetravalentes que podem servir como matéria prima para a produção dos HDLs por adição de compostos contendo elementos bivalentes. Serão apresentados os resultados da síntese de três experimentos, no qual foi variado o tempo de gotejamento e tempo de banho hidrotérmico.

2. EXPERIMENTAL

A lama vermelha utilizada nesse trabalho foi coletada após a digestão industrial da bauxita da planta industrial da Alunorte, PA. A preparação dos HDLs utilizados seguiu os métodos da co-precipitação a pH variável (decrecente) [4], e pH constante [1]. Os HDLs foram sintetizados a partir de soluções de hidróxido de sódio, soluções de cloreto de magnésio hexa-hidratado e lama vermelha dissolvida em ácido clorídrico, atendendo a estequiometria dos hidróxidos duplos lamelares, com a razão x ($M^{3+}/M^{3+} + M^{2+}$) variando de 0,2 a 0,4 e a razão molar R (M^{2+}/M^{3+}) variando de 4,0 a 1,5. Após a formação do precipitado e término do gotejamento, os compostos foram submetidos a um tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas para avaliar seu efeito sobre a

formação e cristalinidade dos compostos. Em seguida os compostos foram resfriados à temperatura ambiente, lavados com grande quantidade de água deionizada e levados a estufa para secagem. Os HDLs secos foram então caracterizados por difração de raios X (método do pó), espectroscopia na faixa do infravermelho (IV), análise térmica (ATD/TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O trabalho foi dividido em seis experimentos, no qual foi variado o tempo de gotejamento (3, 5 e 7 h) e o tempo de banho hidrotérmico (5, 10, 20, 30 e 60 dias) nos experimentos 1, 2 e 3; a temperatura do banho hidrotérmico no experimento 4; a razão molar no experimento 5; o pH no experimento 6. Na Tabela I são mostradas a identificação dos compostos sintetizados e as condições de sínteses.

Tabela I - Identificação dos compostos sintetizados e condições de sínteses.

[Table I - Identification of the compounds synthesized and conditions of synthesis.]

| Experimentos | Compostos sintetizados | Tempo de gotejamento (horas) | Tempo do banho hidrotérmico (dias) | Temperatura do banho hidrotérmico (°C) | Razão Molar (teórica) | pH |
|---------------|------------------------|------------------------------|------------------------------------|--|-----------------------|----|
| Experimento 1 | HDL-2 | 7 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 10 |
| | HDL-10 | 7 | 10 | 80 | R:2; x:0,33 | 11 |
| | HDL-3 | 7 | 20 | 80 | R:2; x:0,33 | 11 |
| | HDL-13 | 7 | 30 | 80 | R:2; x:0,33 | 10 |
| | HDL-11 | 7 | 60 | 80 | R:2; x:0,33 | 9 |
| Experimento 2 | HDL-18 | 5 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 12 |
| | HDL-16 | 5 | 10 | 80 | R:2; x:0,33 | 11 |
| | HDL-15 | 5 | 20 | 80 | R:2; x:0,33 | 10 |
| | HDL-14 | 5 | 30 | 80 | R:2; x:0,33 | 12 |
| | HDL-12 | 5 | 60 | 80 | R:2; x:0,33 | 10 |
| Experimento 3 | HDL-23 | 3 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 9 |
| | HDL-22 | 3 | 10 | 80 | R:2; x:0,33 | 11 |
| | HDL-21 | 3 | 20 | 80 | R:2; x:0,33 | 11 |
| | HDL-20 | 3 | 30 | 80 | R:2; x:0,33 | 13 |
| | HDL-19 | 3 | 60 | 80 | R:2; x:0,33 | 13 |
| Experimento 4 | HDL-25 | 5 | 5 | TA* | R:2; x:0,33 | 9 |
| | HDL-28 | 5 | 5 | 40 | R:2; x:0,33 | 9 |
| | HDL-26 | 5 | 5 | 60 | R:2; x:0,33 | 9 |
| | HDL-18 | 5 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 12 |
| | HDL-27 | 5 | 5 | 100 | R:2; x:0,33 | 10 |
| Experimento 5 | HDL-30 | 5 | 5 | 80 | R:1,5; x:0,4 | 13 |
| | HDL-18 | 5 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 12 |
| | HDL-31 | 5 | 5 | 80 | R:2,3; x:0,3 | 13 |
| | HDL-33 | 5 | 5 | 80 | R:3; x:0,25 | 13 |
| | HDL-32 | 5 | 5 | 80 | R:4; x:0,20 | 13 |
| Experimento 6 | HDL-34 | 5 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 7 |
| | HDL-35 | 5 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 8 |
| | HDL-37 | 5 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 9 |
| | HDL-36 | 5 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 10 |
| | HDL-38 | 5 | 5 | 80 | R:2; x:0,33 | 11 |

*TA: Temperatura Ambiente

2.1. Caracterização dos materiais

Inicialmente foi feita a caracterização química e mineralógica da lama vermelha. A caracterização mineralógica foi feita por difração de raios X. Para determinar a concentração dos elementos importantes para a síntese foram seguidos métodos químicos clássicos. A concentração do alumínio e do ferro foi determinada por titrimetria e a de magnésio por espectrometria de absorção atômica, Perkin-Elmer 3300, com comprimento de onda 285,2 nm. O gás de ionização utilizado foi acetileno. As fases mineralógicas nos compostos sintetizados foram determinadas por difração de raios X, método do pó, em amostra total em um difratômetro de raios X PANalytical X'Pert com goniômetro PW 3050/60 (teta/teta), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60 kV e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Co ($k\alpha_1$ 1,78901 Å). A aquisição de dados foi de 5 a 80° 2 θ .

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram processadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer 1760, com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. Para a análise as amostras foram preparadas a partir de misturas de 0,0015 g do composto sintetizado com 0,2 g de brometo de potássio. Essas misturas foram trituradas e prensadas sob pressão de 1,8 kbar, obtendo-se assim pastilhas translúcidas.

A análise termogravimétrica foi obtida 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, massa de amostra entre 10 a 20 mg, taxa de aquecimento 5 °C/min, temperatura máxima 1100 °C.

A concentração do alumínio foi determinada por titrimetria. A concentração de magnésio e ferro foi determinada por espectrometria de absorção atômica, Perkin Elmer 3300, com comprimento de onda 285,2 nm para o magnésio e $\lambda = 248,3$ nm para o ferro. O gás de ionização utilizado foi o acetileno.

A determinação da quantidade da água de hidratação foi determinada por análise termogravimétrica.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento LEO-1430. As condições de análises para imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons 90 μ A, voltagem 10 kV e distância de trabalho 12-15 mm. As amostras foram metalizadas com uma liga de ouro e platina. Concomitante

às análises de microscopia, foi determinada a proporção de cátions metálicos M(II):M(III) por meio da análise de espectroscopia de dispersão de energia de raios X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais constituintes mineralógicos da lama vermelha utilizada neste trabalho foram gibbsita, hematita, anatásio, goethita, sodalita. A concentração dos elementos mais abundantes mostra os teores de Al_2O_3 (23,05%), Fe_2O_3 (36,35%), TiO_2 (3,45%), SiO_2 (13,78%), Na_2O (11,20%) e perda ao fogo (10,19%). Como a amostra de lama vermelha apresentou aproximadamente 36% Fe, na análise de DRX foi necessário mudar a janela do discriminador para diminuir o background proveniente da fluorescência do Fe.

A indexação dos picos basais nos difratogramas obtidos a partir dos materiais preparados foi realizada por comparação com o padrão do banco de dados do programa da Philips (X-Pert High Score), utilizando os padrões JCPDS-ICDD. O padrão utilizado foi a hidrotalcita [Mg-Al-CO_3], arquivo 89-0460, HDL catalogado nesse banco de dados. Após a indexação dos picos, utilizou-se a equação de Bragg para determinar os espaçamentos basais, que foram calculados pela média das distâncias encontradas para os picos basais identificáveis e de boa definição.

Na Fig. 1 são mostrados os resultados das análises de difração de raios X dos compostos sintetizados nos experimentos 1, 2 e 3, para o tempo de banho hidrotérmico de 5 dias e tempo de gotejamento de 7 h, 5 h e 3 h, respectivamente. Os difratogramas mostram que os compostos podem ser caracterizados como lamelares devido à repetição dos picos basais (003, 006, 009, 012, 015, 018, 110 e 113). Por meio dos valores obtidos dos picos de índice 003 e 006, foi possível calcular o espaçamento basal médio 7,62 Å. Este valor é característico para HDLs com intercalação do ânion carbonato [35]. Na Figura 2 é apresentado o resultado da análise de difração de raios X no pó (DRXP) do composto sintetizado no experimento 2, HDL LV-14, para o tempo de gotejamento de 5h, com banho hidrotérmico de 30 dias há uma temperatura de 80°C.

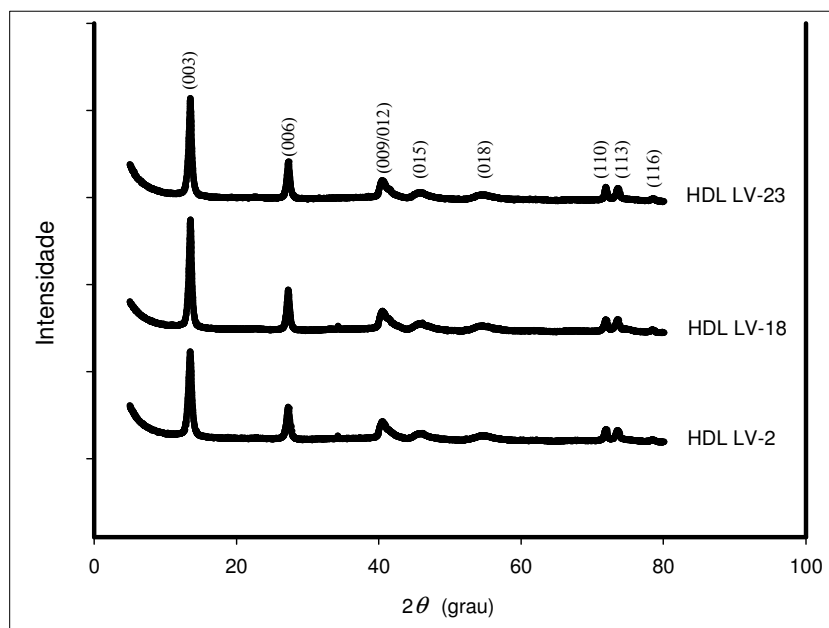


Figura 1: Difratoigramas de raios X dos compostos sintetizados no experimento 1 (HDL LV-2), experimento 2 (HDL LV-18) e experimento 3 (HDL LV-23).

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of compounds of experiment 1 (HDL LV-2), experiment 2 (HDL LV-18) and experiment 3 (HDL LV-23).]

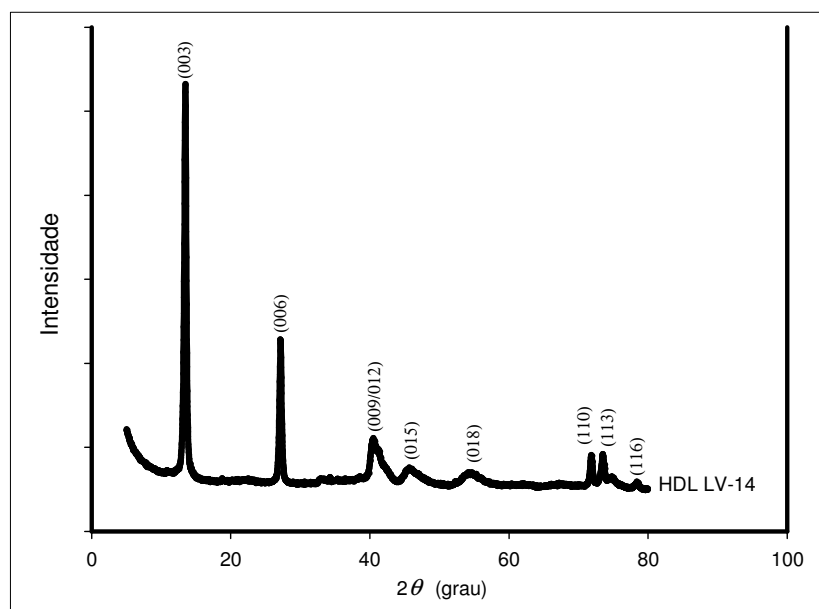


Figura 2: Difratoigramas de raios X do composto sintetizado no experimento 2 (HDL LV-14).

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of compounds of experiment 2 (HDL LV-14).]

Os compostos que apresentaram maior cristalinidade foram os submetidos a tempo de banho hidrotérmico de 30 e 60 dias. Alguns difratogramas indicaram a presença de outra fase mineral, identificada como hematita (JCPDS-ICDD 24-0072). A presença de hematita ocorreu somente nos compostos que foram submetidos a um maior tempo de tratamento hidrotérmico, o que sugere que esta condição facilita sua formação (Fig. 3).

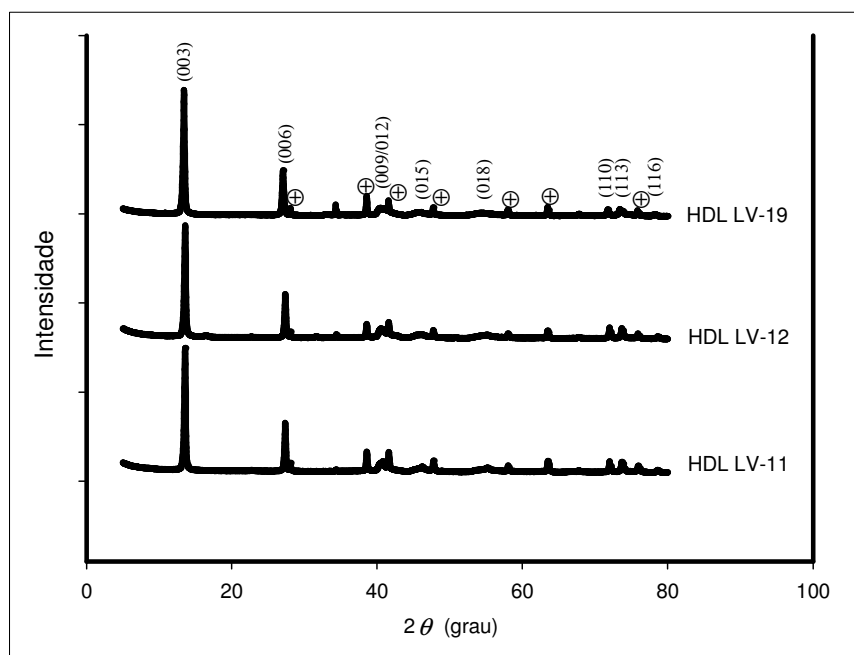


Figura 3: Difratoformas de raios X dos compostos sintetizados no experimento 1 (HDL LV-11), experimento 2 (HDL LV-12), experimento 3 (HDL LV-19) e ⊕ hematita.
 [Figure 3: X-ray diffraction patterns of compounds of experiment 1 (HDL LV-11), experiment 2 (HDL LV-12), experiment 3 (HDL LV-19) and ⊕ hematite.]

Para confirmar os resultados de análise de proporção entre os cátions, nos HDLs preparados, foram realizadas análises pela técnica de EDX, sendo as razões entre os cátions de aproximadamente 1,5; 2; 2,33; 3 e 4. Comparando estas razões com as obtidas por métodos clássicos (Fe e Al – colorimetria, Mg – espectrometria de absorção atômica), podemos considerar que houve boa concordância, já que se tratam de técnicas diferentes. Entretanto, deve-se considerar que a técnica de EDX é menos precisa porque, os cátions Mg^{2+} ou Al^{3+} apresentam picos de emissão muito próximos e podem, por isso interferir no resultado da análise. O melhor resultado de síntese foi obtido com razão 4 e pH 9. Nesta condição não houve formação de fase paralela (Fig. 4).

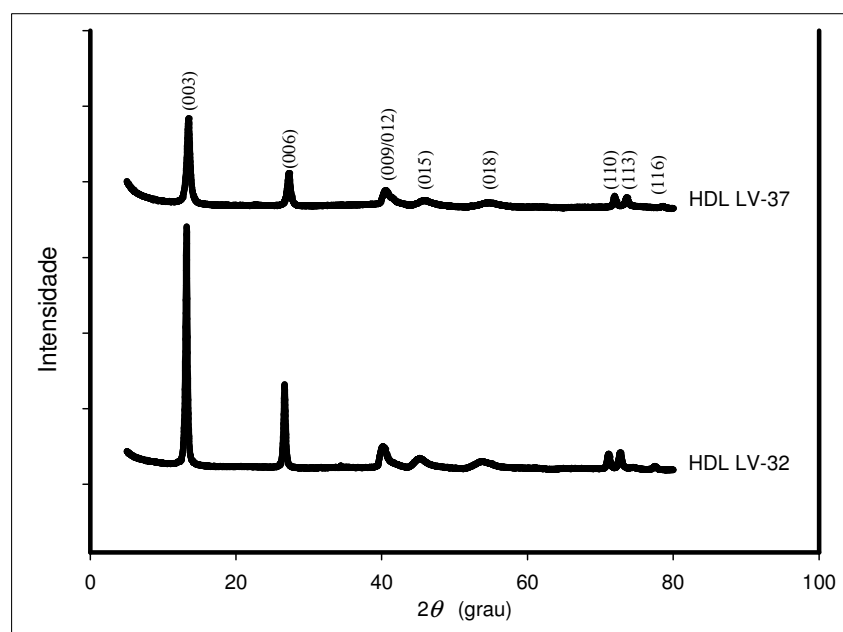


Figura 4: Difratoogramas de raios X dos compostos sintetizados a pH 9 (HDL LV-37) e razão 4 (HDL LV-32).

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of compounds synthesized at pH 9 (HDL LV-37) and ratio 4 (HDL LV-32).]

Os valores dos parâmetros da cela unitária **a** e **c** foram calculados pelo método dos mínimos quadrados a partir das reflexões dos difratogramas dos compostos sintetizados. O sistema cristalino dos HDLs sintetizados é o romboédrico com grupo espacial R-3m. Na Tabela II são mostradas a identificação dos compostos sintetizados, os valores obtidos dos parâmetros **a** e **c** da célula unitária e os valores da distância interplanar (**d**).

Tabela II - Identificação dos experimentos, valores dos parâmetros **a** e **c** da célula unitária e valores da distância interplanar **d** dos compostos sintetizados.

[Table II - Identification of the experiments, values of the parameters **a** and **c** unit cell and values of the interplanar distance **d** of the synthesized compounds.]

| E* | Compostos sintetizados | a=b (Å) | c (Å) | d (Å) |
|----|------------------------|-----------------|------------------|-------|
| 1 | HDL LV-02 | 3,0075 ± 0,0229 | 22,0302 ± 0,6249 | 7,51 |
| | HDL LV-10 | 3,0118 ± 0,0067 | 21,9554 ± 0,1798 | 7,65 |
| | HDL LV-03 | 3,0104 ± 0,0189 | 22,0415 ± 0,5158 | 7,56 |
| | HDL LV-13 | 3,0440 ± 0,0006 | 22,6724 ± 0,0177 | 7,58 |
| | HDL LV-11 | 3,0446 ± 0,0002 | 22,7100 ± 0,0057 | 7,56 |
| 2 | HDL LV-18 | 3,0499 ± 0,0013 | 22,7983 ± 0,0405 | 7,58 |
| | HDL LV-16 | 3,0438 ± 0,0008 | 22,6411 ± 0,0234 | 7,59 |
| | HDL LV-15 | 3,0441 ± 0,0010 | 22,7042 ± 0,0317 | 7,58 |
| | HDL LV-14 | 3,0481 ± 0,0027 | 22,8088 ± 0,0827 | 7,62 |
| | HDL LV-12 | 3,0457 ± 0,0008 | 22,7197 ± 0,0246 | 7,56 |
| 3 | HDL LV-23 | 3,0489 ± 0,0007 | 22,8514 ± 0,0226 | 7,59 |
| | HDL LV-22 | 3,0455 ± 0,0006 | 22,6734 ± 0,0172 | 7,58 |
| | HDL LV-21 | 3,0463 ± 0,0033 | 22,7683 ± 0,1020 | 7,59 |
| | HDL LV-20 | 3,0522 ± 0,0005 | 22,9139 ± 0,0164 | 7,65 |
| | HDL LV-19 | 3,0489 ± 0,0007 | 22,8514 ± 0,0226 | 7,60 |
| 4 | HDL LV-25 | 3,0445 ± 0,0076 | 22,7735 ± 0,1823 | 7,60 |
| | HDL LV-28 | 3,0382 ± 0,0032 | 22,7052 ± 0,0765 | 7,66 |
| | HDL LV-26 | 3,0505 ± 0,0028 | 22,9317 ± 0,0897 | 7,51 |
| | HDL LV-18 | 3,0498 ± 0,0015 | 22,7921 ± 0,0474 | 7,58 |
| | HDL LV-27 | 3,0446 ± 0,0002 | 22,7100 ± 0,0057 | 7,58 |
| 5 | HDL LV-18 | 3,0498 ± 0,0015 | 22,7921 ± 0,0474 | 7,58 |
| | HDL LV-30 | 3,0604 ± 0,0153 | 23,9059 ± 0,5171 | 7,72 |
| | HDL LV-31 | 3,0962 ± 0,0253 | 24,0440 ± 0,8707 | 7,68 |
| | HDL LV-32 | 3,0962 ± 0,0253 | 24,0440 ± 0,8707 | 7,76 |
| | HDL LV-33 | 3,0624 ± 0,020 | 23,0070 ± 0,0634 | 7,67 |
| 6 | HDL LV-35 | 3,0739 ± 0,0138 | 23,8337 ± 0,4740 | 7,55 |
| | HDL LV-36 | 3,0615 ± 0,0248 | 22,8318 ± 0,7592 | 7,61 |
| | HDL LV-37 | 3,0433 ± 0,0019 | 22,7500 ± 0,0585 | 7,60 |
| | HDL LV-38 | 3,0484 ± 0,0015 | 22,8569 ± 0,0455 | 7,62 |

E*: experimentos.

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho dos compostos sintetizados são apresentadas nas Fig. 5 (experimento 1), Fig. 6 (experimento 2) e Fig. 7 (experimento 3). Os espectros foram semelhantes em todos os experimentos. Todos os compostos sintetizados apresentaram uma banda larga e intensa

em torno de 3440 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de estiramento de grupos O-H referentes a hidroxilas dos HDLs e às moléculas de água presente nos compostos. A banda de menor intensidade, em torno de 1635 cm^{-1} refere-se à deformação angular das moléculas de água. Além desses, pode se identificar uma banda intensa em torno de 1300 cm^{-1} , atribuída à redução da simetria do carbonato e a desordem natural no espaço interlamelar. As bandas em torno de 785 , 653 e 554 cm^{-1} são atribuídas à presença de ligações metal-oxigênio.

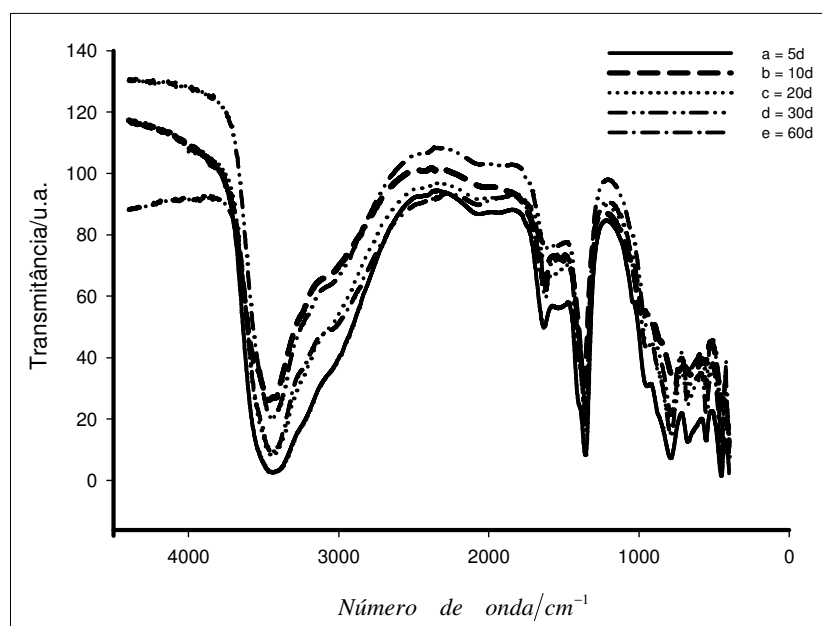


Figura 5: Espectros de infravermelho para os compostos sintetizados no experimento 1: a) HDL LV-2, b) HDL LV-10, c) HDL LV-3, d) HDL LV-13 e e) HDL LV-11.

[Figure 5: Infrared spectra for the compounds synthesized in experiment 1: a) LV HDL-2, b) LV HDL-10, c) LV HDL-3, d) LV HDL-13 and e) LV HDL-11.]

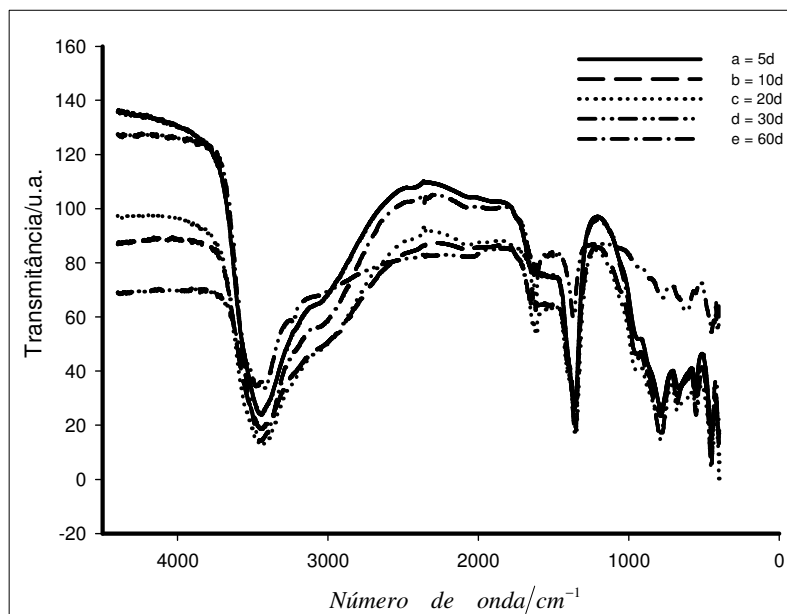


Figura 6: Espectros de infravermelho para os compostos sintetizados no experimento 2: a) HDL LV-18, b) HDL LV-16, c) HDL LV-15, d) HDL LV-14 e e) HDL LV-12.

[Figure 6: Infrared spectra for the compounds synthesized in experiment 2: a) LV HDL-18, b) LV HDL-16, c) LV HDL-15, d) LV HDL-14 and e) LV HDL-12.]

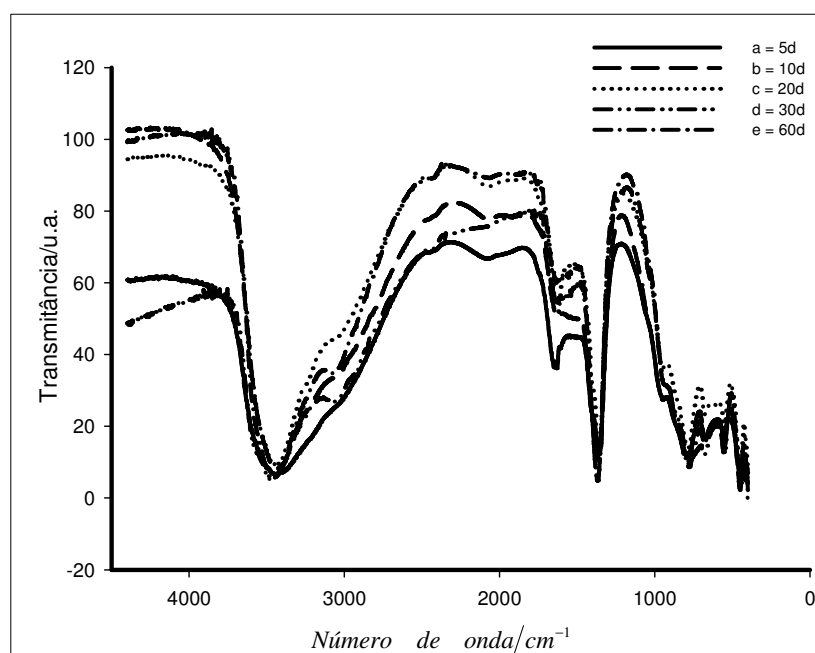


Figura 7: Espectros de infravermelho para os compostos sintetizados no experimento 3: a) HDL LV-23, b) HDL LV-22, c) HDL LV-21, d) HDL LV-20 e e) HDL LV-19.

[Figure 7: Infrared spectra for the compounds synthesized in experiment 3: a) LV HDL-23, b) LV HDL-22, c) LV HDL-21, d) LV HDL-20 and e) LV HDL-19.]

As curvas de análise térmica dos compostos sintetizados mostraram resultados no geral muito semelhantes para todos compostos nos três experimentos. Para as amostras analisadas foi possível distinguir três picos endotérmicos das etapas de decomposição. As temperaturas e perdas de massa estão apresentadas na Tabela III. Nas Figs. 8 e 9 são mostradas as curvas das análises térmica diferencial e termogravimétricas dos compostos HDL LV-11, HDL LV-12 e HDL LV-19. Observa-se que a primeira etapa de decomposição corresponde à perda de água interlamelar e de moléculas de água que possivelmente se encontram adsorvidos na superfície do material, essa faixa inicia-se na temperatura ambiente até ~ 272 °C e corresponde a uma perda de massa de $\sim 14\%$. A segunda etapa de decomposição de ~ 272 °C até cerca de 372 °C é interpretada como estando relacionada à decomposição de parte das hidroxilas presentes nas lamelas. A terceira etapa de decomposição, de ~ 372 °C até cerca de 514 °C, está provavelmente relacionada à decomposição do restante das hidroxilas e do ânion carbonato intercalado. A somatória da decomposição das duas últimas etapas correspondem a uma perda de $\sim 19\%$ em massa.

Tabela III - Valores de ATD/TG dos compostos sintetizados.

[Table III - Values of DTA/TGA of the synthesized compounds.]

| Experimento / Amostra | 1ª Etapa | | 2ª Etapa | | 3ª Etapa | | Massa total perdida (%) |
|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | Faixa de Temperatura (°C) | Perda de Massa (%) | Faixa de Temperatura (°C) | Perda de Massa (%) | Faixa de Temperatura (°C) | Perda de Massa (%) | |
| 1 / HDL LV-11 | TA* - 266 | 14 | 266 - 370 | 10 | 370 - 514 | 10 | 34 |
| 2 / HDL LV-12 | TA* - 272 | 13 | 272 - 372 | 10 | 372 - 512 | 10 | 33 |
| 3 / HDL LV-19 | TA* - 254 | 12 | 254 - 355 | 6 | 355 - 477 | 11 | 29 |

TA: Temperatura ambiente

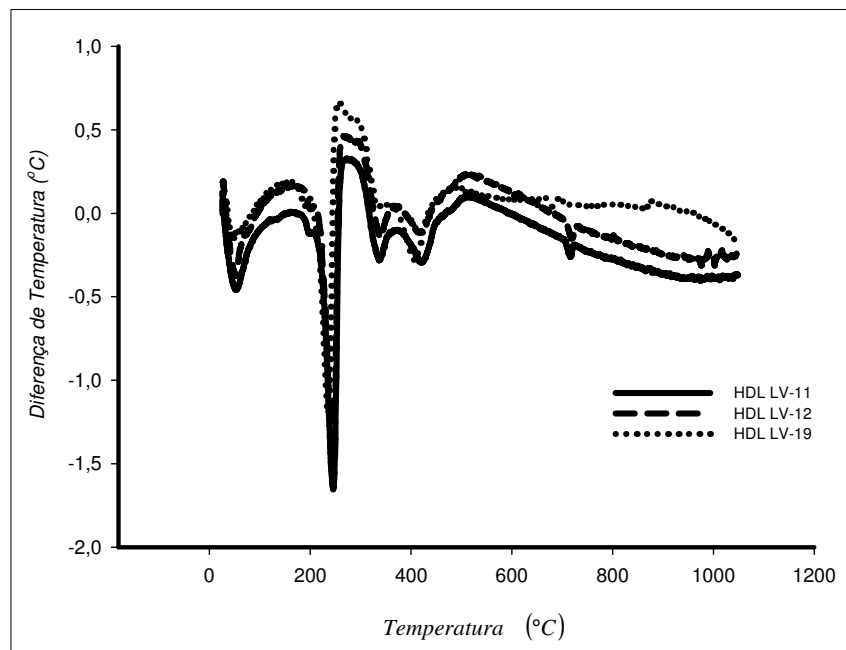


Figura 8: Curvas da análise termodiferencial das amostras HDL LV-11, HDL LV-12 e HDL LV-19.

[Figure 8: DTA curves of samples HDL-LV 11, LV-12 HDL and HDL LV-19.]

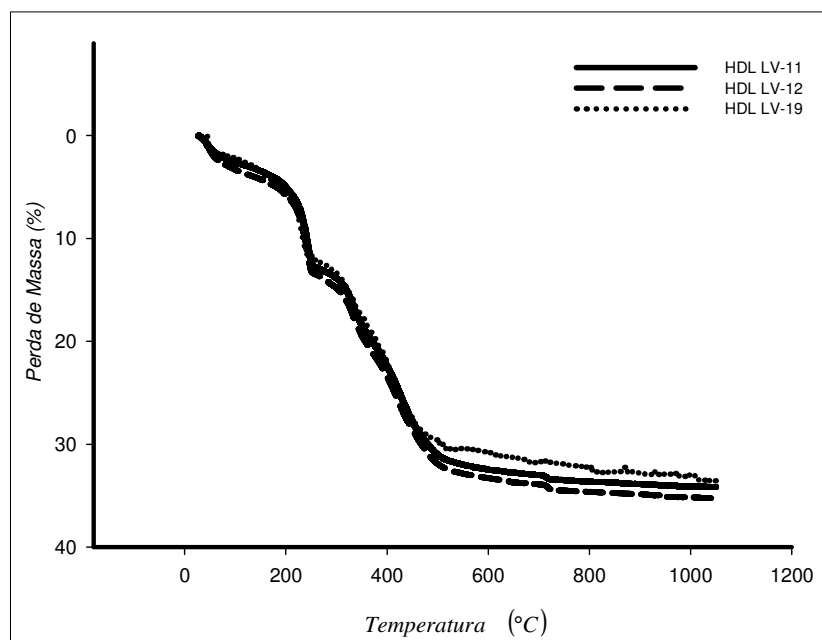


Figura 9: Curvas da análise termogravimétrica das amostras HDL LV-11, HDL LV-12 e HDL LV-19.

[Figure 9: TG curves of samples HDL-LV 11, LV-12 HDL and HDL LV-19.]

O composto sintetizado foi analisado quimicamente, mostrando a presença dos metais Al, Fe, Mg. A partir da fórmula geral dos HDLs, das quantificações dos íons de magnésio, ferro e alumínio e da análise termogravimétrica dos compostos preparados, foi possível determinar a seguinte fórmula mínima: $Mg_{5,4}(Al,Fe)_{2,62} \cdot (OH)_{16} \cdot (CO_3)_{1,37} \cdot YH_2O$

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostram que os compostos sintetizados apresentam dimensões nanométricas ($< 0,2 \mu m$). Em geral são cristalitos com forma hexagonal, formando aglomerados muito similar a texturas observadas em argilominerais. Os compostos que apresentam os cristais mais bem desenvolvidos são aqueles que foram submetidos a um maior tempo de banho hidrotérmico (30 e 60 dias). No experimento HDL LV-11 foi realizada uma análise de EDS que mostrou a presença dos elementos magnésio, ferro e alumínio. Na Fig. 10 é apresentada uma imagem representativa de MEV do composto HDL LV-11, onde se pode observar as dimensões nanométricas dos cristalitos e a microporosidade entre eles.

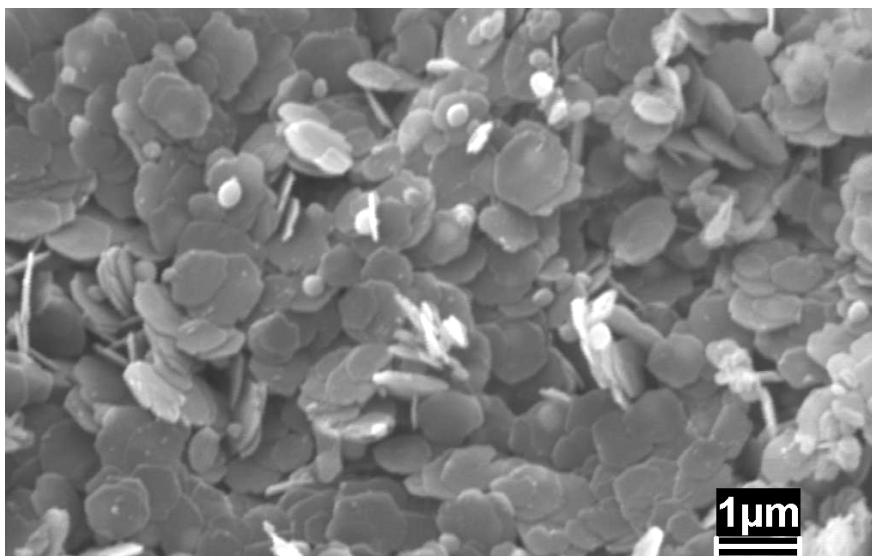


Figura 10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto HDL LV-20.
[Figure 10: SEM image of the compound HDL LV-20.]

4. CONCLUSÕES

Nas condições utilizadas neste trabalho foi possível realizar a síntese de HDLs a partir da lama vermelha. Os HDLs sintetizados pelo método de coprecipitação a pH

variável (decrecente) apresentaram boa cristalinidade, parâmetros da célula unitária a e c e valores de espaçamento basal similares aos encontrados na literatura. Os resultados das análises de difração de raios X sugerem que o aumento do tempo do banho hidrotérmico favorece a cristalinidade dos compostos; entretanto, propiciam também a formação da hematita. Os compostos que foram submetidos aos tempos de 30 e 60 dias de tratamento hidrotérmico apresentaram uma melhor cristalinidade. Não foi observada nenhuma influencia do tempo de gotejamento estudado na cristalinidade e no tamanho de compostos sintetizados. Através da análise de espectroscopia na região do infravermelho foi possível identificar o ânion carbonato incorporado na estrutura dos materiais. Os resultados das análises termogravimétrica e térmica diferencial mostraram que a decomposição térmica ocorre em três etapas, com uma perda de massa total de aproximadamente 30%. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura apresentaram micrografias com dimensões nanométricas ($< 0,2 \mu\text{m}$). Além disso, foi observado que os compostos que apresentaram os cristais mais bem desenvolvidos foram aqueles submetidos a maiores tempo de banho hidrotérmico.

REFERÊNCIAS

- [1] E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *Química Nova* **21** (1998) 3.
- [2] L. P. Cardoso, 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-CO₃, Diss. Mestrado, USP, S. Paulo, SP (2002).
- [3] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, Anionic clays: trends in pillaring chemistry, M. L. Occeli, H. E. Robson, *Synthesis of Microporous Materials*, New York, Van Nostrand Reinhold (1992) cap. 7.
- [4] W. T. Reichle, *Solid State Ionics* **22** (1986) 135.
- [5] K. Kuma, W. Paplawsky, B. Gedulin, G. Arrhenius, Mixed-valence hydroxides as bio-organic host minerals, 9th Int. Conf. Origins of Life, Praga, Tchecoslováquia (1989).
- [6] S. Miyata, T. Kumura, Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, *Chem. Lett* (1973), p. 843-848.
- [7] N. W. Menzies, I. M. Fulton, W. J. Morrell, Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation, *J. Environ. Qual.* **33** (2004) 1877.
- [8] D. Donaire, *Gestão ambiental na empresa*, São Paulo, Atlas (1995).

- [9] Associação Brasileira do Alumínio, <http://www.abal.org.br/conheca/html/#link1>, acessada em janeiro de 2008.
- [10] Alunorte, <http://www.vale.com/vale/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=566>, acessada em maio de 2008.
- [11] M. G. Sujana, R. S. Thakur, B. C. Acharya, S. N. Das, S. B. Rao, Effect of calcination and physico-chemical properties of red mud, *Light Metals* (1996). California, USA, p. 93-98.
- [12] G. Douglas, B. Degens, A synopsis of potential amendments and techniques for the neutralization of acidic drainage waters in the Western Australian Wheatbelt, *CSIRO Land Water Sci. Report* **46** (2006) 6.
- [13] M. Fahey, T. A. Newson, Y. Fujiyasu, Engineering with tailings, *in* *Environmental Geotechnics*, Rio de Janeiro, RJ (2002).
- [14] I. Doye, J. Duchesne, Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using bath-leaching test, *Appl. Geochem.* **18** (2003) 1197.
- [16] L. Santora, P. Castaldi, P. Melis, Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals, *Journal of Hazardous Materials* (2006). Vol. 136, issue 2, p. 324-329.
- [17] J. Halász, M. Hodos, I. Hannus, G. Tasi, I. Kiricsi, Catalytic detoxification of C2-chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **265** (2005) 171.
- [18] S. Ordóñez, H. Sastre, F. V. Díez, Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over sulfided catalysts: kinetic study, *Catalysis Today* **73** (2002) 325.
- [19] H. Genç, J. C. Tjell, D. McConchie, O. Schuiling, Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud, *J. Colloid and Interface Sci.* **264** (2003) 327.
- [20] H. Genç-Fuhrman, H. Bregnhøj, D. McConchie, Arsenate removal from water using sand-red mud columns, *Water Res.* **39** (2005) 2944.
- [21] Genç-Fuhrman. H., Tjell, J. C., McConchie, D. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Baouxsol), *J. Colloid Interface Sci.* **271** (2004) 313.
- [22] R. Apak, K. Gluçu, M. H. Turgut, Modeling of Cooper (II), Cadmium (II) and Lead (II) adsorption on red mud, *J. Colloid Interface Sci.* **203** (1998a) 122.
- [23] R. Apak, E. Tutem, M. Hugul, E. Hival, Heavy metal cation retention by unconventional sorbents: red mud and fly ashes, *Water Res.* **39** (1998b) 2.

- [24] V. K. Gupta, M. Gupta, S. Shama, Process developed for removal of lead and chromium from aqueous using red mud: an aluminium industry waste, *Water Res.* **35** (2001) 5.
- [25] E. B. Silva Filho, W. Brander Junior, V. L. Silva, M. A. Motta Sobrinho, M. C. M. Alves, Tratamento de efluentes têxteis por adsorção em lama vermelha, *in* 23^o Cong. Bras. Eng. Sanit. Amb., Campo Grande, Mato Grosso (2005).
- [26] Y. Çengeloglu, E. Kir, M. Ersöz, Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud, *J. Colloid Interface Sci.* **244** (2001) 342.
- [27] C. Brunori, C. Cremisini, P. Massanisso, V. Pinto, L. Torricelli, Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, *J. Hazardous Mater.* **117** (2005) 1.
- [28] G. Akay, B. Keskinler, A. Çakici, U. Danis, Phosphate Removal from Water by Red Mud using Crossflow Microfiltration, *Water Res.* **32** (1998) 3.
- [29] E. Lopez, B. Soto, M. Arias, A. Nunez, D. Rubinos, M. T. Barral, Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, *Water Res.* **32** (1998) 4.
- [30] G. E. Ho, R. A. Gibbs, K. Methew, Bacteria and virus removal from secondary effluent in sand and red mud columns, *Water Resource* **26** (1991) 261.
- [31] G. M. P. De Sousa, Avaliação do Sistema de Tratamento do Chorume Utilizado no Aterro Sanitário do Aurá: Proposta de Utilização da Lama Vermelha como Adsorvente da Matéria Orgânica Presente no Chorume, Diss. Mestrado, UFPa, PR (2000).
- [32] M. P. G. De Souza, L. B. C. Menezes, C. A. G. De Souza, R. F. Neves, Utilização de lama vermelha como adsorventes da matéria orgânica presente no chorume (Aterro Sanitário do Aurá, Belém, Pará), 13 Cong. Bras. Eng. Química, Águas de S. Pedro, SP (2001).
- [33] D. B. Kirkpatrick, Red mud product development, *The Minerals, Metals & Materials Society*, Warrendale (1996), p.75-80.
- [34] D. McConchie, M. Clark, F. Davies-McConchie, F. New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud), *in* Proc. 6th Int. Alumina Quality Workshop, Brisbane, Australia (2002).
- [35] R. N. Summers, M. R. Rivers, M. F. Clarke, The use of bauxite residue to control diffuse phosphorus pollution in Western Australia: a win-win-win outcome, *in* 6th Int. Alumina Quality Workshop, Brisbane, Austrália (2002).
- (Rec. 20/10/2009, Rev. 16/11/2009, Ac. 20/05/2010)**

5. RAMAN SCATTERING STUDIES IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH) GENERATED FROM RED MUD (Submetido à Revista Vibrational Spectroscopy)

Márcia Valéria P. O. Cunha^{1,3,*}, Cláudio Márcio R. Remedios², Monaliza M. Rebelo¹, José Augusto M. Corrêa¹

¹*Institute of Geosciences, Federal University of Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém, PA 66075-110*

²*Institute of Exact and Natural Sciences, Federal University of Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém, PA 66075-110*

³*Instituto Federal Education, Science and Technology of Para, Av. Almirante Barroso, nº 1155, Belém, PA 66093-020*

Abstract

In this work we have presented a study carried out with Layered Double Hydroxide (LDH) generated from Red mud. The obtained samples were investigated by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and IR spectra. The X-ray powder diffraction pattern show that LHDs have been successfully synthesized and that samples do not exhibit additional phases. The results from three techniques used here indicate what that samples have Fe^{3+} and Al^{3+} ions incorporated in the structures and carbonate anion $(\text{CO}_3)^{2-}$ is the major interlayer anion for samples synthesized under room temperature. However, for samples prepared at 330 K chloride anion is the major interlayer.

Keywords: *red mud; layered double hydroxides (LDHs); synthesis; Raman spectroscopy; vibrational.*

1. Introduction

The red mud is a waste generated from refining bauxite for alumina production (Al_2O_3) by the Bayer process. It is a residue of the industry of aluminum mining. The waste generation is dependent of the production plant, but in general for every ton of aluminum metal produced is generated from 1.5 to 3 tonnes of red mud. These values represent the extent of the environmental problem related to production of red mud, they are generated annually worldwide by more than 70 million tons of this material. Its disposal remains an issue of great importance with environmental implications. It is the insoluble product after bauxite digestion with sodium hydroxide at elevated temperature and pressure. A chemical analysis would reveal that red mud contains silica, aluminum, iron, calcium, titanium, as well as an array of minor constituents, namely: Na, K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn etc. Chemical composition typical values would account: Fe_2O_3 30-60wt%, Al_2O_3 10-20wt%, SiO_2 3-50wt%, Na_2O 2-10wt%, CaO 2-8wt% and TiO_2 trace-25wt%. In this paper the possibility of to use red mud for generate Layered double hydroxides (LDH) was investigated [1,2].

Layered double hydroxides, also known as hydrotalcite-like compounds or simply hydrotalcites (HT) are bidimensional layered materials with the general formula $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-}_{x/m})^{x-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where M^{2+} is a divalent cation (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}), M^{3+} is a trivalent cation (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+}) and A^{m-} is an anion [3–8]. These solids present a brucite-like structure, where metallic cations are located in the center of an edge-sharing octahedral network, e.g. Al^{3+} or Fe^{3+} (pyroaurite–sjögrenite) substitutes for Mg^{2+} . Isomorphous substitution of divalent cations by trivalent ones generates positive charges on the layers, which are compensated by anions located in the interlayer region. Water molecules are also found in the interlayer space [3–6]. When LDHs are synthesized, any appropriate anion can be placed in the interlayer. These anions may be any anion with a suitable negative charge including the carbonate anion. LDHs have received considerable attention in recent decades due to their potential applications in many different fields, such as ion exchangers, adsorbents, medical science and catalysts [9–14]. There are many other important uses of HTs, such as in the removal of environmental hazards in acid mine drainage [15]. Their ability to exchange anions presents a system for heavy metal removal from contaminated waters [16]. This wide range of applications comes from some special features of the HT structure, as follows: possibility of accommodation of cations of different natures in

the sheets, possibility of intercalation of several types of anions (inorganic, organic, organometallic, polyoxometalates) and formation of mixed oxides under thermal treatment [5,7].

In recent years the fine-chemical industry has developed growing interest in the utilization of solid catalysts in base-catalyzed reactions. Replacement of currently used homogeneous alkaline bases by a solid catalyst can result in catalyst re-use and waste stream reduction. Activated hydrotalcites (HTs) are capable of catalyzing liquid-phase aldol condensations at low temperatures. An important feature of activated HTs is their high activity at ambient temperatures. Combined with the reported selectivities, HTs are promising catalysts for commercial applications [17,18,19].

Recently Palmer et al [20]. showed that the rate divalent/trivalent ions in LHD can be verified by Raman spectroscopy. In her work she shows how to change the shape Raman spectrum in the OH stretching region, as change in the ratio of Mg^{2+} / Al^{3+} , Fe^{3+} in HT. The studied samples at the rate of 4:1, 3:1 and 2:1 have a spectral profile that shift to lower wavenumbers in the Raman spectrum OH stretching region, as the ratio decreases from 4:1 to 2:1.

We report the synthesis of LDHs of Mg / Al, Fe generated from Red mud. We investigate the samples obtained by three techniques: X-ray diffraction, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy.

2. Experimental

2.1. Synthesis of LDHs

The Red mud obtained from Aluminum Company (Barcarena, Pará) was in the form of clay-type waste residue composed of a fine fraction (mud). The LDHs materials were synthesized following, essentially, the procedure described previously by Miyata [21]. Two LDH samples were synthesized by the co-precipitation of Mg^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+} ions in an alkaline solution containing HCl/Red Mud Solution and $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ solution in agreement with the stoichiometry of LDH. The amount of reagents used corresponds to a 0.50 ($M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$) molar ratio. Until the obtention of the gel, Red Mud dissolved in HCl were slowly added to NaOH and $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ aqueous solution at 298 K for the first sample (hereafter

LV 43) and at 330 K for the second sample (LV 44). No precaution was taken to avoid contact with atmospheric CO₂; consequently, some carbonate ions were introduced in the samples depending on their CO₃²⁻ affinity. The gel obtained was hydrothermally treated in an oven 373 K for 120 hours for both samples prepared. The precipitates were filtered and washed with distilled water and dried for 2 h at 373 K.

2.2. X-ray diffraction

X-ray powder diffraction (XRD) measurements were employed to determine the properties of the LDH phase, which were performed on diffractometer X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) from PANalytical, with Co radiation ($k\alpha_1$ 1,78901 Å), scanning 2θ angles in the range of 5–80°.

2.3. Infrared spectroscopy

Infrared spectroscopy was obtained using a Perkin Elmer, model 1760 x FT-IR spectrometer. Spectra over the 4000 – 400 cm⁻¹ range are obtained by the co-addition of 128 scans with a resolution of 4 cm⁻¹. For the analysis the samples were prepared from a mixture of 0.0015 g of the compound synthesized with 0.2 g of potassium bromide. These mixtures were ground and pressed under a pressure of 1.8 kbar, resulting in a translucent insert. The bands of the spectra were subjected to deconvolution using the Peakfit software.

2.4. Raman microscopy

The backscattering light was analyzed using a Jobin Yvon TXL i320 spectrometer equipped with an Olympus BHSM microscope and a charge-coupled device (CCD) system. Radiation from a He-Ne laser was utilized as excitation source with a 2 cm⁻¹ spectral resolution set by the slits. A long working distance planoachromatic objective with $f = 20.5$ mm was used to avoid the propagation of oblique phonons.

3. Results and Discussion

3.1. X-ray diffraction

The X-ray powder diffractions were performed for two samples, LV 43 and LV 44. Fig. 1 shows the results. Diffraction patterns results show that the LDHs from red mud have been successfully synthesized. A previous work [21] reports that the $d(003)$ spacing shift to higher $d(003)$ spacings as Mg/Al,Fe cation ratio increases. Further these previous results showed that the Fe:Al ratio decreased as the overall Mg/Al,Fe ratio increased. By x`pert hight score programa we determined $d(003)$ spacing for our samples: $d = 7.88 \text{ \AA}$ for LV 43 and $d = 7.75 \text{ \AA}$ for LV 44. These values correspond to the 2:1 cation ratio. They are higher than 7.9 \AA , typical value for HTs. This shift to higher $d(003)$ spacing, probably due the presence of Fe^{3+} substituting the Al^{3+} in the structure.

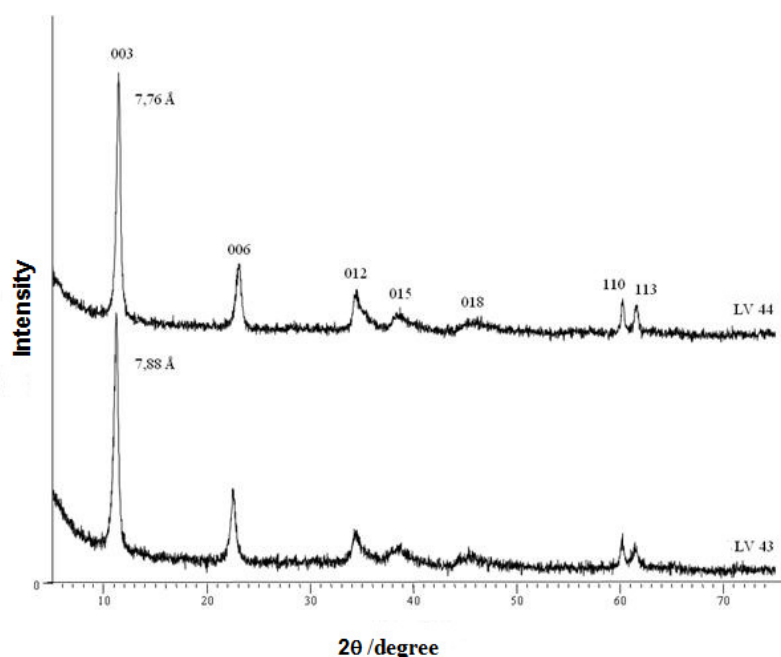


Figure 1. X-ray diffraction patterns of compounds LV 43 and LV 44.

The diffractograms from LDH LV 43 and LV 44 samples are typical for (Mg-Al,Fe- CO_3) and (Mg-Al,Fe- CO_3/Cl) system respectively, which implies that the crystals are free from spurious phases. The observed interplanar distance from these composites are very similar to those found in the literature about LDH with carbonate and with chloride [22,23].

The data from the interplanar distance d_{hkl} from the new HT are compared with the literature data in Table 1.

Table 1. Compared Interplanar distance d_{hkl} (Å) from LV 43 (Mg-Al,Fe-CO₃) and LV 44 (Mg-Al,Fe-CO₃/Cl) of this work and those observed from Miyata [22] and Ross & Kodama [23].

| <i>hkl</i> | LDH LV 43 | LDH-Chloride [22] | LDH LV 44 | LDH-Carbonate [23] |
|------------|----------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------|
| 003 | 7,88 | 7,98 | 7,76 | 7,69 |
| 006 | 3,96 | 3,98 | 3,88 | 3,88 |
| 012 | 2,62 | 2,61 | 2,61 | 2,58 |
| 015 | 2,32 | | 2,32 | 2,33 |
| 018 | 1,98 | 1,99 | 1,96 | 1,96 |
| 110 | 1,53 | 1,53 | 1,53 | 1,53 |
| 113 | 1,50 | 1,51 | 1,51 | 1,50 |
| 116 | 1,43 | | 1,43 | |

3.2. Vibrational spectroscopy

Fig. 2 shows the FTIR spectra of the LV 43 and LV 44 samples. For LV 44 it is a typical spectrum of LDHs compounds containing mainly carbonate. For LV 43 sample the FTIR spectrum is typical of the LDH phase with carbonate (minor) and chloride. The FTIR bands for the LV 43 at 581 and 861 cm⁻¹ are assigned to (CO₂)²⁻ ν_4 and ν_2 bands respectively; for LV 44, FTIR bands at 547 and 612 cm⁻¹ are assigned to the (CO₂)²⁻ ν_4 , FTIR bands at 862 and 905 are assigned to the (CO₂)²⁻ ν_2 . The IR modes near 800 cm⁻¹ can be attributed to the M–OH and M–O vibrations. The broad band centered at 766 cm⁻¹ is assigned to the (M–O–H) mode.

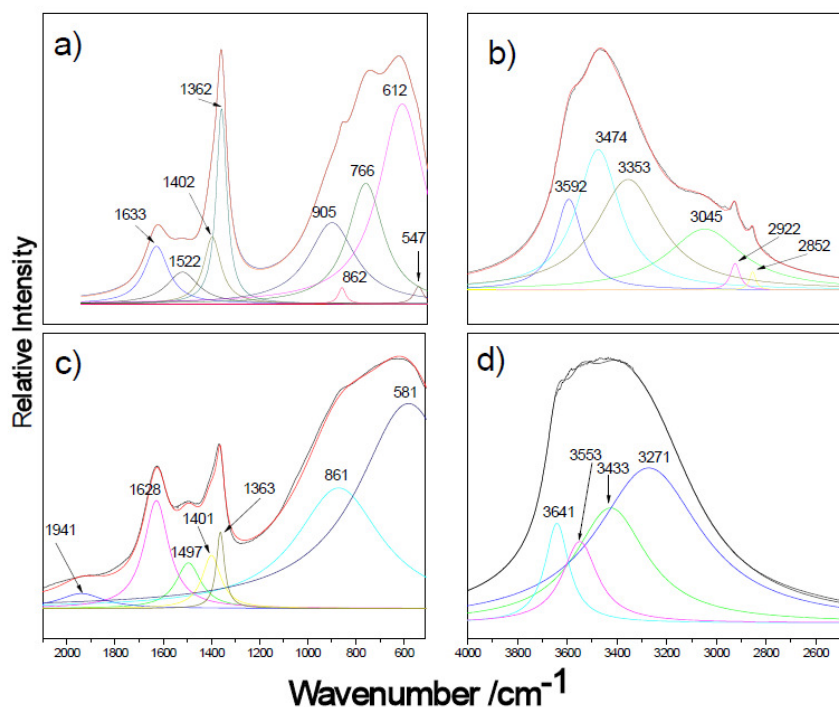


Figure 2. Infrared spectra for the compounds synthesized after the deconvolution of bands a) LV 43 b) LV 43 c) LV 44 d) LV 44.

Both spectra show a sharp band at 1362 cm^{-1} that is attributed to the ν_3 asymmetric stretching of the CO_3^{2-} . For LV 43 an other band is found at 1401 cm^{-1} and for LV 44 at 1402 cm^{-1} . For the free CO_3^{2-} ($\nu_3 = 1415\text{ cm}^{-1}$), the ν_3 mode observed in HT appears downshifted by 53 cm^{-1} due to interaction of these anions with water molecules through hydrogen bonds. However, these interactions are not strong enough to distort the CO_3^{2-} anions from their D_{3h} free molecule symmetry. The carbonate bands at 861 cm^{-1} and 1363 cm^{-1} undergo reduced in the intensities for the LV 43 sample infra red spectrum where chloride partially substituted the carbonate anions in the LDH phase. For LV 43, two bands appears at 1497 and 1620 cm^{-1} ; for the LV 44 two bands are observed at 1522 and 1633 cm^{-1} . These bands are assigned to water.

The bands observed at 3045 and 3353 for the LV 44 samples are due to water in two different environments: water bonded to carbonate CO_3^{2-} [24] and water bonded to the cationic surface of the Ht layers [25,26]. For LV 43 a single mode at 3271 appears in this region. The mode at 3045 cm^{-1} is not observed for LV43. The bands at 3474 for LV 44 and at 3433 for LV 43 are assigned to Mg-OH due to the presence of hydroxyl as well as both adsorbed and interlayer water. The bands at 3592 for LV 44 and the two bands at 3553 and

3641 for LV 43 are assigned to Al-OH and Fe-OH. The bands at 2852 and 2922 for LV 44 and 3271 for LV 43 are assigned to water stretching bands.

Raman scattering measurements of LV 44 and LV43 samples were performed over the spectral range 100 – 3800 cm^{-1} . Fig. 3 shows the Raman spectra in the region from 100 to 500 cm^{-1} . We observe some bands between 100 and 200 cm^{-1} in lattice mode region. Three bands are founded at 309, 334 and 398 cm^{-1} for the LV 44 sample. At the same region three bands are observed at 316, 345 and 397 cm^{-1} for LV 33 samples. The bands are considered to be due to the linkage bonds, such as MgOMg and AlOAl lincage in the HT layers. In the Fig. 4a and 4c we can see in spectrum of sample LV 44 the bands at 694, 719 and 748 cm^{-1} which can be assigned to ν_4 (CO_3)²⁻ mode. In the spectrum of sample LV 43 we can see the bands at 679, 706, 732 and 719 cm^{-1} which can be assigned to the same ν_4 (CO_3)²⁻ mode.

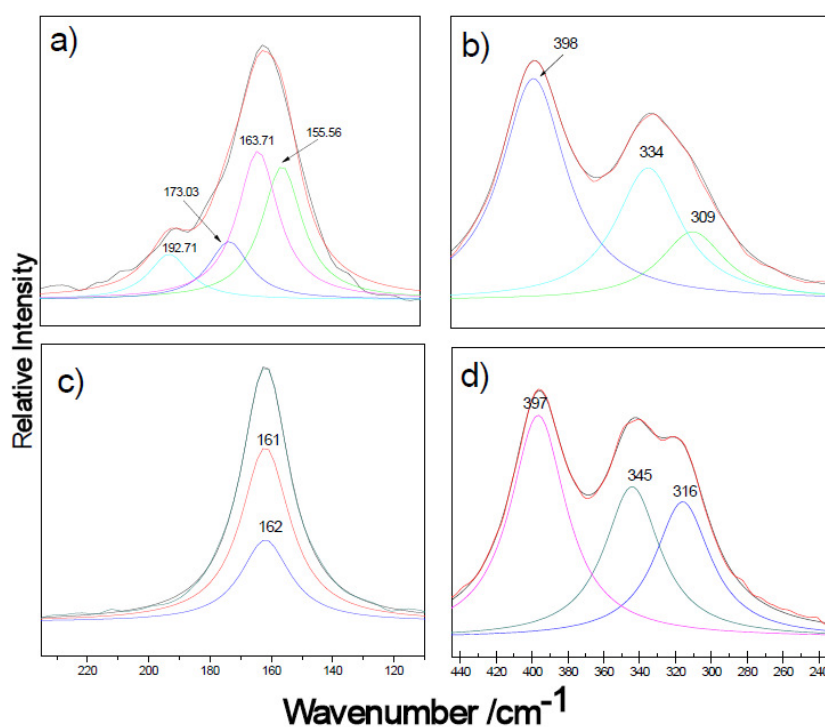


Figure 3. Raman spectra for the compound after the deconvolution of bands a) LV 43 b) LV 43 c) LV 44 d) LV 44.

In the Fig. 4b and 4d, the Raman bands in the LV 44 spectrum at 3082, 3296 and 3411 cm^{-1} and in the LV 33 spectrum at 3016, 3329 and 3406 cm^{-1} are assigned to water stretching bands. The Raman bands in the LV 44 spectrum at 3503, 3594 and 3640 cm^{-1} and in the LV 33 spectrum at 3504, 3580 and 3609 cm^{-1} are attributed to OH stretching vibrations of OH units bonded to the cations of the brucite layer. In the both samples spectra there is a large

band between 3000 and 3650 cm^{-1} who's from the combined intensities of several modes. These bands have the maxima intensity at around 3400 cm^{-1} . It is indicating that the bands attributed to the Al-OH, Fe-OH bonds are more intensity than the band attributed to stretching vibrations of OH units bonded to divalent Mg^{2+} cations. Palmer et al [20]. showed that LHD Raman spectral profiles in this region for 2:1, 3:1 and 4:1 Mg/Al,Fe ratios are very different. The peak maximum appears around 3513, 3620 and 3660 respectively. Hence the LV 44 and LV samples had nearly $\text{Mg}^{2+} / \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ratio of 2:1. Forte more, Palmer et al [20]. show that the Fe:Al concentration decreased as the overall Mg/Al,Fe. So, at rate of approximately 2:1 iron is easier to enter the composition of LHD than aluminum. Probably there is more iron in our sample than aluminum. This analysis is supported through x-ray powder diffraction studies which reveal a d(003) interplane spacing compatibly to cation rate smaller than 2:1.

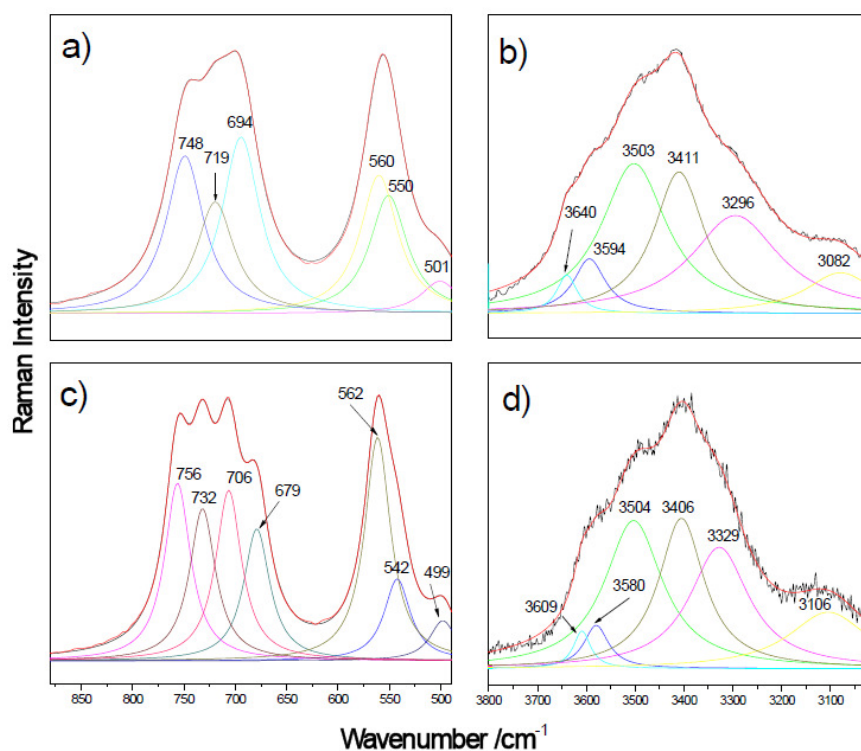


Figure 4. Raman spectra for the compound after the deconvolution of bands a) LV 43 b) LV 43 c) LV 44 d) LV 44.

In a Raman spectrum, a free carbonate anion $(\text{CO}_3)^{2-}$, not involved in any bonding exhibit a symmetric stretching mode at 1032 cm^{-1} . When the carbonate anion is present bonded to the brucite hydroxyl surface its symmetric stretching mode appears at 1059 cm^{-1} and appears at 1091 cm^{-1} when the carbonate anions is present strongly hydrogen bonded to

water. In the LV 43 Raman spectrum we do not observed the symmetric stretching carbonate modes. Probably there are few carbonate in LV 43 sample but many chloride. On the other hand, in the Fig. 5, we can see in spectrum of the LV 44 three modes in the region the symmetric stretching of ν_1 (CO_3)²⁻. We can see modes at 1054, 1060 and 1115 cm^{-1} . It is indicating that the bonding between carbonate and water is very string in LV 44 sample.

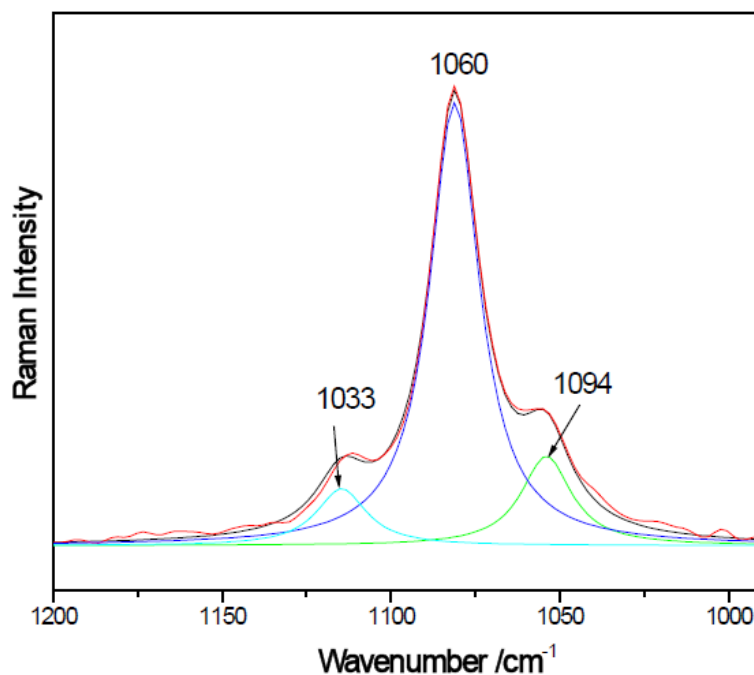


Figure 5. Raman spectrum for the LV44 sample after the deconvolution of bands.

The Raman spectra show that our two LHD sample obtained has Fe^{3+} ions incorporated its structure and for LV 44 sample the carbonate anion (CO_3)²⁻ is the major interlayer counter anion. For LV 43 sample the Raman spectrum is typical of the LDH phase with carbonate and chloride.

4. Conclusions

We have investigated the synthesis of LDHs generated from Red mud. We have investigated the samples obtained using three techniques: x-ray powder diffraction, Infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. X-ray powder diffraction showed that LDH can be successful synthesized from red mud. Since the LDHs samples do not exhibit additional

phases. The observed interplanar distance from these composites are compatibles for LDH with carbonate (LV 44 sample) and with carbonate and chloride (LV 43 sample). Infrared spectroscopy shows that LDH were synthesized with carbonate anion in two sites: one strongly hydrogen bonded to water and in minor concentration in other site bonded to the brucite hydroxyl surface. The Raman spectra show that our two samples are compatible with ($\text{Mg}^{2+} / \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) cations ratio of nearness 2:1. The Raman spectra show that our LHD samples obtained have Fe^{3+} ions incorporated its structure. Carbonate anion (CO_3)²⁻ is the major interlayer anion in LV44 sample. Though chloride is the major interlayer anion in LV 43 sample.

It is proposed that the LDH synthesis under room temperature (298 K), such LV 44 sample, favored the intercalation of Carbonate anion (CO_3)²⁻ in the interlayer space probably by capture of CO_2 from the atmosphere. This anion probably originated from atmospheric air and/or from the used distilled water. The LHD prepared at 330 K such LV 43 favored the intercalation of chloride in the interlayer space.

Acknowledgements

The financial and infrastructure support of the Federal University of Pará, Geoscience Institut and Physics Posgraduation Program is gratefully acknowledged. The financial support of the project PRONEX and FAPESP / CNPQ is gratefully Acknowledged.

References

- [1] K.Hashi, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 152.
- [2] L. Ingram, H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.* 36 (1967) 465.
- [3] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, *Catal. Today.* 11 (1991) 173.
- [4] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J.B. Besse, in: M.L. Occelli, H. Robson (Eds.), *Expanded Clays and Other Microporous Solids, Synthesis of Microporous Materials*, van Nostrand Reinhold, New York. 2 (1992) 108.
- [5] V. Rives and M. A Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61.
- [6] F. Trifiró, A. Vaccari, in: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, G. Alberti, T. Bein (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7, Pergamon-Elsevier Science, Oxford. 7 (1996) 251.
- [7] A.I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3191.

- [8] F.M. Vichi, O.L. Alves, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1631.
- [9] O.P. Ferreira, O.L. Alves, Brazilian Patent, PI 0200354-6, 2002.
- [10] N.K. Lazaridis, T.A. Pandi, K.A. Matis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2209.
- [11] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161.
- [12] F.O. Figueras, *Top. Catal.* 29 (2004) 189.
- [13] A.I. Khan, L. Lei, A.J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Commun.* 22 (2001) 2342.
- [14] V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, L. Perioli, *Int. J. Pharm.* 220 (2001) 23.
- [15] G. Lichti, J. Mulcahy, *Chem. Aust.* 65 (1998) 10.
- [16] Y. Seida, Y. Nakano, Y. Nakamura, *Water Res.* 35 (2001) 2341.
- [17] R. M. Taylor, *Clay Mineral.* 17 (1982) 369.
- [18] H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.* 37 (1969) 338.
- [19] H. C. B.Hansen, C. B. Koch, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 5.
- [20] S. J. Palmer, *Jounal Raman Spectrosc.* 40 (2009) 1138.
- [21] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 50.
- [22] S. Miyata, *Clays and clay mineral.* 23 (1975) 369.
- [23] Ross, G. J. & Kodama, H, *The amer. Miner.* 52 (1967) 1036.
- [24] F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, *J. Mater.* 27 (1992) 1546.
- [25] Rouxlet, P. G. & Taylor, H. F. W, *Chimia.* 23 (1969) 480.
- [26] Bish, D. L, *Bull. Miner.* 103 (1980) 170.

6. ESTABILIDADE TÉRMICA DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELARES DE Mg/(Al,Fe) OBTIDOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA (Submetido à Revista Química Nova)

Márcia Valéria Porto de Oliveira Cunha^{a,c*}, Monaliza Maia Rebelo^a, Luiz Kleber Carvalho de Souza^b, Carlos Emmerson Ferreira da Costa^b, José Augusto Martins Corrêa^a

- a) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém-PA, CEP 66093-110
- b) Laboratório de Catálise e Oleoquímica, ICEN, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém-PA, CEP 66093-110
- c) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Av. Almirante Barroso, nº 1155, Belém-PA, CEP 66093-020

Resumo:

Neste trabalho foi avaliado o comportamento térmico de HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃ sintetizados a partir da lama vermelha, contendo diferentes relações de cátions (MII/MII+MIII). Os HDLs resultantes foram caracterizados por DRX, EDS e o comportamento térmico foi avaliado por TG-DTG-DTA. Dados de difração de raios X indicam que os HDLs sintetizados com maior razão molar Mg²⁺/(Al³⁺+Fe³⁺) são bem mais cristalinos e possuem os maiores valores de espaçamento basal. A decomposição dos HDLs sintetizados ocorreu em três etapas, sendo que na primeira e na segunda etapa (25-100°C e 100-235°C) ocorre à evaporação da água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Na terceira etapa (235-410°C) ocorre a desidroxilação das lamelas e decomposição dos ânions. Picos em torno de ~ 400°C e ~ 700 °C foram notados em todas as amostras, são aqui atribuídos à termodecomposição de espécies carbonatos, e a cristalização de óxidos mistos, respectivamente.

Abstract:

This study evaluated the thermal behavior of LDHs from the system Mg/Al,Fe-Cl-CO₃ that were synthesized via the coprecipitation method, using solutions of red mud with different (MII/MII+MIII). The XRD patterns show that the LDHs with higher molar ratio $Mg^{2+}/(Al^{3+}+Fe^{3+})$ are best crystallized and have higher d-spacing. The thermal decomposition occurred in three steps, the first and second one (25-100°C and 100-235°C) occur the evaporation of some absorbed water and interlayer water was lost. The third step (235-410°C) occur the dehydroxylation of the layers and the loss of interlamellar anions. The peaks near 400°C and 700°C were observed in all samples and are here attributed to the thermodecomposition of LDHs from carbonate system and the crystallization of mixed oxides respectively.

Keywords: red mud, layered double hydroxides (LDHs), thermal stability.

1. INTRODUÇÃO

A disposição da lama vermelha é um grande problema em plantas industriais de alumina no mundo todo. Em virtude da crescente preocupação ambiental, um esforço sistemático tem sido realizado para melhorar os métodos atuais de disposição.¹ Estudos importantes têm sido realizados para dispor de forma adequada a lama vermelha, atualmente além dos *clay liners* utiliza-se também os chamados *geotextiles* para forrar e impermeabilizar os solos, impedindo dessa maneira o contato entre a lama vermelha e o solo das bacias de deposição.^{2,3}

Os problemas potenciais da disposição da lama vermelha incluem: lixiviação da solução alcalina na barragem de contenção e vazamento dos resíduos, devido aos danos nos dutos ou ao fracasso na retenção de barragens. Além disso, os custos elevados e as grandes áreas de terra são também associados à construção das barragens de resíduos de bauxita. O tratamento e utilização de alto volume de resíduos de lama vermelha têm sido um grande desafio para a indústria de alumina.¹

A composição química da lama vermelha depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Os principais constituintes da lama

vermelha são Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Na₂O, CaO, MgO e adicionalmente óxidos de K, Cr, V, Ni, Cu, Mn, Zn, etc., podem estar presentes como elementos-traços.^{4,5,6,7,8,9,10}

Em virtude da lama vermelha apresentar em sua composição uma mistura de óxidos e hidróxidos, esta pode ser utilizada como adsorvente no tratamento de efluentes industriais contendo fenol e seus derivados,¹¹ assim como adsorvente no tratamento de águas residuárias para remoção de nitrato e fosfato.^{12,13} A lama vermelha pode ser considerada, portanto, como um substituto do carvão ativado comercial e resinas sintéticas para algumas aplicações.¹⁴

A lama vermelha neutralizada pode ser utilizada como material de partida para a produção de vários produtos, entre eles os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs). Na literatura diversos artigos reportam a síntese e caracterização de HDLs obtidos a partir da lama vermelha.^{15,16,17,18,19}

Os HDLs são compostos com estrutura lamelar que apresentam dois cátions metálicos na lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas. São também chamados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas.²⁰ Estes compostos têm fórmula geral: $M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.nH_2O$, onde M^{2+} é um metal divalente (Mg, Co, Ni, Zn, Ga), M^{3+} um metal trivalente (Al, Cr, Mn, Fe, La) e A^{n-} um ânion intercalado (CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), com $x = (M(III)/[M(II)+M(III)])$ normalmente entre 0,17 e 0,33.²¹ Segundo Roy *et al.* (1992)²², o valor de M^{2+}/M^{3+} varia entre 1 e 6, contudo, para Cavani *et al.* (1991)²³, o valor deve estar entre 2 e 4. Neste tipo de estrutura uma ampla variedade de composições é possível, como por exemplo, o M^{3+} pode ser o Al^{3+} e/ou Fe^{3+} que substituem o Mg^{2+} , sendo que a substituição dos cátions cria uma camada de carga positiva nas camadas de hidróxido, que é compensada pelos ânions interlamelares.^{24,25,26}

As camadas octaédricas contendo cátions coordenados por hidroxila estão positivamente carregadas, portanto, precisam ser neutralizadas através da intercalação e adsorção de espécies aniônicas para estabilizar a estrutura. Os ânions e as moléculas de água localizados na região interlamelar são arranjados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas.²⁷ A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução, sendo que um grande número de ânions, tanto orgânicos quanto inorgânicos, pode ocupar este domínio.²⁰ Quando HDLs são sintetizados qualquer ânion apropriado pode ser colocado na camada interlamelar, como por exemplo, o carbonato e o cloreto.

Normalmente a estrutura das Hidrotalcitas (Mg, Al) tem espaçamento basal de ~ 8,0 Å onde o ânion interlamelar é o carbonato.²⁸ Durante a síntese de HDLs contendo ânions

diferentes do CO_3^{2-} é muito difícil evitar a contaminação da solução com o CO_2 que se encontra no ambiente, sendo neste caso, necessário realizar a síntese com água deionizada e descarbonatização colocadas em balão sob fluxo de nitrogênio. O espaçamento interlamelar observado com o carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes, e este fato foi relacionado à forte interação do carbonato com as lamelas.²⁹ Isso aliado a sua maior abundância explica a maior ocorrência deste ânion nas hidrotalcitas naturais.²³

As análises térmicas podem fornecer informações fundamentais para o entendimento do comportamento dos HDLs. Deve-se destacar, em particular, a temperatura na qual a decomposição tem lugar e a estabilidade térmica dos produtos de decomposição.³⁰

O desenvolvimento de catalisadores a partir da lama vermelha tem recebido considerável atenção, pois é uma forma eficaz de adição de valor a este resíduo. Os HDLs, que são estáveis até uma temperatura de aproximadamente 400°C , em temperaturas superiores se transformam numa mistura de óxidos mistos.³¹ Estes óxidos mistos formados, tipo espinélios, apresentam características importantes e interessantes para catálise por apresentarem uma elevada área superficial (100 a $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), estabilidade térmica e, geralmente, uma distribuição homogênea dos cátions inseridos na estrutura.³²

O interesse em utilizar HDLs a partir da lama vermelha é que estes podem ser aplicados em processo de remediação ambiental, aproveitando as propriedades de adsorção destes no tratamento de efluentes industriais e domésticos.¹⁹

A estabilidade térmica de HDLs pode ser avaliada com o uso da análise termogravimétrica, e esse estudo é fundamental para aplicação em catálise e adsorção. A transformação de HDLs em uma mistura de óxidos é normalmente efetuada através da decomposição térmica, que envolve remoção de água adsorvida e interlamelar, decomposição de ânions interlamelares e desidroxilação do grupo hidroxila de suas camadas.^{33,34} Frost *et al.* (2009)³³ destacam que a estabilidade térmica de hidrotalcitas pode ser determinada pela etapa de desidroxilação ou descarbonatização de sua estrutura, que resulta no colapso da estrutura levando a formação de uma solução sólida.

Segundo Malherbe & Besse (2000)³⁵ a determinação dos estágios de decomposição de HDLs depende do grau de secagem da amostra, da estabilidade das espécies interlamelares e possíveis interações entre espécies que podem mobilizar os grupos hidroxila. Segundo Frost *et al.* (2009)³³, a decomposição térmica de HDLs do sistema Mg/Fe,Al-CO_3 consiste em geral de dois estágios de decomposição entre 300 e 400°C quando ocorre desidroxilação e descarbonatização simultaneamente na estrutura dos HDLs. De acordo com Frost *et al.*

(2006)³⁰, que estudou HDLs do sistema Mg/Fe-Cl-CO₃, a desidroxilação ocorreu em 254 e 291 °C, sendo ambas as etapas associadas com a perda de CO₂; o gás cloreto foi desenvolvido em duas etapas, em 368 e 434 °C.

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da estabilidade térmica de HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃, com o objetivo de compreender a decomposição térmica do sistema, a fim de tornar o uso racional de HDLs a partir da lama vermelha.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Processo de Síntese

Os HDLs foram sintetizados pelo método da co-precipitação a pH constante.²⁰ Foram utilizadas duas soluções, sendo a primeira composta de uma mistura entre a solução de lama vermelha e cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O), com valores teóricos de razão molar Mg²⁺/(Al³⁺+Fe³⁺), iguais a 1, 2, 3 e 4; o que corresponde a valores teóricos de $x = (Al^{3+}, Fe^{3+})/[Mg^{2+} + (Al^{3+}, Fe^{3+})]$, iguais a 0,5, 0,33, 0,25 e 0,2. No preparo da segunda solução utilizou-se somente NaOH em meio aquoso.

O experimento consistiu em adicionar a solução de lama vermelha e cloreto de magnésio na solução de NaOH, sob vigorosa agitação. Após a co-precipitação a pH 9,0, o gel de síntese é submetido a um banho hidrotérmico por um período de 120 h a temperatura de 100 °C e, em seguida, os sólidos resultantes foram filtrados a vácuo utilizando papel de filtro faixa azul, lavados com grande quantidade de água deionizada até atingir um pH neutro e secos a 100 °C.

2.2. Caracterização dos HDLs

2.2.1. Difração de raios X (DRX)

A caracterização mineralógica dos compostos sintetizados foi realizada por difração de raios X, método do pó, em amostra total em um difratômetro de raios X PANalytical X'Pert com goniômetro PW 3050/60 (teta/teta), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60

kV e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Co (λ_1 1,78901 Å). A aquisição de dados foi de 5 a $80^\circ 2\theta$.

2.2.2. Espectroscopia de dispersão de energia de raios X

A proporção de cátions metálicos M(II):M(III) foi obtida por meio da análise por espectroscopia de dispersão de energia de raios X em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo LEO-1430. As condições de análises foram corrente do feixe de elétrons de 90 μ A, voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm.

2.2.3. Análise termogravimétrica (TG-DTG-DTA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando o equipamento Shimadzu DTG-60H analisador simultâneo DTA/TG (Kyoto/Japan) em atmosfera de nitrogênio (80 ml/min). Aproximadamente 50 mg foi aquecida em cadinho aberto de platina com razão de aquecimento 5 $^\circ$ C/min, no intervalo de 25 $^\circ$ C-1000 $^\circ$ C. Após cada análise o material resultante foi coletado e analisado por difração de raios-X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de raios X

Foram preparados HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃ com valores teóricos de razões molares de 1:1 (LV1), 2:1 (LV2), 3:1 (LV3) e 4:1 (LV4). Os difratogramas de raios X para estes HDLs são mostrados na Figura 1 e a relação entre os valores de x e os parâmetros a e c dos HDLs sintetizados são apresentados na Tabela 1. Os dados de distância interplanar d_{hkl} dos compostos obtidos estão listados na Tabela 2 juntamente com os dados da literatura.^{36,37} Na Figura 2 podem ser visualizados os produtos de decomposição térmica dos HDLs sintetizados (LV1, LV2, LV3 e LV4) através de análise de difração de raios X realizada após análise termogravimétrica.

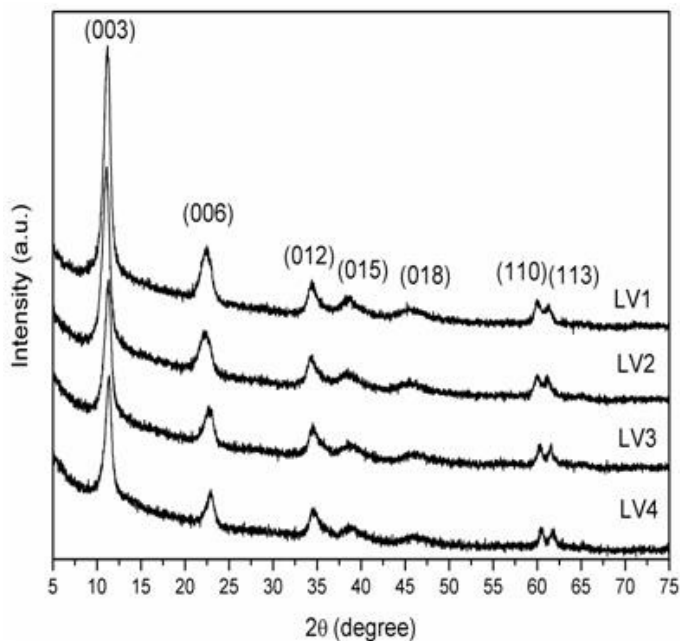


Figura 1. Difratoformas de raios X dos HDLs sintetizados.

Tabela 1. Valor de x e parâmetros a e c dos HDLs sintetizados.

| Amostras | Razão molar teórica $Mg^{2+}/(Al^{3+}+Fe^{3+})$ | Valor de x teórico | Parâmetros de cela unitária (Å) | |
|----------|--|-----------------------|------------------------------------|-------|
| | | | a=b | c |
| LV1 | 1:1 | 0,50 | 3,06 | 23,47 |
| LV2 | 2:1 | 0,33 | 3,07 | 23,49 |
| LV3 | 3:1 | 0,25 | 3,08 | 23,50 |
| LV4 | 4:1 | 0,20 | 3,09 | 23,77 |

Tabela 2. Dados de distância interplanar d_{hkl} (Å) para os HDLs Mg/(Al,Fe)-Cl-CO₃ obtidos do difratograma de raios X, em comparação com a literatura.

| $d(hkl)$ | LV1 | LV2 | LV3 | LV4 | LDH-Carbonate ³⁶ | LDH-Chloride ³⁷ |
|----------|------|------|------|------|-----------------------------|----------------------------|
| (003) | 7,82 | 7,83 | 7,83 | 7,92 | 7,69 | 7,98 |
| (006) | 3,89 | 3,89 | 3,99 | 3,91 | 3,88 | 3,98 |
| (012) | 2,59 | 2,61 | 2,61 | 2,61 | 2,58 | 2,61 |
| (015) | 2,32 | 2,32 | 2,33 | 2,32 | 2,33 | |
| (018) | 1,97 | 1,97 | 1,98 | 1,99 | 1,96 | 1,99 |
| (110) | 1,53 | 1,53 | 1,54 | 1,54 | 1,53 | 1,53 |
| (113) | 1,50 | 1,50 | 1,51 | 1,51 | 1,50 | 1,51 |

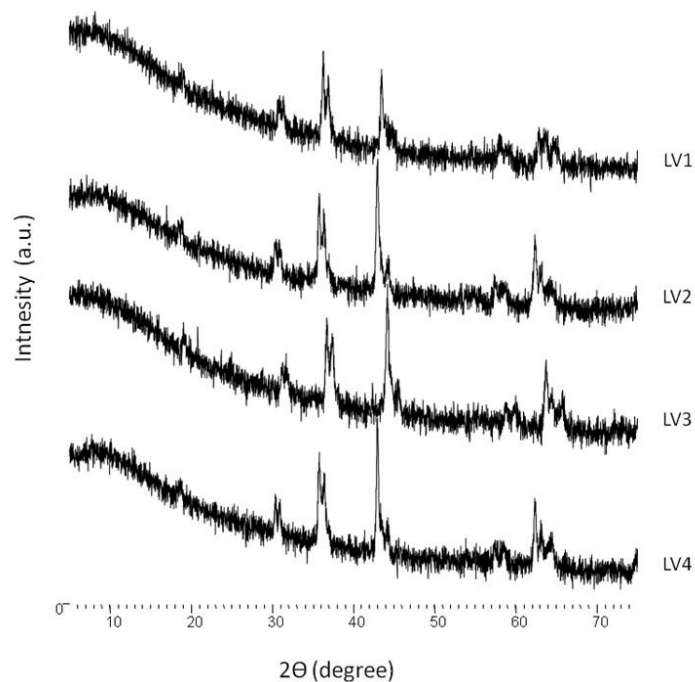


Figura 2. Difratomogramas de raios X dos HDLs após análise termogravimétrica.

Observa-se na Figura 1 e nas Tabelas 1 e 2 que quando os HDLs possuem maior valor de razão molar, apresentam picos mais definidos e com maior valor de $d(003)$. Além disso, se observa que os valores do parâmetro a foram menores quando se utilizou razões molares menores, isto se deve ao fato de que um aumento na quantidade do Al^{3+} , que tem um raio iônico menor que o Mg^{2+} , implica em uma redução do parâmetro a . Observa-se ainda que os valores do parâmetro c foram maiores para razões molares maiores, o que pode ser explicado pelo fato deste parâmetro está relacionado à força de atração eletrostática que os ânions interlamelares exercem sobre as camadas octaédricas. Assim, o aumento do espaçamento d para o HDL que apresenta a razão molar 4:1 indica um aumento na região interlamelar destes HDLs.

As reflexões d_{hkl} observadas nos difratogramas dos HDLs (Figura 1), quando comparados com as fichas PDF, mostram uma enorme similaridade com a ficha Magnesium Iron Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate (00-052-1625). Na Figura 2 o DRX indica a formação de óxidos mistos, resultantes da decomposição térmica dos HDLs, com estrutura tipo espinélio, incluindo $Mg(Al,Fe)_2O_4$, $MgFe_2O_4$, MgO .

3.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X – EDS

Para confirmar os resultados da análise da proporção entre os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e Fe^{3+} foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado. As razões molares entre os cátions $Mg^{2+}/(Al^{3+}+Fe^{3+})$ nos HDLs sintetizados, determinadas por esta técnica, estão apresentados na Tabela 3. Os resultados semiquantitativos da composição química dos HDLs demonstram que há uma diferença percentual entre as razões molares encontradas na solução de síntese e nos HDLs analisados por EDS. Deve-se levar em conta que a técnica de EDS não é precisa, pois pode haver segregação de fases, ou seja, formação de hidróxidos simples de um dos cátions.¹⁹ Além disso, os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} apresentam picos de emissão muito próximos, o que pode interferir no resultado da análise. Outro fator que pode explicar a diferença percentual é que a mesma pode estar relacionada com a condição de síntese utilizada, por exemplo, precipitação a pH = 9,0, na qual o magnésio pode continuar solúvel, impossibilitando a sua total precipitação.¹⁹ Cavani *et al.* (1991)²³ ressaltam que cátions divalentes precipitam em valores de pHs mais elevados que os trivalentes.

É observado na Tabela 4, que há um aumento gradativo do teor de Mg nos sólidos obtidos com o aumento da razão molar, enquanto que para os cátions trivalentes Al e Fe acontece o contrário. Além disso, pode-se observar que os HDLs sintetizados possuem maior quantidade de Fe em relação ao Al.

Tabela 3. Análise química semiquantitativa dos HDLs sintetizados por EDS (%-Peso).

| Amostras | C | O | Mg | Al | Si | Cl | Ti | Fe | % | $Mg^{2+}/(Al^{3+}+Fe^{3+})$ | d(hkl) (003) |
|----------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-----|-----------------------------|-----------------|
| LV1 | 3,96 | 57,97 | 18,01 | 7,68 | 0,35 | 2,37 | 0,24 | 9,52 | 100 | 1,63 | 7,74 |
| LV2 | 4,84 | 54,08 | 18,60 | 6,14 | 0,54 | 2,74 | 0,29 | 12,77 | 100 | 1,68 | 7,83 |
| LV3 | 3,23 | 55,58 | 23,38 | 5,99 | 0,38 | 4,54 | 0,16 | 6,74 | 100 | 2,95 | 7,83 |
| LV4 | 2,60 | 55,74 | 23,38 | 4,75 | 0,29 | 5,77 | 0,19 | 7,28 | 100 | 3,14 | 7,92 |

3.3. Análise Térmica (TG-DTG-DTA)

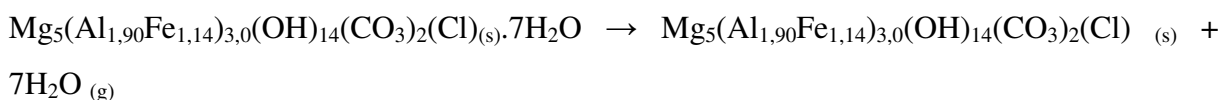
A decomposição dos HDLs sintetizados ocorreu em três etapas, sendo que na primeira e na segunda etapa (25-100°C e 100-235°C) ocorre à evaporação da água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Na terceira etapa (235-410°C) ocorre a desidroxilação das lamelas e decomposição dos ânions.

Picos em torno de ~ 400°C e ~ 700 °C foram notados em todas as amostras, sendo atribuídos à termodecomposição de espécies carbonatos, e a cristalização de óxidos mistos, respectivamente. Esse comportamento é típico de perdas dos grupos hidroxila, carbonato e cloreto na forma de H₂O, CO₂, e HCl e/ou Cl₂, correspondentes a desidroxilação das lamelas e decomposição dos ânions carbonato e cloreto, respectivamente.

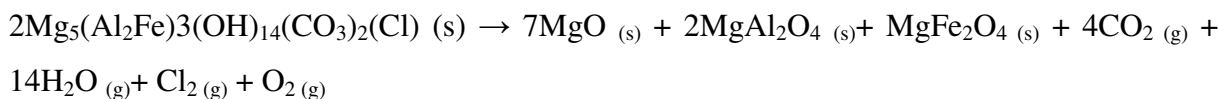
Os resultados de desidroxilação ocorreram em 350 °C (LV1), 343 °C (LV2), 345 °C (LV3) e 345 °C (LV4). Segundo Frost *et al.* (2009)³³ o ponto de desidroxilação pode ser usado como uma indicação da estabilidade térmica da hidrotalcita, onde, quanto mais alta a temperatura de desidroxilação maior será a estabilidade térmica. Neste estudo foi observado que a amostra LV1 apresentou a maior estabilidade térmica (350°C) e a amostra LV2 a menor estabilidade (343°C). Esta diminuição na estabilidade da amostra LV2 pode ser atribuída a um aumento da carga positiva das camadas, o que exigiria um maior número de ânions para contrabalançar a carga.

LV1

A amostra LV1 apresenta uma massa molar de 630,01 unidades de massa, com base numa estrutura de HDL com cátion Al³⁺ e Fe³⁺. As curvas TG-DTG e DTA para essa amostra, razão molar 1:1, estão ilustradas na Figura 3A e 3B, respectivamente. A sua fórmula química proposta é Mg₅(Al,Fe)₃(OH)₁₄(CO₃)₂(Cl).7H₂O, levando-se consideração a quantidade de água fisicamente adsorvida e interlamelar de sua estrutura, calculada através da curva TG-DTG como explicado no apêndice. A primeira etapa de decomposição térmica dessa amostra envolve a perda de massa de 7,16% e ocorre no intervalo de 25-100°C. Essa perda está relacionada à água fisicamente adsorvida em sua estrutura. No intervalo de temperatura entre 100-235°C, ocorre outra etapa de perda de decomposição, com perda de massa de 10,37%. Essa perda pode ser atribuída ao processo de remoção de H₂O interlamelar da estrutura do HDL. A perda de massa teórica para o intervalo de temperatura de 25-235°C é de 17,60% que está muito próximo do valor experimental de 17,53% obtido nesse estudo. A reação de perda de água no primeiro estágio pode ser modelada como abaixo:



Na curva DTG, Figura 3A, pode ser identificado um pico em 350°C relacionado à simultânea desidroxilação e descarbonatização do HDL, o que culmina na destruição de sua da estrutura. A seguinte reação de decomposição pode ser proposta para a etapa de desidroxilação e descarbonatização do HDL:



A curva DTA para a amostra LV1 pode ser observada na Figura 3B, na qual podem ser notados picos endotérmicos em 64°C, 120°C e 190°C correspondentes à energia envolvida na remoção de água adsorvida e lamelar do HDL. Outro pico endotérmico foi observado em 350°C e é aqui atribuído a desidroxilação e descarbonatização do HDL.

Uma quarta etapa de decomposição pode ser aqui sugerida, que corresponderia a perda de espécies aniônicas voláteis (Cl^- , CO_3^{2-}) ou espécies não voláteis nas quais os ânions estão incluídos na formação de óxidos de metais mistos.^{38,35} Dois picos exotérmicos foram notados para a amostra LV1, sendo o primeiro em torno de 454°C, que poderia ser atribuído a perda de HCl tal como observado por Frost *et al.* (2006)³⁹ para a Iowaita, e o segundo pico exotérmico centrado em 700°C, que pode estar relacionado a possível cristalização de MgAl_2O_4 ou MgFeAlO_4 , como também foi observado por Frost *et al.* (2006)³³ Os produtos de decomposição proposto foram confirmados por análise de DRX (Figura 2).

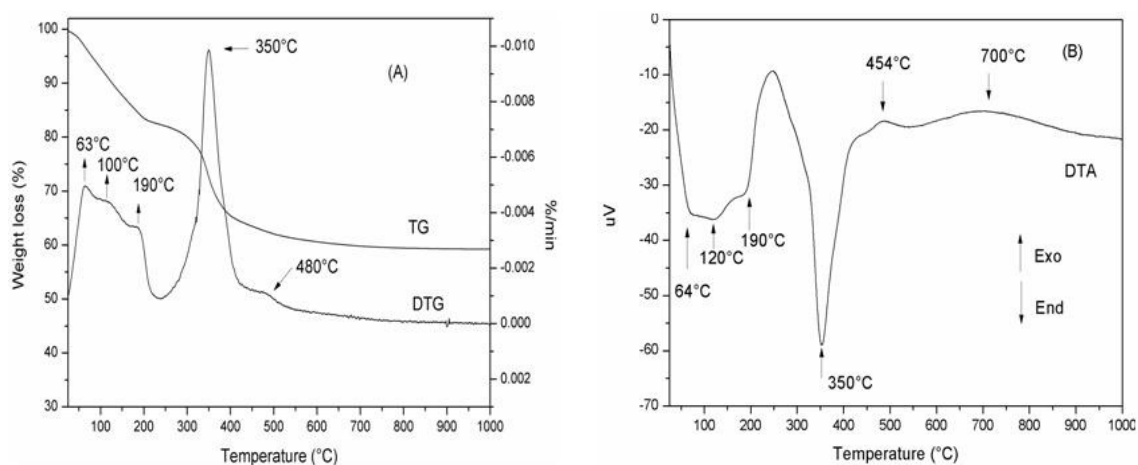
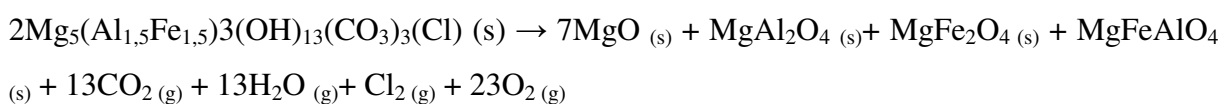


Figura 3. Curvas TG-DTG (A) e DTA (B) para a amostra LV1.

LV2

A massa molar deste HDL é 682,33 unidades de massa, com base em uma estrutura de HDL com cátion Al^{3+} e Fe^{3+} . A análise termogravimétrica para a amostra LV2, razão molar 2:1, pode ser observada na Figura 4. A fórmula química proposta é $\text{Mg}_5(\text{Al,Fe})_3(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_3(\text{Cl}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Da mesma forma que a amostra LV1 este HDL apresentou três etapas de decomposição (Figura 4A). Na primeira etapa, de 25-100°C, e na segunda etapa, 100-225°C, o total de perda de massa foi 16,99%, que corresponde à água adsorvida e interlamelar, respectivamente. Este valor está muito próximo do valor teórico de perda de massa para este intervalo de temperatura (25-225°C) que é de 17,16%. A terceira etapa de decomposição térmica ocorreu entre 225-427°C. Na curva DTG um pico centrado em 343°C foi observado e corresponde a uma perda de massa de 25,28% e é aqui atribuído a desidroxilação e descarbonatização da amostra LV2. Da mesma forma que a amostra LV1, uma quarta etapa de decomposição poderia ser também sugerida. Foram observados outros dois picos centrados em 400 e 465°C, os quais podem estar relacionados a perda de espécies aniônicas voláteis (Cl^- , CO_3^{2-}) ou espécies não voláteis nas quais os ânions estão incluídos na formação de óxidos de metais mistos. Abaixo esta proposta uma reação de desidroxilação e descarbonatização modificada de Frost *et al.* (2009)³³ Os produtos da decomposição foram confirmados por difração de raios X (Figura 2).



Na curva DTA para a amostra LV2 (Figura 4B), são observados picos endotérmicos centrados em 60 e 135°C relacionados com a remoção de água adsorvida e interlamelar. Já na etapa de desidroxilação e descarbonatização um pico endotérmico na curva DTA em 343°C pode ser notado. Um ombro à 397°C pode ser observado e deve estar relacionado à termod decomposição de espécies carbonatos formados depois da etapa de descarbonatização (Figura 4B). Um pico exotérmico bastante amplo esta presente em aproximadamente 686°C e é atribuída a cristalização de óxidos.

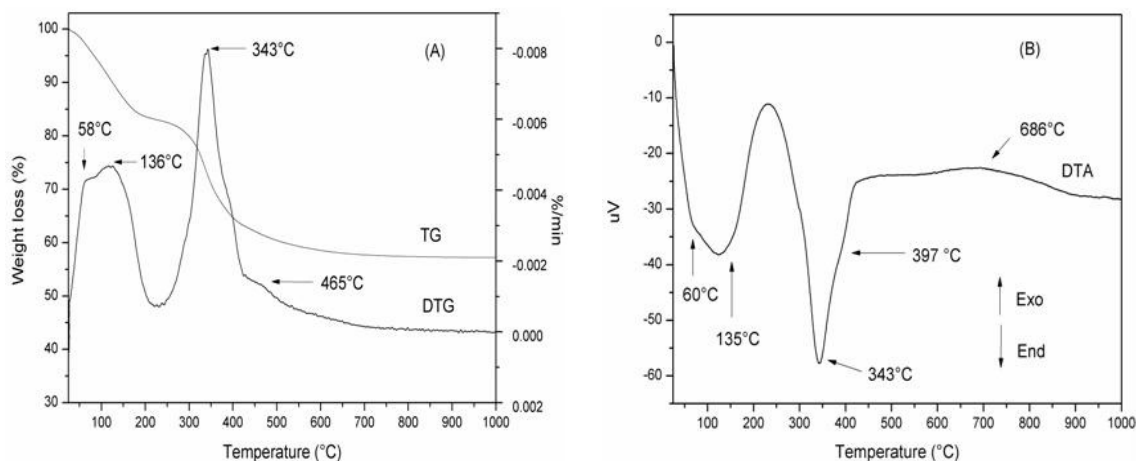
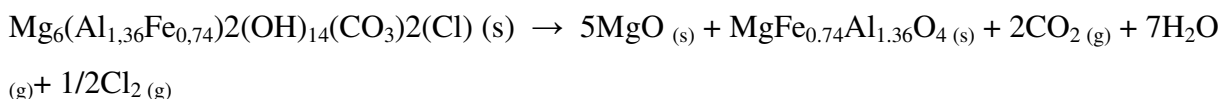


Figura 4. Curvas TG-DTG (A) e DTA (B) para a amostra LV2.

LV3

A massa molecular considerada para este HDL foi de 617,41 unidades de massa, com base em uma estrutura de HDL com cátion Al^{3+} e Fe^{3+} . Na Figura 5A e 5B estão ilustradas as curvas TG-DTG e DTA para a amostra LV3, razão molar 3:1. A fórmula química $\text{Mg}_6(\text{Al,Fe})_2(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)_2(\text{Cl}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é proposta para esse HDL. Da mesma forma que as amostras LV1 e LV2 essa amostra apresenta três estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio ocorre no intervalo de 25-100°C e o segundo de 100-231°C. A quantidade teórica de perda de massa relacionada à água nesses intervalos de temperatura é de 17,06% mostrando boa concordância quando comparada com a perda de massa experimental de 16,68%. Na terceira fase de decomposição térmica, no intervalo de temperatura de 231-410°C, há uma perda de 19,96% que está associada à desidroxilação e descarbonatização da estrutura do HDL (Figura 5A). Abaixo é apresentada a reação de termodecomposição para a amostra LV3. Os produtos da decomposição foram confirmados por difração de raios X (Figura 2).



Na curva DTA (Figura 5B) observa-se os mesmos picos endotérmicos característicos da etapa de remoção de água adsorvida e interlamelar, bem como os picos correspondentes a etapa de desidroxilação e descarbonatização da estrutura do HDL, observados nas amostras

anteriores LV1 e LV2. Também pode ser notado o pico em 680 °C peculiar a formação das fases óxidos.

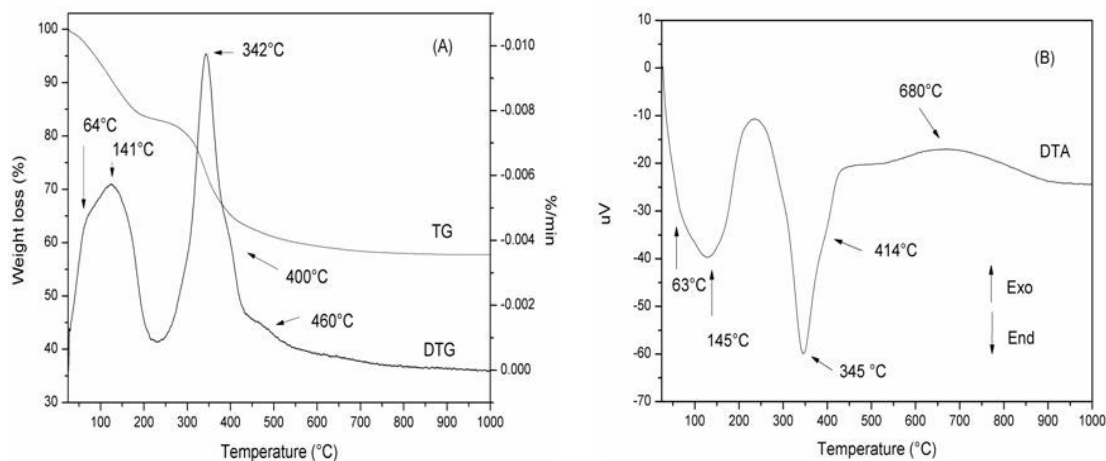
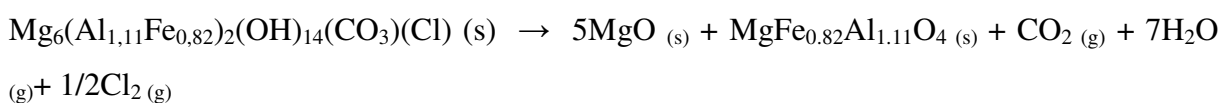


Figura 5. Curvas TG-DTG (A) e DTA (B) para o HDL LV3.

LV4

A massa molecular considerada para este HDL foi de 555,12 unidades de massa, com base em uma estrutura de HDL com cátion Al^{3+} e Fe^{3+} . Para o HDL LV4, razão molar 4:1, as curvas TG-DTG e DTA podem ser visualizadas na Figura 6A e 6B, respectivamente. A fórmula química proposta para este HDL é $\text{Mg}_6(\text{Al,Fe})_2(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)(\text{Cl}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, levando em consideração os valores de perda de massa de água adsorvida e interlamelar. Da mesma forma que as amostras LV1, LV2 e LV3, três estágios de decomposição térmica foram observados. O primeiro estágio ocorre no intervalo de 25-100°C e o segundo de 100-230°C. A quantidade de massa teórica perdida nesse intervalo é de 17,69% o que está em boa concordância com o valor experimental de 17,62% de perda de massa relacionada a esta etapa. Um comportamento semelhante ao observado para outros HDLs foi notado para etapa desidroxilação e descarbonatização para o HDL LV4. Os produtos da decomposição foram confirmados por difração de raios X (Figura 2). A possível reação de termodecomposição é representada abaixo:



A energia envolvida em cada processo de perda de massa foi esclarecida pela análise da curva DTA (Figura 6B). Os resultados são muitos semelhantes aqueles reportados na literatura.

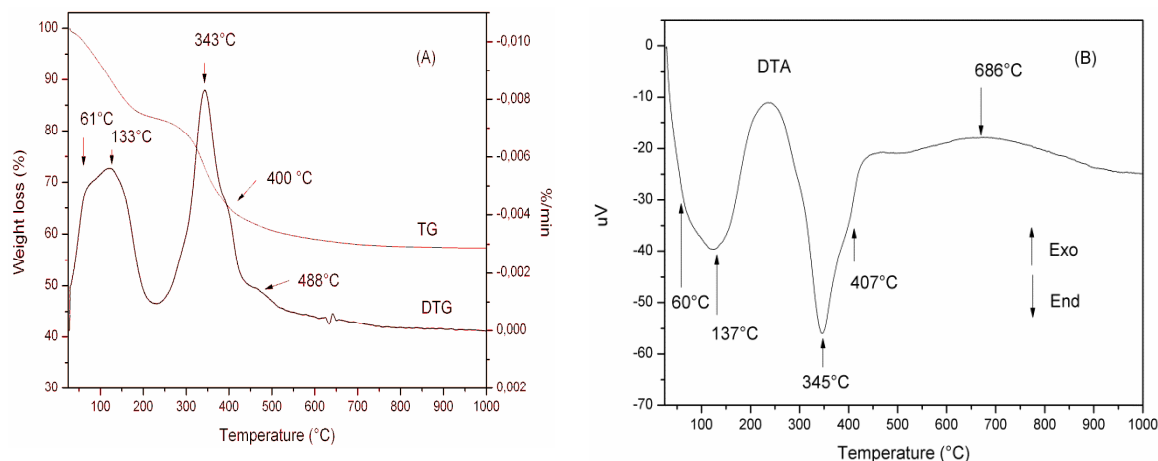


Figura 6. Curvas TG-DTG (A) e DTA (B) para o HDL LV4.

De forma geral observa-se nas amostras estudadas, que na etapa de retirada de água adsorvida/interlamelar o pico na curva DTG fica mais alargado com o aumento da quantidade de Mg, o que pode indicar uma sobreposição de eventos. Zhang *et al.* (2010)³⁴ relata que a incorporação de Fe na estrutura de HDLs facilita a hidratação e baixa a temperatura de desidratação; como Al-OH é mais ácido que Fe-OH, a carga parcial no H é menor em Fe-OH que em Al-OH. Assim, a ligação de H da H₂O com OH-(Mg₂Fe) é mais fraca que com OH-(Mg₂Al), tornando a desidratação mais fácil.

A natureza do ânion interlamelar não afeta a etapa de desidroxilação, contudo há uma forte influência do cátion metálico na camada do HDL, devido os grupos hidroxilas fazerem ligação covalente com cátions metálicos, tal como reportado por Zhang *et al.* (2010)³⁴, que não observou diferença na temperatura do pico para a etapa de desidroxilação de Mg₃Al-CO₃-HT e Mg₃Al-Cl-HT. Todavia, quando Fe³⁺ é incorporado dentro da rede para substituir Al³⁺, a desidroxilação de OH-(Mg₂Fe) ocorre a uma temperatura menor que OH-(Mg₂Al), atribuído a menor estabilidade de Fe-OH, como confirmado pela termodecomposição de Fe(OH)₃ que ocorre em 240°C, enquanto Al(OH)₃ decompõem-se à 290°C. Portanto, OH-(Mg₂Al) é mais termicamente mais estável que OH-(Mg₂Fe).

4. CONCLUSÕES

Os HDLs com maior razão molar $Mg^{2+}/(Al^{3+}+Fe^{3+})$ apresentaram-se mais cristalinos e com maiores valores de espaçamento basal. A decomposição dos HDLs ocorreu em 3 etapas, sendo a primeira relacionada a evaporação da água adsorvida (até 100 °C), a segunda está relacionada a eliminação da água de intercalação (até ~ 235 °C) e a terceira está relacionada a desidroxilação e descarbonatização da estrutura dos HDLs (até ~ 410 °C). Uma quarta fase de decomposição pode ser aqui sugerida, que corresponderia a perda de espécies aniônicas voláteis (Cl^- , CO_3^{2-}) ou espécies não voláteis nas quais os ânions estão incluídos na formação de óxidos de metais mistos.

Os óxidos mistos, resultantes da decomposição térmica dos HDLs, correspondem a espinélios, incluindo $Mg(Al,Fe)_2O_4$, $MgFe_2O_4$, MgO . A perda de massa teórica, de todos os HDLs sintetizados, para o intervalo de temperatura de 25-235°C, ficou muito próximo do valor experimental.

No caso das amostras sintetizadas a partir da lama vermelha, a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica pode ser proposta: $LV1 > LV3$ e $LV4 > LV2$. A amostra LV1 apresentou a maior estabilidade térmica (350°C) e a amostra LV2 a menor estabilidade (343°C). Esta diminuição na estabilidade da amostra LV2 pode ser atribuída a um aumento da carga positiva das camadas, o que exigiria um maior número de ânions para contrabalançar a carga.

Agradecimentos

Pela infraestrutura os autores agradecem ao PPGG/UFPA, aos laboratórios de Difração de Raios X (IG) e Catálise e Oleoquímica (ICEN). Pelo apoio financeiro dos projetos PRONEX e a FAPESPA/CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Liu, W.; Yang, J.; Xiao, B.; *J. Miner*, **2009**, 93, 220.
2. Braga, R.M.Q.L.; *Tese Doutorado*, Universidade Federal do Pará, Pará, Brasil, 2010.
3. Jacobs, P.H; Förstner, U.; (2002): *Gewässersedimente und Baggergut*. In: Förstner, U., P. Grathwohl & A. Dahmke (Eds.): *Ingenieurgeochemie*. Berlin (Springer).

4. Agrawal, A.; Sahu, K.K.; Pandey, B.D.; *Resour. Conserv. Recy.*, **2004**, 42, 99.
5. Pradhan, J.; Das J.; Das, S.; Thakur, R.S.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 204, 169.
6. Singh, M.; Upadhayay, S.N.; Prasad, P.M.; *Cement Concrete Res.*, **1997**, 27, 1037.
7. Smirnov, D.I.; Molchanova, T.V.; *Hydrometallurgy*, **1997**, 45, 249.
8. Browner, R.E.; *Hydrometallurgy*, **1995**, 37, 339.
9. Yanik, J.; Uddin, M.A.; Ikeuchi, K.; Sakata, Y.; *Polym. Degrad. Stabil.*, **2001**, 73, 335.
10. Kasliwal, P.; Sai, P.S.T.; *Hydrometallurgy*, **1999**, 53, 73.
11. Lin, S.; Juang, R.; *Journal of Environmental Management*, **2009**, 90, 1336.
12. Cengeloglu, Y.; Tor, A.; Ersoz, M.; Arslan, G.; *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, 51, 374.
13. Li, Y.; Liu, C.; Luan, Z.; Peng, X.; Zhu, C.; Chen, Z.; Zhang, Z.; Fan, J.; Jia, Z.; *J. Hazard. Mater.*, **2006**, 137, 374.
14. Tor, A.; Cengeloglu, Y.; Aydin, M.E.; Ersoz, M.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 300, 498.
15. McConchie, D.; Clark, M.; Hanahan, C.; Fawkes, R.; *The Minerals, Metals and Materials Society*. **1999**, 1, 391.
16. Menzies, N.W.; Fulton, I.M.; Morrell, W.J.; *Journal of Environmental Quality*. **2004**, 33, 1877.
17. Hanahan, C.; McConchie, D.; Pohl, J.; Creelman, R.; Clark, M.; Stocksiek, C.; *Environmental Engineering Science*. **2004**, 21, 125.
18. Palmer, S.J.; Frost, R.L.; Nguyen, T.M.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 250.
19. Cunha, M.V.P.O.; Corrêa, J.A.M.; *Cerâmica*, **2011**, 57, 85.
20. Crepaldi, E.L.; Valim, J.B.; *Química Nova*, **1998**, 21, 3.
21. Grend, L.M.; Palmer, S.J.; Frost, R.L.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2010**, 100, 981.
22. de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J.P. "Anionic clays: Trends in pillaring chemistry", Occeli, M.L.; Robson, H.E.; *Synthesis of Microporous Materials*, Van Nostrand Reinhold, New York, EUA, 1992, cap. 7.
23. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catalysis today*, **1991**, 11, 173.
24. Brown, G.; Van Oosterwyck-Gastuche, M.C.; *Clay Miner*, **1967**, 7, 193.
25. Taylor, R.M.; *Clay Miner*, **1982**, 17, 369.
26. Klopogge, J.T.; Wharton, D.; Hickey, L.; Frost, R.L.; *Am Mineral*, **2002**, 87, 623.
27. Cardoso, L.P.; *Dissertação de Mestrado*, USP, SP, Brasil, 2002.

28. Frost, R.L.; Palmer, S.J.; Spratt, H.J.; *Journal Raman Spectrosc.*, **2009**, 40, 1138.
29. Araújo, M.C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil, 2004.
30. Frost, R. L.; Bouzaid, J.M.; Musumeci, A.W.; Kloprogge, J.T.; Martens, W.N.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2006**, 86, 437.
31. Reichie, W.T.; Kang, S.Y.; Everhardt, D.S.; *J. Catal.* **1986**, 101, 352.
32. Cardoso, L.P.; *Tese de doutorado*, USP, SP, Brasil, 2006.
33. Frost, R. L.; Palmer, S.J.; Spratt, H.J.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2009**, 95, 123.
34. Zhang, J.; Feng Xu, Y.; Qian, G.; Ping Xu, Z.; Chen, C.; Liu, Q.; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 10768.
35. Malherbe, F and Besse, J.P.; *J. Solid State Chem.*, **2000**, 155, 332.
36. Ross, G.J & Kodama, H.; *The amer. Miner.*, **1967**, 52, 1967.
37. Miyata, S.; *Clays and Clay Minerals*, **1983**, 31, 305.
38. Crepaldi, E.L.; Pavan, P.C.; Valim, J.B.; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2000**, 11, 64.
39. Frost, R.L.; Bouzaid, J.; Martens, W.; Kloprogge, T.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2006**, 86, 437.

Apêndice

HDL LV1

Calculation of water content for $\text{Mg}_5(\text{Fe,Al})_3(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)_2(\text{Cl}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Composition: $\text{Mg}_5(\text{Fe,Al})_3(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)_2(\text{Cl}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Removing water up to 232°C: 0,0032 mg that is 0,00018 mmol of H_2O removed

Remaining dehydrated mineral up to 232°C: 0,015 mg that is 0,000023 mmol

Molar mass of dehydrated mineral: 633,68 g mol^{-1}

Calculation of x :

1 mol dehydrated mineral: x mol H_2O

0.000023 mol dehydrated mineral: 0,00018 mol H_2O

$x \sim 7$ mol

7. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CROMO (VI) EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO SISTEMA Mg/Al,Fe-Cl-CO₃

Márcia Valéria Porto de Oliveira Cunha^{a,b*}, José Augusto Martins Corrêa^a

a) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém-PA, CEP 66093-110

b) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Av. Almirante Barroso, nº 1155, Belém-PA, CEP 66093-020

Resumo

O cromo (VI) quando liberado em corpos receptores é uma fonte responsável pela degradação ambiental. Geralmente a retirada do cromo (VI) de efluentes aquosos é realizada por meio de precipitação. Entretanto, este método geralmente não é capaz de reduzir o teor de cromo aos níveis exigidos na legislação ambiental. A adsorção, processo no qual sólidos de origem natural ou sintética são usados na retenção de metais, apresenta-se como um método alternativo ao tratamento de efluentes, pois alia baixo custo com alta capacidade de retenção de metais. O emprego de hidróxidos duplos lamelares, obtidos a partir da lama vermelha como adsorventes apresenta vantagem de não conduzir a geração de um novo resíduo após a etapa de adsorção. Além disso, a lama vermelha, que é um resíduo produzido durante o refino da bauxita, representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição. Este trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de utilizar HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃, obtidos a partir da lama vermelha, como um adsorvente para a remoção de cromo hexavalente de solução aquosa. As variáveis estudadas foram: pH e razão molar. Os resultados mostraram que a remoção de Cr(IV) apresentou melhores resultados para os HDLs sintetizados com razões molares maiores (3:1 e 4:1). A faixa de pH entre 4,0 e 6,0 apresentaram melhores resultados para adsorção de Cr (VI).

Palavras-chave: cromo hexavalente, adsorção, lama vermelha, hidróxidos duplos lamelares.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por resíduos industriais e por lançamento de esgotos tem alcançado níveis cada vez maiores e os metais pesados destacam-se dos demais contaminantes porque os mesmos tendem a permanecer indefinidamente no ecossistema, acumulando-se através das cadeias alimentares, como, por exemplo, o Cr (VI).¹ O cromo e os seus compostos chegam às águas principalmente através de lançamentos de efluentes industriais, sendo os maiores geradores as indústrias de couro e empresas galvanicas. O Cr(IV) apresenta alta toxicidade, pois é carcinogênico e mutagênico, além disso, é uma substância acumulativa no organismo dos seres vivos, colocando em risco a fauna e a flora.

A descarga de Cr (VI) em águas é regulada abaixo de 0,05 mg/L pelo United States Environmental Protection Agency (USEPA) e a União Européia, EC, (1998). No Brasil, de acordo com a Resolução Nº 397 CONAMA (2008)² os limites máximos de lançamento de Cr (VI) em rios é 0,1 mg/L.

Existem vários métodos para o tratamento de águas contaminadas com Cr (VI), como por exemplo, precipitação eletroquímica, troca iônica, adsorção, co-precipitação e filtração por membranas.³ Entre todos esses processos, a adsorção é uma das alternativas mais populares e economicamente viável.⁴

Nos últimos anos, cresceu o número de pesquisas utilizando diferentes adsorventes, tais como minerais de argila, óxidos de metais, polímeros orgânicos, entre outros.^{5,6,7} Entre os novos adsorventes, os hidróxidos duplos lamelares (LDHs) e seus produtos calcinados, têm recebido uma atenção cada vez maior nos últimos anos devido à sua ampla gama de aplicações, como por exemplo: trocadores aniônicos, carregador de fármacos, adsorventes, condutores iônicos, catalisadores e suporte para catalisador.^{8,9}

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas. São também chamados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas.¹⁰

Estes materiais podem ser facilmente sintetizados em laboratório por diversos métodos, com possibilidade de se obter uma grande variedade destes, quanto à composição química. Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, sendo este o motivo que torna este material bastante versátil.

Nas aplicações ambientais os HDLs têm sido muito utilizados como adsorventes e/ou trocadores de ânions para remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas, principalmente no tratamento de efluentes industriais.¹¹

O emprego de hidróxidos duplos lamelares, obtidos a partir da lama vermelha como adsorventes apresenta vantagem de não conduzir a geração de um novo resíduo após a etapa de adsorção. Além disso, a lama vermelha, que é um resíduo produzido durante o refino da bauxita, representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição.

As propriedades 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 pesados Cu(II), Pb(II), Cd (II), Cr(VI) e ânions como fosfato (PO₄-3) e pigmentos têxteis.¹²⁻²¹

O objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade de utilizar HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃ como um adsorvente para a remoção de cromo hexavalente de solução aquosa.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Síntese dos HDLs (material adsorvente)

Os HDLs foram sintetizados pelo método da co-precipitação a pH constante.²² Foram utilizadas duas soluções, sendo a primeira composta de uma mistura entre a solução de lama vermelha e cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O), com valores teóricos de razão molar Mg²⁺/(Al³⁺+Fe³⁺), iguais a 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1; o que corresponde a valores teóricos de $x = (Al^{3+}, Fe^{3+})/[Mg^{2+} + (Al^{3+}, Fe^{3+})]$, iguais a 0,5, 0,33, 0,25 e 0,2, respectivamente. No preparo da segunda solução utilizou-se somente NaOH em meio aquoso. O experimento consistiu em adicionar a solução de lama vermelha e cloreto de magnésio na solução de NaOH, sob vigorosa agitação. Após a co-precipitação a pH 9,0, o gel de síntese é submetido a um banho hidrotérmico por um período de 120 h a temperatura de 100 °C e, em seguida, os sólidos resultantes foram filtrados a vácuo utilizando papel de filtro faixa azul, lavados com grande quantidade de água deionizada até atingir um pH neutro e secos a 100 °C.

2.2. Caracterização

Os materiais preparados, bem como a hidrotalcita de partida, foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difratometria de raios X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

A caracterização mineralógica dos compostos sintetizados foi realizada por difração de raios X, método do pó, em amostra total em um difratômetro de raios X PANalytical X'Pert com goniômetro PW 3050/60 (teta/teta), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60 kV e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Co ($\text{K}\alpha_1$ 1,78901 Å). A aquisição de dados foi de 5 a 80° 2 θ .

2.3. Ensaio adsorptivos

Adsorção de Cr(IV) foi realizada através da hidratação dos HDL em solução aquosa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. No estudo foram analisadas duas variáveis, sendo a primeira a razão molar (1:1-LV1, 2:1-LV2, 3:1-LV3 e 4:1-LV4) com o pH de 6,0. Na segunda foi analisado o pH (2, 4, 6, 8 e 10) somente para a amostra LV3. Para todas as variáveis foi mantido o tempo de contato entre a solução e o adsorvente-HDL (24 horas), a massa do adsorvente (0,5 g), a concentração de dicromato (50 mg L^{-1}) e o volume de solução (20 mL). O efeito do pH sobre a adsorção de Cr foi investigado usando soluções aquosas preparadas por dissolução Cr (VI), com soluções de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações de cromo foi determinado por espectroscopia de absorção atômica utilizando-se um aparelho PERKIN-ELMER, modelo 3300. O comprimento de onda foi de $\lambda = 357,9 \text{ nm}$ para o Cr, utilizando como gás de ionização o acetileno. Em todos os experimentos, a resposta avaliada foi a quantidade de dicromato adsorvida, a qual é obtida de acordo com a Equação 1:

$$Q = [V(L) \times (C_i(\text{ppm}) - C_f(\text{ppm}))] / m(\text{g}) \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

q = quantidade de dicromato adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1});

V: volume de solução;

C_i: concentração inicial de dicromato;

C_f: concentração de equilíbrio;

m: massa de adsorvente (HDL)

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Difração de raios X

A análise de difração de raios X dos HDLs, com valores teóricos de razões molares de 1:1 (LV1), 2:1 (LV2), 3:1 (LV3) e 4:1 (LV4), mostram difratogramas do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃ (Figura 1). Os valores reais de razões molares foram 1,63 (LV1), 1,68 (LV2), 2,95 (LV3) e 3,14 (LV4). Os espectros de raios X mostram que os HDLs sintetizados possuem boa cristalinidade e que os compostos podem ser caracterizados como lamelares devido à repetição dos picos basais (003, 006, 012, 015, 018, 110 e 113). O espaçamento basal obtido pela média dos valores de Θ dos picos basais nos difratogramas (003) e (006) foi de 7,85 Å, que concorda com o valor reportado na literatura para este tipo de material.^{23,24,25} As reflexões dhkl observadas nos difratogramas dos HDLs (Figura 1), quando comparados com as fichas PDF, mostram uma enorme similaridade com a ficha Magnesium Iron Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate (00-052-1625).

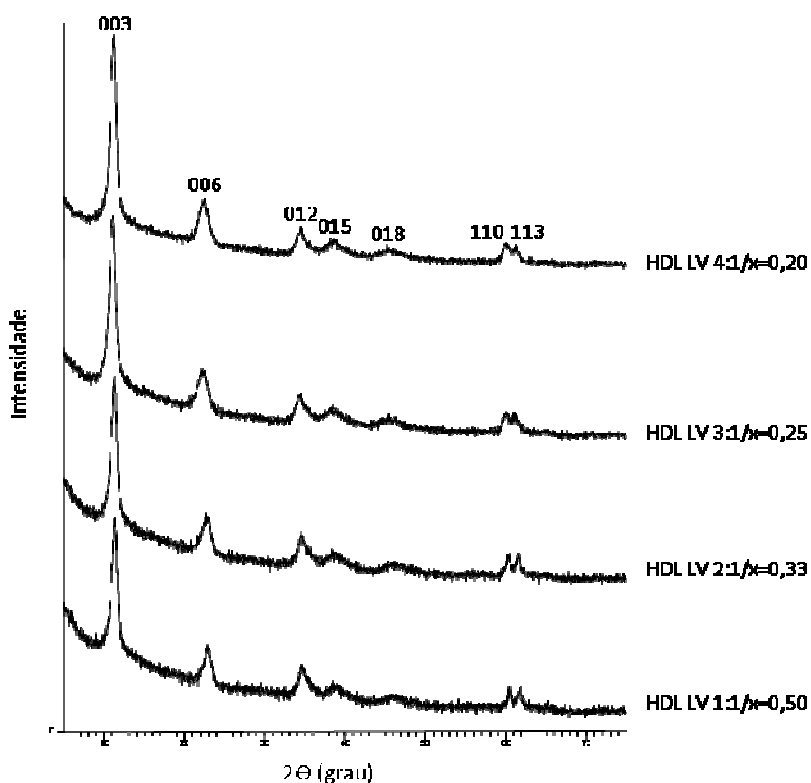


Figura 1. Difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados.

3.2. Ensaios adsortivos com HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃.

3.2.1 Variável razão molar

Foram sintetizados HDLs com variação da razão molar (Tabela 1) a fim de analisar sua influência nas características dos HDLs e sua capacidade de remover Cr (VI).

Tabela 1. Resultados de adsorção do Cr (VI) para os HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃.

| Amostra | Razão Molar | q (mg/g) | Eficiência na Remoção (%) |
|---------|-------------|-------------|------------------------------|
| LV1 | 1:1 | 3,24 | 45,25 |
| LV2 | 2:1 | 4,80 | 67,04 |
| LV3 | 3:1 | 6,44 | 89,94 |
| LV4 | 4:1 | 6,28 | 87,71 |

Observa-se na Tabela 1 que a eficiência da remoção de Cr (VI) aumentou conforme aumentou a razão molar. Porém, verifica-se que este aumento foi até a razão 3:1, pois com a razão 4:1 a eficiência diminuiu. Segundo Goswamee *et al.* (1998)¹¹ e Yujiang *et al.* (2009)²⁶ a eficiências na remoção de Cr (VI) são mais baixas para produtos em que as razões molares Mg/Al são mais baixos.

3.2.2 Variável pH

Para o estudo do pH foi utilizado o HDL com razão molar 3:1, que apresentou a maior eficiência na remoção de Cr (VI). O efeito do pH na remoção de Cr(IV) foi estudado numa faixa de 2,0-10, com concentrações de Cr(IV) de 50 ppm, e com massa de adsorvente (HDL) de 0,5 g. A adsorção de Cr(IV) apresentou melhores resultados quando o pH de solução inicial foi entre 4,0 e 6,0. Com o aumento do pH maior que 6,0, a eficiência de adsorção diminuiu ligeiramente. No entanto, observa-se um declínio acentuado no percentual de remoção de Cr (VI) quando o pH foi inferior a 4,0. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura. Goswamee *et al.* (1998)¹¹, Yujiang *et al.* (2009)²⁶, Saswati Goswami and Uday Chand Ghosh (2005)²⁷.

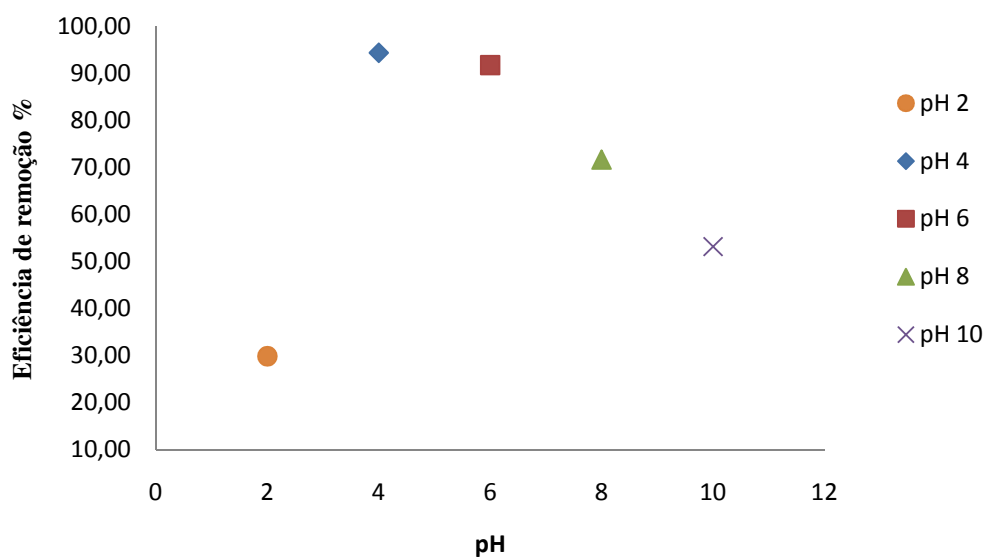


Figura 2. Efeito do pH na adsorção do Cr(IV) para HDL com razão molar 3:1.

4. CONCLUSÕES

Os HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃, sintetizados a partir da lama vermelha, são adsorventes promissores para a remoção de Cr(IV) em solução aquosa. A remoção de Cr(IV) apresentou melhores resultados para os HDLs sintetizados com razões molares maiores (3:1 e 4:1). A faixa de pH entre 4,0 e 6,0 apresentaram melhores resultados para adsorção de Cr (VI).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pasquali, E.A. 2009. Tratamento de efluentes aquosos contendo Cr (VI) empregando couro Wet Blue e a hidrotalcita como adsorvente. Dissertação (Mestrado), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, RS, Brasil.
2. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 17 de mai de 2011.
3. Sumathi, I. K. M. S., Mahimairaja, S., Naidu, R. 2005. Use of Low-cost Biological Wastes and Vermiculite for Removal of Chromium from Tannery Effluent, *Bioresource Technology*, **96**: 309.
4. Lazaridis, N.K. and Asouhidou, D.D. 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water Res.*, **37**: 2875
5. Zhao, D., Sengupta, A.K., Stewart, L. 1998. Selective removal of Cr (VI) oxyanions with a new anion exchanger. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**: 4383.

6. Deng, S., Bai, R. 2004. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms. *Water Res.* **38**: 2424.
7. Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi, N.R. 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresour. Technol.* **98**: 954.
8. Manju, G. N., Gigig, M.C., Anirudhan, T.S. 1999. Hydrotalcite as adsorbent for the removal of chromium (VI) from aqueous media: equilibrium studies. *Indian J. Chem. Technol.*, **6**: 134.
9. Carriazo, D., Del Arco, M., Martin, C., Rives, V. 2007. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr (VI). *Appl. Clay Sci.* **37**: 231.
10. Crepaldi, E.L., Valim, J.B. 1998. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, **21**: 300.
11. Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharyya, K. G.; Dutta, D. K.; *Appl. Clay Sci.* 1998, **13**, 21.
12. Akay, G., Keskinler, B., Çakici, A., Danis, U. 1998. Phosphate Removal from Water by Red Mud using Crossflow Microfiltration. *Water Research.*, **32**: 717.
13. Apak, R., Gluçu, K., Turgut, M.H. 1998a. Modeling of Cooper (II), Cadmium (II) and Lead (II) adsorption on red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, **203**: 122.
14. Apak, R., Tutem, E., Hugul, M., Hival, E. 1998b. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents: red mud and fly ashes. *Water Research*, **39**: 430.
15. Çengeloglu, Y., Kir, E., Ersöz, M. 2001. Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**: 342.
16. Gupta, V. K., Gupta, M., Shama, S. 2001. Process developed for removal of lead and chromium from aqueous using red mud: an aluminium industry waste. *Water Research*, **35**: 1125.
17. Genç, 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.
18. Genç-Fuhrman. H., Tjell, J. C., McConchie, D. 2004. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Baouxsol). *Journal of Colloid and Interface Science*, **271**: 313.
19. Genç-Fuhrman. H., Bregnhøj, H., McConchie, D. 2005. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. *Water Research*, **39**: 2944.

20. Silva Filho, E. B., Brander Junior, W., Silva, V. L., Motta Sobrinho, M. A., Alves, M. C. M. 2005. Tratamento de efluentes têxteis por adsorção em lama vermelha, In: 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, Mato Grosso, Brasil.
21. Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V., Torricelli, L. 2005. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials*, **117**: 55.
22. Crepaldi, E.L., Valim, J.B. 1998. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21: 300.
- 23 Cavani, F., Triffiró, F., Vaccari, A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, **11**: 173.
- 24 Miyata, S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner*, **31**: 305.
25. Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., Valim, J.B. 2000. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **11**: 64.
26. Lia, Y., Gaoa, B., Wub, T., Sunb, D., Lia, X., Wanga, B., Lua, F. 2009. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water Research*, **43**: 3067.
27. Goswami, S., Ghosh, U.C. 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Ware SA*, **31**: 597.

7. CONCLUSÕES

Nas condições utilizadas neste trabalho foi possível realizar a síntese de HDLs a partir da lama vermelha. Os resultados das análises de difração de raios X sugerem que o aumento do tempo do banho hidrotérmico favorece a cristalinidade dos compostos; entretanto, propiciam também a formação da hematita. Não foi observada nenhuma influência do tempo de gotejamento estudado na cristalinidade e no tamanho de compostos sintetizados. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura apresentaram micrografias com dimensões nanométricas ($< 0,2 \mu\text{m}$).

Através da análise de espectroscopia na região do infravermelho foi possível identificar o ânion carbonato e ânion cloreto incorporado na estrutura dos HDLs. As sínteses que ocorreram sob a temperatura de (298 K) favoreçam a intercalação do ânion carbonato no espaço interlamelar, provavelmente por captura de CO_2 da atmosfera. Este ânion provavelmente se originaram de ar atmosférico e / ou da utilização de água deionizada no preparo das soluções. Os HDLs preparados a 330 K favoreceu a intercalação do ânion cloreto no espaço interlamelar.

Nos espectros Raman foi possível observar que os HDLs sintetizados são compatíveis com a razão molar 2:1 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+}$). Além disso, os espectros confirmam que o íon Fe^{3+} foi incorporado na estrutura. Os HDLs com maior razão molar $\text{Mg}^{2+}/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})$ apresentaram-se mais cristalinos e com maiores valores de espaçamento basal.

A decomposição dos HDLs ocorreu em 3 etapas, sendo a primeira relacionada a evaporação da água adsorvida (até $100 \text{ }^\circ\text{C}$), a segunda está relacionada a eliminação da água de intercalação (até $\sim 235 \text{ }^\circ\text{C}$) e a terceira está relacionada a desidroxilação e descarbonatização da estrutura dos HDLs (até $\sim 410 \text{ }^\circ\text{C}$). Ocorreu uma quarta fase de decomposição que corresponderia a perda de espécies aniônicas voláteis (Cl^- , CO_3^{2-}) ou espécies não voláteis nas quais os ânions estão incluídos na formação de óxidos de metais mistos.

Os óxidos mistos, resultantes da decomposição térmica dos HDLs, correspondem a espinélios, incluindo $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$, MgFe_2O_4 , MgO . A perda de massa teórica, de todos os HDLs sintetizados, para o intervalo de temperatura de $25\text{-}235^\circ\text{C}$, ficou muito próximo do valor experimental. O HDL com razão molar 1:1 apresentou a maior estabilidade térmica (350°C) e o HDL 2:1 a menor estabilidade (343°C). Esta diminuição na estabilidade do HDL 2:1 pode ser atribuída a um aumento da carga positiva das camadas, o que exigiria um maior número de ânions para contrabalançar a carga.

REFERÊNCIAS

- Agrawal, A., Sahu, K.K., Pandey, B.D. 2004. Solid waste management in non-ferrous industries in Índia. *Resources, Conservation & Recycling*, **42**: 99.
- Akay, G., Keskinler, B., Çakici, A., Danis, U. 1998. Phosphate Removal from Water by Red Mud using Crossflow Microfiltration. *Water Resarch*, **32**: 717.
- Alunorte. Disponível em: <http://www.vale.com/vale/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=566>. Acesso em 15 de jan de 2008.
- Ambrogi, V., Fardella, G., Grandolini, G., Perioli, L. 2001. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with anti-inflammatory agents-I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. *Int. J. Pharm.* **220**: 23.
- Apak, R., Gluçu, K., Turgut, M.H. 1998a. Modeling of Cooper (II), Cadmium (II) and Lead (II) adsorption on red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, **203**: 122.
- Apak, R., Tutem, E., Hugul, M., Hival, E. 1998b. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents: red mud and fly ashes. *Water Research*, **39**: 430.
- Araújo, M.C. 2004. Utilização de hidrotalcitas Mg/Co/Al na conversão de etanol, Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil, 100p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). Disponível em: <http://www.abal.org.br/conheca/html/#link1>. Acesso em: 15 de jan de 2008.
- Bish, D.L. 1980. Anion exchange in takovite: Applications to other hydroxide minerals: *Bull. Mineral*, **103**: 170.
- Braga, R.M.Q.L. 2010. A utilização de “liners” para impermeabilização de fundo de bacias de disposição de lama vermelha. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Pará, Pará, Brasil.
- Brown, G., Van Oosterwyck-Gastuche, M.C. 1967. Mixed magnesium-aluminum hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds. *Clay Miner*, **7**: 193.
- Browner, R.E. 1995. The use of bauxite waste mud in the treatment of Gold ores. *Hydrometallurgy*, **37**: 339.
- Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V., Torricelli, L. 2005. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials*, **117**: 55.
- 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-CO₃ (SP). Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Brasil, 87p.

- Cardoso, L.P. 2006. Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas, Tese (Doutorado), Ribeirão Preto, Brasil, 162p.
- Carriazo, D., Del Arco, M., Martin, C., Rives, V. 2007. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr (VI). *Appl. Clay Sci.* 37: 231.
- Cavani, F., Triffiró, F., Vaccari, A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, **11**: 173.
- Çengeloglu, Y., Kir, E., Ersöz, M. 2001. Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**: 342.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 17 de mai de 2011.
- Constantino, V.R.L., Araki, K., Silva, D.O., Oliveira, W. 2002. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, **25**: 490.
- Cooling, D.J., Hay, P.S., Guilfoyle, L. 2002. Carbonation of bauxite residue. In: Proceedings of the 6th international alumina quality workshop, Brisbane, Australia, **2**: 185.
- Corrêa, J.A.M., Pöllmann, H. 2004. Hydrotalcite-like Minerals $\text{CuZn}_3\text{Al}_5(\text{OH})_{17}[\text{CO}_3, \text{SO}_4]_3.n\text{H}_2\text{O}$: Synthesis and Characterization. *Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology – São Paulo: ICAM*.
- Crepaldi, E.L., Valim, J.B. 1998. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, **21**: 300.
- Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., Valim, J.B. 2000. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **11**: 64.
- Cunha, M.V.P.O., Corrêa, J.A.M. 2011. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. *Revista Cerâmica*, **57**: 85.
- Deng, S., Bai, R. 2004. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms. *Water Res.* 38: 2424.
- 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.
- Donaire, D. 1995. Gestão ambiental na empresa, São Paulo, Atlas. 176p.
- Douglas, G. Degens, B. 2006. A synopsis of potential amendments and techniques for the neutralization of acidic drainage waters in the Western Australian Wheatbelt. CSIRO Land and Water Science Report 46/06, October.

- Doye, I., Duchesne, J. 2003. Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using bath-leaching test. *Applied Geochemistry*, **18**: 1197.
- Figueras, F. O. 2004. Base Catalysis in the Synthesis of Fine Chemicals. *Top. Catal.*, **29**: 189.
- Fahey, M., Newson, T. A., Fujiyasu, Y. 2002. Engineering with tailings, In: *Environmental Geotechnics*, Balkema, Rio de Janeiro, Brasil, 947p.
- Ferreira, O.P., Alves, O.L. 2002 Brazilian Patent, PI 0200354-6.
- Frost, R. L., Bouzaid, J.M., Musumeci, A.W., Klopogge, J.T., Martens, W.N. 2006. Thermal decomposition of the synthetic hydrotalcite iowaite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **86**: 437.
- Genç, 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.
- Genç-Fuhrman, H., Bregnhøj, H., McConchie, D. 2005. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. *Water Research*, **39**: 2944.
- Genç-Fuhrman, H., TJELL, J. C., McConchie, D. 2004. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Baouxsol). *Journal of Colloid and Interface Science*, **271**: 313.
- Goswamee, R. L., Sengupta, P., Bhattacharyya, K. G., Dutta, D. K. 1998. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci*, **13**: 21.
- Grend, L.M., Palmer, S.J., Frost, R.L. 2010. Synthesis and thermal stability of hydrotalcites containing manganese. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **100**: 981.
- Goswami, S., Ghosh, U.C. 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Water SA*, **31**: 597.
- Gupta, V. K., Gupta, M., Shama, S. 2001. Process developed for removal of lead and chromium from aqueous using red mud: an aluminium industry waste. *Water Research*, **35**: 1125.
- Halász, J., Hodos, M., Hannus, I., Tasi, G., Kiricsi, I. 2005. Catalytic detoxification of C2-chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects*, **265**: 171.
- Hanahan, C., McConchie, D., Pohl, J., Creelman, R., Clark, M., Stocksiek, C. 2004. *Environmental Engineering Science*, **21**: 125.
- Brunn Hansen, H.S.B., Koch, C.B. 1995. Synthesis and characterization of pyroaurite. *Appl. Clay Sci.*, **10**: 5.
- Hashi, K., Kikkawa, S., Koizumi, M. 1983. Preparation and properties of pyroaurite-like hydroxy minerals. *Clays Clay Miner.*, **31**: 152.

- Ho, G. E., Gibbs, R. A., Methew, K. 1991. Bacteria and virus removal from secondary effluent in sand and red mud columns. *Water Resource*, **26**:261.
- Indira, L., Kamath, P. V. 1994. *J. Mater. Chem*, **4**: 1487.
- Ingram, L., Taylor, H. F. W . 1967. The crystal structures of sjSgrenite and pyroaurite. *Mineralogical Magazine*. **36**: 465.
- INSTITUTE OF MATERIALS, MINERALS AND MINING (IOM3). Disponível em: <http://www.iom3.org>. Acesso em: 20 de fev. de 2008.
- Jacobs, P.H; Förstner, U. 2002. Gewässersedimente und Baggergut. In: Förstner, U., P. Grathwohl & A. Dahmke (Eds.): *Ingenieurgeochemie*. Berlin (Springer).
- Kalkan, E., 2006. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners. *Engineering Geologist*, **87**: 220.
- Kasliwal, P., Sai, P.S.T. 1999. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study", *Hydrometallurgy*, **53**: 73.
- Khan, A.I., Lei, L., Norquist, A. J., O'Hare, D. 2001. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide. *Chem. Commun.*, **22**: 2342.
- Khan, A.I., O'Hare, D. 2002. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications, *J. Mater. Chem*. **12**: 3191.
- Kirkpatrick, D.B. 1996. Red mud product development. *Light Metals*, 75.
- Kloprogge, J.T., Wharton, D., Hickey, L., Frost, R.L. 2002. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_2^{-3} , NO^{-3} , SO_2^{-4} and ClO^{-4} in Mg/Al-hydrotalcite. *Am Mineral*, **87**: 623.
- Kooli, F., Depege, C., Ennaqadi, A., Roy, A.de, Besse, J.P. 1997. Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides. *Clays and clay Minerals*, **45**: 92.
- Kooli, F., Kosuge, K., Hibino, T., Tsunashima, A. 1993. Synthesis and properties of Mg-Zn-Al-SO₄ hydrotalcite-like compounds. *J. Mater. Sci*, **28**: 2769.
- Kuma, K., Paplawsky, W., Gedulin, B., Arrhenius, G. 1989. Mixed-valence hydroxides as bio-organic host minerals; 9th International Conference on Origins of Life, Praga, **19**: 573.
- Labajos, F.M., Rives, V., Ulibarri, M.A. 1992. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J. Mater. Scin.*, **27**: 1546.
- Lazaridis, N.K. and Asouhidou, D.D. 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water Res.*, **37**: 2875

- Lazaridis, N.K., Pandi, T.A., Matis, K.A. 2004. Chromium (VI) removal from aqueous solutions by Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: sorption-desorption kinetic and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**: 2209.
- Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J., Jia, Z. 2006. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *J. Hazard. Mater.*, **137**: 374.
- Lia, Y., Gao, B., Wub, T., Sun, D., Lia, X., Wang, B., Lua, F. 2009. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water Research*, **43**: 3067.
- Lichti, G., Mulcahy, J. 1998. *Chem. Aust.* **65**: 10.
- Lin, S., Juang, R. 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, **90**: 1336.
- Liu, W., Yang, J., Xiao, B. 2009. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. *J. Miner.*, **93**: 220.
- Lopez, E., Soto, B., Arias, M., Nunez, A., Rubinos, D., Barral, M. T. 1998. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*, **32**: 1314
- Malherbe, F., Besse, J.P. 2000. *J. Solid State Chem.*, **155**: 332.
- Manju, G. N., Gigig, M.C., Anirudhan, T.S. 1999. Hydrotalcite as adsorbent for the removal of chromium (VI) from aqueous media: equilibrium studies. *Indian J. Chem. Technol.*, **6**: 134.
- McConchie, D., Clark, M., Davies-McConchie, F. 2002. New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud). In: Proceedings of the 6th international alumina quality workshop, Brisbane, Australia, 327p.
- McConchie, D., Clark, M., Hanahan, C., Fawkes, R. 1999. Investigating the effects of guest-host interactions on the properties of anion-exchanged Mg-Al hydrotalcites. *The Minerals, Metals and Materials Society*, **1**: 391.
- Menzies, N.W., Fulton, I.M., Morrell, W.J. 2004. Seawater Neutralization of Alkaline Bauxite Residue and Implications for Revegetation. *J. Environ. Qual.*, **33**: 1877.
- Miyata, S. 1980. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays Clay Miner.*, **28**: 50.
- Miyata, S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.*, **31**: 305.
- Miyata, S. and Kumura, T. 1973. Syntheses of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chem. Lett.*, 843.

- Miyata, S., 1975. The Synthesis of Hydrotalcite-like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties--I: The Systems Mg²⁺ Al³⁺ NO₃⁻, Mg²⁺ Al³⁺ Cl⁻, Mg²⁺ Al³⁺ ClO₄⁻, Ni²⁺ Al³⁺ Cl⁻ and Zn²⁺ Al³⁺ Cl⁻. *Clays and Clay Mineral*, **23**: 369.
- Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi, N.R. 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresour. Technol.* 98: 954.
- Morpurgo, S., Jacono, M. L., Porta, P. 1994. Copper–zinc–cobalt–aluminium system. *J. Mater. Chem.*, **4**: 197.
- Ordóñez, S., Sastre, H., Díez, F. V. 2002. Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over sulfided catalysts: kinetic study. *Catalysis Today*, **73**: 325.
- 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.
- Palmer, S.J. Synthesis and Raman spectroscopic study of Mg/Al,Fe hydrotalcites with variable cationic ratios. 2009. *Journal Raman Spectrosc.* **40**: 1138.
- Palmer, S.J., Spratt, H.J., Frost, R.L. 2009. Thermal decomposition of hydrotalcites with variable cationic ratios. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **95**: 123.
- Pasquali, E.A. 2009. Tratamento de efluentes aquosos contendo Cr (VI) empregando couro Wet Blue e a hidrotalcita como adsorvente. Dissertação (Mestrado), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, RS, Brasil.
- Pradhan, J., Das J., Das, S., Thakur, R.S. 1998. Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *J. Colloid Interface Sci.*, **204**: 169.
- Pradhan, J., Das, S. N., Das, J., Rao, S. B., Thakur, R.S. 1996. Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values. *Light Metals*, 87.
- Reichie, W.T., Kang, S.Y., Everhardt, D.S. 1986. The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. *J. Catal.* **101**: 352.
- Reichle, W. T. 1986. The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. *Solid State Ionics*, **22**: 135.
- Rives, V., Ulibarri, M.A. 1999. Layered double hydroxide (LDH) intercalated with 461 metal coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **181**: 61.
- Ross, G. J. & Kodama, H. 1967. Properties of a synthetic magnesium-aluminium carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminium double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. *The Amer. Miner.*, **52**: 1036.
- Rouxlet, P. G. & Taylor, H. F. W. 1969. *Chimia.*, **23**: 480.

- Roy, A. de, Forano, C., El Malki, K., Besse, J.B. . 1992. in: M.L. Occelli, H. Robson (Eds.), *Expanded Clays and Other Microporous Solids, Synthesis of Microporous Materials*, van Nostrand Reinhold, New York, **2**: 108.
- Santora, L., Castaldi, P., Melis, P. 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, **136**: 324.
- Seida, Y., Nakano, Y., Nakamura, Y. 2001. Rapid removal of dilute lead from water by pyroaurite-like compound. *Water Res.*, **35**: 2341.
- Silva Filho, E. B., Brander Junior, W., Silva, V. L., Motta Sobrinho, M. A., Alves, M. C. M. 2005. Tratamento de efluentes têxteis por adsorção em lama vermelha, In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, Mato Grosso, Brasil. 7p.
- Singh, M., Upadhyay, S.N., Prasad, P.M. 1997. Preparation of iron rich cements using red mud. *Cement and Concrete Research*. *Cement Concrete Res.*, **27**: 1037.
- Smirnov, D.I., Molchanova, T.V. 1997. The Investigation of Sulphuric Acid Sorption Recovery of Scandium and Uranium from the Red Mud of Alumina Production. *Hydrometallurgy*, **45**: 249.
- Smith, P. 2009. The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, **98**: 162.
- Sousa. G. M. P. de. 2000. Avaliação do Sistema de Tratamento do Chorume Utilizado no Aterro Sanitário do Aurá: Proposta de Utilização da Lama Vermelha como Adsorvente da Matéria Orgânica Presente no Chorume, Diss. (Mestrado), UFPa, PA.
- Souza, M. P. G. de, Menezes, L.B.C, De Souza, C.A.G., Neves, R. F. 2001. Utilização de lama vermelha como adsorventes da matéria orgânica presente no chorume (Aterro Sanitário do Aurá, Belém, Pará), 13º Cong. Bras. Eng. Química, Águas de S. Pedro, SP.
- Sujana, M. G., Thakur, R. S., Acharya, B.C., Das, S.N., Rao, S.B. 1996. Effect of calcination and physico-chemical properties of red mud. *Light Metals*, 93.
- Sumathi, I. K. M. S., Mahimairaja, S., Naidu, R. 2005. Use of Low-cost Biological Wastes and Vermiculite for Removal of Chromium from Tannery Effluent, *Bioresource Technology*, **96**: 309.
- Summers, R.N., Rivers, M.R., Clarke, M.F. 2002. The use of bauxite residue to control diffuse phosphorus pollution in Western Australia: a win-win-win outcome, in 6th Int. Alumina Quality Workshop, Brisbane, Australia.
- Taylor, R.M. 1980. Formation and properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate and its possible significance in soil formation. *Clay Miner*, 15: 369.
- Taylor, H.F.W. 1969. Segregation and cation-ordering in sjógrenite and pyroaurite. *Mineral. Mag.* **37**: 338.

- Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M.E., Ersoz, M. 2006. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *J. Colloid Interface Sci.*, **300**: 498.
- Triforó, F., Vaccari, A. 1996. in: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, G. Alberti, T. Bein (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 7, Pergamon-Elsevier Science, Oxford. 251.
- Tronto, J., Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., De Paula, C.C., Valim, J.B. 2001. Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **356**: 227.
- Vaccari, A. 1998. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today*, **41**: 53.
- Vichi, F. M., Alves, O .L. 1997. Preparation of Cd/Al layered double hydroxides and their intercalation reactions with phosphonic acids. *Mater. J. Chem.*, **7**: 1631.
- WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION (WAO). 2008. Disponível em: <http://www.world-aluminium.org>. Acesso em: 20 de fev. de 2008.
- Yang, J.K., 2006. Research on Comprehensive Utilization of Red Mud from Alumina Plant. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan.
- Yanik, J., Uddin, M.A., Ikeuchi, K., Sakata, Y. 2001. The catalytic effect of red mud on the degradation of poly(vinyl chloride)-containing polymer mixture into fuel oil. *Polym. Degrad. Stabil.*, **73**: 335.
- Zhang, J., Feng Xu, Y., Qian, G., Ping Xu, Z., Chen, C., Liu, Q. 2010. Reinvestigation of Dehydration and Dehydroxylation of Hydrotalcite-like Compounds through Combined TG-DTA-MS Analyse. *J. Phys. Chem. C.*, **114**: 10768.
- Zhao, D., Sengupta, A.K., Stewart, L. 1998. Selective removal of Cr (VI) oxyanions with a new anion exchanger. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37: 4383.

ANEXOS

ANEXO A – PRIMEIRA PÁGINA DO ARTIGO DO CAPÍTULO IV PUBLICADO NA REVISTA CERÂMICA.

85

Cerâmica 57 (2011) 85-93

Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha (*Synthesis and characterization of layered double hydroxides from red mud*)

M. V. P. O. Cunha, J. A. M. Corrêa

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém, PA 66093-110

Resumo

O resíduo do refino da bauxita, comumente conhecido como lama vermelha, tem mostrado ser capaz de ligar metais traços tais como o cobre, cádmio, zinco, cromo, níquel e chumbo sob condições apropriadas. A neutralização da lama vermelha é necessária porque essa lama é tipicamente cáustica, com pH em torno de 13. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas envolvendo a utilização da lama vermelha, porque contem uma série de elementos valiosos. Assim a utilização da lama vermelha como material de construção e como adsorvente é atrativa porque ela é utilizada em grande quantidade. Nada pode ser feito sem descartar componentes valiosos como titânio, zircônio e principalmente ferro. A síntese de hidrotalcita conectada com a reciclagem de soluções alcalinas representa uma maneira efetiva de uso dessa solução considerando a forte demanda por proteção ambiental no mundo. Os compostos tipo hidrotalcita, precipitados durante a neutralização da lama, também removem oxi-ânions de metais de transição através da combinação de intercalações e adsorção de espécies aniônicas na sua superfície externa. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) vêm sendo investigados à muitos anos como materiais hospedeiros para uma variedade de reações de intercalação de ânions. A estrutura lamelar dos HDLs pode ser usada para controlar a adição ou remoção de uma variedade de espécies químicas, tanto orgânicas quanto inorgânicas. Isto é alcançado através de sua habilidade de adaptar a separação das lamelas de hidróxidos, e da reatividade da região interlamelar. O material resultante adsorve ânions quando colocado em soluções e reverte a estrutura da hidrotalcita. Avanços significativos têm sido alcançados recentemente na caracterização desses materiais, incluindo estudos estruturais sobre o mecanismo de intercalação. O objetivo desse trabalho foi a síntese e caracterização de HDLs a partir da lama vermelha, e testar esses materiais como adsorventes de metais pesados.

Palavras-chave: lama vermelha, hidróxidos duplos lamelares, síntese.

Abstract

Bauxite refinery residues, commonly known as "red mud", have been shown to be capable of binding trace metals such as copper, cadmium, zinc, chromium, nickel and lead under suitable conditions. Neutralization of red mud is necessary because red muds are typically highly caustic, with a reaction pH of about 13. Much research has been carried out on utilization of red mud because it contains a lot of valuable components. Although utilization of the red mud as building material and as an adsorbent is attractive because the red mud is used in bulk, nothing can be done without discarding valuable components such as titanium, zirconium and the main iron. Hydrotalcite-synthesis connected with recycling of alkali-solution is a prospective way for effective use of the solution under the strong demand for the environmental protection in the world. The hydrotalcite-like compounds, precipitated during neutralization, also remove oxy-anions of transition metals through a combination of intercalation and adsorption of the anionic species on the external surfaces. Layered double hydroxides (LDHs) have been investigated for many years as host materials for a range of anion exchange intercalation reactions. The lamellar structure of LDHs can be used for the controlled addition or removal of a variety of species, both organic and inorganic. This is achieved through their ability to adjust the separation of the hydroxide layers, and the reactivity of the interlayer region. The resultant material adsorbs anions when placed in solution and reverts to the hydrotalcite structure. Significant advances have been made recently on the characterization of these materials, including structural studies on the mechanism of intercalation. The aim of this work was the synthesis and characterizations of LDHs from red mud that will be tested as adsorbent material for heavy metals.

Keywords: red mud, layered double hydroxides (LDHs), synthesis.

INTRODUÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são compostos que apresentam dois cátions metálicos na lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas. São também chamados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas [1]. Estes compostos têm fórmula geral: $M_2(II)M_6(III)(OH)_{2a+2b}(X^-)_b \cdot nH_2O$ onde M(II) é um metal divalente, M(III) um metal trivalente e X um ânion

intercalado. Os ânions e as moléculas de água localizados na região interlamelar são arranjados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas [2]. A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução, sendo que um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio [1]. Os HDLs, naturais ou sintéticos, contendo vários cátions metálicos vêm sendo sintetizados e estudados

ANEXO B - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO V PARA VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

De: ees.vibspec.181.1254cd.5d58b3d7@eesmail.elsevier.com

[mailto:ees.vibspec.181.1254cd.5d58b3d7@eesmail.elsevier.com] Em nome de Gabor Keresztury

Enviada em: quinta-feira, 7 de julho de 2011 16:22

Para: mv_cunha@yahoo.com.br

Assunto: Please edit your submission

Re: (nor assigned)

Title: Raman Scattering Studies in Layered Double Hydroxides (LDH) generated from Red mud

Dear Mrs Cunha,

Your submission entitled "Raman Scattering Studies in Layered Double Hydroxides (LDH) generated from Red mud" has been received by Vibrational Spectroscopy.

However, the initial technical screening of the submitted material indicated several deviations from the requested formats outlined in the "Guide for Authors" (available on our EES web site), so I am sending the manuscript back to you for correction. Please READ the format requirements carefully and consult also a recent issue of the journal for examples of correct format. (We cannot deal with your manuscript until the formats are incorrect.)

Before we can proceed with the review process, please make the following changes to your submission:

- (1) Insert page numbers and add numbering of subsections in your manuscript file.
- (2) Reference numbers in the text and also in the list of references should be set in square brackets, on the line. - Please start the list of References on a new page (insert a Page Break before this subtitle).
- (3) In the list of References, please conform to the style of Elsevier journals shown in the "Guide for Authors". - Titles of papers should not be given, but all authors should be named. - For journal titles, use the accepted abbreviations. - The correct sequence of bibliographic data in references to journal articles should be: volume (year) starting-page-number; etc.
- (4) The wavenumber scales in the spectral plots you supplied (Figs. 2-5) are running in the REVERSE direction to what is the IUPAC convention and the standard in Vibrational Spectroscopy. Please correct these figures to start the wavenumber scale with the highest value on the LEFT side.
- (5) Your Fig. 5 failed the artwork quality test; you should use higher graphic resolution.

To make these amendments, please log onto Elsevier Editorial System as an Author:

<http://ees.elsevier.com/vibspec/>

1. Go to the menu item "Submissions/Revisions Sent Back to Author".
2. Click "Edit Submission/Revisions".
3. Click on the relevant submission step on the left-hand menu.
4. Go to "Attach Files", make the required changes and upload your corrected / new files.
5. Update file order, then Click "Build PDF for my Approval".
6. View and Approve your new PDF file (or if needed, Edit again).

Thank you for submitting your work to the journal. If you have any questions, please don't hesitate to contact me.

Yours sincerely,

Gabor Keresztury, PhD, DSc
Editor
Vibrational Spectroscopy

For further assistance, please visit our customer support site at <http://support.elsevier.com>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

**ANEXO C - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO VI
PARA QUÍMICA NOVA**

De: "sbqedit@iq.usp.br" <sbqedit@iq.usp.br>

Para: ajpcunha@yahoo.com.br

Enviadas: Segunda-feira, 1 de Agosto de 2011 16:08:34

Assunto: [QN] - Nova Submissão - Referência 594/11

REF.: 594/11

Prof. Cunha, Márcia,

Obrigado por submeter seu manuscrito "ESTABILIDADE TÉRMICA DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELARES DE Mg/(Al,Fe) OBTIDOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA" para publicação na Química Nova, QN.

O NÚMERO DE REFERÊNCIA é: 594/11.

Por favor, guarde e use sempre este número para tratar de qualquer assunto sobre seu manuscrito. Seu trabalho será apreciado o mais breve possível e entraremos em contato tão logo tenhamos o resultado da análise.

Em qualquer momento, você pode checar o status de seu manuscrito no site da QN (quimicanova.s bq.org.br). Em caso de dúvidas, entre em contato com a Gerente Editorial no e-mail [sbqedit@iq.usp.br](mailto:s bqedit@iq.usp.br).

Agradecemos o seu interesse pela QN.

Atenciosamente,

Pricila Gil

SBQ - gerente editorial

Caixa Postal: 26037

05513-970 São Paulo - SP

Tel.: +55.11.30322299

Fax.: +55.11.38143602

web: <http://quimicanova.s bq.org.br>

e-mail : [sbqedit@iq.usp.br](mailto:s bqedit@iq.usp.br)



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

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de MÁRCIA VALÉRIA PORTO DE OLIVEIRA CUNHA


A banca examinadora da tese de doutorado de MÁRCIA VALÉRIA PORTO DE OLIVEIRA CUNHA intitulada "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES A PARTIR DA LAMA VERMELHA", composta pelos Professores Doutores **José Augusto Martins Corrêa** (Orientador-UFGA), **Sibele Berenice Castellã Pergher** (UFRN), **José Manuel Rivas Mercury** (IFMA), **Rômulo Simões Angélica** (UFGA), **Roberto de Freitas Neves** (UFGA) após a apresentação oral e arguição da candidata, emite o seguinte parecer:


A candidata fez uma apresentação pública clara, bem estruturada e de conteúdo atualizado e relevante. Na arguição, a candidata mostrou segurança, respondendo adequadamente aos questionamentos dos membros da banca examinadora.

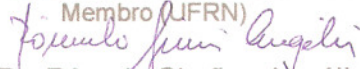
O documento, elaborado na forma de agregação de três artigos científicos, sendo um aceito em revista nacional e dois submetidos (nacional e internacional), constitui uma contribuição para o tema do aproveitamento de resíduos da indústria mineral a partir da síntese de materiais adsorventes para tratamento de contaminantes, com a utilização de diferentes técnicas instrumentais de análises químicas e mineralógicas.

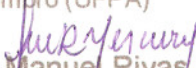
Com base no exposto, a banca examinadora, por unanimidade, considera a candidata aprovada.


Belém, 30 de agosto de 2011


Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Membro (Orientador-UFGA)


Prof.ª Dr.ª Sibele Berenice Castellã Pergher
Membro (UFRN)


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Membro (UFGA)


Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury
Membro (IFMA)


Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
Membro (UFGA)