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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº656

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PIROAURITA E HIDROTALCITA A PARTIR DO HORIZONTE LATERÍTICO DA MINA DE BAUXITA DE JURUTI (PA)

Dissertação será apresentada por:

BRUNO EDUARDO OLIVEIRA DE ARAÚJO
Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

BELÉM-PARÁ
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A658s Araujo, Bruno Eduardo Oliveira de.

Síntese e caracterização da piroaurita e hidroalcita a partir do horizonte laterítico da mina de bauxita de Juruti (PA). / Bruno Eduardo Oliveira de Araujo. — 2024.

xvii, 52 f.: il. color.

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

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2024.

1. Argilas aniônicas. 2. HDL. 3. Laterito. 4. Coprecipitação. 5. Rejeito de mineração. I. Título.

CDD 549.133

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PIROAURITA E HIDROTALCITA A PARTIR DO HORIZONTE LATERÍTICO DA MINA DE BAUXITA DE JURUTI (PA)

Dissertação apresentada por

BRUNO EDUARDO OLIVEIRA DE ARAUJO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOLOGIA e GEOQUÍMICA, linha de pesquisa de MINERALOGIA E GEOQUÍMICA.

Data da Aprovação: 01/10/2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto M. Corrêa
(Orientador – PPGG-UFPA)

Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
(Membro - UFPA – Campus Ananindeua)

Prof[a]. Dr[a]. Ana Áurea Barreto Maia
(Membro – PPGPatri-UFPA)

Aos meus pais Maria Ribeiro de Oliveira e José Gilberto de Araújo (*in memoriam*),
e amigos Khau Paiva (*in memoriam*) e Jean Cardoso (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que sempre ajudou e nunca me deixou desamparado para a finalização dessa dissertação de mestrado.

Agradeço a minha família, mãe e irmãs, principalmente, que foram a força motriz durante todo esse processo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. José Augusto M. Corrêa pelos ensinamentos, pela oportunidade de ser seu mestrando e pelas discussões acadêmicas e científicas.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), por todo conhecimento adquirido, pela infraestrutura, pelo corpo docente, corpo técnico e coordenação do PPGG, em especial a secretária Cleida Freitas e à Joanice Lopes, pelo auxílio e suporte durante o mestrado.

Agradeço ao Laboratório de Microanálises, coordenado pelo Prof. Dr. Claudio N. Lamarão e da técnica Me. Gisele Tavares Marques pela disposição na obtenção das micrografias no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Agradeço ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), especialmente ao prof. Dr. Rômulo Angélica e Profa. Dra. Simone Patrícia, além do técnico Me. Aldemir Sotero.

Agradeço ao Laboratório de Hidroquímica e Análises Químicas, em especial a técnica Natália Oliveira e ao Dr. Clayton Malheiros Souza pelas contribuições expressivas no desenvolvimento da dissertação.

Agradeço a empresa Alcoa, em especial à Katiane de Jesus (Líder de Comunicação) e ao Engenheiro de Processos e Gestão de Rejeitos Me. Leonardo Sobral.

Agradeço aos amigos que colaboraram direta e indiretamente no desenvolvimento da dissertação: Renan Amanajás, João Calandrini, Jamyle Trindade, Lesley Glenda, Andrea Oliveira, Wagner Santos, Camila Santos, Alan Albuquerque, Everaldo Cunha, Alexandre Ribeiro, Igor Rocha, João Paulo Nobre e em especial Me. Renato Cantão.

Agradeço aos amigos da vida, em especial Me. André Assunção, Esp. Fabrício Lopes, Dr. David Reis, estes que se fizeram presentes em momentos ímpares durante toda formação.

Agradeço aos amigos Adriano Ribeiro, Walmir Corrêa, Rangel Cruz, Jânio Reis, Aubélia Tavares, Felipe Martins, Luana Stefany e Me. Marcos Aurélio.

Agradeço aos meus amigos e Família Barbosa, jurutiense, em especial à Jamyle Barbosa e Sebastião Júnior que sempre estiveram apoiando incondicionalmente meus projetos.

Agradeço à Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) por proporcionar a licença qualificação com ônus, em especial as Assistentes Administrativas Neidiana Rosário e Gisele Moreira, além de colegas professores, técnicos e colaboradores do Campus Juruti.

"Feels like I’m waiting
Like I’m watching
Watching you for love
Dreams, Where I’m fading
Fading
So free my mind, all the talking
Wasting all your time
I’m giving all
That I’ve got
Feels like I’m dreaming
Like I’m walking
Walking by your side
Keeps on repeating
Repeating ...

‘Innerbloom - Rüfüs Du Sol.’

RESUMO

As argilas aniônicas, também chamadas de HDL são nanomateriais com aplicações tecnológicas diversas, além de nanocompósitos versáteis com propriedades como trocadores iônicos, adsorventes, catalisadores e capacidade de combinações de cátions e ânions na sua estrutura lamelar, o que amplia suas aplicações como remediadores ambientais. As atividades de mineração na Amazônia têm seu crescimento exponencial, dessa forma, é necessário encontrar formas sustentáveis e eficazes de minimizar os passivos ambientais. Outra possibilidade é o reaproveitamento de resíduos da mineração, com aplicações específicas na recuperação de elementos químicos por processos de concentração em pilhas de rejeitos ou tratamento de drenagem ácida de mina. Em Juruti (PA), os depósitos bauxíticos são explorados há 15 anos e fazem parte de reservas de escala mundial, com teores elevados de óxido de alumínio (Al_2O_3). A exploração e o beneficiamento do minério de alumínio geram grandes lagoas onde ocorre a disposição de rejeitos. Existem diversas pesquisas que objetivam o uso do resíduo de bauxita como material de partida para a síntese de HDL, entretanto esse trabalho tem seu foco na síntese de HDL a partir do horizonte laterítico, que compõe um dos seis horizontes do perfil laterítico-bauxítico de Juruti, estado do Pará. Os teores elevados de Fe^{3+} e Al^{3+} observados no laterito, permitem utilizá-lo como material de partida, acrescido de cloreto de magnésio e hidróxido de sódio para criar as condições ótimas de síntese do HDL pelo método de coprecipitação em pH variável. Para a caracterização do HDL sintetizado foram utilizadas técnicas de difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TG-DSC) e análise de área superficial (BET). As fases cristalinas incluem piroaurita ($Mg_2Fe(OH)_{16}CO_3.4H_2O$) e hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$), além de brucita, espinélio (óxido misto) e hematita como fases secundárias. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou morfologias características de HDL, com pequenos cristais com hábitos hexagonais, estruturas mais rugosas e em formas de placas que agrupadas assemelham-se a favos de mel. Os espectros de infravermelho (FTIR) indicaram a presença do íon carbonato no espaço interlamelar nos dois tipos de HDL, através das bandas fracas de absorção características em torno de 1373,51 – 1394,67 cm^{-1}. As curvas conjugadas TG/DSC indicaram três eventos endotérmicos para o HDL do tipo piroaurita, além de evento exotérmico em temperatura mais elevada, formando o espinélio, enquanto os HDL do tipo hidrotalcita mostraram quatro eventos endotérmicos. A perda de massa total das hidrotalcita são de 15% enquanto as piroauritas chegam até 50% aproximadamente. Quanto a análise superficial e de porosidade (BET) obteve-

se área superficial específica (ASE_{BET}) de 74,397 m^2/g e um volume de poros (VP_{BJH}) de 0,173 cm^3g^{-1} e diâmetro médio de poros foi de 18,64 Å, os valores de ASE_{BET} do HDL tipo hidrotalcita são consideravelmente maiores, com valores de VP_{BJH} e raio de poros similares. A isoterma de fisiossorção é do tipo IV com curva de histerese H3 que está associada a estruturas mesoporosas como algumas argilas e agregados de partículas tipo placas com poros estreitos do tipo fenda. Dessa forma, a partir das rotas sintéticas definidas e tendo o horizonte laterítico como material de partida de baixo custo é possível dar continuidade em testes de adsorção tendo a piroaurita e hidrotalcita, sintetizadas e caracterizadas nesse trabalho, com potencial eficiente para mitigar contaminações de metais em recursos hídricos.

Palavras-chave: argilas aniônicas; coprecipitação; laterito; rejeito de mineração.

ABSTRACT

Anionic clays, also known as LDH, are nanomaterials with diverse technological applications, as well as versatile nanocomposites with properties such as ion exchangers, adsorbents, catalysers, and the ability to simulate cations and anions in their lamellar structure, which expands their applications as environmental remediators. Mining activities in the Amazon are growing exponentially, so it is necessary to find sustainable and practical ways to minimize environmental charges. Another possibility is the reuse of mining waste with specific applications in the recovery of chemical elements through concentration processes in tailings piles or treatment of acid mining drainage. Bauxite deposits have been explored for 15 years in the Juruti city, Pará state, and are part of the world's largest reserves, with high levels of aluminium oxide (Al_2O_3). The exploration and processing of aluminium mining leave large lakes where the disposal of tailings occurs. There are several studies that aim to use bauxite dispersion as a starting material for the synthesis of LDH, however this work focuses on the synthesis of LDH from the lateritic horizon, which makes up one of the six horizons of the lateritic-bauxitic profile of Juruti mines. The high levels of Fe^{3+} and Al^{3+} observed in the lateritic horizon allow its use as a starting material, together with magnesium chloride and sodium hydroxide to create optimized conditions for the synthesis of LDH by the coprecipitation method at variable pH. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), spectrometry (FTIR), thermal analysis (TG-DSC) and surface area analysis (BET) techniques were used to characterize the synthesized LDH. The crystalline phases include pyroaurite ($Mg_2Fe(OH)_{16}CO_3.4H_2O$) and hydrotalcite ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$), in addition to brucite, spinel (mixed oxide) and hematite as secondary phases. Scanning electron microscopy (SEM) showed characteristic LDH morphologies, with small crystals with hexagonal habits, rougher structures and plate-like shapes that resemble honeycombs, when grouped, Infrared spectra (FTIR) indicated the presence of carbonate ions in the interlayer space in both types of LDH, through the characteristic weak absorption bands around 1373.51 – 1394.67 cm^{-1}. The conjugate TG/DSC curves indicated three endothermic events for the pyroaurite-type LDH, in addition to an exothermic event at a higher temperature, forming spinel, while the hydrotalcite-type LDH presented four endothermic events. The total mass loss of hydrotalcites is 15%, while that of pyroaurites reaches approximately 50%. Regarding the surface and porosity analysis (BET), a specific surface area (ASE_{BET}) of 74.397 m^2/g and a pore volume (VP_{BJH}) of 0.173 cm^3g^{-1} were obtained, and the average pore diameter was 18.64 Å. The ASE_{BET} values of the hydrotalcite-type LDH are considerably higher, with similar VP_{BJH}

and pore radius values. The physisorption isotherm is type IV with hysteresis curve H3 that is associated with mesoporous structures as some clays and particle aggregates, such as plates with narrow slit-type pores. Thus, from the defined synthetic routes and having the lateritic horizon as a low-cost starting material, it is possible to continue adsorption tests using pyroaurite and hydrotalcite, synthesized and characterized in this work, with efficient potential to mitigate metal contamination in water resources.

keywords: anionic clays; LDH; coprecipitation, mining tailings, bauxite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Mapa de Localização da Mina de Bauxita de Juruti e as principais coberturas lateríticas maturas. Fonte: O Autor. 3

Figura 2- Área geral das Lagoas de Disposição de Rejeitos-LDR. Fonte: Alcoa (2022)..... 4

Figura 3- Área geral da Usina de Beneficiamento, Lagoas de Disposição e de Espessamento de Rejeitos e Bacia de Acumulação - BA. Fonte: Alcoa (2022)..... 4

Figura 4- Perfil litológico com os horizontes bem definidos e contínuos característicos dos depósitos bauxíticos de Juruti (PA). Fonte: Paiva (2019). 8

Figura 5- Perfil laterítico da Mina de Bauxita de Juruti (PA). Horizonte Mosqueado, Horizonte Bauxítico, Crosta Ferruginosa, Horizonte Nodular Ferruginoso, Horizonte Nodular Bauxítico e Cobertura Argilosa. Fonte: Modificado de Cruz (2011). 8

Figura 6- Esquema da operação completa da exploração de bauxita na mina de Juruti (PA). Fonte: Adaptado de Paiva (2019). 10

Figura 7- Fluxograma da usina de beneficiamento de bauxita da mina de Juruti (PA). Fonte: Paiva (2019). 10

Figura 8- Estrutura geral da hidrotalcita. Fonte: Adaptado de Salomão (2012)..... 11

Figura 9- Estrutura do tipo brucita $Mg(OH)_2$. Fonte: Modificado de Cudennec & Lecerf (2001). 14

Figura 10- Representação esquemática simplificada do processo de regeneração de HDL Mg/Al calcinado. Fonte: Adaptado de Tichit & Coq (2003). 15

Figura 11- A) Esquema de leitura de absorbância no espectrofotômetro para determinação de ferro total. B) Balões volumétricos em detalhe com as soluções complexadas para construção da curva de calibração. Fonte: O Autor. 23

Figura 12- Esquema da Metodologia utilizada para a síntese do HDL. Fonte: O Autor..... 24

Figura 13- A) Suporte Universal com bureta de 25 ml, béquer de 200 ml em agitador magnético. B) Detalhe do gotejamento lento C) Recipiente de polipropileno-PP de 250 ml. D) D) Suporte de filtragem do material sintetizado após aquecimento em estufa a 80°C (banho hidrotérmico) Fonte: O Autor. 25

Figura 14- Difratograma de Raios-X do horizonte laterítico de bauxita. Fonte: O Autor. 28

Figura 15- Difratogramas correspondentes aos minerais brucita e piroaurita dos HDL 6 e 7. Fonte: O Autor..... 29

Figura 16- Difratogramas correspondentes ao B-HDL-6 após refinamento para fases de baixa cristalinidade (Rwp ~8). COD: 96-900-9440 e fórmula química da piroaurita $Mg_{2.25}Fe_{0.75}C_{0.38}O_{8.63}H_6$; a = 3,079114 Å e C = 23,63879 Å. Fonte: O Autor. 30

Figura 17- Difratograma dos B-HDL-2 e B-HDL-3 com as principais fases cristalinas (espinélio e hidrotalcita). Fonte: O Autor. 31

Figura 18- Difratograma dos HDL B-HDL-13 e B-HDL-16 com hidrotalcita como a fase cristalina. Difratograma dos HDL B-HDL-17 e B-HDL-18 com as fases cristalinas de hidrotalcita e hematita. Fonte: O Autor. 32

Figura 19- Micrografias referentes às amostras de HDL do tipo piroaurita: a) B-HDL-2a e b) B-HDL-2b (detalhe). Fonte: O Autor. 34

Figura 20- Micrografias referentes às amostras de HDL do tipo piroaurita: a) B-HDL-6a; b) B-HDL-7b (detalhe). Fonte: O Autor. 35

Figura 21- Micrografias referentes às amostras de HDL do tipo hidrotalcita: a) B-HDL-18a b) B-HDL-18b. Fonte: O Autor. 36

Figura 22- Espectros elementares de EDS nos pontos identificados nos HDL: B-HDL-2 (ponto e área) e B-HDL-7. Fonte: O Autor. 37

Figura 23- Análise térmica TG/DSC da amostra B-HDL-6. Fonte: O Autor..... 38

Figura 24- Análise Térmica TG/DSC da amostra B-HDL-7. Fonte: O Autor. 39

Figura 25- Análise térmica TG/DSC da amostra B-HDL-17. Fonte: O Autor..... 40

Figura 26- Espectro FTIR da Piroaurita Sintética da amostra B-HDL-6. Fonte: O Autor. 41

Figura 27- Espectro FTIR da Piroaurita Sintética da amostra B-HDL-7. Fonte: O Autor. 42

Figura 28- Espectro FTIR da Hidrotalcita Sintética da amostra B-HDL-18. Fonte: O Autor. 43

Figura 29- Isoterma de fisiossorção de N2 do HDL do tipo piroaurita da amostra B-HDL-17. Fonte: O Autor..... 44

Figura 30- Isoterma de fisiossorção de N2 do HDL do tipo hidrotalcita da amostra B-HDL-3. Fonte: O Autor.....45

Figura 31- Isoterma de fisiossorção de N2 do HDL do tipo hidrotalcita da amostra B-HDL-18. Fonte: O Autor.....45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Possíveis combinações de cátions M^{2+} e M^{3+} em HDL.....12

Tabela 2 - Algumas espécies aniônicas interlamelares. 13

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese de HDL. 22

Tabela 4 - Sínteses realizadas e nomenclatura adotada para as amostras. Notar o tempo de gotejamento, temperatura e o tempo do aquecimento da solução mais o precipitado, foram replicados experimentos com mesmas condições para obter quantidade maior de material para análises posteriores. 25

Tabela 5 - Resultado da análise química por espectroscopia de fluorescência de Raios-X do laterito. 28

Tabela 6 - Valores do ângulo 2Θ e distâncias interplanares de Brucita e Piroaurita identificados nos difratogramas. 30

Tabela 7 - Valores do ângulo 2Θ e distâncias interplanares de Hidrotalcita e Hematita identificados nos difratogramas. 32

Tabela 8 - Relação da variação de temperatura com perdas de massa parcial e total. 39

Tabela 9 - Propriedades físicas dos HDL sintetizados. 44

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS v

RESUMO viii

ABSTRACT x

LISTA DE ILUSTRAÇÕES xii

LISTA DE TABELAS xv

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO 3

2 OBJETIVOS 5

2.1 OBJETIVOS GERAIS 5

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 5

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6

3.1 GÊNESE DAS BAUXITAS DA AMAZÔNIA ORIENTAL 6

3.2 BENEFICIAMENTO DA BAUXITA DE JURUTI 9

3.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES 11

3.3.1 Estruturas das argilas aniônicas (HDL) 13

3.3.2 Propriedades dos HDL 14

3.2.3 Adsorção 16

2.3.3 Aplicações 18

3.3.4 Síntese de HDL 19

4 MATERIAIS E MÉTODOS 22

4.1 MATERIAIS DE PARTIDA 22

4.1.1 Reagentes 22

4.2 DETERMINAÇÃO DO FERRO TOTAL 23

4.3 SÍNTESE DOS HDL 24

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO HDL DO SISTEMA Mg/Fe,Al-CO_3 26

4.4.1 Difração de Raios-X (DRX) 26

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e EDS 26

4.1.3 Método Brunauer-Emmett-Teller – BET 27

4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho de Fourier (FTIR) 27

4.1.4 Análise Térmica TG/DSC 27

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 28

5.1SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 28

5.1.1 Composição química e mineralógica do Laterito 28

5.1.2 Caracterização mineralógica do HDL 29

5.1.2 Análise morfológica e química (MEV/EDS) 33

5.1.3 TG/DSC – Análise Térmica 38

5.1.4 Análise dos HDL por Espectroscopia na região do Infravermelho - FTIR 41

5.1.6 Bet 43

6 CONCLUSÃO 46

REFERÊNCIAS 48

1 INTRODUÇÃO

A Amazônia, durante o Cenozoico, experimentou pelo menos duas fases de processos de lateritização, no Paleógeno e no Neógeno, sendo que o primeiro foi responsável pela geração de extensos perfis lateríticos-bauxíticos e o segundo por fases de bauxitização incompletas em rochas da Formação Alter do Chão (Neocretáceo) (Kotschoubey & Truckenbrodt 1981, Costa *et al*. 2014). Neste contexto, a região centro-oriental da Amazônia, área de estudo dessa pesquisa, abrange três grandes minas de bauxita (Juruti, Paragominas e Porto Trombetas) que juntas representam mais de 90% da produção de bauxita no Brasil. Segundo dados de 2022 do Sindicado das Indústrias Minerais do estado do Pará (SIMINERAL) o estado encabeça o *ranking* de exportações minerais brasileiras (Abit 2013, Simineral 2022).

Nas últimas décadas observou-se, no Brasil, um aumento significativo nas pesquisas destinadas ao aproveitamento dos resíduos produzidos durante a extração e beneficiamento do minério, os chamados rejeitos da mineração. No Município de Juruti (PA), a empresa multinacional Alcoa explora a bauxita desde 2009, com potencial de explotação de mais de 700 milhões de toneladas métricas ou 5,3 milhões de toneladas por ano (Associação Brasileira de Alumínio-Abal 2017, Alcoa 2022). Em consequência da exploração da mina, são produzidas quantidades substanciais de rejeito de diversas origens (como horizonte laterítico, argila de Belterra e material da lavagem da bauxita, por exemplo). Esses rejeitos contêm vários elementos químicos, como ferro e alumínio, que podem ser recuperados através da síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), que são argilas aniônicas com propriedades adsorventes elevadas. Os HDL apresentam características físico-químicas relevantes para a ciência médica, tecnologias de separação, engenharias e diversas outras áreas (Crepaldi & Valim 1997, Nalawede *et al.* 2009, Alcoa 2022). Os trabalhos de Cunha *et al.* (2011) e Carmona (2015) exemplificam pesquisas direcionadas na recuperação de elementos químicos importantes a partir de rejeito, além de traçar rotas para a síntese dos HDL.

Os materiais finais gerados no beneficiamento da bauxita, além dos horizontes cauliníticos e lateríticos, que também são considerados como rejeitos, visto que a exploração se dá num horizonte mais profundo do perfil e com maior concentração de Al_2O_3, demonstram-se ideais para a síntese das argilas aniônicas (Vieira 2009, Nalawede *et al.* 2009).

Nascimento *et al.* (2018) obteve com sucesso nanopartículas do tipo piroaurita ($Mg_6Fe_2(OH)_{16}[CO_3]4H_2O$) a partir do resíduo de lavagem de bauxita na Amazônia via coprecipitação e síntese hidrotérmica, confirmando assim, que os resíduos de baixo custo se

aplicam como precursores e material de partida para sínteses de nanomateriais.

Com as rotas de síntese dos HDL definidas, especificamente para o HDL tipo Piroaurita, pode-se então simular condições em escala de laboratório e testar algumas propriedades desse HDL em cenários ambientais e industriais específicos de poluição.

Gabriel *et al.* (2016) sintetizaram e caracterizaram uma série de óxidos mistos a partir de fases sintéticas de minerais do tipo piroaurita com razões distintas de Fe/Mg por coprecipitação e calcinação em temperaturas diferentes. Esse trabalho traz uma aplicação importante dos óxidos mistos derivados da piroaurita em processos de dessulfuração em compostos contendo alto teor de enxofre, além de potenciais promissores como absorventes dos compostos à base de enxofre em temperaturas ambientes, diferentes dos demais absorventes.

Outro processo em que se aplicou o HDL ocorreu no tratamentos de águas naturais contendo tungstênio (W) e molibdênio (Mo) também foram estudados a partir de argila intercambiável aniônica semelhante à piroaurita Mg-Fe-NO_3 – HDL configurando uma aplicação específica de remoção eficiente entre tungstato ou molibdato em solução a partir das trocas iônicas como mecanismo primário, além das interações com ferro nas camadas, condições altamente alcalinas, presença de outros ânions competitivos como SO_4^{2-} e HCO_3^- favoreceram a sorção de W e Mo (Luo *et al*. 2019).

Ainda sobre aplicações, o HDL do tipo Piroaurita foi utilizado na remoção de antimônio (Sb) de áreas específicas (área hidrotermal, por exemplo), assim como águas subterrâneas e superficiais utilizadas como fontes de água potável com enriquecimento de Sb, normalmente associadas às águas geotérmicas de alta temperatura. Cao *et al*. (2020) realizaram sorção de Sb de água por um Mg-Fe-OH-HDL com capacidades relativamente satisfatórias para Sb (III) e Sb (V) chegando a mais de 48,7 e 30,0 mg/g, respectivamente. Logo, esses elementos altamente nocivos são alvos de pesquisas associados à versatilidade dos HDL sintéticos e seus mecanismos de trocas iônicas.

Acrescente-se, ainda, que soluções aquosas com radionuclídeos de ^{235}U, ^{238}U e ^{99}Tc durante processo de remediação eletroquímica, possibilitaram a incorporação desses contaminantes radioativos em fases semelhantes a piroaurita $[M(II)M(III)(OH)_{16}(CO)_3.4H_2O]$ por Síntese Eletroquímica. Roh *et al.* (2000) investigaram as fases sintéticas de hidróxido de carbonato e ferro com picos primários de 0,7 nm e 0,32 nm além do espaço entre as lamelas do tipo brucita ocupados por carbonato, tendo um equilíbrio de cargas positivas da substituição isomórfica de Fe^{2+} ou Fe^{3+} por urânio reduzido (U^{4+}) e tecnécio (Tc^{4+}).

1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no oeste do estado do Pará, Floresta Amazônica, no Brasil, identificada na Figura 1, onde denota os horizontes lateríticos que serão materiais de partida para as sínteses nesse trabalho. A mina de Juruti possui uma reserva potencial de bauxita de aproximadamente 700 milhões de toneladas métricas e uma capacidade operacional de quase 8 milhões de toneladas por ano de bauxita de alta qualidade. A planta de beneficiamento, assim como as bacias de rejeitos associadas e pátios de estocagem de bauxita, ficam localizados a 55 quilômetros sul-sudoeste aproximadamente da sede municipal de Juruti (Alcoa 2022).

Na Figura 2 está mostrada a área geral das Lagoas de Disposição de rejeitos – LDR, enquanto que na Figura 3 está identificada as Lagoas de Disposição – LD1, LD2, Lagoa de Espessamento – LE e Bacia de Acumulação -BA, além da Usina de Beneficiamento. O método utilizado para à reabilitação das áreas mineradas é a Nucleação, onde existe iniciativa em reflorestamento de mais de 600 mil mudas para as áreas mineradas e criação do Centro de Reabilitação de Animais Silvestres – CRAS que faz parte da gestão e conservação de flora e fauna na área da mineração (Alcoa 2022).

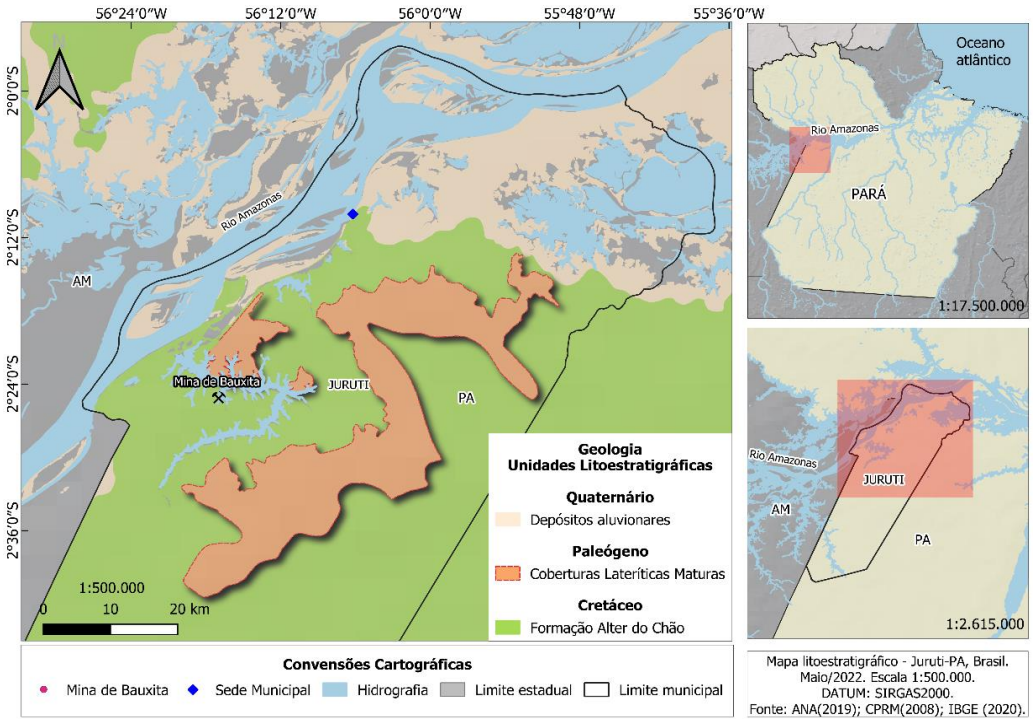

Figura 1- Mapa de Localização da Mina de Bauxita de Juruti e as principais coberturas lateríticas maturas. Fonte: O Autor.

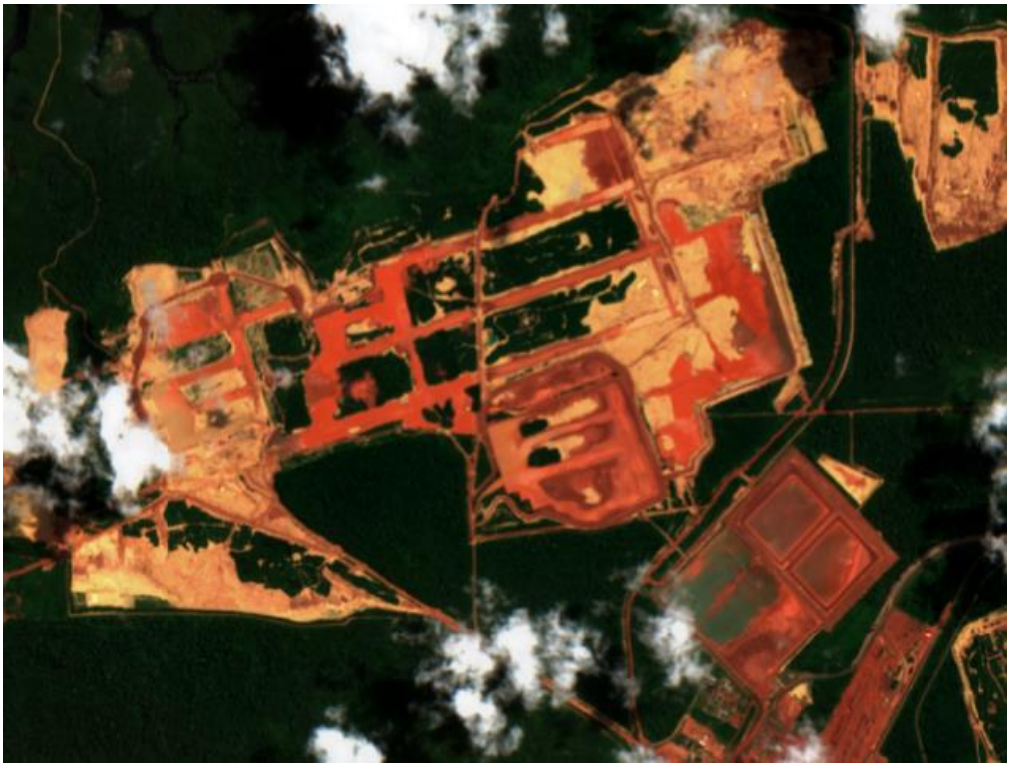

Figura 2- Área geral das Lagoas de Disposição de Rejeitos-LDR. Fonte: Alcoa (2022).

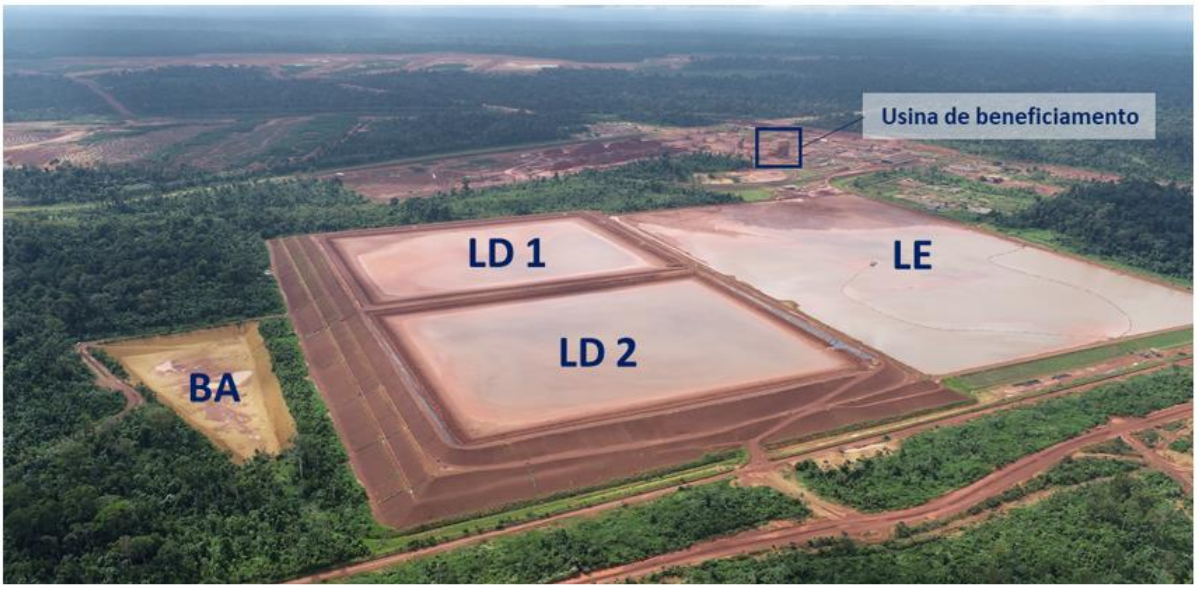

Figura 3- Área geral da Usina de Beneficiamento, Lagoas de Disposição e de Espessamento de Rejeitos e Bacia de Acumulação - BA. Fonte: Alcoa (2022).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

A pesquisa tem como objetivo geral a síntese das fases cristalinas piroaurita e hidrotalcita a partir do horizonte laterítico da Mina de Bauxita de Juruti (PA).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

• Caracterizar mineralogicamente os HDL piroaurita e hidrotalcita, determinando as espécies aniônicas no domínio interlamelar;

- Definir as condições ótimas de síntese;
- Estudar seu comportamento térmico e determinar sua área superficial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GÊNESE DAS BAUXITAS DA AMAZÔNIA ORIENTAL

A Amazônia passou por intensos processos de laterização durante o Cenozoico tornando um cenário ideal para a formação de bauxitas de classe mundial, a exemplo da bauxita de Juruti (PA), na Amazônia centro-oriental, que com o clima sazonal quente e úmido nesse período, além da plataforma mais estável, possibilitou a formação e diferenciação de pelo menos 6 horizontes laterítico-bauxíticos (Grubb 1979, Kotschoubey & Truckenbrodt 1981, Truckenbrodt *et al*. 1982, Lucas 1997).

Grubb (1979) realizou comparações sobre a origem das bauxitas das Guianas, do norte australiano e do Baixo Amazonas, marcadas por similaridades nas condições de formação, provenientes de sedimentos terciários subjacentes e sobrepostos por sedimentos quaternários, como a Argila de Belterra nos depósitos amazônicos Grubb (1979) *apud* Costa *et al.* (2014). A origem dos perfis bauxíticos possuem ideias divergentes entre os autores. Alguns defendem a formação na parte superior de perfis que sofreram erosão e deposição com depósitos lacustrinos (Argila Belterra). Outros autores consideram os perfis *in situ* desde os processos de laterização intensa até a bauxitização, variando o número de horizontes e os processos envolvidos. Dennen & Norton (1977) associaram o Al e Fe como lixiviados da parte superior do perfil e acumulado nas partes mais basais. De forma geral, os depósitos bauxíticos tem tendência de diferenciação/evolução geoquímica *in situ,* porém, não necessariamente como uma história genética simplificada devido à ausência de estruturas e grande extensão lateral (Lucas 1977).

A bauxita no baixo amazonas, como a de Porto Trombetas e Juruti, por exemplo, tem uma progressiva alteração da crosta até a individualização em horizontes bauxíticos, além de ferruginização das rochas da Formação Álter do Chão (cretácea), além de bauxitização total e parcial em algumas fases da evolução segundo os trabalhos de Boulangé & Carvalho (1997) e Lucas (1977). O Perfil lateríticos da bauxita de Juruti, objeto desta pesquisa, é composto de baixo para o topo pelo horizonte mosqueado, horizonte bauxítico, crosta ferruginosa, horizonte nodular ferruginoso, horizonte nodular bauxítico e cobertura argilosa (Argila de Belterra).

A Argila de Belterra consiste na cobertura mais superficial, trata-se de uma argila caulinítica de coloração amarelada, uniforme e permeável com espessura bastante variável chegando até 17 metros nas porções mais espessas do perfil, enquanto nas bordas dos platôs

chegando em torno de 3 metros. Formada essencialmente por caulinita, gibbsita e goethita (Boulangé & Carvalho (1997), Lucas (1977)).

Logo abaixo, tem-se um horizonte descontínuo de aproximadamente 6 metros de bauxita nodular com nódulos de gibbsita cristalina (Horizonte Nodular Bauxítico) com tamanhos variáveis envoltos em uma matriz ainda caulinítica. Existe uma gradação seletiva dos nódulos variando em tamanhos maiores na base, em torno de 7cm até nódulos com tamanhos médios de 1 cm.

Esse horizonte contém Fe_2O_3 devido a presença de nódulos ferruginosos. Tem uma espessura média de 1 metro, apresenta passagem gradativa para o horizonte nodular Bauxítico e passagem brusca para o horizonte seguinte. Este material é composto por hematita, gibbsita e caulinita e os nódulos de imersos em matriz criptocristalina (Cruz 2011).

Em seguida no perfil apresenta um horizonte com baixo teor em sílica de até 3 metros de laterita, com boa relação de ferro-alumina e teores relativamente elevados de Al_2O_3. Essa crosta ferruginosa apresenta uma textura brechóide devido à presença de nódulos vermelhos envolvidos numa matriz rica em gibbsita. A crosta é formada por gibbsita e hematita (Boulangé & Carvalho (1997), Lucas (1977)).

Abaixo tem-se o horizonte de bauxita maciça (Horizonte Bauxítico) com espessura de até 6 metros e constituído essencialmente por gibbsita (45% a 85%), hematita (6% a 40%), caulinita (6% a 32%) e em menores proporções quartzo e anatásio (Lucas (1977)). Cruz (2011) divide esse horizonte em duas fácies: sacaroidal e ferruginosa. A fácies sacaroidal é formada principalmente por gibbsita de cristais subédricos, maclamento polissintético típico e zoneamento concêntrico, tendo um arranjo em forma de mosaico com cimento ferruginoso preenchendo parcialmente ou totalmente o espaço entre os cristais. A fácies ferruginosa é composta principalmente por gibbsita, hematita e em menores proporções por caulinita e goethita. Os teores de ferro são variáveis e gradativos com o horizonte acima, substituindo Fe_2O_3 por SiO_2.

O último horizonte do perfil é de argila variegada ou mosqueada com espessura média de 0,5 metros. Com passagem gradativa para o horizonte gradativo, é composto de argilas cauliníticas, em geral avermelhadas a rosadas, esbranquiçados a arroxeados contendo em pequenas proporções de gibbsita e concreções alongadas de bauxita colunar com gibbsita microcristalina e hematita (Cruz 2011).

O perfil descrito acima está representado na Figura 4 de Paiva (2019) e na Figura 5 de Cruz (2011).

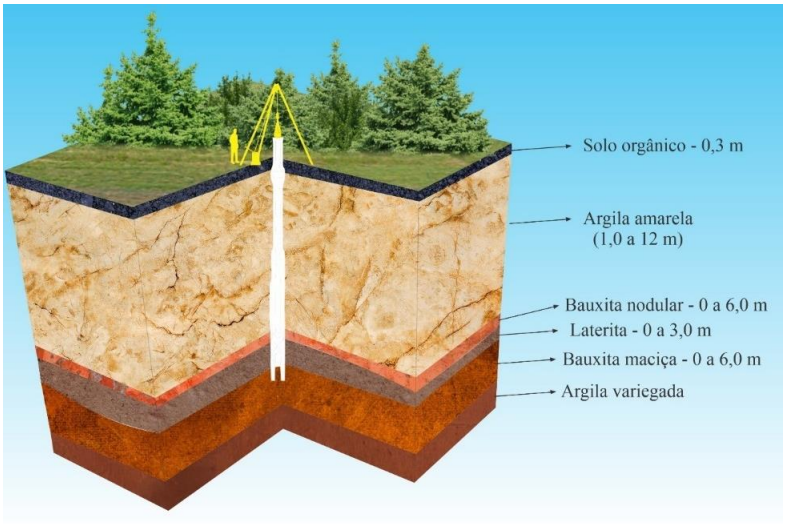

Figura 4- Perfil litológico com os horizontes bem definidos e contínuos característicos dos depósitos bauxíticos de Juruti (PA). Fonte: Paiva (2019).

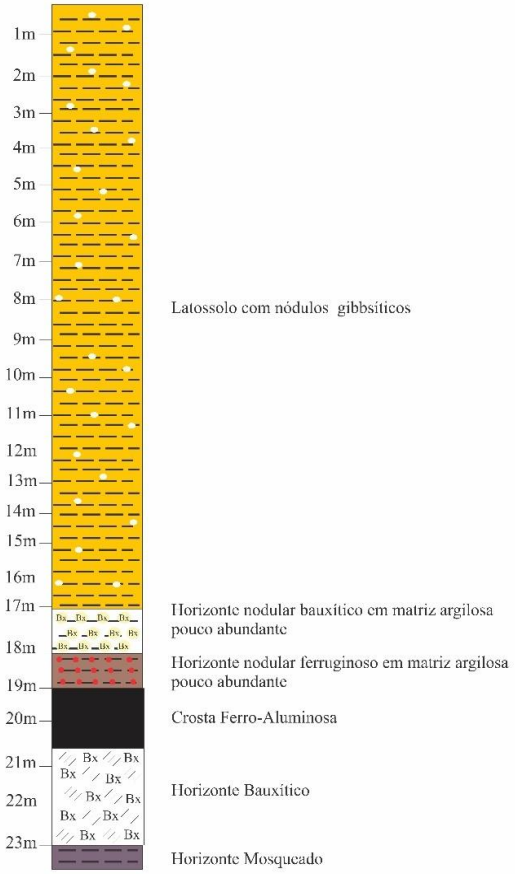

Figura 5- Perfil laterítico da Mina de Bauxita de Juruti (PA). Horizonte Mosqueado, Horizonte Bauxítico, Crosta Ferruginosa, Horizonte Nodular Ferruginoso, Horizonte Nodular Bauxítico e Cobertura Argilosa. Fonte: Modificado de Cruz (2011).

3.2 BENEFICIAMENTO DA BAUXITA DE JURUTI

O processo de beneficiamento da bauxita em Juruti (PA) é realizado por etapas de britagem, lavagem, peneiramento e filtragem de finos. O rejeito é direcionado para as lagoas de disposição e espessamento (Figuras 5 e 6). Esse processo é composto por duas linhas paralelas, linha 1 e linha 2, um circuito de granulado (lavador, rebritador e peneiras) e um circuito de finos (ciclones e filtros). Ocorre inicialmente a britagem do R.O.M (*run-of-mine*) com britadores de rolos dentados consecutivos. No britador primário o tamanho máximo é de 1,2 metros, enquanto o britador secundário recebe o passante com *top size* de 76 mm em média (Paiva 2019).

Os lavadores rotativos (*scrubber*) recebem o material da britagem primária para realizar a lavagem e desagregração, seguidos pelas peneiras rotativas *trommel*. O oversize (material retido) do *trommel* segue para etapa de rebritagem, o produto da rebritagem segue para peneiras vibratórias de dois *decks* (25,4 mm e 1,2 mm). No circuito de granulado, o *undersize* (material passante) segue para os estágios de peneiramento (abertura de 1” no primeiro deck e 8 mm no segundo deck). O *Oversize* desse peneiramento primário segue para o pátio de estocagem através de transportadores de correia. O *Undersize* do peneiramento primário segue para o peneiramento secundário com aberturas de 4 mm e 1,2 mm. O oversize desse peneiramento secundário se junta ao oversize do peneiramento primário, enquanto o undersize desta etapa segue para a alimentação do circuito de finos (Paiva 2019).

No circuito de finos tem uma série de ciclones com várias aberturas variando de 6” até 26”, diferenciados em baterias primárias e secundárias de finos e de superfinos, onde o underflow (partículas mais grossas) das baterias secundárias de finos e superfinos seguem direto para correia, onde ocorre redução de água e em seguida filtragem e destino para o pátio de estocagem. O overflow (partículas mais finas) das baterias, e o filtrado seguem para a lagoa de espessamento e lagoas de disposição de rejeitos (Paiva 2019).

Na mineração de bauxita em Juruti, todo material com tamanho maior que 0,037 mm é considerado produto, material passante acima desse valor é considerado como contaminante. O produto é composto por material granulado variando de 76,2 mm e 1,2 mm, e produto fino entre 1,2 mm e 0,037 mm (Paiva 2019).

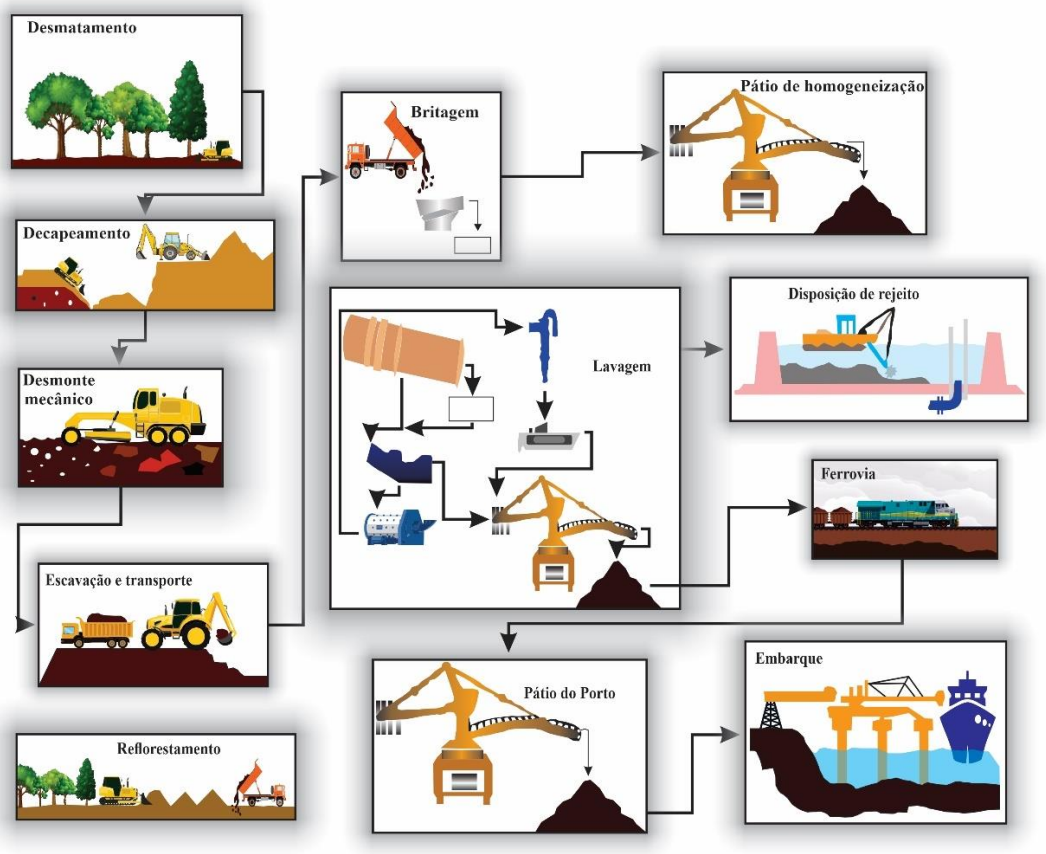

Figura 6- Esquema da operação completa da exploração de bauxita na mina de Juruti (PA). Fonte: Adaptado de Paiva (2019).

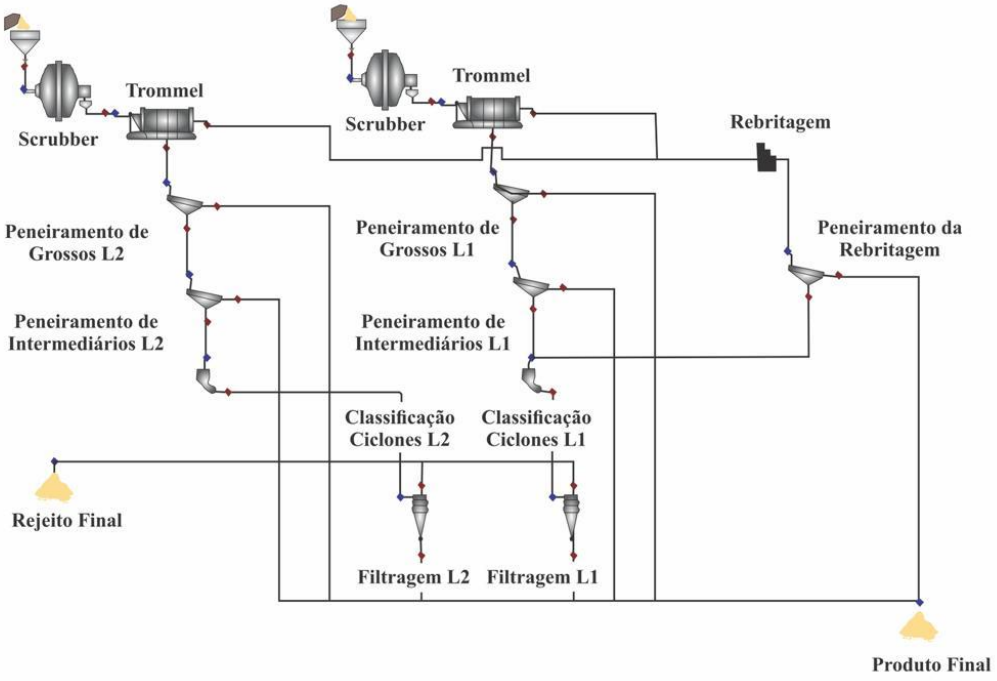

Figura 7- Fluxograma da usina de beneficiamento de bauxita da mina de Juruti (PA). Fonte: Paiva (2019).

3.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

As argilas aniônicas ou hidróxidos duplos lamelares-HDL, termo mais usado ultimamente devido suas características estruturais, são minerais relativamente raros, podendo ser sintéticos ou naturais. Eles comportam na sua região interlamelar uma gama de espécies aniônicas, e nas lamelas, cátions metálicos divalentes (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} por exemplo) e trivalentes ($Al^{3+,}$ Cr^{3+}, Fe^{3+}, por exemplo) (Reichle 1986, Crepaldi & Valim 1997, Nalawade *et al.* 2009).

Uma das ocorrências naturais de HDL são as hidrotalcitas ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$) (Figura 8). Essa argila aniônica contém o ânion carbonato intercalado entre as lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Está associada às rochas metamórficas (serpentinitos por exemplo) e formações salinas, em condições de temperatura e pressão relativamente mais baixas (Roy *et al.* 1992). As hidrotalcitas são usadas como nome de referência dentre esses argilominerais, devido principalmente por estar relacionada a extensa caracterização físico-química realizada em hidrotalcita e não em outras argilas com estruturas semelhantes, além de uma estrutura mais simples e mais barata de preparar em laboratórios (Cavanni 1991). Segundo Reichle (1986) as primeiras sínteses de hidrotalcitas são associadas aos trabalhos de Feitknecht a partir de 1930, em que se conseguiu sintetizar através da relação de precipitação controlada de sais metálicos em solução aquosa com base.

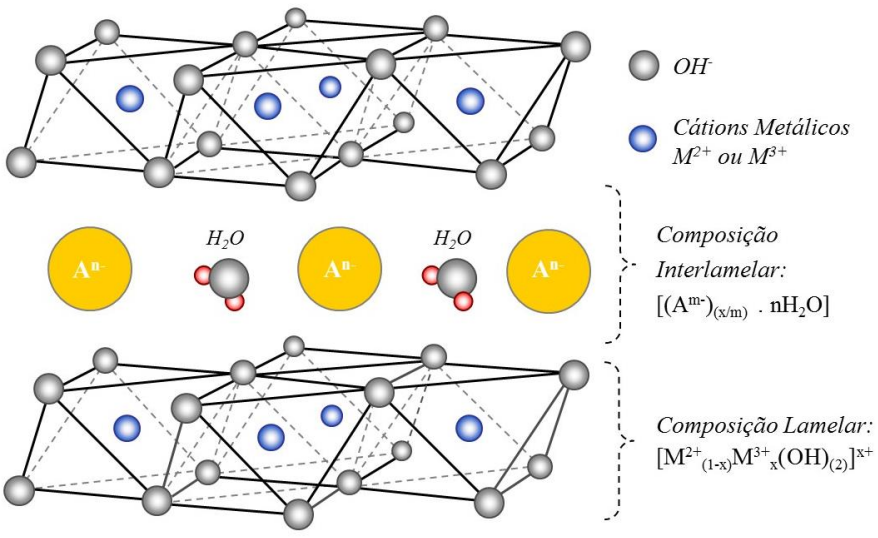

Figura 8- Estrutura geral da hidrotalcita. Fonte: Adaptado de Salomão (2012).

Algumas condições são necessárias para os cátions que compõem as lamelas, entre elas: apresentar raio atômico na faixa de 0.50 a 0.74 Å. Dependendo da combinação de cátions e ânions, pode-se formar um grande número de tipos de HDL como pode ser observado na Tabela 1 (Cavanni *et al.* 1991, Reis 2004, Benício *et al.* 2015). Além da combinação dos cátions divalentes e trivalentes, pode-se ter a combinação de mais de um cátion.

Tabela 1 - Possíveis combinações de cátions M^{2+} e M^{3+} em HDL.

Cátions divalentes	Cátions trivalentes														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti(1)	La	V	Sb	Y	In	Zr(1)
Mg	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	•	•
Ni	•	•	•	•	•	•	•			•					
Zn	•	•	•				•								
Cu	•		•												
Co	•	•	•	•					•	•					
Mn	•		•		•		•								
Fe	•	•													
Ca	•														
Li(2)	•														
Cd	•														

(1) tetravalente, e (2) monovalente.

Fonte: Crepaldi & Valim (1997), Benício *et al*. (2015).

Cardoso (2002) mostra algumas das espécies aniônicas interlamelares principais, como haletos, oxiânions, ânions orgânicos e outros mostrados na Tabela 2. Praticamente não há limitações para a natureza dos ânions que compensam as cargas positivas das lamelas, além de contaminações por CO_2 presentes em solução e na atmosfera para ânions diferentes de carbonatos, tendo a formação de HDL mais facilitada de acordo com a capacidade de estabilização do ânion intercalado (Cavani & Vaccari 1991, Roy *et al*. 1992).

Tabela 2 - Algumas espécies aniônicas interlamelares.

	Espécies aniônicas interlamelares
Haletos	(F^-, Cl^-, Br^-,I^-)
Oxi ânions	(CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-})
Ânions complexo	($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$)
Ânions orgânicos	Alquisulfatos, Carboxilatos, Porfirinas
Polioxometalatos	($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$)

Fonte: Cardoso (2002).

3.3.1 Estruturas das argilas aniônicas (HDL)

A fórmula geral dos hidróxidos duplos lamelares pode ser vista abaixo:

$$[M^{2+}{}_{1-x}\, M^{3+}{}_{x}\, (OH)_2]^{x+}\, A^{m-}{}_{x/m.n}\, H_2O]$$

Considerando que:

M^{2+} são cátions metálicos divalente;

M^{3+} são cátions metálicos trivalentes;

A^{m-} sendo ânions de compensação e razão molar (X) = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+});

n representa o número de moles de água.

Os HDL se assemelham as folhas de brucita – $Mg(OH)_2$ ilustrado na Figura 9. As folhas de brucita apresentam cátions de magnésio localizados no centro de octaedros coordenados por ânions hidroxilas nos vértices, estes octaedros compartilham arestas e formam camadas neutras empilhadas e mantidas por ligação de pontes de hidrogênio. Nos HDL os íons divalentes (M^{2+}) são isomorficamente substituídos por íons trivalentes (M^{3+}) gerando uma carga residual positiva na camada lamelar. Assim, a presença do ânion (CO_3^{2-}, OH^-, F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, por exemplo) juntamente com a molécula de água, neutralizam o excesso de carga positiva, na região interlamelar promovendo o empilhamento das lamelas por atração eletrostática (Reichle 1986, Cavanni 1991, Crepaldi & Valim 1997, Li & Duan 2005, Santos *et al*. 2013).

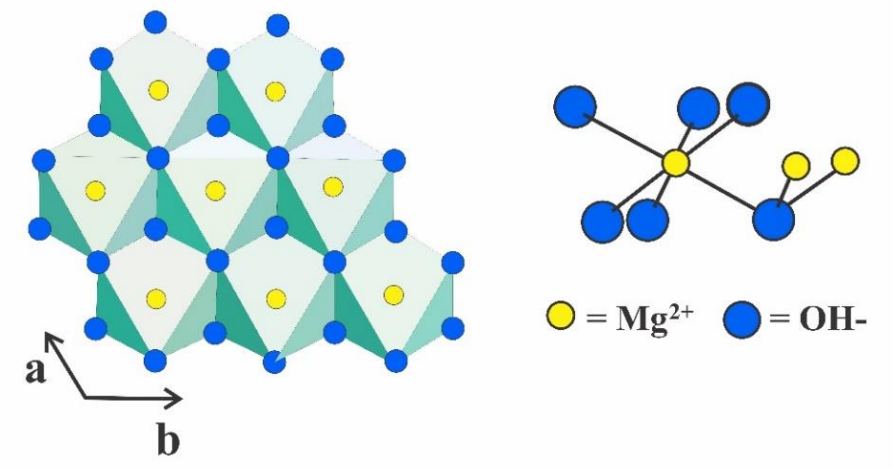

Figura 9- Estrutura do tipo brucita $Mg(OH)_2$. Fonte: Modificado de Cudennec & Lecerf (2001).

3.3.2 Propriedades dos HDL

3.3.2.1 Estabilidade térmica

Quanto as propriedades dos HDL, Crepaldi & Valim (1997) elencam a estabilidade térmica, que é determinada pela análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG). Durante a análise observa-se a decomposição dos HDL em três etapas principais dependendo da faixa de temperatura. A perda de água de hidratação varia na faixa de temperatura ambiente até 200 ºC. A faixa de temperatura de 200 ºC até aproximadamente 450 ºC partes das hidroxilas e do carbonato são decompostos formando um oxi-hidróxido duplo. Aumentando a temperatura até cerca de 600 ºC, observa-se o colapso da estrutura lamelar com a decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo de magnésio e alumínio. Essas temperaturas de decomposição térmica dependem de fatores como a cristalinidade do HDL, a razão molar dos cátions M^{2+}/M^{3+} e do tipo de ânion intercalado (Benício *et al.* 2015).

Após a decomposição térmica, os HDL podem regenerar sua estrutura através do que se conhece como “efeito memória”, exemplificado na Figura 10. A regeneração acontece ao colocarmos óxidos simples e/ou mistos formados em uma solução contendo um ânion de interesse (Benício et al. 2015).

Belotto *et al.* (1996) investigaram a decomposição de compostos do tipo hidrotalcita e formação de óxidos mistos e espinélio com notável estabilidade térmica e alta área superficial.

Nesse caso, a decomposição se procedeu em duas etapas, a água interlamelar é perdida na faixa de 423-473 K, formando uma estrutura intermediária em camadas, com espaçamento basal reduzido. O colapso da estrutura ocorre na faixa de temperatura variando de 573–673 K, juntamente com a decomposição dos ânions CO_3^{2-} e NO_3^- A estrutura resultante é intermediária entre um sal-gema e o espinélio, ambos são produtos de interesse para fabricação de catalisadores.

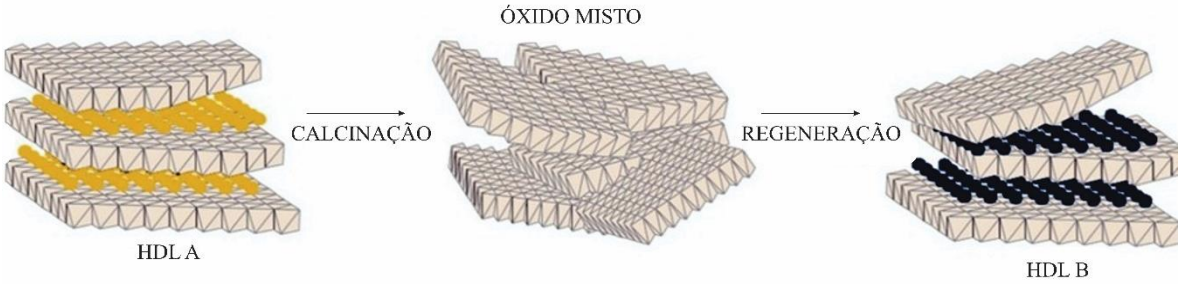

Figura 10- Representação esquemática simplificada do processo de regeneração de HDL Mg/Al calcinado. Fonte: Adaptado de Tichit & Coq (2003).

3.3.2.2 Capacidade de Troca Iônica

Outra propriedade importante dos HDL está relacionada com sua capacidade de trocas iônicas na intenção de preparar novos materiais. Há ainda escassez de pesquisas destinadas na quantificação e qualificação dessas trocas interlamelares, baseadas na tendência de neutralidade e equilíbrio das camadas positivas com o aprisionamento das espécies aniônicas nos domínios interlamelares, além das ligações de hidrogênio, têm-se a atração eletrostática como condicionante ideal para a difusão dos ânions (Crepaldi & Valim 1997).

Miyata (1983) ordenou os principais ânions relacionados a estabilidade das estruturas lamelares levando em consideração principalmente os aspectos termodinâmicos de substituição, considerando a cinética de substituição que é bem mais complexa na escolha dos melhores métodos de troca e de precursores, deve-se analisar cada caso específico. A ordem geral dos ânions são: $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^- > I^-$. O tamanho dos íons, a morfologia cristalina e carga (bivalentes ou monovalentes, principalmente) são levados em consideração tanto dos ânions substituídos como dos que serão intercalados. Alguns métodos de troca iônica utilizam soluções mais concentradas que outros, como os métodos de substituição em meio ácido tendo como parâmetros os tipos de intermediários (contendo

cloretos, nitratos, carbonatos, fosfatos, etc.) e os produtos finais dessa interação. O fator mais importante nesses processos de substituição é saber a eficiência de troca e as limitações das trocas como os gases decompostos, sendo ou não oxidantes, como no caso dos carbonatos como precursores em meios ácidos, a decomposição parcial das hidroxilas nas lamelas nos processos de regeneração (Reichle 1986, Crepaldi & Valim 1997).

3.2.2.3 Porosidade e Área Superficial

Os HDL apresentam propriedades diretamente ligadas na capacidade de serem adsorventes e catalisadores, uma vez que normalmente tem uma relação direta com a área superficial específica e com a porosidade dos compostos. Crepaldi & Valim (1997) indicam valores médios de área superficial específica entre 50 a 80 m^2/g. No entanto, os HDL do sistema [Mg-Al-Co_3] estudados por Reichle (1986) alcançam valores maiores de área superficial específica de acordo com faixas de temperatura de até 300ºC com tratamento hidrotérmico. Os fatores que influenciam diretamente, além da temperatura, são o tempo utilizado no tratamento, a concentração das soluções utilizadas e o a velocidade de adição dentro de cada método de síntese.

3.2.3 Adsorção

Segundo Gomide (1988), a adsorção é uma transferência de massa do tipo sólido-fluido, no qual sólidos (adsorventes) concentram em suas superfícies substâncias (adsorbatos) presentes em soluções ou gases, dependendo da temperatura, pressão e área superficial específica do adsorvente. Então, a adsorção como um processo físico-químico é considerada como um método eficaz na remoção de componentes vestigiais de fases líquidas, substâncias nocivas de efluentes industriais (Coulson & Richardson 2002).

Além de separação de gases, como no caso da separação de nitrogênio e oxigênio, onde gera um fluxo de gás enriquecido de acordo com o tamanho das moléculas, a adsorção também tem aplicações comerciais relacionadas às argilas tratadas com ácido para remoção de pigmentos orgânicos. Outros fatores condicionam os adsorventes como atraentes comerciais segundo Coulson & Richardson (2002), como grande área superficial interna, além de áreas acessíveis através dos poros com tamanhos suficientes para suportarem as moléculas adsorvidas, assim também como poros menores suficientes para bloquearem as moléculas que

não devem ser adsorvidas. O adsorvente deve ter facilidade no processo de regeneração (dessorção), proporcionando uma capacidade maior de ciclos contínuos.

Ruthven (1984) pondera os principais fatores que influenciam nos processos de adsorção como a temperatura, o aumento desta diminui o grau de adsorção, pH da solução onde alguns íons são fortemente influenciados pelo pH, hidrogênio e hidróxidos, por exemplo, tendo ligação direta com as forças intermoleculares (Van der Waals e forças eletrostáticas), polaridade das moléculas, entre outros fatores (Coulson & Richardson 2002).

As ligações de Van der Waals caracterizam a adsorção do tipo fisiossorção, tendo o calor de adsorção relativamente mais baixo, com as moléculas fracamente ligadas à superfície e com energia insuficiente para quebra de ligações, enquanto a adsorção do tipo quimissorção, há diminuição considerável na quantidade adsorvida, tendo reações químicas com a superfície, normalmente as ligações são rompidas e/ou formadas por ligações covalentes (Ruthven 1984, Reis 2004).

Santos *et al.* (2013) sintetizaram HDL e utilizaram como adsorventes de corantes verdes em solução aquosa obtendo resultados satisfatórios e maior capacidade com HDL calcinados (154,8 $mg.g^{-1}$) do que HDL não calcinado (99,1 $mg.g^{-1}$), além de, dependendo das concentrações específicas do corante sintético, os estudos mostram que a capacidade de adsorção do corante pelo HDL calcinado não diminui significativamente com a variação do pH.

Zhang *et al.* (2021) desenvolveram uma estratégia utilizando argila aniônica semelhante a piroaurita (HDL de Mg/Fe) intercalada com lantânio para obter um agente híbrido com capacidade de adsorção de fósforo 5 vezes maior, comparado ao agente comercial de maior sucesso chamado Phoslock (bentonita modificada com lantânio – LMB) como agentes de ligação de P à base de La nos processos de controle de eutrofização. Esse material neoformado tem uma eficiência potencializada devido a estabilidade de ligação e complexação com substâncias húmicas (HAs) e bicarbonato. A adsorção seletiva de fosfato de águas residuais a partir de HDL de camada Ca-La foi demonstrada de forma bastante eficiente comparada aos outros HDL conhecidos (Mg-La, Co-La, Ni-La e Cu-La) na copresença de bicabornato e sulfato, além de ser eficiente em concentrações extremamente baixas (Cao *et al.* 2023).

Nascimento *et al.* (2022) sintetizaram nanomaterial tipo piroaurita a partir dos resíduos de mineração de baixo valor na Amazônia e testaram como adsorventes de corantes aniônicos do tipo Eritrosina B, revelando-se um processo com afinidade espontânea e eficiente utilizando apenas 50 mg de adsorvente, com taxas superiores a 80% na faixa de pH 4-8.

2.3.3 Aplicações

As argilas aniônicas de referência, como as hidrotalcitas e piroauritas tem encontrado muitas aplicações práticas devido a suas propriedades discutidas no tópico anterior. Li & Duan (2005) mostram as principais aplicações relacionadas em catálises, trocas iônicas, adsorção, aditivos em materiais poliméricos (estabilizadores para polietileno-PE, polipropileno-PP e policloreto de vinila (PVC), indústria farmacêutica, em peneiras moleculares, entre outros. Devido a sua fácil adaptação e baixo custo, é possível a sua produção de diferentes maneiras para atender requisitos específicos (Bravo-Suárez *et al.* 2004).

Os HDL podem servir tanto como catalisadores heterogêneos como suportes para os catalisadores, na forma aniônica podendo ser adsorvido na superfície do HDL ou intercalado entre as lamelas do óxi-hidróxido duplo formado. Além disso, ainda podem servir como precursores de catalisador, a partir do processo de calcinação com o aumento da área superficial específica e número de sítios básicos. O processo de calcinação em HDL também tem um direcionamento para redução das emissões de SOx e NOx, substâncias particularmente nocivas, além da redução de sulfatos (H_2S) (Crepaldi & Valim 1997, Silvério 2004, Li & Duan 2005).

A adsorção em HDL também tem sido alvo de pesquisas e aplicação na indústria, utilizados na remoção de diferentes espécies aniônicas na adsorção de gases, soluções aquosas (como o carbonato que possui baixa tendência à troca interlamelar) ou até associadas com a absorção de forma simultânea (sorção). A eficiência de troca de ânions vai depender diretamente da densidade de cada ânion e sua interação eletrostática com as lamelas (Silvério 2004). Os HDL também são caracterizados por uma resistência maior à temperatura, sendo utilizados como trocadores em tratamento de água de resfriamento de reatores nucleares. Rozov *et al*. (2010) sintetizaram e caracterizaram uma série de solução sólida de hidrotalcita-piroaurita como fases secundárias comuns em zonas de contato de argilas e materiais cimentícios relacionados em ambientes nucleares, onde os HDL desempenham papel importante na retenção de cátions e ânions perigosos, como por exemplo (I^-, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, TcO_4^{2-}, etc.) (Cavanni *et al.* 1991).

Aplicações farmacêuticas, médicas, bioquímica, biológica também são realizadas devido sua baixa ou nenhuma toxidade. Ihman *et al.* (2016) estudou a cinética de dissolução de HDL do tipo piroaurita dopado com zinco intercalado com nitrato ($PY(Zn)NO_3$) como matriz eficiente para liberação lenta e controlada de micronutrientes ou herbicidas nos solos. O uso dos [Mg-Fe-Al-CO_3] HDL na área médica, por exemplo, tem uma resposta bastante positiva

como antiácidos atuando na inibição da ação de HCL e da pepsina no suco gástrico. Aplicações mais restritas no âmbito medicinal atuando como veículo para drogas, atenuando os efeitos colaterais no organismo hospedeiro, podendo controlar a liberação gradual desse compósito (Sibério 2004, Li & Duan 2005, Vieira 2009).

3.3.4 Síntese de HDL

Os HDL podem ser sintetizados através de diversos métodos que são classificados de maneira mais generalizada como métodos de síntese direta e métodos de síntese indireta. Os principais métodos diretos são: sal-base (coprecipitação), método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, síntese eletroquímica, método sol-gel e os principais métodos indiretos (utilizam HDL como precursores) são: método de troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido, troca iônica por regeneração de material calcinado e troca aniônica com a formação de sal entre os tensoativos (Crepaldi & Valim 1997, Bravo-Suárez *et al*. 2004, Reis 2004).

3.3.4.1 Método de Síntese Direta

O Método de Coprecipitação (pH variável) é o método mais utilizada na síntese de HDL e se constitui na adição de cátions di e trivalentes em solução com hidróxidos e o ânion que será intercalado na estrutura. O preparo de HDL do sistema [Mg-Cr-CO_3] foi desenvolvido inicialmente por Feitknecht em 1930 e modificado por Reichle (1986) utilizando soluções mais concentradas (0,1 a 3,5 mol. L^{-1}) e obtendo melhores resultados nos métodos a partir de testes. O controle do pH, da temperatura da mistura e da concentração dos reagentes são importantíssimas nesse método, normalmente os métodos de sínteses utilizam temperaturas mais amenas (até 35 ºC) para inibir a precipitação de outros hidróxidos simples, utilizando de tratamento hidrotérmico para finalizar a cristalização dos novos compostos. Outra possibilidade de síntese por coprecipitação é mantendo o pH constante adicionando ao mesmo tempo os sais sob forte agitação, porém é um método menos usado comparado à coprecipitação com pH decrescente, devido ao circuito de síntese ficar mais oneroso (Crepaldi & Valim 1997, Cardoso *et al.* 2014). Pereira (2016) utilizou o método de coprecipitação para unificar duas fases distintas, hidrotalcita e hidroxiapatita, aplicando o novo composto em processos catalíticos e obtendo resultados satisfatórios.

Outro método de síntese direta é o método sal-óxido, que equivale a reação entre a suspenção formada pelo óxido de um metal divalente com a solução formada pelo ânion que será intercalado e o cátion trivalente, numa solução levemente ácida que possibilita a hidrólise mais lenta do óxido do cátion bivalente (Silvério 2004). O método apresenta algumas limitações dependente do tipo de óxido e/ou sal formado e das combinações de cátions e ânions durante a processo de síntese, a exemplo de HDL contendo carbonatos (Crepaldi & Valim 1997).

Na síntese hidrotérmica, tem-se os cátions divalentes e trivalentes como óxidos suspensos em água, a partir disso é adicionado uma solução ácida (solução com sal também pode ser utilizada), com o ânion que se deseja intercalar. Condições de temperatura e pressão são sempre altas (Benício *et al.* 2015).

Taylor (1984) apresentou o método de hidrólise induzida em que na solução do cátion que precipitará em pH mais baixo, com o gradativo aumento do pH no outro cátion que precipitaria o hidróxido. A hidrólise acontece a partir do cátion trivalente na estrutura do hidróxido de forma mais lenta, reduzindo o pH, que é corrigido pela adição de NaOH ou KOH até ficar constante. Relativamente o método é mais rápido de execução.

O método de síntese eletroquímica é mais restrito e consiste num eletrodo de níquel metálico ou de platina, colocado em solução de nitrato de níquel e nitrato do metal trivalente, formando hidroxila a partir da redução de nitrato para nitrito, precipitando o HDL na superfície do eletrodo (Crepaldi & Valim 1997).

Outro método de síntese direta é o método sol-gel, que a partir da solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvido em porção de ácido clorídrico reagindo com outra solução alcoólica de tri-sec-butóxido de alumínio, forma um gel. Apresenta boa referência quando a pureza dos HDL sintetizados, além de cristalinidade relativamente alta (Crepaldi & Valim 1997, Silvério 2004).

Nascimento *et al*. (2019) sintetizaram nanopiroaurita por métodos de síntese direta como: coprecipitação e método hidrotérmico. A partir de resíduos de bauxita (RBAUX), utilizando material de baixo valor agregado como matéria prima, ou seja, material de partida para síntese de nanopartículas em torno de 50-60 nm sob condições ideais de temperatura, em torno de 75 ºC, e 5 dias de tratamento hidrotérmico, material sintetizado com sucesso do tipo piroaruita.

3.3.4.2 Métodos de síntese indireta

Os métodos de síntese indireta são caracterizados principalmente pela necessidade de precursores, geralmente compondo o ânion que deseja intercalar, além de conhecer bem as capacidades aniônicas na estabilização das lamelas. O método de Troca Aniônica em Solução utiliza um HDL precursor normalmente com ânions cloreto ou nitrato intercalados suspensos em soluções concentradas com o ânion alvo da substituição. Esse método tem o fator eficiência de troca como um ponto chave na produção de impurezas, prejudicando as aplicações com catálise, por exemplo (Crepaldi & Valim 1997, Silvério 2004).

Quando a troca aniônica é em meio ácido, tem-se outro método indireto baseado no deslocamento de equilíbrio com a reação do meio ácido com o ânion interlamelar. Os precursores são à base de carbonatos ou tereftalato (ânions protonáveis em valores de pH que não destroem facilmente as lamelas com hidroxila). A síntese indireta através da intercalação pela regeneração do precursor calcinado depende diretamente das condições adequadas de temperatura e dos ânions de carbonatos que compõe os precursores. A preferência pelo CO_3^{2-} em detrimento do Cl^- e o NO_3^- se dá principalmente devido a decomposição do CO_3^{2-} não ser oxidante. Entre as desvantagens nesse método está o fato de o pH ficar muito elevado podendo haver intercalação de ânions e restringir o contato da reação devido a presença de CO_2. A vantagem é a eliminação completa do ânion do precursor (Crepaldi & Valim 1997, Silvério 2004).

Um método indireto desenvolvido mais recente efetivou a intercalação de HDL a partir de tensoativos catiônicos (CTA) e aniônicos de sulfato formando um sal insolúvel em água, mas solúvel na fase orgânica que compõe a suspensão (Crepaldi & Valim 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Neste trabalho foram utilizados material do horizonte laterítico de bauxita da mina de Juruti, pertencente a empresa ALCOA Ltda na região oeste do Pará. A análise química do material de partida foi feita através da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X no Laboratório de Caracterização Mineral – LCM Setor Raios-X.

A composição química do material de partida para as sínteses foi determinada utilizando o espectrômetro WDS sequencial, modelo ***Axios Minerals*** da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. A preparação da amostra se procedeu a partir de disco fundido com 1 g de amostra mais 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio – $Li_2B_4O_7$), mistura fundida a 1000ºC por 10 min. As aquisições e o tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da PANalytical. A perda ao fogo (PF), das amostras de laterita e argila, foi realizada a 1000ºC em forno mufla.

4.1.1 Reagentes

Como fonte de elementos químicos (Al^{3+} e Fe^{3+}) utilizados nas sínteses dos HDL foi utilizado o produto da abertura ácida (solução mãe) do material do horizonte laterítico, além de reagentes de pureza analítica como Hidróxido de Sódio (NaOH), Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$) listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese de HDL.

Reagentes	*Fórmula Química*	*Procedência*	*Pureza Analítica*
Hidróxido de sódio	**NaOH**	Sigma Aldrich	≥99%
Cloreto de Magnésio	**$MgCl_2$**	Sigma Aldrich	≥ 97%
Solução Mãe			

4.2 OBTENÇÃO DE Fe^{+3}/Al^{3+} POR DIGESTÃO ÁCIDA

A preparação da solução contendo Fe^{3+}/Al^{3+} foi realizada da seguinte maneira: 1) a amostra de laterito foi seca em estufa (80ºC) e pulverizada em grau de ágata, 2) em seguida foi

pesada 2g, 3) essa massa foi submetida a digestão em ácido clorídrico concentrado (HCl) para liberação em solução dos elementos principais contidos no rejeito laterítico (Al^{3+} e Fe^{3+}). O resíduo da digestão ácida foi lavado com água deionizada e descartado. A solução ácida resultante da abertura foi denominada como **solução mãe** para as sínteses seguintes.

4.2 DETERMINAÇÃO DO FERRO TOTAL

Para a determinação da concentração de ferro na solução mãe, transferiu-se 4 mL da mesma para um balão volumétrico de 25 mL de capacidade, adicionou-se 1,25 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina (10%), agitou-se e deixou-se em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 2,5 mL de solução de citrato de sódio (10%), mais 2,5 mL de ortofenantrolina (0,1%) e completou-se o volume com água deionizada. Essa solução foi homogeneizada e deixada em repouso por 1h (Figura 11). Em seguida, com o auxílio de um espectrofotômetro Cary 50, Varian, foi medida a absorbância da solução em cubeta de 1 cm^3 e comprimento de onda λ = 510 nm.

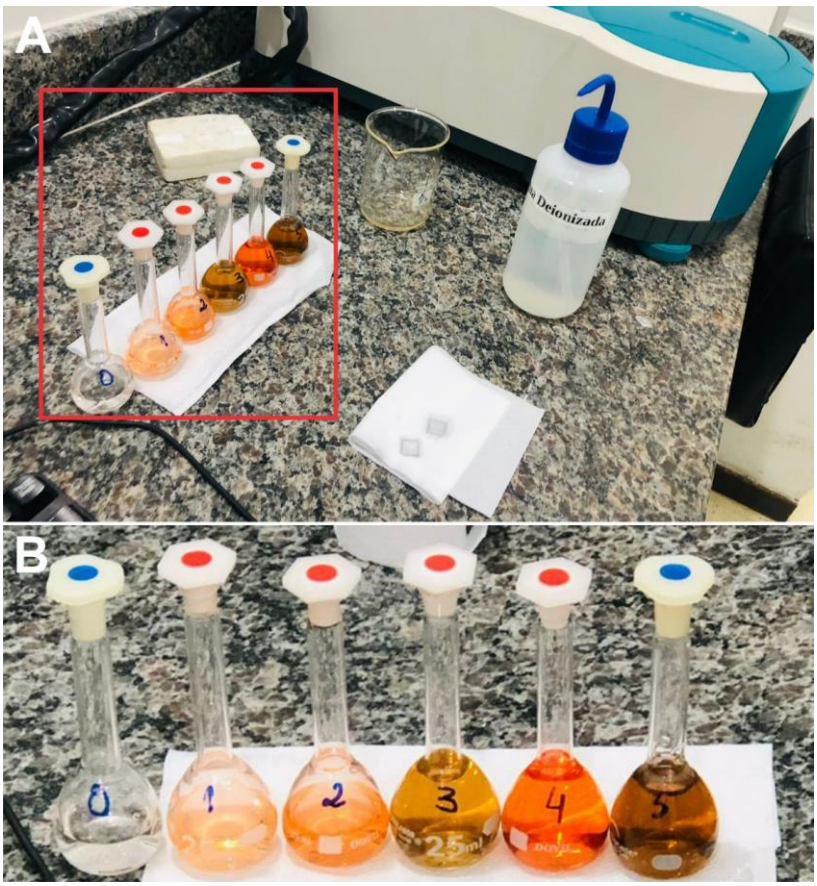

Figura 11- A) Esquema de leitura de absorbância no espectrofotômetro para determinação de ferro total. B) Balões volumétricos em detalhe com as soluções complexadas para construção da curva de calibração. Fonte: O Autor.

4.3 SÍNTESE DOS HDL

As sínteses dos HDL foram realizadas segundo a metodologia proposta por Reichle (1986). Na Figura 12, observam-se as etapas desenvolvidas na síntese dos HDL. No primeiro momento (etapa 1), tem-se num becker a solução mãe com os metais Fe^{3+} e Al^{3+} e um segundo becker com uma solução de cloreto de magnésio. As duas soluções são misturadas e colocadas numa bureta. Na etapa seguinte, a solução oriunda da mistura da solução A e da solução de cloreto de magnésio é gotejada lentamente num becker contendo uma solução de hidróxido de sódio (1,33 mol/L) sob agitação forte. Após o gotejamento a solução e o precipitado oriundos da reação entre a mistura de solução mãe e solução de cloreto de magnésio com a solução de hidróxido de sódio são acondicionados num frasco de polipropileno e aquecidos em estufa a 80°C por um período que variou entre 7 a 41 dias.

Foram realizadas 19 sínteses de HDL (Tabela 4). Após o aquecimento a solução e o precipitado foram submetidos a um processo de filtração em papel quantitativo, seguido de lavagem com água destilada para eliminar o excesso de hidróxido de sódio.

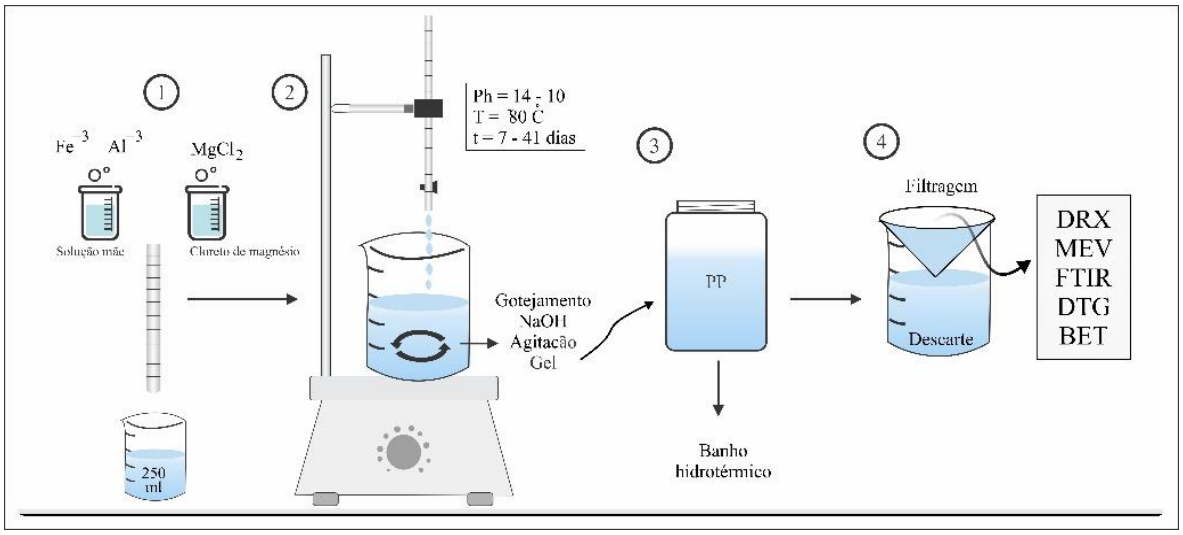

Figura 12- Esquema da Metodologia utilizada para a síntese do HDL. Fonte: O Autor.

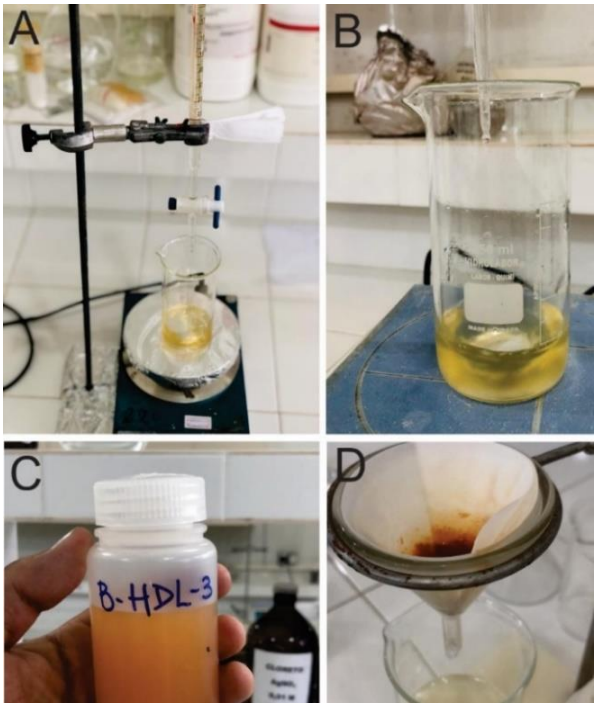

Figura 13- A) Suporte Universal com bureta de 25 ml, béquer de 200 ml em agitador magnético. B) Detalhe do gotejamento lento C) Recipiente de polipropileno-PP de 250 ml. D) D) Suporte de filtragem do material sintetizado após aquecimento em estufa a 80°C (banho hidrotérmico) Fonte: O Autor.

Tabela 4 - Sínteses realizadas e nomenclatura adotada para as amostras. Notar o tempo de gotejamento, temperatura e o tempo do aquecimento da solução mais o precipitado, foram replicados experimentos com mesmas condições para obter quantidade maior de material para análises posteriores.

(continua)

Amostra	Tempo de gotejamento	Temperatura do banho hidrotérmico	Tempo do banho hidrotérmico
B-HDL-0	8h	80º C	7 dias
B-HDL-1	8h	80º C	7 dias
B-HDL-2	8h	80º C	14 dias
B-HDL-3	8h	80º C	14 dias
B-HDL-4	8h	80º C	14 dias
B-HDL-5	6h	80º C	14 dias
B-HDL-6	8h	80º C	41 dias
B-HDL-7	6h	80º C	26 dias
B-HDL-8	8h	80º C	14 dias
B-HDL-9	5h	80º C	14 dias
B-HDL-10	7h	80º C	14 dias
B-HDL-11	5h	80º C	14 dias

(conclusão)

B-HDL-12	4h	80º C	25 dias
B-HDL-13	3h	80º C	25 dias
B-HDL-14	7h	80º C	9 dias
B-HDL-15	7h	80º C	21 dias
B-HDL-16	7h	80º C	21 dias
B-HDL-17	3h	80º C	22 dias
B-HDL-18	2h	80º C	22 dias

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO HDL DO SISTEMA Mg/Fe,Al-CO_3

Os produtos sintetizados do sistema Mg/Fe,Al-CO_3 foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química por EDS, análise térmica (TG-DSC), análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise de área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas no Difratômetro de Raios-X (DRX) modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co (Kα1= 1,789010 Å), foco fino longo, filtro Kβ de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA. Varredura 3° a 90° 2θ, tamanho do passo 0,006° em 2θ e tempo/passo de 20 s. Fenda divergente: 1/4° e anti-espalhamento: 1/2°, máscara: 10 mm. O *software* utilizado para identificação dos picos foi o *X'pert HighScore* plus versão 2.1b. O refinamento Rietvield foi realizado utilizando ficha CIF COD: 96-900-9440. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) pertencentes ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) do IG/UFPA.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e EDS

As imagens por microscópio eletrônico de varredura foram obtidas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da UFPA. O Equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA VP pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 µA, voltagem de aceleração constante = 10kV, distância de trabalho variável entre 9 e 10, 5 mm.

As análises de EDS (energy dispersive spectroscopy) foram realizadas no Laboratório de Microanálises. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA-VP com EDS IXRF modelo Sedona-SD acoplado, pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 µA, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho = 8,5 mm, tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s.

4.1.3 Método Brunauer-Emmett-Teller – BET

O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) mensura a superfície específica, assim como realiza a análise de distribuição de tamanho de poros através de isotermas adsorção-dessorção de nitrogênio – N_2. O equipamento para caracterização de sólidos utilizado para estimativa de área superficial pelo método BET foi o NOVA 2200e da marca Quanta Chrome totalmente automatizado, equipado com duas estações de análise com mantas de aquecimento para calcinação das amostras, permitindo análises simultâneas. O N_2 entra no sistema na forma gasosa como adsorbato além de banho externo com nitrogênio líquido para resfriamento das células de medida de adsorção do adsorbato em diferentes pressões parciais. As análises de BET foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do PPGG/IG/UFPA.

4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho das amostras de HDL sintetizados foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR), utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo Nicolet iS50 FT-IR, na região espectral de 4000-400 cm^{-1}, a 100 scans e resolução de 4 cm^{-1}. A aquisição dos dados foi realizada através do software OMNIC. Como pré-tratamento, as amostras foram secas a 105 °C por 24 horas. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral – LCM do PPGG/IG/UFPA.

4.1.4 Análise Térmica TG/DSC

As análises das amostras foram realizadas em um equipamento da NETZSCH, modelo STA 449 F5 Jupiter, com analisador térmico simultâneo, equipado com um forno cilíndrico vertical e fluxo de N_2 de 50mL/s com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com uma faixa de temperatura de 30°C até 1100ºC. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações (LAMIGA-UFPA) do IG-UFPA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Composição química e mineralógica do Laterito

A composição mineralógica do horizonte laterítico utilizada neste trabalho pode ser observada no difratograma de Raios-X (Figura 14). Os picos principais identificados foram de **caulinita** ($d_{(001)}$ = 7,15 Å; $d_{(002)}$ = 3,58 Å; $d_{(110)}$ = 4,37Å), **gibbsita** ($d_{(002)}$ = 4,84 Å; $d_{(110)}$ = 4,37 Å; $d_{(200)}$ = 4,32Å), **hematita** ($d_{(012)}$ = 3,68 Å; $d_{(104)}$ = 2,70 Å; $d_{(110)}$ = 2,52Å) e anatásio.

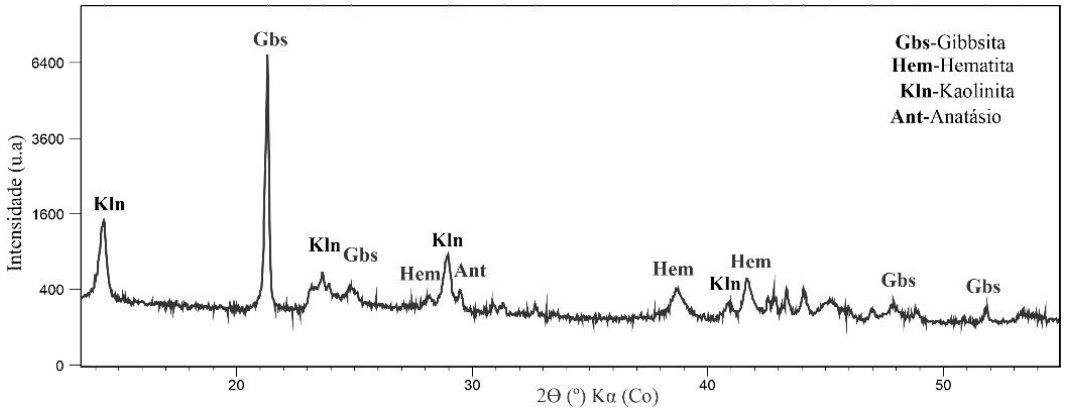

Figura 14- Difratograma de Raios-X do horizonte laterítico de bauxita.

As análises químicas realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X indicam no material laterítico alta porcentagem de Al_2O_3 (36,12% em peso) e Fe_2O_3 (23,45% em peso), relacionados aos minerais caulinita, gibbsita e hematita. Além disso, os altos teores de SiO_2 (20,53% em peso) é atribuído a caulinita (Tabela 5).

Tabela 5 - Resultado da análise química por espectroscopia de fluorescência de Raios-X do laterito.

Elementos	**%-Peso**
Al_2O_3 (%)	36,12
Fe_2O_3 (%)	23,45
SiO_2 (%)	20,53
TiO_2 (%)	1,87
LOI (%)	18,04
Total	100,01

5.1.2 Caracterização mineralógica do HDL

Os difratogramas mostrados nas Figuras 15 e 16 correspondem ao Hidróxido Duplo Lamelar sintético (B-HDL-6; B-HDL-7), em que se observa os picos referentes aos planos (003); (006); (012) característicos do mineral Piroaurita ($Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$) (PDF 00-024-1110) e os picos referentes aos planos (001); (100); (011); (012); (110) e (111) característicos do mineral brucita ($Mg(OH)_2$) (PDF 01-075-1527), listados na Tabela 6.

O sistema cristalino da piroaurita sintetizada corresponde ao sistema romboédrico com grupo espacial R-3m (3R). A partir dos difratogramas foram calculados os parâmetros cristalográficos $\underline{a} = \underline{b} = 3{,}10$ Å e $\underline{c} = 23{,}41$ Å da cela unitária, em que o parâmetro c corresponde a multiplicação de $d_{(003)}$ pelo índice 3, sendo assim, $\mathbf{c = 3d_{(003)}}$ e o parâmetro a correspondente a multiplicação de $d_{(110)}$ por 2, sendo assim, $\mathbf{a = 2d_{(110)}}$. O parâmetro $\underline{a}$ corresponde à média da distância dos cátions presentes no interior das camadas dos compostos e o parâmetro $\underline{c}$ a espessura da camada e da distância interlamelar, segundo as equações propostas por Scherrer.

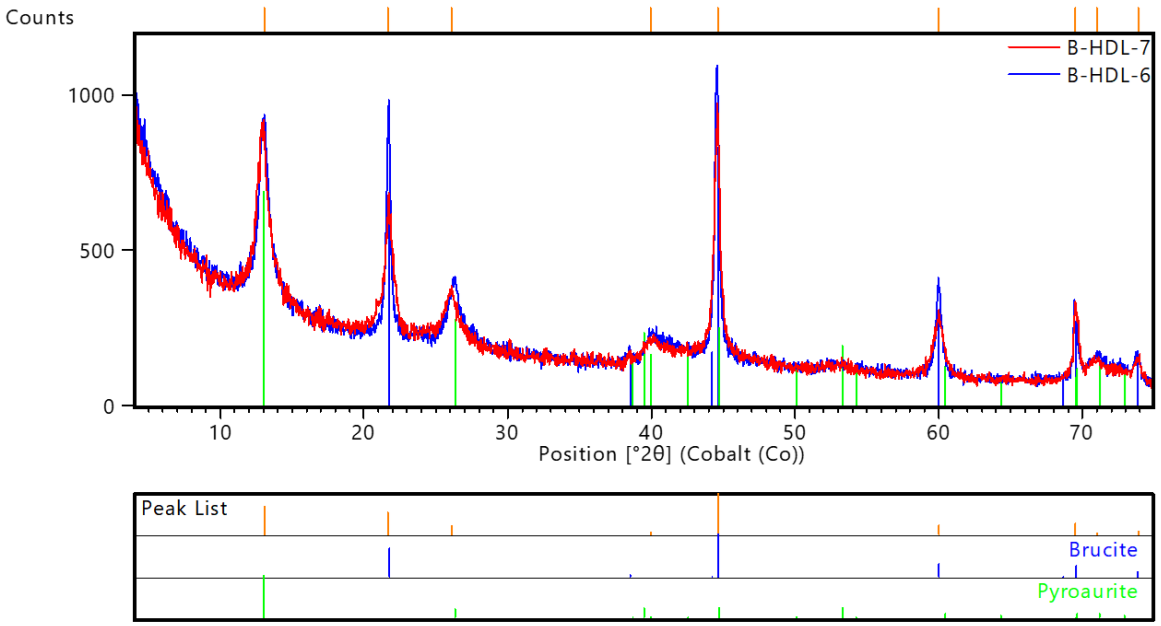

Figura 15- Difratogramas correspondentes aos minerais brucita e piroaurita dos HDL 6 e 7. Fonte: O Autor.

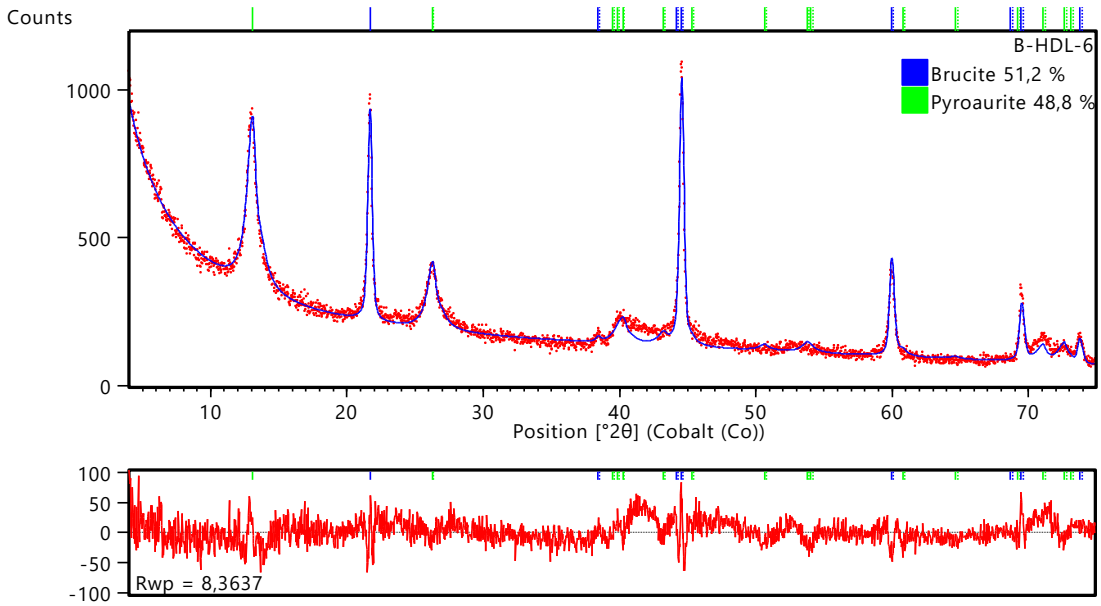

Figura 16- Difratogramas correspondentes ao B-HDL-6 após refinamento para fases de baixa cristalinidade (Rwp ~8). COD: 96-900-9440 e fórmula química da piroaurita $Mg_{2.25}Fe_{0.75}C_{0.38}O_{8.63}H_6$; a = 3,079114 Å e C = 23,63879 Å. Fonte: O Autor.

Tabela 6 - Valores do ângulo 2Θ e distâncias interplanares de Brucita e Piroaurita identificados nos difratogramas.

	Picos	(001)	(100)	(011)	(012)	(110)	(111)
Brucita	2 (Θ	21,75	38,43	44,52	59,93	69,46	73,77
B-HDL-6	d (Å)	4,74	2,72	2,36	1,79	1,57	1,49
	Picos	(001)	(100)	(011)	(012)	(110)	(111)
Brucita	2 (Θ)	21,68	39,97	44,63	59,97	69,49	73,97
B-HDL-7	d (Å)	4,76	2,62	2,36	1,79	1,57	1,49

	Picos	(003)	(006)	(012)	(110)
Piroaurita	2 (Θ)	13,09	26,31	38,43	71,08
B-HDL-6	d (Å)	7,85	3,93	2,72	1,54
	Picos	(003)	(006)	(012)	(110)
Piroaurita	2 (Θ)	13,05	26,13	39,97	71,00
B-HDL-7	d (Å)	7,88	3,96	2,62	1,54

Os experimentos iniciais (B-HDL-0, B-HDL-1, B-HDL-2 e B-HDL-3) apresentaram fases cristalinas secundárias de piroaurita, espinélio e hidrotalcita. Os experimentos finais (B-HDL-13, B-HDL-16, B-HDL-17, B-HDL-18) apresentaram as fases cristalinas principais de hidrotalcita e hematita, mostrados na Figura 17. Os picos referentes aos planos principais de hidrotalcita (003), (006), (101) e (110), além dos picos principais de hematita (012), (104), (110), (113), (024), (116) e (122) estão identificados na Tabela 7.

As sínteses finais possibilitaram a formação de outras fases cristalinas, como hidrotalcita como fase única de HDL e associada com hematita. A partir de outra abertura ácida com o dobro de laterita pulverizada, em torno de 4g e concentrações diferentes de cloreto de magnésio e do hidróxido de sódio a partir de nova solução mãe, na proporção de 3:1 pode-se obter outro HDL bem formado. Além das mudanças nas soluções iniciais, as condições de pH foram mantidas em torno de 12 e 13 e tempo de gotejamento e banho hidrotérmico foram em torno de 7 horas e 25 dias em média.

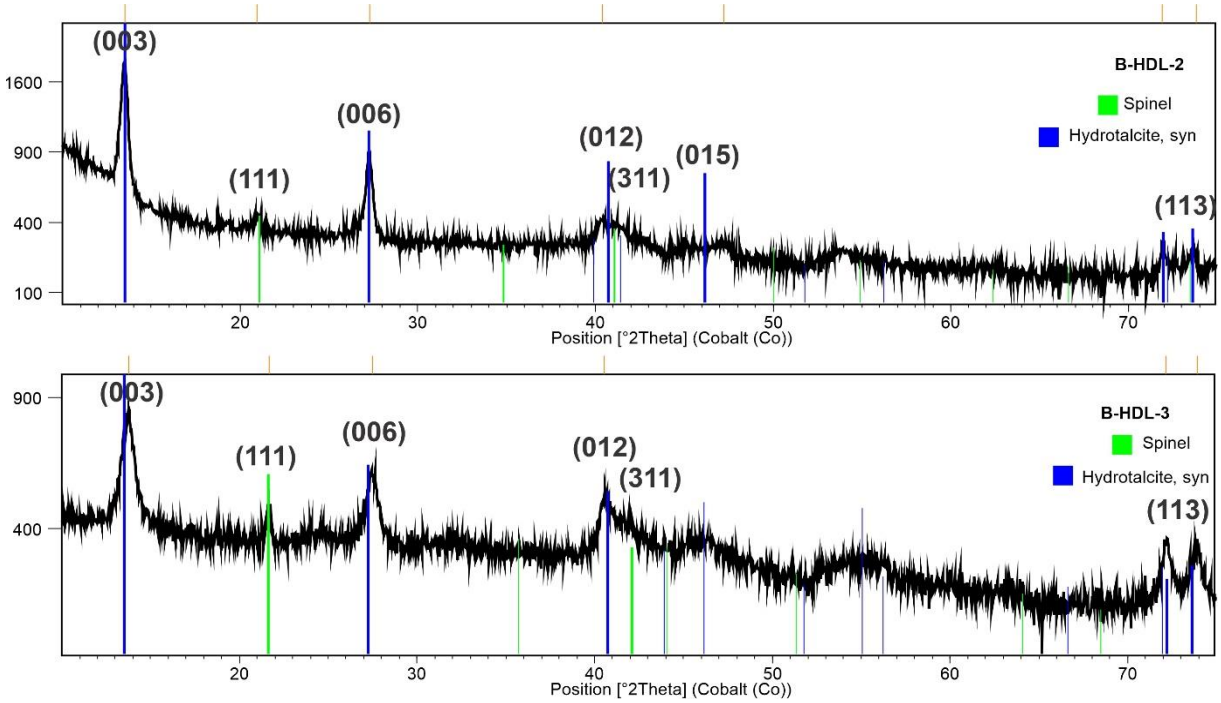

Figura 17- Difratograma dos B-HDL-2 e B-HDL-3 com as principais fases cristalinas (espinélio e hidrotalcita). Fonte: O Autor.

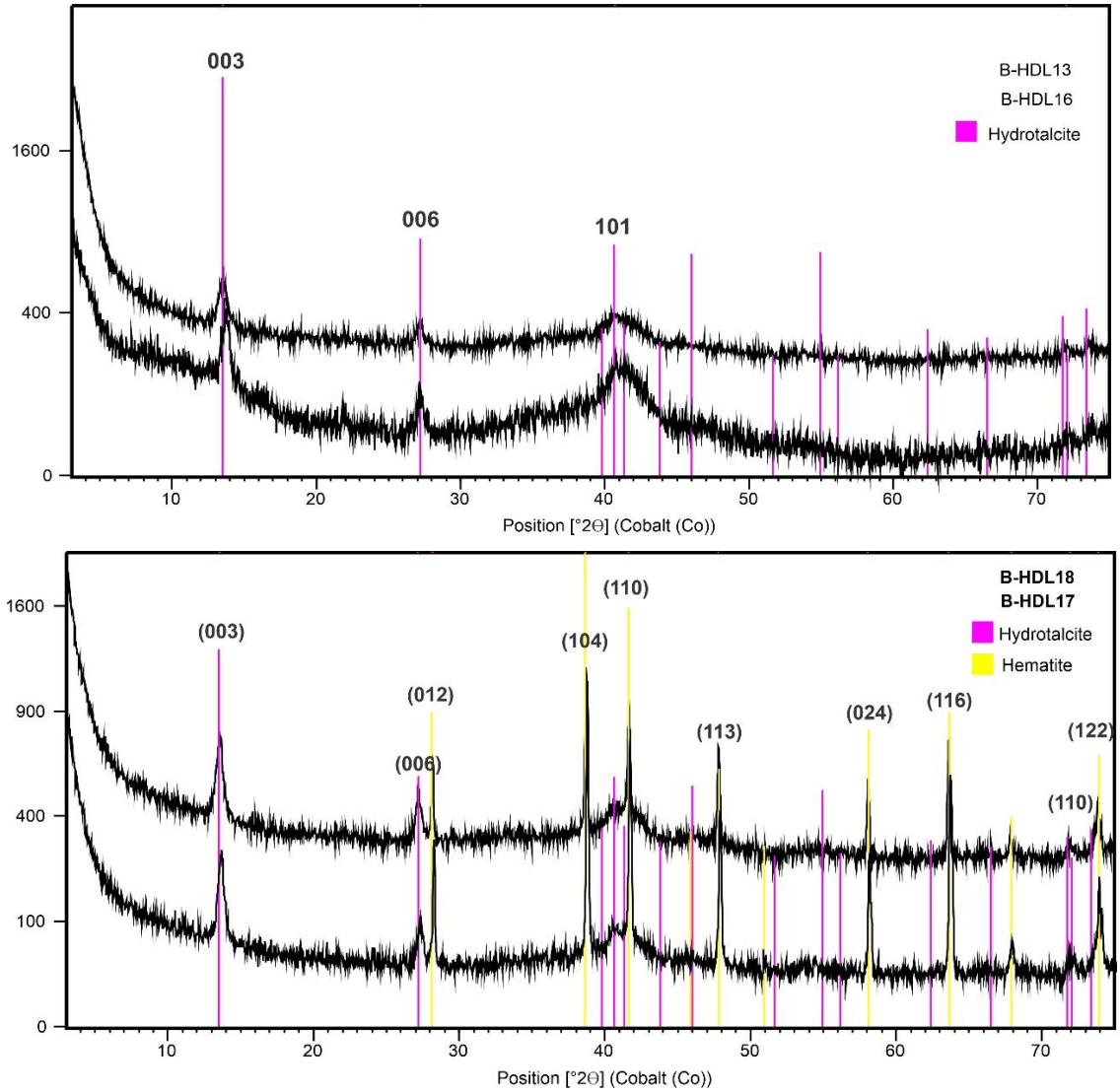

Figura 18- Difratograma dos HDL B-HDL-13 e B-HDL-16 com hidrotalcita como a fase cristalina. Difratograma dos HDL B-HDL-17 e B-HDL-18 com as fases cristalinas de hidrotalcita e hematita. Fonte: O Autor.

Tabela 7 - Valores do ângulo 2Θ e distâncias interplanares de Hidrotalcita e Hematita identificados nos difratogramas.

(continua)

	Picos	(003)	(006)	(101)
Hidrotalcita	2 (Θ)	13,53	27,22	40,69
B-HDL-13	d (Å)	7,60	3,80	2,57
	Picos	(003)	(006)	-
Hidrotalcita	2 (Θ)	13,50	27,12	-
B-HDL-16	d (Å)	7,50	3,82	-

(conclusão)

	Picos	**(003)**	**(006)**	**(110)**	**(113)**				
Hidrotalcita	2 (Ɵ)	13,57	27,22	72,05	73,80	-			
B-HDL-17	d (Å)	7,57	3,80	1,52	1,48	-			
B-HDL-18	2 (Ɵ)	13,58	27,14	71,95	73,85	-			
	d (Å)	7,56	3,81	1,52	1,49	-			
	Picos	(012)	(104)	(110)	(113)	(024)	(116)	(122)	(214)
Hematita	2 (Ɵ)	28,15	38,67	41,59	47,76	58,01	63,57	67,83	-
B-HDL-17	d (Å)	3,68	2,70	2,52	2,21	1,84	1,69	1,60	-
B-HDL-18	2 (Ɵ)	28,18	38,70	41,63	47,79	58,05	63,59	-	73,85
	d (Å)	3,67	2,70	2,51	2,20	1,84	1,69	-	1,49

5.1.2 Análise morfológica e química (MEV/EDS)

As micrografias do HDL tipo piroaurita (B-HDL-2, B-HDL-6 e B-HDL-7) mostram as principais morfologias encontradas no produto das sínteses (Figuras 19, 20 e 21). As condições específicas do B-HDL-2 com razão molar 3:1 em pH 11 levaram a formação de cristais com hábitos hexagonais característicos dos HDL com diâmetro médio em torno de 200 nm. As mudanças nas condições de pH e tempo de banho hidrotérmico alteram o tamanho dos cristais, a exemplo do B-HDL-6a (Figura 20a), aglomerados de cristais em forma de placas muito finas, característicos de HDL (Vieira 2009). Os HDL sintetizados com pH em torno de 12 (B-HDL-7) mostram cristais com maior tamanho, em torno de 1 µm, além de melhor desenvolvidos, observados nas Figuras 20b.

As micrografias referentes ao HDL do tipo hidrotalcita identificadas na Figura 21a e 21b mostram os compostos sintetizados com dimensões em torno de 1µm. Em geral a morfologia da hidrotalcita sintética é formada como um acúmulo de agregados de partículas. Alguns cristais placoides mais desenvolvidas dispostas em matriz de cristais mais finas muito, aglomerado sem forma bem definida, similar a textura observada em argilominerais (Wiyantoko *et al.* 2015).

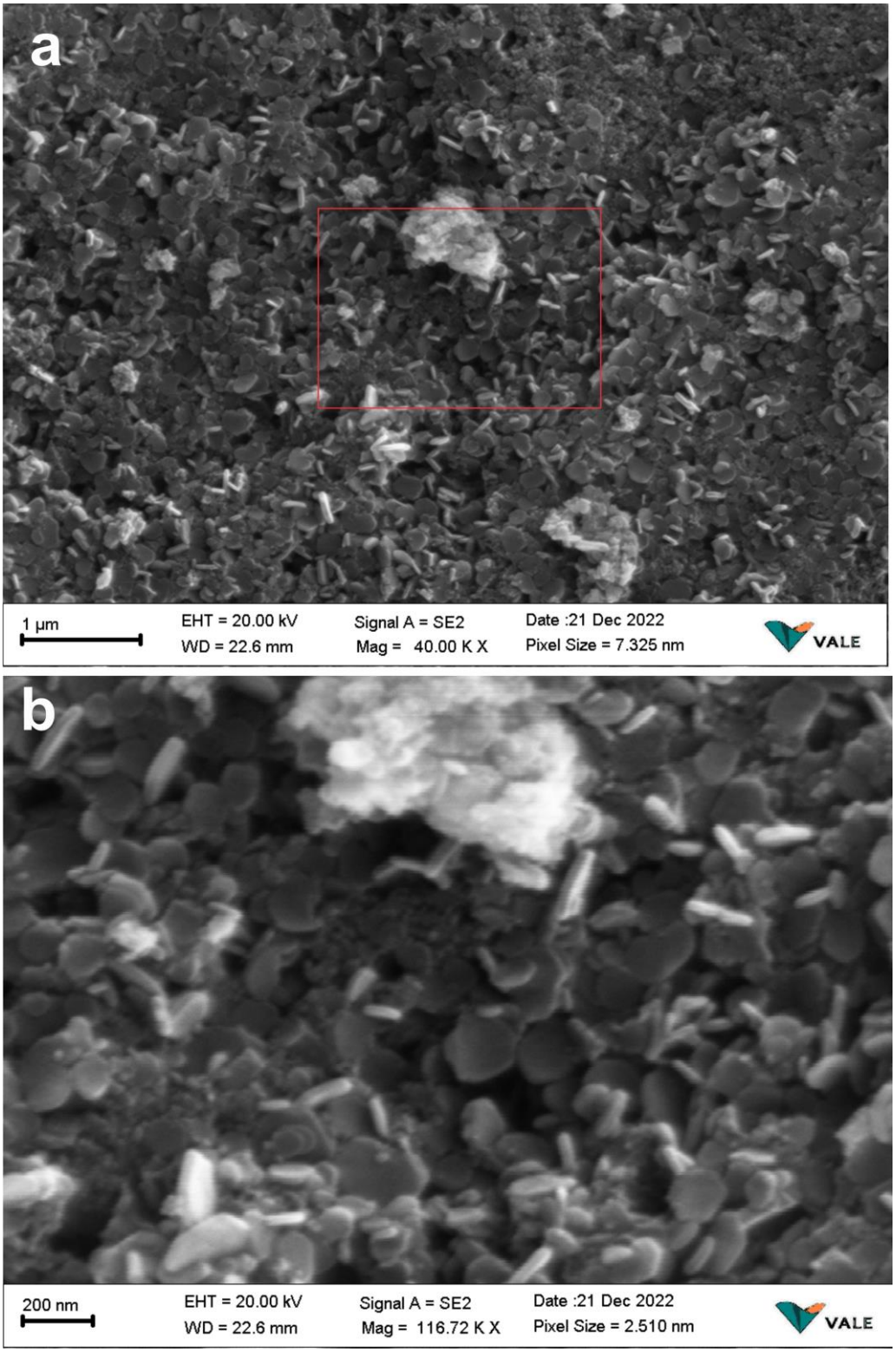

Figura 19- Micrografias referentes às amostras de HDL do tipo piroaurita: a) B-HDL-2a e b) B-HDL-2b (detalhe). Fonte: O Autor.

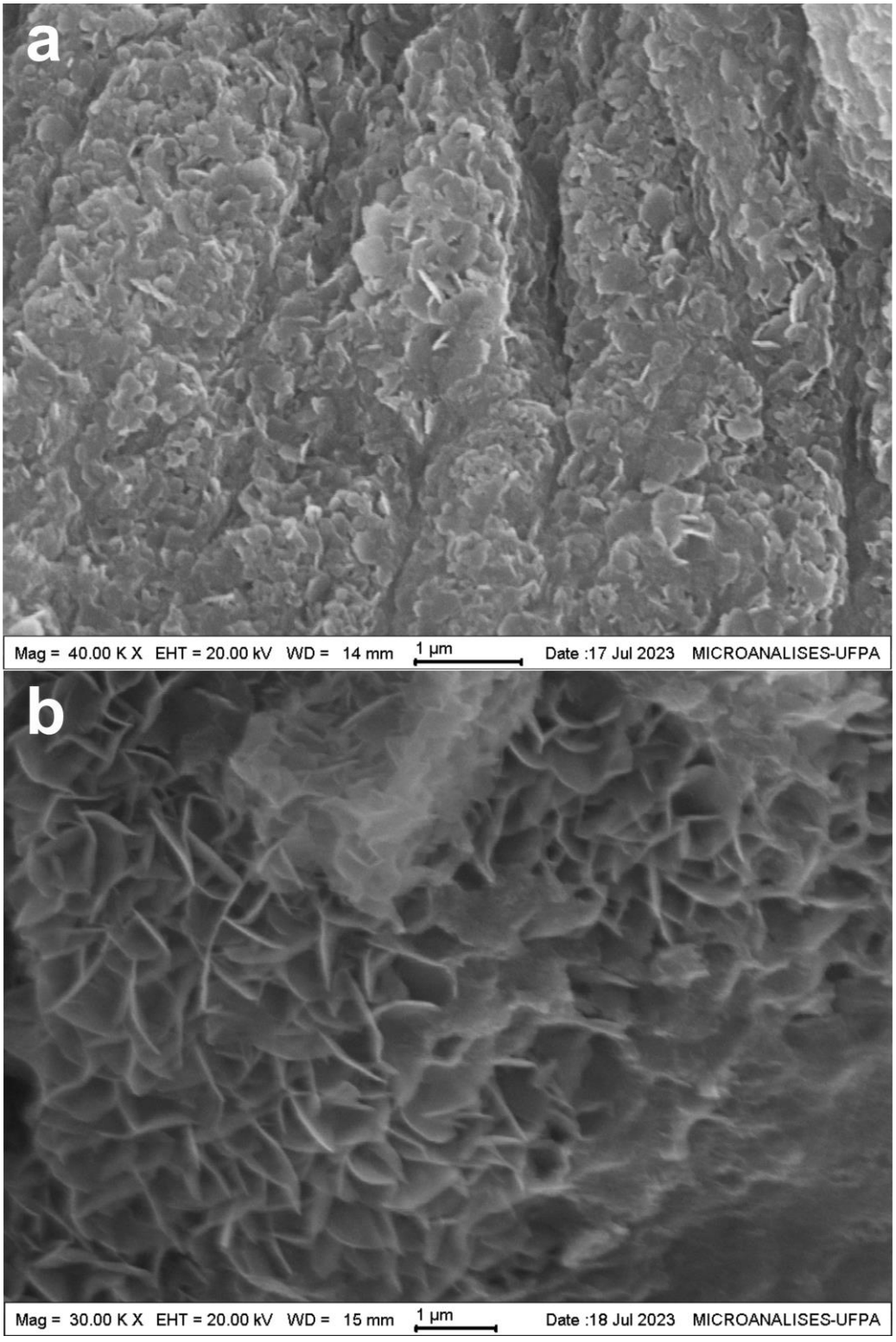

Figura 20- Micrografias referentes às amostras de HDL do tipo piroaurita: a) B-HDL-6a; b) B-HDL-7b (detalhe). Fonte: O Autor.

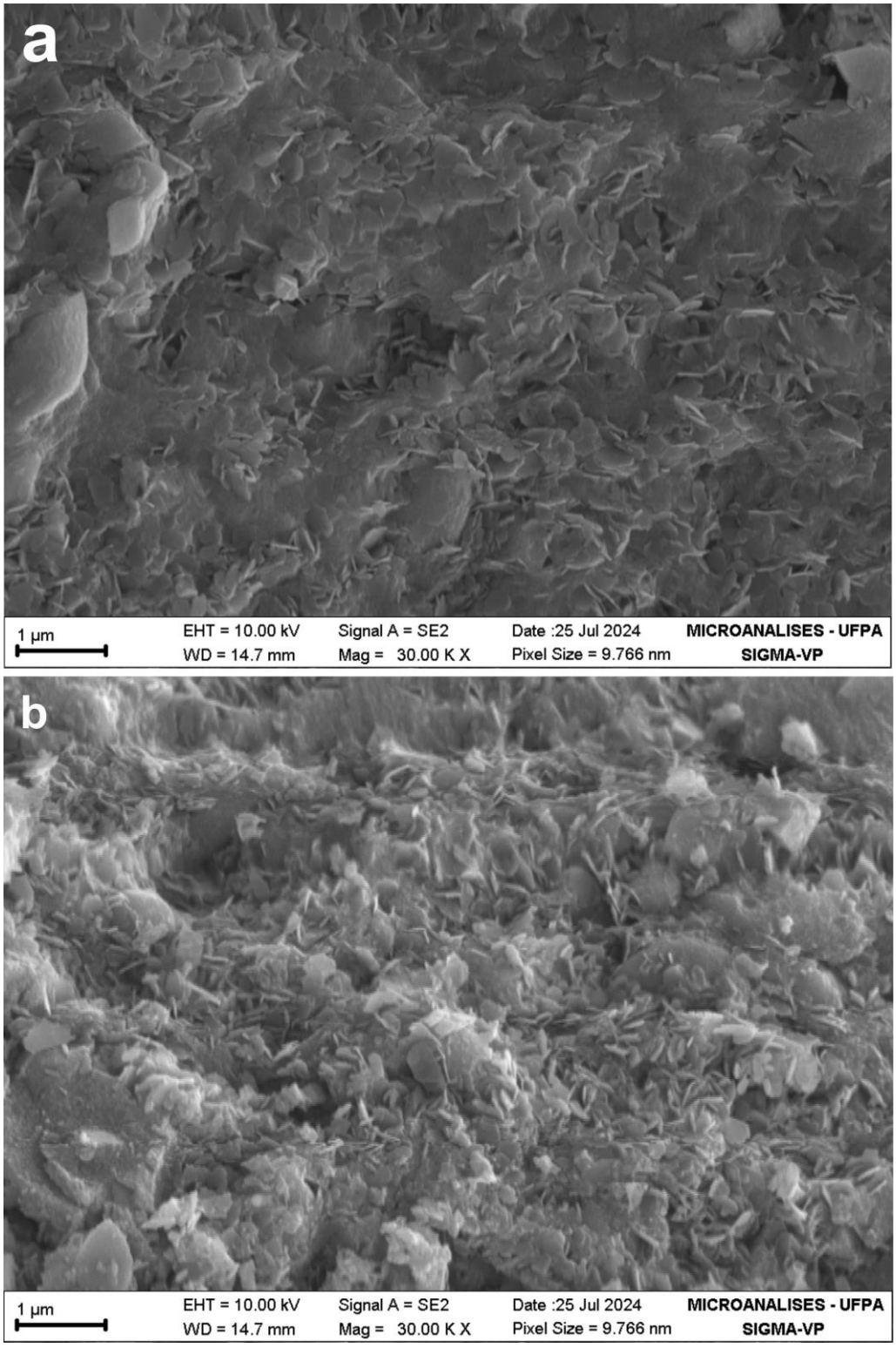

Figura 21- Micrografias referentes às amostras de HDL do tipo hidrotalcita: a) B-HDL-18a b) B-HDL-18b. Fonte: O Autor.

As micrografias dos HDL sintéticos indicam variações na morfologia, e tamanho dos cristais de acordo com o pH final das sínteses, além do período de banho hidrotérmico que variou de 7 a 41 dias. Os espectros elementares de EDS correspondem essencialmente aos principais elementos químicos indicados: oxigênio (53,07%), sódio (1,63%), magnésio (20,23%), alumínio (4,82%), silício (7,55%), cloro (4,25%) e ferro (2,24%), representados na Figura 22 (b, c e f) referentes aos reagentes utilizados na síntese, como: hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e solução mãe (Fe^{3+} e Al^{3+}), respectivamente.

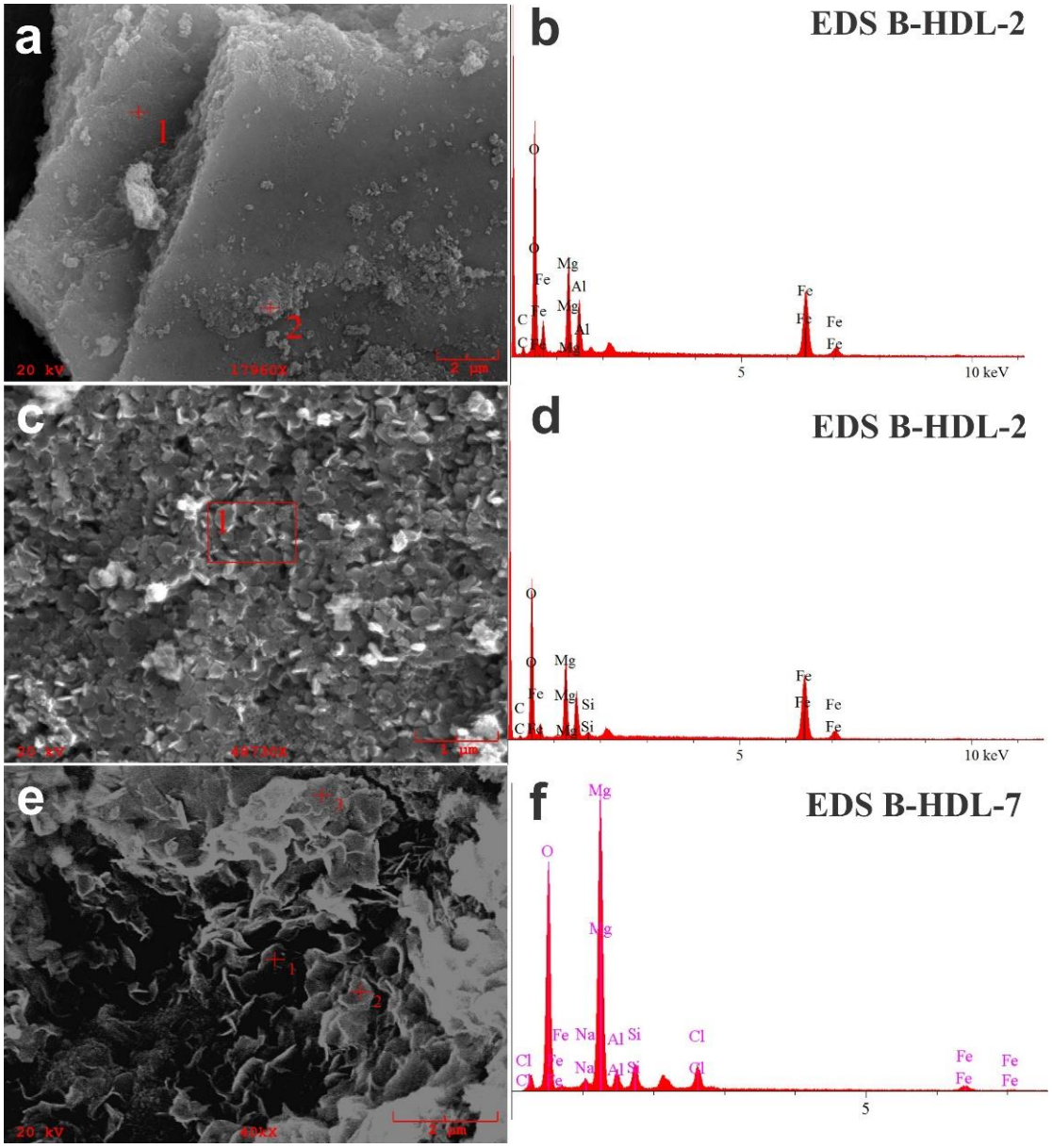

Figura 22- Espectros elementares de EDS nos pontos identificados nos HDL: B-HDL-2 (ponto e área) e B-HDL-7. Fonte: O Autor.

5.1.3 TG/DSC – Análise Térmica

A evolução termogravimétrica da piroaurita sintetizada está representada nas Figuras 23 e 24. Foram analisadas 2 amostras (B-HDL-6 e B-HDL-7). As curvas conjugadas TG e DSC da análise térmica da piroaurita sintética apresentam-se semelhantes e nelas distinguem-se três eventos (estágios) endotérmicos principais de decomposição. Na literatura, em geral, dependendo das condições experimentais e natureza dos cátions e ânions são descritos quatro eventos (1) a perda de água fisicamente adsorvida na superfície dos cristalitos, (2) eliminação da água de intercalação, (3) remoção de grupos hidroxila das camadas na forma de vapor d'água (desidroxilação) e (4) remoção do ânion intercalar (descarbonatação).

O diagrama TGA é similar ao da piroaurita natural (Ulibarri *et al*. 1987). Observam-se três estágios endotérmicos. O primeiro se refere a água adsorvida e ocorre a aproximadamente 96°C; o segundo evento pode ser atribuído a eliminação da água interlamelar a 200°C; a temperaturas entre 300 e 450 dois eventos endotérmicos superpostos ocorrem, com um ombro a 340°C e um pico agudo em 360°C, ambos devem estar relacionados a lenta liberação de CO_2 a partir da região interlamelar e a desidratação das camadas tipo brucita. A mais altas temperaturas as curvas de TGA mostram uma perda de massa a aproximadamente 796°C, um efeito exotérmico associado a formação do espinélio.

O comportamento térmico dos Mg-Fe,Al-CO_3 tipo piroaurita sintetizados estão de acordo com os estudos de Ulibarri *et al.* (1987).

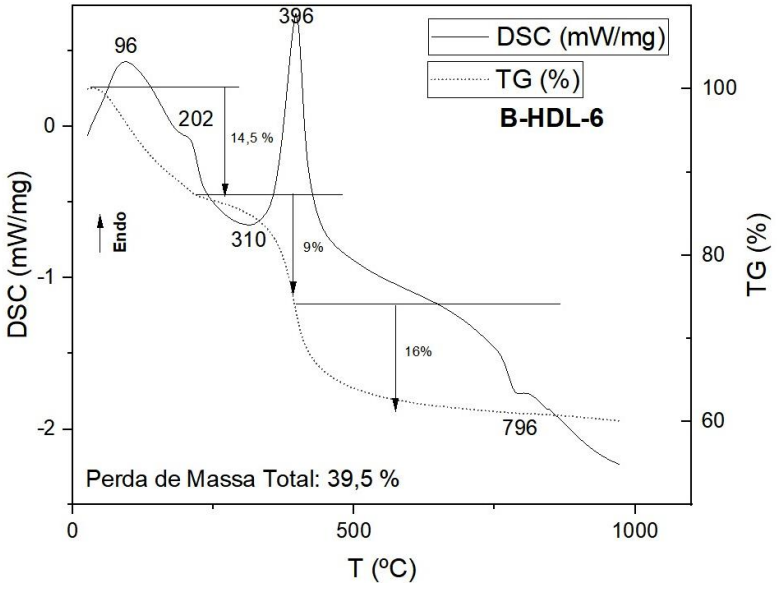

Figura 23- Análise térmica TG/DSC da amostra B-HDL-6. Fonte: O Autor.

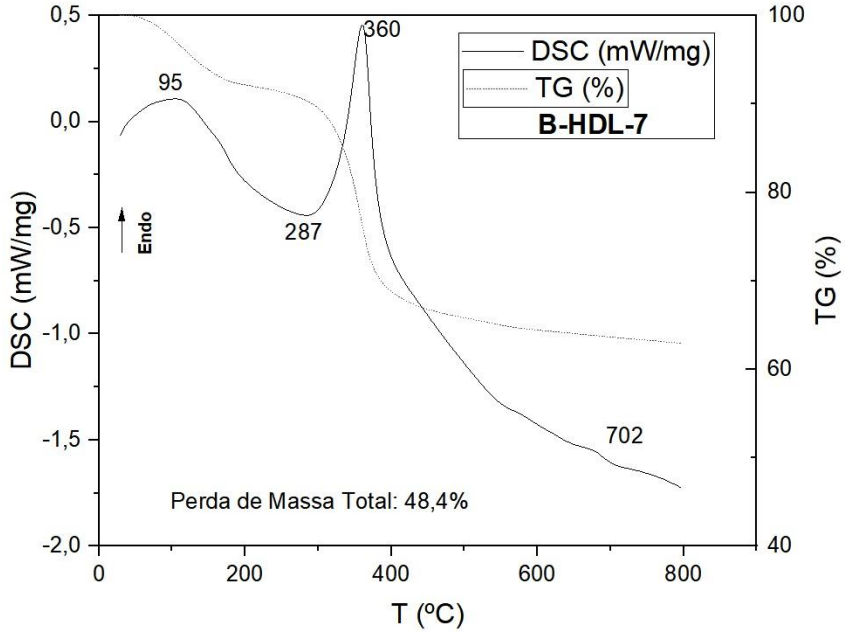

Figura 24- Análise Térmica TG/DSC da amostra B-HDL-7. Fonte: O Autor.

As perdas de massas parciais e total estão listadas na Tabela 8, ocorre uma perda inicial variando entre 14,5 e 19,8% até 296 ºC aproximadamente, num segundo evento há perda entre 5,2 até 9% até 445 ºC e num último evento de 400 a 800 ºC há uma perda de massa de 16,0 a 23,4%. A perda de massa total varia entre 39,5 e 48,4%.

Tabela 8 - Relação da variação de temperatura com perdas de massa parcial e total.

	Temperatura (ºC)	Perdas de massa (%)
	86 – 296	14,5
B-HDL-6	296 - 400	9,0
	400 - 800	16,0
Perda de massa total		**39,5**
	95 – 290	19,8
B-HDL-7	290 - 445	5,2
	445 - 800	23,4
Perda de massa total		**48,4**

A análise termogravimétrica (TG-DSC) de Hidrotalcita sintetizada foi realizada na amostra B-HDL-17 e está representada na Figura 25. A hidrotalcita apresenta quatro estágios principais de perdas de peso. Um pico endotérmico cerca de 67 ºC é atribuído a perda de água superficial adsorvida, correspondendo a uma perda em peso de 2,32%, aproximadamente. Em 210°C observa-se um evento endotérmico, com perda de massa de 3,85% que provavelmente se relaciona a perda da água interlamelar. Em 313 e 382 ºC, tem dois picos endotérmicos bem marcados associado à desidroxilação da camada semelhante a brucita, além da decomposição de ânions, com perda de peso em torno de 7,54% (Yang *et al.* 2002). Em torno de 693 ºC tem um quinto pico endotérmico relacionado a liberação de ânions carbonatos (descarbonatação) com uma perda de peso em torno de 2,17%. Geralmente ocorre o processo de desidroxilação e descarbonatação de forma simultânea nas hidroltacitas (Frost *et al.* 2006). A perda total de peso da hidrotalcita é em torno de 15,88%.

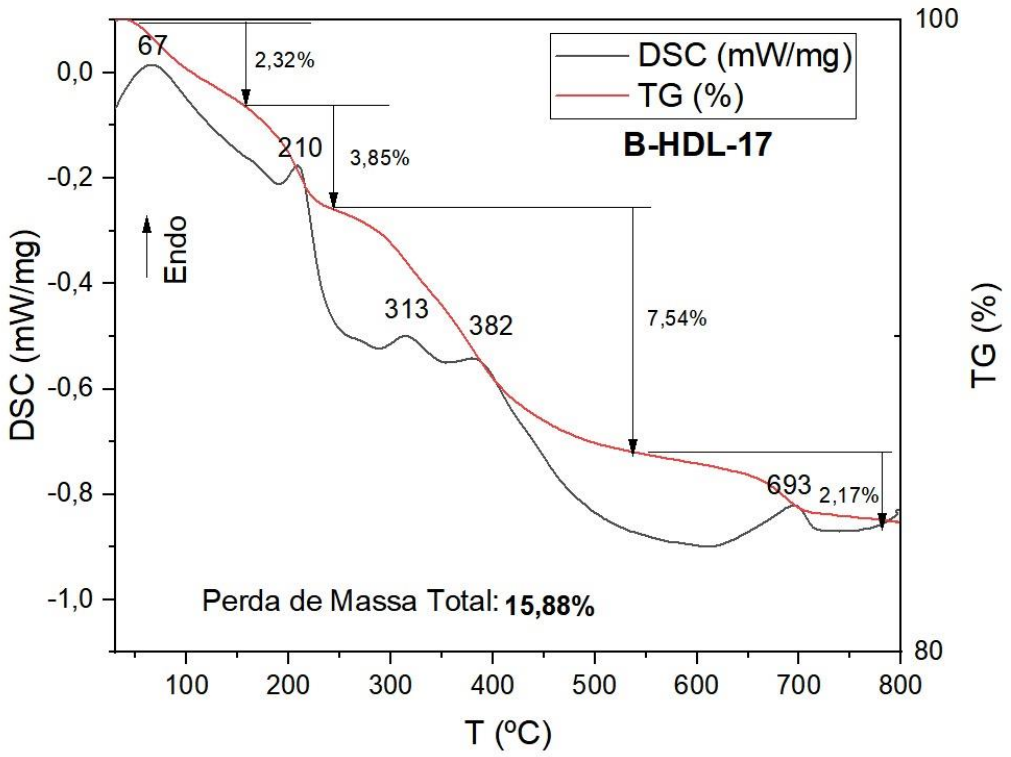

Figura 25- Análise térmica TG/DSC da amostra B-HDL-17. Fonte: O Autor.

5.1.4 Análise dos HDL por Espectroscopia na região do Infravermelho - FTIR

As análises de espectroscopia da região de infravermelho – FTIR foram realizadas em duas amostras de compostos do tipo piroaurita sintética (B-HDL-6 e B-HDL-7) e uma de hidrotalcita (B-HDL-18). Os resultados de FTIR representados na Figura 26 e 27 mostram as bandas de absorção correspondentes ao Mg/Fe-CO_3 HDL e na Figura 28 as bandas de absorção correspondente a Mg/Al-CO_3 HDL.

A banda larga e forte em torno de 3693,92 cm^{-1} (B-HDL-6) e 3695,15 cm^{-1} (B-HDL-7) é atribuída às moléculas de água (água de hidratação) entre as camadas e estiramento (alongamento) da ligação -OH dos grupos hidroxila. (Bouraada *et al.* 2008, Xie *et al.* 2019). As bandas fracas em torno de 1642,16 cm^{-1} e 1635,56 cm^{-1}, referem-se à deformação angular H-O das moléculas de água das lamelas. Bandas fracas em torno de 1373,51 – 1394,67 cm^{-1} são atribuídas à diminuição da simetria do íon carbonato (vibração de estiramento de CO_3^{2-}) formado pela conversão do CO_2 capturado da atmosfera e desordem interlamelar (Xu *et al.* 2007, Carmona 2015). Os dois espectros de infravermelho apresentam bandas fracas ou ombros em torno de 1058,65 – 1055,88 cm^{-1} referentes a OH^- das moléculas de água interlamelar. As bandas de baixa frequência são correlacionadas às ocorrências e deformações de ligações de metal – oxigênio – M-O (M= Mg^{2+}, Fe^{3+}).

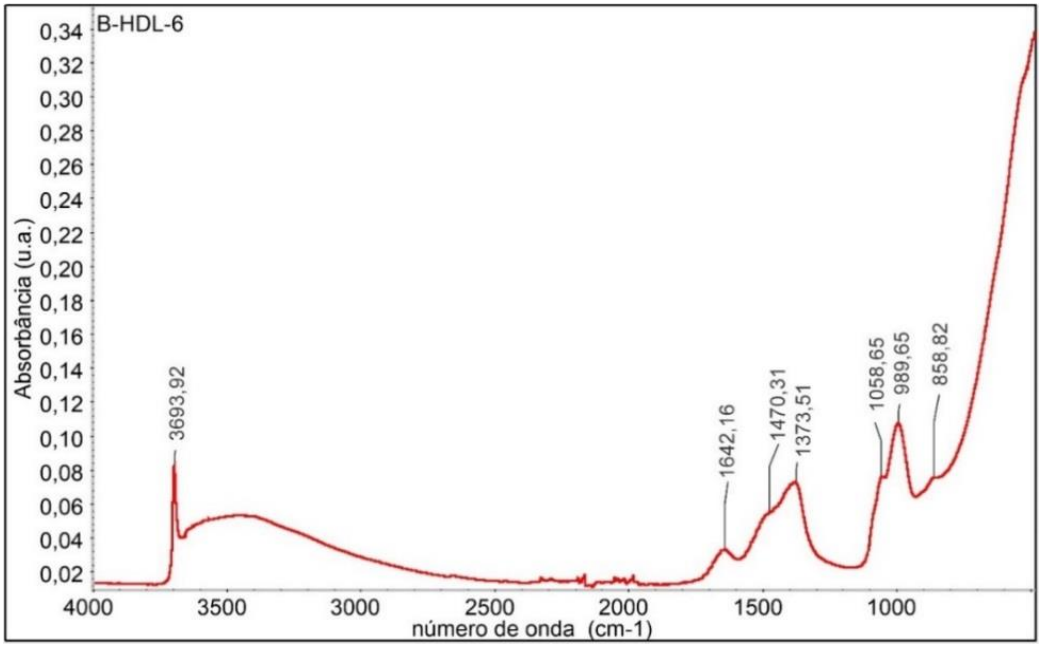

Figura 26- Espectro FTIR da Piroaurita Sintética da amostra B-HDL-6. Fonte: O Autor.

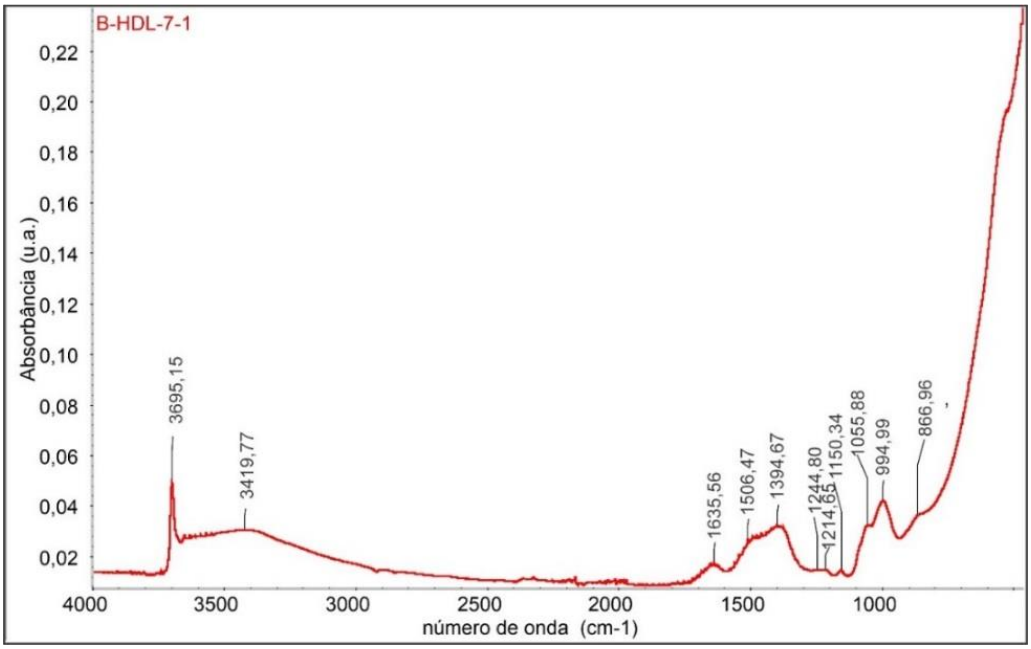

Figura 27- Espectro FTIR da Piroaurita Sintética da amostra B-HDL-7. Fonte: O Autor.

A Figura 28 mostra o espectro FT-IR na região entre 500 e 4000 cm^{-1}. A análise realizada no HDL do tipo hidrotalcita apresenta similaridade nos espectros vibracionais nas principais bandas e picos de absorção com os espectros de HDL do tipo piroaurita sintetizados. A banda de absorção em torno de 3426,29 cm^{-1}, de forma alargada e ampla é atribuída à presença de moléculas de água na sua estrutura, além das vibrações de estiramento da ligação O-H das hidroxilas *(ν_{OH})* das lamelas e das moléculas de água interlamelares.

As bandas em regiões com baixos números são atribuídas, em geral, à deformação angular das moléculas de H_2O (δ_{OH}) em torno de 1633,52 cm^{-1} e 1505,10 cm^{-1} (Chagas *et al*. 2012). A banda associada aos modos vibracionais do íon CO_3^{2-} é mais intensas e aguda identificada em torno de 1363,21 cm^{-1}, atribuída ao modo de estiramento assimétrico (ν_3) de carbonato, corroborando assim, com os dados de Rodrigues *et al.* (2018) e Kloprogge & Frost (2004).

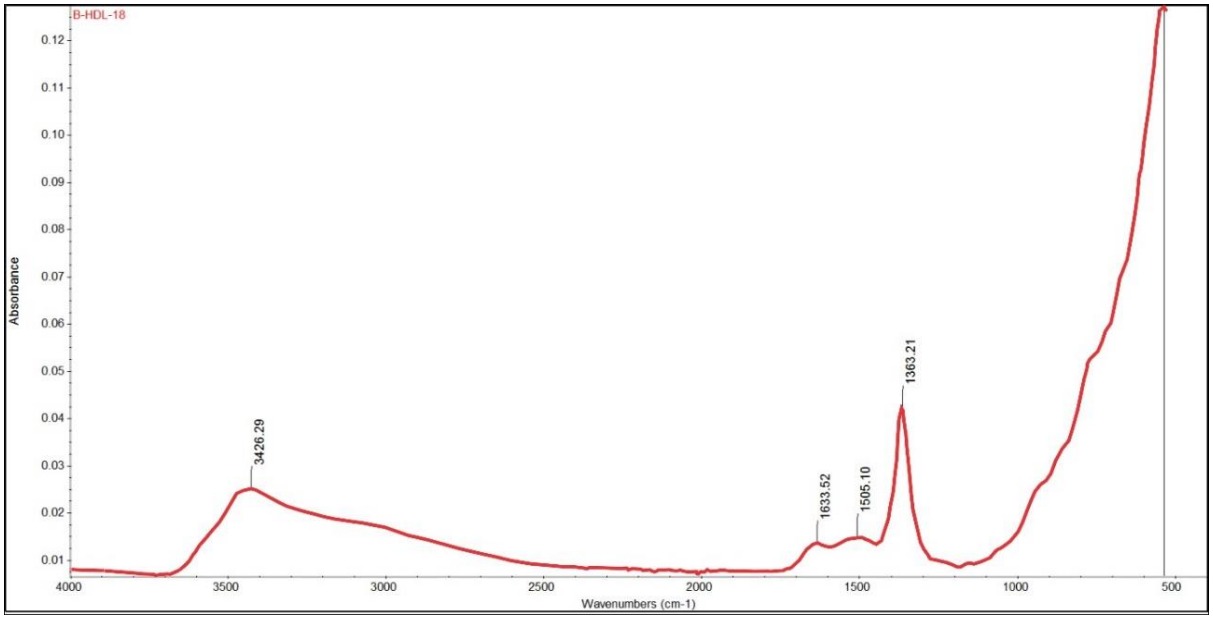

Figura 28- Espectro FTIR da Hidrotalcita Sintética da amostra B-HDL-18. Fonte: O Autor.

5.1.6 Bet

A partir da isoterma de fisiossorção de N_2 foram determinados a porosidade (VTP) dos materiais sintetizados, volume de poros (método BJH), assim como a determinação de área superficial específica. A área superficial específica (ASE_{BET}) do HDL tipo piroaurita foi de 74,397 m^2/g um volume de poros (VP_{BJH}) de 0,173 cm^3g^{-1} e diâmetro médio de poros de 18,64 Å.

A Figura 29 representa a curva de histerese do HDL do tipo piroaurita que possibilita a classificação como histerese do tipo H3 na classificação da IUPAC que é frequentemente obtida quando o adsorvente tem morfologia semelhante a plaquetas, como se observa na Figura 18e. A isoterma de fisiossorção observada é do tipo IV(a) característica de materiais mesoporosos (adsorventes industriais, peneiras moleculares mesoporosas, certas argilas por exemplo). A isoterma do tipo IV com laços ou loop de histerese do tipo H3, estão associadas com a condensação capilar das estruturas mesoporosas e geralmente é observado em agregados de partículas tipo placas que formam poros estreitos tipo fenda. Ocorre também uma redução acentuada do ramo de dessorção numa faixa estreita em torno de $P/P^o \sim 0,4\text{-}0,5$ para nitrogênio em temperaturas de 77K (Thommes *et al.* 2015).

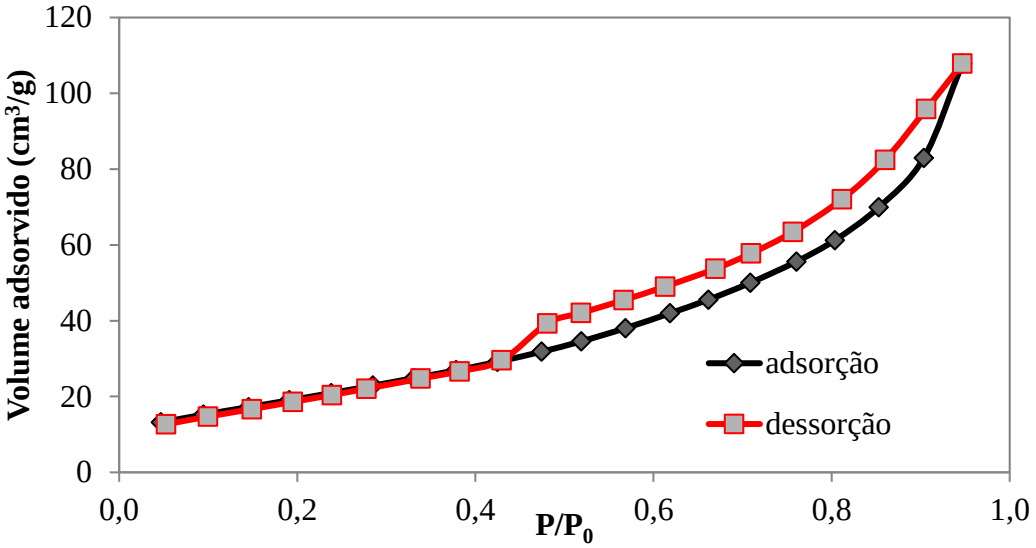

Figura 29- Isoterma de fisiossorção de N2 do HDL do tipo piroaurita da amostra B-HDL-17. Fonte: O Autor.

Foram realizadas duas análises nos HDL do tipo hidrotalcita (B-HDL-3 e B-HDL-18). Assim os valores da área superficial específica (ASE_{BET}) foram de 126,18 m^2/g e 102,16 m^2/g, o volume de poros (VP_{BJH}) de 0,101 cm^3g^{-1} e 0,145 $cm^3g^{-1,}$ diâmetro médio de poros de 18,26 Å e 18,12 Å mostrados nas Figuras 30 e 31.

As amostras geraram padrões de isotermas similares ao do HDL tipo piroaurita, isotermas do tipo IV, além de loop de histerese do tipo H3, com valores maiores de área superficial, diâmetros médios dos poros no mesmo padrão e volume de poros relativamente menores, indicando também material mesoporoso associado aos aglomerados de partículas em formas de placas com poros do tipo fenda mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades físicas dos HDL sintetizados.

Amostra	**Área Superficial Específica (m^2/g)**	**Volume de Poros (cm^3g^{-1})**	**Diâmetro médio dos poros (Å)**
HDL tipo piroaurita	74,397	0,173	18,64
HDL tipo hidrotalcita	126,18	0,101	18,26
HDL tipo hidrotalcita	102,16	0,145	18,12

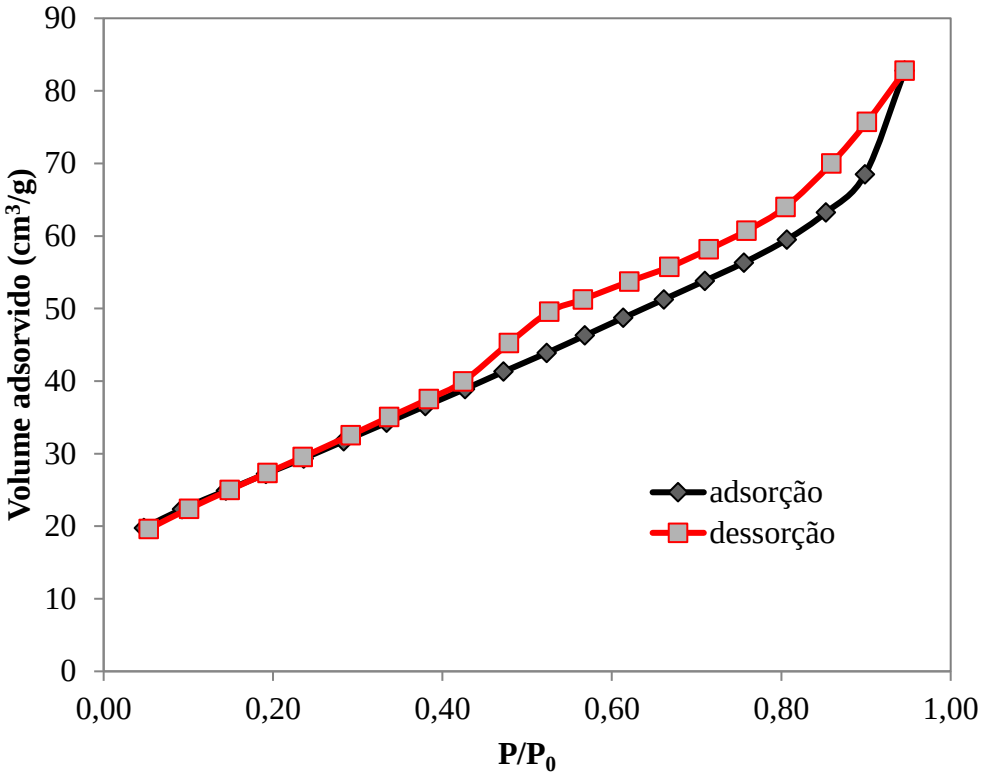

Figura 30- Isoterma de fisiossorção de N2 do HDL do tipo hidrotalcita da amostra B-HDL-3. Fonte: O Autor.

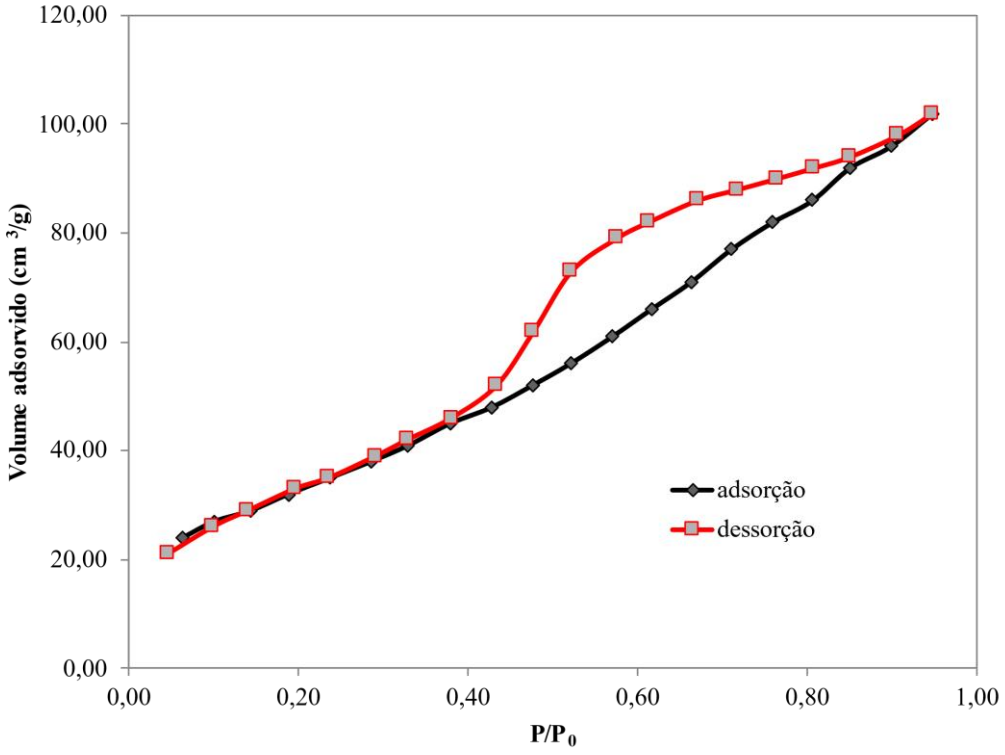

Figura 31- Isoterma de fisiossorção de N2 do HDL do tipo hidrotalcita da amostra B-HDL-18. Fonte: O Autor.

6 CONCLUSÃO

Nos experimentos realizados nesta pesquisa, as condições mais favoráveis dentro das rotas sintéticas para a formação de fases cristalinas foram referentes às condições de pH em torno de 12, seguidas de banho hidrotérmico a partir de 25 dias, além de gotejamento bastante lento, enquanto as demais condições de sínteses resultaram em material com baixa cristalinidade e baixo grau de ordenamento estrutural.

As fases cristalinas formadas nas sínteses foram os HDL do tipo piroaurita e do tipo hidrotalcita como fases principais e as fases cristalinas secundárias foram óxido misto, a exemplo do espinélio ($MgAl_2O_4$), formação de brucita e hematita evidenciadas nos difratogramas. O óxido misto é associado com o evento exotérmico durante a decomposição térmica, enquanto o excesso de Mg^{2+} do cloreto de magnésio possibilitou a formação da brucita.

Os experimentos finais foram testados com uma solução mãe secundária proveniente de uma abertura ácida mais concentrada, duplicando a quantidade de laterita, mas mantendo as proporções molares iniciais de 3:1. Essas condições favoreceram a síntese de hidrotalcita como fase única e algumas sínteses com duas fases cristalinas, além da hidrotalcita, resultaram na formação de hematita, também evidenciada nos difratogramas.

As fotomicrografias mostraram texturas características de HDL, normalmente com hábitos hexagonais e diâmetro médio de 200 nm a 1µm. A morfologia dos HDL variou de acordo com as condições de síntese, cristais placoides, aglomerados sem formas definidas, foram as principais texturas identificadas, a piroaurita sintética obteve formas mais definidas comparada a hidrotalcita, que apresentou formas menos definidas.

A decomposição térmica dos HDL, em geral, está de acordo com a evolução termogravimétrica de argilas aniônicas naturais, com os principais eventos endotérmicos e exotérmicos associados, diferenciando na quantidade de eventos. As curvas conjugadas de TG/DSC acusam, em geral, três eventos endotérmicos para o HDL do tipo piroaurita e um evento exotérmico em altas temperaturas associada a formação de espinélio, enquanto que o HDL do tipo hidrotalcita mostra em torno de cinco eventos endotérmicos bem marcados relacionados a (1) perda de água fisicamente adsorvida na superfície dos cristalitos, (2) eliminação de água de intercalação, (3) remoção de grupos hidroxila das camadas na forma de vapor d'água (desidroxilação) e remoção de ânion intercalar (descarbonatação). Quanto as perdas de massa dos dois HDL, tem-se o tipo piroaurita com perdas parciais de quase 20% em

torno de 86 a 290 °C, uma segunda perda de massa de até 9% numa faixa de temperatura de 290 a 450 °C totalizando perdas de massa entre 40 a 50%, aproximadamente. Entretanto, os HDL do tipo hidrotalcita, apesar da similaridade de eventos endotérmicos, tem-se distribuídos em quatro regiões de perdas de massa parciais que totalizam perdas totais em torno de 15%, valor consideravelmente menor.

A partir da análise dos espectros de infravermelho, mostrou que a presença do íon carbonato é atribuída às bandas de absorção em torno de 1373,51 – 1394,67 cm^{-1} associadas à diminuição da simetria do íon carbonato (vibração de estiramento de CO_3^{2-}) formado pela conversão do CO_2 capturado da atmosfera e pela desordem interlamelar nos dois tipos de HDL (Mg/Fe,Al-CO_3). Na avaliação da área superficial específica obtemos uma área relativamente menor nos HDL do tipo piroaurita, com áreas superficiais específicas melhores nos HDL do tipo hidrotalcita com isotermas de fisiossorção classificada como do tipo IV e loop de histerese do tipo H3 em ambos HDL, com poucas diferenças nas isotermas.

Levando em consideração os parâmetros alcançados na síntese e na caracterização do nanomaterial é possível dar continuidade em testes de adsorção, tendo como material de partida um passivo ambiental de baixo custo e com potencial eficiente para mitigar contaminações de metais em recursos hídricos.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Alumínio - ABAL. 2017. *Bauxita no Brasil: mineração responsável e competitividade*. São Paulo.

Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecções - ABIT. 2013. *Cartilha*. Disponível em: http://abit-files.abit.org.br/site/publicacoes/cartilha.pdf .

Alcoa 2022. *Fact Sheet about Alcoa operations in Juruti, Pará, Northern Brazil*. Disponível https://www.alcoa.com/brasil/pt/pdf/brasil-juruti-fact-sheet.pdf.

Benício Luíz Paulo Figueredo *et al*. 2015. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* [online]. **39**(1): 1-13. Available from: https://doi.org/10.1590/01000683rbcs2015081. Accessed 3 May 2022.

Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaïm E. 1996. Hydrotalcite decomposition mechanism: a clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, **100**(20): 8535-8542. doi:10.1021/jp960040i.

Bravo-Suárez Juan J., Páez-Mozo Edgar A., Oyama S. Ted. 2004. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Química Nova* [online]. **27**(4): 601-614.

Cao Yuhang, Wu Xuewei, Li Biqing, Tang Xia, Lin Xueran, Li Pengfei, Chen Hang, Huang Fu, Wei Chaohai, Wei Jian, Qiu Guanglei. 2023. Ca–La layered double hydroxide (LDH) for selective and efficient removal of phosphate from wastewater. *Chemosphere*, **325** e38378.

Carmona K. M. 2015. *Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) a partir do rejeito do minério de cobre da mina do Sossego, PA*. MS Dissertation, Geoquímica e Petrologia da Universidade Federal do Pará, 67p.

Cardoso P. H. L., Arruda C. C., Di Lorenzo P. L., Salomão R. 2014. *Preparação e aplicações de hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$) em sistemas refratários*. *In*: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, RS, Brasil. *Anais*[...]. Bento Gonçalves, RS. p. 1569-1580.

Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties, and applications. *Catalysis Today.* **11** (2): 173-301.

Chagas L. H., Farias S. B. P. de Leitão A. A., Diniz R., Chiaro S. S. X., Speziali N. L., Mussel W. N. 2012. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. *Química Nova*, **35**(6): 1112-1117. doi:10.1590/s0100-40422012000600008.

Corrêa J.A.M. & Pöllmann H. 2004. Hydrotalcite-like minerals $CuZn_3Al_5(OH)_{17}[CO_3, SO_4]_3nH_2O$: synthesis and characterization. *In:* Pecchio M. *et al*. (ed*.). Applied mineralogy: developments in science and technology*. São Paulo, ICAM.

Coulson J.M. & Richardson's J.F. 2002. *Chemical engineering.* Fifth Edition. [*S.l.*, *s.n*.], v.2.

Crepaldi E. L. & Valim J. B. 1998. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, **21** (3): 300-311.

Crepaldi E. L., Pavan P. C., Valim J. B. 1999. A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides. *Chemical Communications*, (2): 155-156. doi:10.1039/a808567f.

Crepaldi, E. L. & Valim, J. B. 1997. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Revista Química Nova*, v. **21**(3): 300-311.

Costa Marcondes Lima da, Cruz Gilberto da Silva, Almeida, Henrique Diniz, Faria Pöllmann Herbert de. 2014. On the geology, mineralogy, and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: evidence of genetic relationships. J*ournal of Geochemical Exploration.* doi: 10.1016/j.gexplo.2014.07.021.

Cruz Gilberto da Silva. 2011. *Bauxita, horizonte nodular e cobertura argilosa da região de Paragominas e Juruti, estado do Pará*. Orientador: Marcondes Lima da Costa. MS Dissertation, Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. xxi, 93p.

Cudennec Y. & Lecerf A. 2001. Étude du type structural de γ-FeO(OH)(s) et comparaison avec la structure de Cu(OH)2(s). *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IIC - Chemistry*, **4**(12): 885-891. doi:10.1016/s1387-1609(01)01303-2.

Cunha M. V. P. O. 2011. *Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares a partir da lama vermelha*. TS Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 96 p.

Cunha M.V.P.O. & Corrêa J.A.M. 2011. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. *Cerâmica*, **57** (341): 85-93.

Fernandez J.M., Ulibarri M.A., Labajos F.M., Rives V. 1988. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. *J. Mater. Chem*., **8** (11): 2507-2514.

Ferreira Andson P. 2016. *Caracterização tecnológica do rejeito da planta de beneficiamento de bauxita em Juruti- Pará*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, 67 p.

Frost R. L., Bouzaid J.M., Musumeci A.W., Kloprogge J.T., Martens W.N. 2006. Thermal decomposition of the synthetic hydrotalcite iowaite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **86**: 437.

Fujiyoshi S. *Fact sheet Juruti mine*. 2020. Disponível em: https://www.alcoa.com/brasil/pt/pdf/brasil-juruti-fact-sheet.pdf. Acesso em: 10/11/2021.

Gabriel J. *et al.* 2016. Investigation of pyroaurite-type anionic clay-derived mixed oxides with various compositions. *In.* Singh G. *et al.* (ed.). *Processing, properties, and design of advanced ceramics and composites*. Hoboken, Wiley. p. 17-29. (*Ceramic Transactions*, 259).

Gomide R. 1988. *Operações unitárias*: transferência de massa. São Paulo, Editora Edição do autor, v.4, p.311-369.

Henry J. Spratt, Sara J. Palmer Ray L. Frost. 2008. Thermal decomposition of synthesized layered double hydroxides based upon Mg/(Fe,Cr) and carbonate, *Thermochimica Acta*, **479**: 1-6.

Imran Ahmad, López-Rayo Sandra, Magid Jakob, Hansen Hans Christian Bruun. 2016. Dissolution kinetics of pyroaurite-type layered double hydroxide doped with Zn: Perspectives for pH-controlled micronutrient release. *Applied Clay Science*, **123**: 56-63.

Kloprogge J. T., Hickey L., Frost R. L. 2004. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**(11): 967-974. doi:10.1002/jrs.1244.

Miyata S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, **31**(4): 305-311. doi:10.1346/ccmn.1983.0310409.

Nalawade Pravin, Aware Babasaheb, Kadam V., Hirlekar Rajashree. 2009. Layered double hydroxides: a review. *Journal of Scientific & Industrial Research*. **68**: 267-272.

Nascimento R.S., Corrêa J.A.M., Figueira B.A.M., P.A., Pinheiro J.H., Silva P.T.C., Freire S. Quaranta. 2022. From mining waste to environmetal remediation: a nanoadsorbent from Amazon bauxite tailings for the removal of erythrosine B dye, *Applied Clay Science*, Volume **222**, 106482, ISSN 0169-1317, https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106482.

Nascimento R. S. *et al*. 2022. From mining waste to environmetal remediation: a nanoadsorbent from Amazon bauxite tailings for the removal of erythrosine B dye. *Applied Clay Science*, **222** e 106482.

Nascimento R.S., Figueira B.A.M., Silva L.N. da, Callejas P., Telles G.C., Lavra T.C., Mercury J.M.R. 2018.Synthesis of nanopyroaurite using bauxite-washing residues as low-cost starting material, *Materials Letters*. S0167-577X **18** 31547-7.

Odair P. Ferreira, Oswaldo L. Alves, Daniel X. Gouveia, Antonio G. Souza Filho, José A.C. de Paiva, Josué Mendes Filho. 2004. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds, *Journal of Solid-State Chemistry*, **177** (9) 3058-3069.

Paiva M. K. N. de. 2019. *Diagnóstico e simulação da usina de beneficiamento da bauxita da mina de Juruti/PA.* MS Dissertation, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulos, 209p.

Reis M.J. 2004. *Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares.* Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP/São Paulo.

Rodrigues E., Brasil H., Barros, T., Pereira C., Reis M. A. L. dos & Almeida O. 2018. Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono e sua aplicação na catálise da reação de transesterificação. *Cerâmica*, **64**(370): 166-175. doi:10.1590/0366-69132018643702230.

Roh Y., Lee S.Y., Elless M.P. *et al*. 2000. Incorporation of radioactive contaminants into pyroaurite-like phases by electrochemical synthesis. *Clays Clay Miner*. **48**: 266-271.

Roy A.de, Forano C., El Malki K., Besse J.-P. 1992. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. *In:* Occelli M.L. & Robson H. (ed.). Expanded clays andother microporous solids. New York, Springer ScienceMedia. cap. 7, 108-169. (*Synthesis of Microporous Materials* v.2). doi:10.1007/978-1-4615-3534-8_7.

Rozov K., Berner U., Taviot-Gueho C., Leroux F., Renaudin G., Kulik D., Diamond L.W. 2010. Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite–pyroaurite solid-solution series. *Cement and Concrete Research*, **40**(8): 1248-1254.

Ruthven D.M. 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes.* New York, John Wiley & Sons; Wiley Instercience.

Salomão R. 2012. *Nova rota de síntese de hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$) a partir de suspensões aquosas de MgO e $Al(OH)_3$ e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas*. PhD Theses, Livre-Docência, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 74p.

Santos R. M. M. dos, Gonçalves R. G. L., Constantino V. R. L, Costa L. M., Silva L. H. M.da, Tronto J., Pinto F. G. 2013. Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Applied Clay Science* **80**: 189-195.

Simineral 2022. *Boletim industrial mineral do Pará*. Disponível em: https://drive.google.com/file/d/1ukSfrYpgO1UDsfgy8FJLLsu9hPREb4Ot/view.

Taylor R. M. 1984. The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis. *Clay Minerals*, **19**(04): 591-603. doi:10.1180/claymin.1984.019.4.06.

Thommes Matthias, Kaneko Katsumi, Neimark Alexander V., Olivier James P., Rodriguez-Reinoso Francisco, Rouquerol Jean, Sing Kenneth S.W. 2015. "Fisissorção de gases, com especial referência à avaliação da área superficial e distribuição do tamanho dos poros (Relatório Técnico IUPAC)" *Pure and Applied Chemistry*, **87**: 9-10 https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117.

Tichit D. & Coq B. 2003. *Catalysis by hydrotalcites and related materials*. *Cattech* **7**(6): 206-217.

Truckenbrodt W., Kotschoubey B., Góes A. M. 1982. Considerações a respeito da idade das bauxitas na parte leste da região amazônica. *In*: SBG, *1º Simpósio de Geologia da Amazônia*, 1, Belém. *Anais*[...], v. **1**, p. 201-209.

Ulibarri M.A., Hernandez M.J., Cornejo J. 1987. Changes in textural properties derived from the thermal decomposition of synthetic pyroaurite. *Thermochimica Acta*, **113**: 79-86, ISSN 0040-6031, https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88310-7.

Vágvölgyi V, Palmer SJ, Kristóf J, Frost RL, Horváth E. 2008. Mechanism for hydrotalcite decomposition: a controlled rate thermal analysis study. *J Colloid Interface Sci*. Feb, **318**(2): 302-308. doi: 10.1016/j.jcis.2007.10.033. Epub 2007 Oct 26. PMID: 17991479.

Vicente Rives. 2002. Characterization of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, **75**(1–3): 19-25, ISSN 0254-0584, https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00024-X.

Vieira A. de C. 2009. *Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares*. MS Dissertation, Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 126p.

Wiyantoko B., Kurniawati P., Purbaningtias T. E., Fatimah I. 2015. Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios. *Procedia Chemistry*, **17**: 21-26.

Xie Yuanyuan, Yuan Xingzhong, Wu Zhibin, Zeng Guangming, Jiang Longbo, Peng Xin, Li Hui. 2019. Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe_3O_4-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II). *Journal of Colloid and Interface Science,* **536**: 440-455, ISSN 0021-9797, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.066.

Xu Z.P., Walker T.L., Liu K.L., Cooper H.M., Lu G.Q., Bartlett P.F. 2007. Layered double hydroxide nanoparticles as cellular delivery vectors of supercoiled plasmid DNA. *Int J Nanomedicine*. **2**(2): 163-174.

Yang Weishen, Kim Yongman, Liu Paul K.T., Sahimi Muhammad, Tsotsis Theodore T. 2002. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO3 layered double hydroxide. *Chemical Engineering Science*, **57**(15): 2945-2953, ISSN 0009-2509, https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00185-9.

Yaowu Cao, Qinghai Guo, Mengsi Liang, Weihao Sun. 2020. Sb(III) and Sb(V) removal from water by a hydroxyl-intercalated, mechanochemically synthesized Mg-Fe-LDH. *Applied Clay Science*, **196** e105766, ISSN 0169-1317, https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105766.

Yong Zou & Rodrigues Alírio. 2002. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*. **43**: 1865-1876. 10.1016/S0196-8904(01)00125-X.

Zhang Y., Kong B., Shen Z., Qian J., Pan B. 2021. *Phosphorus binding by lanthanum modified pyroaurite-like clay:* performance and mechanisms. *ACS ES&T Engg*, **1** (11): 1565-1575.