



ELIANE CRISTINA DE RESENDE

**APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO
CATALISADOR EM PROCESSOS
OXIDATIVOS/REDUTIVOS**

LAVRAS - MG

2013

ELIANE CRISTINA DE RESENDE

**APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO CATALISADOR EM
PROCESSOS OXIDATIVOS/REDUTIVOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

Coorientador

Dr. Alexandre Anastácio dos Santos

LAVRAS - MG

2012

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Resende, Eliane Cristina de.

Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/reduativos / Eliane Cristina de Resende. – Lavras: UFLA, 2012.

145 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Catálise. 2. Conversão de glicerol. 3. Compostos orgânicos. 4. Oxidessulfurização. 5. Oxidação. 6. Resíduo extração bauxita. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.395

ELIANE CRISTINA DE RESENDE

**APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO CATALISADOR EM
PROCESSOS OXIDATIVOS/REDUTIVOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 20 de dezembro de 2012.

Dr. Ulf Friedrich Schuchardt UNICAMP

Dr. Marcel Schlaf UOFG

Dr. Cleiton Antônio Nunes UFLA

Dr. Iara do Rosário Guimarães UFLA

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

LAVRAS - MG

2012

Aos meus pais, José Maria e Maria Helena;

meus irmãos, Fernando e Carlos Henrique;

minha família e amigos,

com muito amor e carinho eu dedico!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida e pela motivação diária que me fortalece a cada nascer do sol.

Ao professor Mário César Guerreiro, por quem eu tenho admiração e gratidão, agradeço pela orientação, mas acima de tudo, pela confiança, pelos ensinamentos, amizade e dedicação ao longo desses vários anos.

Ao professor Marcel Schlaf, pela grande oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa durante o doutorado sanduíche na Universidade de Guelph no Canadá.

Ao professor Dr. Ulf Schuchardt, pelas sugestões e enorme contribuição para o trabalho. Ao professor Dr. Cleiton, pela amizade e por estar sempre disponível. Obrigada pelas contribuições para o trabalho.

À professora Dr. Iara, pela enorme ajuda e valiosos conselhos no decorrer do trabalho, em especial pela amizade e consolo nos momentos de desespero.

A todos os professores do Departamento de Química, em especial aos da CAPQ, pelo aprendizado diário e ajuda em muitos momentos.

Aos amigos de laboratório: Grasielle, Cris, Kassiana, as Alines (Marques, Tireli e Gomes) Kachumba, Formiga, André, Ana Carol, Anelise, Willian, Deise, Carlos, Adriana, Bruna e Alicia, pelos momentos de descontração. E também aos amigos que foram alçar novos voos: Paulize, Maráisa, Pri, Gui, Zé Galinha, Amanda, Dedé, Valéria, Fabiana, Isabelita, Elaine, Kele, Ari, Estelinha e Nayara, obrigada pela agradável convivência nesses últimos anos.

À amiga Grasielle, muito obrigada por toda a ajuda e contribuição no decorrer dos experimentos e também pelas nossas agradáveis conversas.

Às amigas Paulize, Maraísa e Priscila Destro, sinto muita falta de vocês aqui, mas entendo que precisamos fechar ciclos em nossas vidas e que Lavras já era pequena demais para vocês. Sucesso!!!!

A todos os funcionários do Departamento que foram de grande ajuda em muitas etapas, em especial a Joalis, Xulita, Lidy, Shirley, Ana Cristina, Bruna e Cris.

Aos meus pais, José Maria e Maria Helena, pelo amor, confiança, exemplo e, acima de tudo, pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas. Obrigada por entenderem que, às vezes, é preciso ficar longe e por me mostrarem que não importa o quão longe se está, pode ser em uma cidade diferente ou em um país diferente, a distância é apenas uma barreira física que aproxima ainda mais os corações.

Aos meus irmãos, Fernandinho e Carlos Henrique, pelo amor, amizade, incentivo, pela motivação diária e por me mostrarem que tudo é possível quando se acredita.

As minhas tias Catulina, Celinha e Delourdes, agradeço pela confiança e credibilidade.

A todos os meus primos, Mariana, Zeca, Bernardo, Bruna, Barbara, Maria Gabriela e também as minhas afilhadinhas lindas, Hellena e Joana, por me fazerem esquecer todos os problemas e me mostrar que tudo acabar virando festa quando estou em Carmo da Mata. Obrigada por fazerem os meus dias mais felizes e pela compreensão nos muitos momentos de ausência.

A todos os amigos de Carmo da Mata, Lavras e, agora, Guelph, pelo harmonioso convívio e por me darem força para seguir essa caminhada.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, por possibilitarem a realização desse trabalho.

Aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq, pela concessão da bolsa e apoio financeiro.

RESUMO

A lama vermelha (LV) é um resíduo constituído por óxidos metálicos insolúveis dispersos em um meio altamente alcalino, oriundo da digestão alcalina do minério de bauxita a partir do processo Bayer. Os impactos ambientais negativos e os riscos relacionados ao descarte deste resíduo têm se apresentado com um grande desafio para a indústria do alumínio. Neste contexto, o trabalho teve como objetivos a aplicação da lama vermelha no desenvolvimento de materiais a partir desse resíduo e testa-los como catalisadores em diferentes aplicações. No primeiro estudo foi utilizada a lama vermelha *in natura* e submetida a processos de neutralização utilizando dióxido de carbono (LV_CO₂) e ativação com tratamento ácido (LV_HNO₃). Os materiais foram aplicados como catalisadores em reações de oxidação de contaminante orgânico, utilizando o azul de metileno como molécula modelo. Pela caracterização dos materiais, pode-se verificar que os tratamentos promoveram aumento na área superficial da lama vermelha, levando a uma maior capacidade de adsorção e catalítica. A LV_HNO₃ apresentou a melhor atividade catalítica na oxidação do azul de metileno. Na segunda parte do trabalho, a LV *in natura* foi avaliada como catalisador em um coprocesso para conversão do glicerol. Em todas as condições reacionais avaliadas foram obtidas uma fase aquosa, uma fase orgânica com alta densidade energética a partir do glicerol, assim como uma fase sólida, composta pela lama vermelha que, durante a reação, desenvolveu características interessantes, tais como fases de ferro reduzido, propriedades magnéticas e natureza anfífila. Na terceira parte do trabalho, a LV foi estudada como catalisador na remoção de contaminantes sulfurados do petróleo, a partir da oxidação do dibenzotiofeno (DBT), molécula modelo para compostos sulfurados. Nos testes catalíticos, a cinética de remoção do DBT foi acompanhada por GCMS. A LV mostrou-se altamente ativa, com remoção completa do DBT após 1 hora de reação. A LV foi caracterizada antes e após a reação, permitindo inferir sobre o mecanismo de oxidação do composto na superfície do material. O catalisador foi regenerado por um processo capaz de reativá-lo de forma sucessiva. Dessa maneira, o trabalho buscou contribuir para o desenvolvimento de métodos alternativos que possibilitem a utilização da lama vermelha como catalisador em diferentes processos, contribuindo diretamente para a preservação do ambiente, bem como para encontrar um destino nobre para o resíduo que colabore com o interesse das indústrias do alumínio e de outros setores para minimizar seus contaminantes, com desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, ambientalmente corretas e economicamente viáveis, em uma ótica na qual desenvolvimento e sustentabilidade possam conviver sob uma perspectiva realista.

Palavras-chave: Lama Vermelha. Resíduo. Catálise. Oxidação de Compostos Orgânicos. Conversão de Glicerol.

ABSTRACT

The red mud is a waste stream composed of insoluble metal oxides dispersed in a highly alkaline medium from digestion of bauxite ore in Bayer process. The negative environmental impacts and risks related to the disposal of this waste represented a considerable challenge for the aluminum industry. Considering the context, this work was motivated to study the application of red mud as catalysts in different systems. In the first part, we used the red mud in nature also using a neutralization process with carbon dioxide (LV_CO₂) and activation treatment with acid (LV_HNO₃). The prepared materials were used as catalysts in an oxidation of organic contaminant in wastewater, using methylene blue as a molecule model. The results of material characterization showed that the treatments promoted a significant increase in the surface area of the red mud, followed by an increase in the adsorption capacity of the material. The LV_HNO₃ showed the highest catalytic activity in the oxidation of the organic compound methylene blue. In the second part was study the red mud in nature as a catalyst in a synergistic co-process to convert glycerol. In all reaction conditions were obtained an aqueous phase, an organic phase with high energy density from glycerol as well a solid phase composed of red mud that has developed during the reaction with interesting characteristics, such as reduced iron phases, magnetic properties and amphiphilic properties, also the loss of the alkalinity was observed. In the third part of the work, the red mud was applied as a catalyst to remove sulfur contaminants from simulated diesel, the dibenzothiophene (DBT) was used as a molecule model for sulfur compounds. In the catalytic tests, the kinetics of removal was accompanied by GCMS, being highly active with complete removal of DBT after 1h reaction. The red mud was characterized before and after reaction, allowing infer about the mechanism of oxidation, in a surface of the material. The red mud was regenerated by a process able to reactive it successively. Thus, this work can contribute to the development of alternative methods that allow the use of red mud in catalytic systems directly contributing to the environment preservation as well as giving a noble destiny to waste. At the same time, collaborating with the interest of the aluminum industry and others sectors to minimize their contamination with development of sustainable technologies, environmentally and economically viable, in a perspective in which development and sustainability can coexist in a realistic perspective.

Keywords: Red Mud. Catalysts. Oxidation of Organic Compounds. Glycerol Conversion.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	10
1	INTRODUÇÃO GERAL	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Lama vermelha	13
2.2	Constituintes da lama vermelha	19
2.3	Aplicações catalíticas	23
2.3.1	Oxidação de contaminantes orgânicos	24
2.3.2	Conversão do glicerol	29
2.3.3	Remoção de compostos sulfurados do petróleo	30
	REFERÊNCIAS	35
	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	41
	ARTIGO 1 Utilização de lama vermelha natural e modificada na oxidação de composto orgânico modelo	41
	ARTIGO 2 Synergistic co-processing of red mud waste from the bayer process and a crude untreated waste stream from bio-diesel production	72
	ARTIGO 3 Estudos para aplicação da lama vermelha como catalisador na remoção de contaminantes sulfurados da corrente de diesel	112

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO GERAL

As recentes discussões relacionadas às inovações tecnológicas, envolvendo processos químicos e seu papel econômico, social e ambiental, têm dado ao desenvolvimento de novos materiais, utilizando resíduos como matéria-prima, papel de destaque, despertando grande interesse da comunidade científica e do setor produtivo (BALAKRISHNAN et al., 2011; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Diversas iniciativas interessantes têm possibilitado a aplicação de materiais alternativos em uma infinidade de processos e reações, tais como materiais adsorventes, suporte catalítico e catalisadores (DEMIRBAS, 2009; SUSHIL; BATRA, 2008).

A indústria de extração do alumínio é responsável por gerar cerca de 120 milhões de toneladas por ano de resíduo conhecido como lama vermelha, material constituído por óxidos metálicos insolúveis dispersos em um meio altamente alcalino ($\text{pH} \geq 10$). Os impactos ambientais negativos e os riscos associados ao descarte deste resíduo têm se apresentado como um grande desafio para a indústria do alumínio, que gasta milhões de dólares com a disposição deste resíduo, representando cerca de 5% do valor da produção da alumina (KUMAR; KUMAR; BANDOPADHYAY, 2006; WANG et al., 2008). Segundo publicações do setor, o gerenciamento desse resíduo tem sido considerado a chave para a sustentabilidade do processo (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE - IAI, 2012).

Neste contexto, o trabalho foi realizado com o objetivo de buscar a aplicação da lama vermelha para atuar como catalisador em diferentes processos, tais como reações do tipo Fenton, coprocessamento sinérgico do glicerol e na reação de dessulfurização oxidativa em meio orgânico.

Na primeira parte descreve-se o estudo de uma lama vermelha proveniente da região de Poços de Caldas, estado de Minas Gerais, Brasil. Esta lama vermelha foi submetida a processos de neutralização utilizando CO_2 (LV_ CO_2) e a processos de ativação por meio de tratamento químico com ácido nítrico utilizando 10% em massa de HNO_3 (LV_ HNO_3). Os tratamentos foram realizados no intuito de aumentar a atividade catalítica dos materiais em reações envolvendo a química Fenton. A lama vermelha, *in natura* (LV_Nat) e após os tratamentos (LV_ CO_2 e LV_ HNO_3), foi caracterizada e testada em reações de oxidação da molécula modelo azul de metileno. Testes de adsorção também foram realizados para fins de comparação.

Na segunda e na terceira partes do trabalho foi estudada uma lama vermelha proveniente da região de Quebec, na província de mesmo nome, no Canadá. O segundo trabalho corresponde ao estudo da lama vermelha testada em um coprocessamento sinérgico para conversão do glicerol e modificação das suas características. As reações foram realizadas sob diferentes condições, em que foram obtidas três fases a partir da reação: uma fase aquosa e uma fase orgânica a partir do glicerol e uma fase sólida, composta pela lama vermelha. A fase orgânica apresentou um aumento na densidade energética, quando comparada à densidade energética observada para o glicerol bruto. A lama vermelha, após a reação, apresentou características interessantes, do ponto de vista catalítico, tais como o desenvolvimento de fases de ferro reduzidas e propriedades magnéticas e anfífilas.

No terceiro trabalho apresenta-se o estudo que foi realizado utilizando-se a lama vermelha natural como catalisador na reação de dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno (DBT), molécula modelo para compostos sulfurados em corrente de diesel simulado. Os testes de oxidação foram realizados em meio orgânico, utilizando tolueno como solvente simulador de uma corrente de diesel. Pelos resultados encontrados, verificou-se que a lama

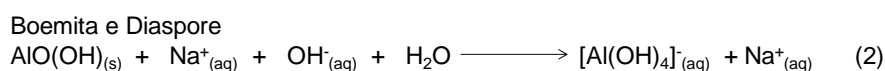
vermelha é muito ativa na oxidação do sulfurado, promovendo a formação e a remoção da sulfona e do sulfóxido correspondente.

Neste contexto, neste trabalho mostrou-se que a aplicação da lama vermelha em diversos sistemas catalíticos tem se apresentado como uma alternativa interessante e viável para o aproveitamento desse resíduo, contribuindo diretamente para a preservação do ambiente, bem como proporcionando um destino nobre ao resíduo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

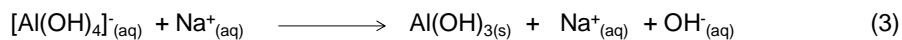
2.1 Lama vermelha

A lama vermelha é a denominação atribuída ao resíduo insolúvel gerado no processo de beneficiamento da bauxita para a produção da alumina (Al_2O_3), durante a etapa de clarificação do processo Bayer, utilizado na indústria do alumínio. O processo Bayer, desenvolvido e patenteado por Karl Josef Bayer, em 1889 (POWER; GRAFE; KLAUBER, 2011; SUSHIL; BATRA, 2008), vem sendo utilizado largamente pela indústria de alumínio há mais de um século, desde a criação do processo Hall-Heroult, patenteado em 1886, que possibilitou a redução da alumina a alumínio metálico utilizando cubas eletrolíticas em altas temperaturas (IAI, 2012). Nas refinarias, o processo Bayer é empregado para a transformação da bauxita em alumina. Este processo é composto por quatro passos principais, seguindo as etapas de digestão da bauxita, clarificação, precipitação e calcinação, onde a alumina é formada. A bauxita, primeiramente, é preparada para a digestão, sendo moída para adequação granulométrica; em seguida, é submetida ao processo de digestão, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) concentrada sob temperatura e pressão. Nessas condições, as espécies contendo alumínio são dissolvidas, formando uma solução de coloração verde com alto teor de hidróxido de alumínio hidratado, como mostrado nas equações 1 e 2.

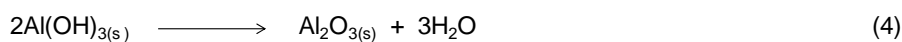


Uma vez que a etapa de digestão é completada, o extrato é, então, submetido à etapa de clarificação, quando ocorre a separação do licor, rico em Al, dos sólidos insolúveis por sedimentação. Os sólidos são recolhidos e transferidos para tanques onde são lavados para recuperação da soda cáustica, que é reutilizada no processo de digestão. Após a lavagem, o resíduo, composto por óxidos metálicos, é drenado para áreas de disposição externas à indústria e é, então, denominado lama vermelha.

Após a separação, o licor rico em Al é levado para tanques de cristalização e, ao longo de vários dias, a água é retirada por aquecimento brando e o alumínio é precipitado sob a forma de hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) (equação 3). O processo de precipitação é acelerado com a adição de "sementes", partículas de óxido de alumínio puro que facilitam o processo de cristalização.



Após a completa cristalização, o hidróxido de alumínio é calcinado sob altas temperaturas ($>1.100\text{ }^\circ\text{C}$), para a retirada da água (equação 4), resultando na formação de um pó branco fino, que é o óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina.



De acordo com o Instituto Internacional do Alumínio (IAI), as condições empregadas no processo Bayer, como concentração, temperatura e pressão, variam de acordo com as características de cada planta e com as propriedades da bauxita utilizada. Minérios com um alto teor de gibsite podem ser processados a

temperaturas menores (~ 140 °C), enquanto bauxitas contendo maiores teores de boemita e diaspore requerem temperaturas mais altas entre 200 e 280 °C. A pressão utilizada no processo não apresenta grandes variações, sendo, normalmente, utilizada pressão em torno de ~ 35 bar (IAI, 2012).

Segundo publicações do setor, são gerados de 0,3 a 2,5 toneladas de lama vermelha para cada tonelada de alumina. Atualmente, cerca de 3 bilhões de toneladas de lama vermelha são armazenadas em todo o mundo, com um adicional anual de 120 milhões de toneladas (IAI, 2012; RED..., 2012; SUSHIL; BATRA, 2008). No Brasil, os dados com relação à quantidade de lama vermelha armazenada e gerada todos os anos não são claros; no entanto, é possível estimar a quantidade gerada no país, com base na produção de alumina.

Segundo o último relatório divulgado pelo Instituto Brasileiro de Mineração, em 2011, o Brasil encontra-se como o terceiro maior produtor de minério de bauxita, com produção de 31,70 milhões de toneladas, em 2010 (INSTITUTO MINEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM, 2011), seguida pela produção de 8,04 milhões de toneladas de alumina, de acordo com a Associação Brasileira do Alumínio - ABAL (2012). Considerando a produção de alumina em 2010, estima-se que foram gerados 2,4 milhões de toneladas de lama vermelha, de acordo com as condições mais favoráveis de 0,3 toneladas de resíduo por tonelada de alumina produzida, podendo chegar a 20,1 milhões de toneladas pelas condições desfavoráveis de 2,5 toneladas de resíduo.

A lama vermelha é constituída por óxidos metálicos insolúveis dispersos em um meio altamente alcalino ($\text{pH} \geq 10$). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, ela é classificada como um resíduo não tóxico (UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2012). No entanto, devido à sua natureza altamente alcalina, bem como à grande quantidade gerada, apresenta-se como um passivo ambiental, proporcionando elevados riscos para as populações vizinhas e de contaminação do ambiente.

Tendo em vista os riscos e os impactos negativos associados a esses resíduos, a sua disposição tem se tornado um grande desafio para a indústria do alumínio, que enfrenta grandes problemas relacionados ao seu descarte (WANG et al., 2008). Uma recente série de trabalhos escritos por Klauber (GRÄFE; KLAUBER, 2011; GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011; KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011) fornece detalhes sobre as técnicas de descarte atuais, vantagens e desvantagens associadas aos principais métodos, opções para utilização, bem como detalhes sobre a composição do resíduo.

Diversos métodos de disposição têm sido relatados, na literatura, no decorrer da história, tais como descarte no fundo do oceano, disposição em lagoas, empilhamento do resíduo seco. Dentre esses métodos, as lagoas de disposição e o empilhamento encontram-se entre os mais adotados pelas indústrias. Os espaços destinados a este fim ocupam grandes áreas, como mostrado na Figura 1, podendo ser observados em imagens de alta resolução obtidas pelo Google Earth (Google Earth™).



Figura 1 Imagens de alta resolução obtidas pelo Google Earth™. A) Posto de operação da Rio Tinto Alcan's Jonquiére, Quebec, Canadá. B) Posto de operação da ALCOA, em Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil

A disposição da lama vermelha em lagoas ou empilhamento é considerada um método relativamente simples e convencional, no entanto, apresenta diversas desvantagens associadas. O alto custo, devido à grande área ocupada pelas lagoas, acompanhado da necessidade de impermeabilização da área antes da disposição, feita normalmente por meio de membranas plásticas ou

aplicação de camadas de materiais impermeáveis para impedir a lixiviação do resíduo, que pode levar à contaminação do solo e dos corpos d'água subterrâneos ou vazamentos, resultando em contaminação de águas superficiais, estão entre as grandes desvantagens associadas ao método.

Normalmente, a vida útil dessas áreas de disposição é curta, de 4 a 7 anos, e a sua reabilitação é um processo lento (SILVA FILHO; MOTTA, 2007). Os riscos com relação ao rompimento das lagoas ou à formação de nuvens de poeira alcalina a partir da lama seca também estão presentes, representando um motivo de preocupação para as populações vizinhas, como o trágico acidente com rompimento do reservatório de lama vermelha na refinaria de alumina Ajka Timföldgyár, na Hungria, em outubro de 2010 (POWER; GRAFE; KLAUBER, 2011).

De acordo com publicações do setor, nenhuma das práticas de disposição até então utilizadas tem sido considerada satisfatória e eficiente, considerando os diversos riscos sociais e ambientais, além do alto custo associado a essas práticas. Com isso, são necessários estudos e o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem melhores práticas de manejo, permitindo a utilização do resíduo como material alternativo em outros setores, contribuindo diretamente para solucionar o problema e, ao mesmo tempo, agregar-lhe valor.

Em diversas pesquisas têm sido destacadas iniciativas inovadoras para o aproveitamento da lama vermelha como matéria-prima, como o seu uso para a produção de materiais para a construção civil (PONTIKES et al., 2009), como amenizante para solos contaminados (COSTA et al., 2008), como sequestrador de CO₂ (BOBICKI et al., 2012; SAHU; PATEL; RAY, 2010), como adsorvente para a remoção de metais pesados (AHMARUZZAMAN, 2011), de zinco (SAHU; PATEL; RAY, 2011), de fosfato (CASTALDI et al., 2008, 2010; CHANG-JUN et al., 2007) e de cobre (NADAROGLU; KALKAN; DEMIR,

2010) ou, ainda, de corantes em efluentes líquidos (SILVA FILHO; ALVES, 2008) e outros contaminantes orgânicos (WANG et al., 2008), além de ser empregado como catalisador, em diferentes sistemas reacionais (BALAKRISHNAN et al., 2009, 2011; KARIMI et al., 2010, 2012). Contudo, apesar da infinidade de possibilidades de aplicação para a lama vermelha, o setor estima que apenas cerca de 2 milhões de toneladas do resíduo sejam utilizados anualmente (IAI, 2012), tornando clara a necessidade de busca por soluções inovadoras que proporcionem o desenvolvimento de tecnologias diversificadas que permitam mudar a situação atual do setor.

2.2 Constituintes da lama vermelha

A lama vermelha apresenta uma constituição química variada, dependente, diretamente, do tipo de bauxita utilizada no processo. Normalmente, os óxidos encontrados na lama vermelha são Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , CaO , MgO e outros elementos em menor quantidade, tais como K, V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb, Ni, etc., dispersos em um meio altamente alcalino (SUSHIL; BATRA, 2008). O resíduo tem coloração vermelho-tijolo, característica marcante de um de seus principais constituintes, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). De acordo com dados encontrados na literatura, diversas fases mineralógicas têm sido identificadas na constituição da lama vermelha por difratometria de raios X, dentre elas hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita (FeOOH), hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), magnetita (Fe_3O_4), rutilo (TiO_2), anatásio (TiO_2), bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), boemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$), gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), perovskita (CaTiO_3), sodalita ($\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.73\text{H}_2\text{O}$), cancrinita sódica ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{12}$) e

gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dentre outras (GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011; SUSHIL; BATRA, 2008; WANG et al., 2008).

Sushil e Batra (2008) relacionam diversos trabalhos envolvendo a caracterização deste material, em que pesquisadores confirmam a presença dos óxidos de ferro, silício e alumínio como principais constituintes da lama vermelha. Na Figura 2 é apresentado um gráfico com os valores encontrados de porcentagem máxima e mínima, em massa, dos principais constituintes.

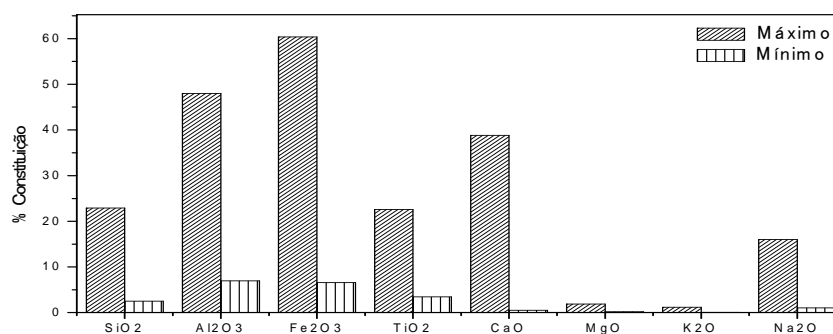


Figura 2 Variação da composição da lama vermelha. Adaptado de Sushil e Batra (2008)

Para a maioria das lamas vermelhas encontradas em todo o mundo, a hematita é o principal óxido constituinte, seguida por óxidos de alumínio, silício e titânio. A hematita, responsável pela coloração avermelhada, característica da lama vermelha, é considerada o óxido de ferro mais conhecido, presente em uma grande variedade de solos e rochas.

A hematita é um óxido muito estável, podendo ser o estágio final da transformação de outros óxidos de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 1998). Sua fórmula química é $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sendo isoestrutural com o óxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de grupos $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados entre si, como mostrado na Figura 3.

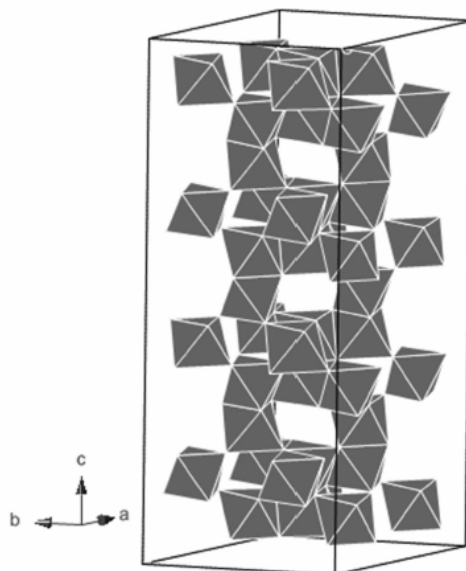


Figura 3 Esquema representativo da estrutura da hematita. Fonte: Pereira, Oliveira e Murad (2012)

A hematita é considerada um dos principais óxidos de ferro utilizados na catálise industrial; é um semicondutor capaz de atuar em reações de oxidação/redução (CORNELL; SCHWERTMANN, 1998).

A goethita é um óxido hidróxido de ferro com fórmula química α -FeOOH, encontrado em uma grande variedade de ecossistemas. Devido à sua alta estabilidade termodinâmica, também é resultado final de muitas transformações entre óxidos. Apresenta coloração amarelada, quando pulverizada, sendo responsável pela cor de muitos tipos de rochas e solos, e é utilizada como pigmento, pela indústria. É isomórfica com o diásporo (AlO(OH)), com células unitárias ortorrômbicas baseadas em um empacotamento hexagonal de ânions, em que cada cátion Fe^{3+} é coordenado por seis ânions, sendo três O^{2-} e três hidroxilas OH^- , resultando em estruturas octaédricas, como mostrado na Figura 4.

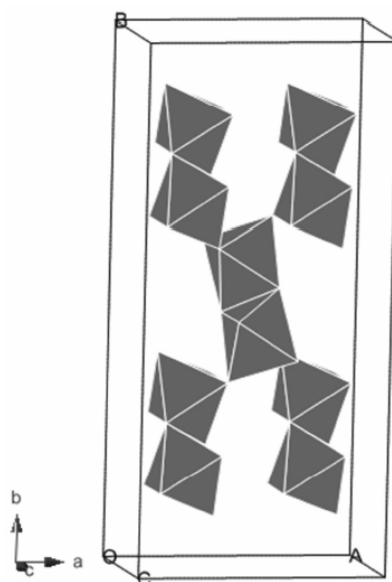


Figura 4 Esquema representativo da estrutura da goethita. Fonte: Pereira, Oliveira e Murad (2012)

Os óxidos de silício e alumínio também estão dentre os principais constituintes da lama vermelha. Em condições naturais, eles podem ser encontrados na forma de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3) e em sua forma associada, dando origem aos aluminossilicatos (Al/Si), compostos que apresentam, em sua constituição, a combinação de átomos de alumínio e silício. Os principais representantes dos aluminossilicatos são as argilas e as zeólitas. Estes grupos apresentam constituição química similar, contaminada por uma variedade de elementos. Contudo, a principal diferença entre eles está no arranjo espacial. As argilas apresentam estrutura bidimensional planar, formada por lamelas, enquanto as zeólitas apresentam estrutura tridimensional, com estrutura porosa altamente desenvolvida.

Motivadas pela reconhecida atividade catalítica de alguns óxidos metálicos tipicamente presente na lama vermelha, diversos estudos vêm sendo

realizados, a fim de utilizar esse resíduo como catalisador, considerando, em particular, a presença de óxidos de ferro (Fe_xO_y), que apresentam atividade catalítica em muitas reações, tais como hidrogenação, cetonização, processos oxidativos avançados (POAs) e síntese de Fisher-Tropsch, dentre outras (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012). O óxido de titânio (TiO_2) é ativo em reações de cetonização e fotocatalise (SALVADOR; MARCOLINO, 2012). Os óxidos de alumínio, silício, cálcio e sódio (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e Na_2O) são conhecidos como catalisadores ativos ou como suportes catalíticos, apresentando propriedades ácido/base de Brønstedt e/ou Lewis.

O desenvolvimento de novos materiais para aplicações alternativas da lama vermelha é considerado uma grande estratégia, sendo extremamente importante para a geração de produtos com valor agregado a partir do resíduo, podendo proporcionar uma diminuição ou, até mesmo, a eliminação dos impactos ambientais, além de contribuir com o setor produtivo, por meio da utilização de catalisadores de baixo custo (SUSHIL; BATRA, 2008; WANG et al., 2008).

2.3 Aplicações catalíticas

Associada às preocupações ambientais, a catálise vem ao encontro dos interesses econômicos do mundo. O setor industrial assume grandes desafios na tentativa de desenvolver processos mais limpos, procurando utilizar insumos considerados verdes, bem como matérias-primas renováveis, de baixo custo, que minimizem os impactos ambientais e que sejam altamente eficientes.

A utilização de materiais alternativos em sistemas catalíticos vem sendo extensivamente estudada e relatada na literatura. Dentre esses materiais, a lama vermelha tem se destacado por apresentar, em sua constituição, compostos com elevada atividade catalítica em diferentes reações (SUSHIL; BATRA, 2008).

Pesquisadores têm destacado não só sua eficiência como catalisador, mas sua contribuição para minimizar os impactos causados pelo resíduo, promovendo maior sustentabilidade no processo de produção da alumina (BALAKRISHNAN et al., 2011; COSTA et al., 2010; KARIMI et al., 2010, 2012; PULFORD et al., 2012; SUSHIL et al., 2011).

Neste trabalho, a lama vermelha foi caracterizada e estudada como catalisador em três diferentes sistemas reacionais que são: i) oxidação de contaminantes orgânicos, ii) conversão do glicerol usando um coprocessamento sinérgico e iii) dessulfurização oxidativa do DBT.

2.3.1 Oxidação de contaminantes orgânicos

Muitos compostos orgânicos são considerados potenciais contaminantes de águas naturais, principalmente pela elevada toxicidade, difícil degradação natural e elevada persistência no ambiente. A remoção ou a destruição desses compostos, quando presentes em efluentes industriais, sempre constituíram um sério problema para o setor produtivo, considerando as leis cada vez mais restritivas e os impactos, causados pelo descarte destes compostos no ambiente, cada vez mais severos.

O desenvolvimento de processos que permitam o tratamento de forma eficiente de efluentes industriais contendo elevada taxa de contaminantes orgânicos e substâncias recalcitrantes tem sido extensivamente investigado. Pesquisas visando à busca de novos métodos que permitam atender às legislações vigentes, minimizando, assim, os impactos causados por esses contaminantes, têm sido o grande alvo no meio científico.

Dentre os métodos empregados atualmente, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs). Estes processos têm sido extensivamente relatados como os mais promissores para o tratamento de efluentes

contaminados por substâncias orgânicas. Os POAs baseiam-se na geração de espécies altamente reativas, tais como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), com alto potencial de oxidação ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$ à 25°C), capazes de oxidar de maneira não seletiva uma grande variedade de compostos orgânicos em moléculas menores e menos poluentes, podendo, até mesmo, levar à completa mineralização (CO_2 , H_2O e sais inorgânicos) (BRITTO; RANGEL, 2008).

O mecanismo de geração de radicais hidroxilas tem sido o mais comumente aceito, podendo ser produzido por uma gama de sistemas POAs, dentre eles fotocatalise, ozonólise, processo Fenton (homogêneo), tipo Fenton (heterogêneo), sistemas combinados como o foto-Fenton. Contudo, na literatura, outros mecanismos para a oxidação de compostos orgânicos em presença de óxidos metálicos e H_2O_2 vêm sendo relatados, tais como a formação do grupamento Fe-oxo, bem como o mecanismo via vacância (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012). No sistema Fenton clássico, os radicais hidroxila são gerados a partir da reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 . A reatividade deste sistema foi inicialmente observada, em 1894, por H. J. H Fenton, que verificou que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferro. Essa reação ficou conhecida como reação Fenton.

Este sistema constitui um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos (equação 5). No entanto, apresenta algumas desvantagens, como: i) a reação acontece em meio homogêneo, ii) necessita que o meio seja acidificado para que ocorra a solubilização do ferro ($\text{pH} \leq 3$), iii) posterior neutralização do efluente para pH entre 6,0 e 9,0 antes do descarte; iv) formação de grande quantidade de lodo ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), resíduo sólido gerado pela precipitação do ferro em $\text{pH} > 3$ e v) necessidade de remoção do ferro dissolvido após o tratamento até o valor máximo determinado pelo CONAMA de 15 mg.L^{-1} (BRASIL, 2008).

Diante disso, os sistemas tipo Fenton, em que o catalisador encontra-se em fase sólida, têm recebido grande destaque (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010), mostrando-se ainda mais promissores para aplicação em larga escala, visto que apresentam diversas vantagens em relação ao sistema Fenton clássico, tais como operar em pH neutro, não ocorre a formação de lodo e o catalisador pode ser regenerado e recuperado ao final do ciclo, como mostrado no esquema representativo na Figura 5.

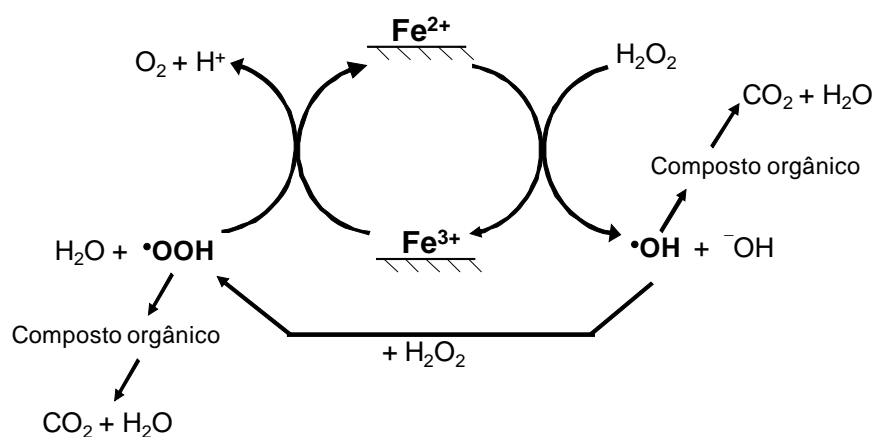


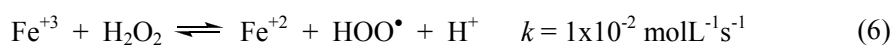
Figura 5 Esquema representativo do ciclo catalítico sistema Fenton heterogêneo utilizando óxido de ferro como catalisador

Nos últimos anos, pesquisadores têm relatado diferentes sistemas tipo Fenton, utilizando óxidos de ferro puro, com substituição isomórfica ou suportado em matriz porosa como catalisador (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012). É senso comum que óxidos contendo fases de ferro reduzidas são mais ativos na geração de radicais hidroxila, o que é confirmado pelas constantes de velocidade das reações mostradas nas Equações 5 e 6, entre $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ e o H_2O_2 . Contudo, óxidos com Fe^{+3} em sua composição também têm

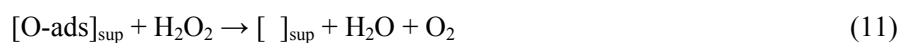
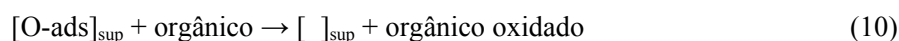
se apresentado ativos em sistemas catalíticos, envolvendo a oxidação de contaminantes orgânicos.

De acordo com relatos encontrados na literatura, a presença de ácidos de Lewis (Al/Si) associados ao Fe, como no caso da lama vermelha, pode facilitar a redução do Fe^{+3} pelo H_2O_2 , pela atração da densidade eletrônica pelo ferro, desestabilizando o íon, desse modo aumentando sua eficiência catalítica, considerando que o Fe^{+2} é a espécie ativa na reação Fenton (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012).

Para a geração de radicais hidroxila em presença de Fe^{+3} , uma etapa extra é necessária. Nela, o Fe^{+3} recebe um elétron do peróxido de hidrogênio ou do radical hidroperóxido, formando o Fe^{+2} (Equação 6 e 7). Em seguida, o Fe^{+2} reage com o H_2O_2 , dando origem ao radical hidroxila (Equação 5). A concentração do H_2O_2 é um fator importante, pois, em altas concentrações, reações paralelas podem acontecer entre o peróxido de hidrogênio e o radical hidroxila, formando água e o radical hidroperóxido, menos ativo que o radical hidroxila, com isso diminuindo a eficiência do processo (Equação 8).



Na literatura são descritos outros mecanismos para a decomposição do peróxido de hidrogênio em sistemas oxidativos, nos quais a geração de radicais hidroxila não é envolvida. Dentre eles, o mecanismo de oxidação envolvendo vacâncias de oxigênio foi, primeiramente, observado para óxidos do tipo perovskitas (LEE et al., 2001). No mecanismo do tipo vacância, a oxidação do composto orgânico ocorre na superfície do catalisador, em presença de um agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio. Segundo o esquema descrito para esse mecanismo, o peróxido de hidrogênio interage com a superfície do material, deixando um oxigênio adsorvido na vacância e liberando uma molécula de água, como mostrado na equação (9). Esse oxigênio presente na vacância é altamente reativo (potencial de redução = 2,42 V), sendo capaz de oxidar a molécula do composto orgânico (equação 10). Em altas concentrações de peróxido de hidrogênio, o oxigênio presente na vacância pode interagir com outro oxigênio adsorvido ou com uma molécula de H₂O₂, levando à formação de O_{2(g)} equações (11) e (12) (COSTA et al., 2003; LEE et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2007).



2.3.2 Conversão do glicerol

O uso de fontes de energia renováveis tem sido incentivado, no intuito de diversificar a matriz energética, além de eliminar a dependência pelos combustíveis fósseis convencionais. O Brasil tem se destacado como um grande produtor e consumidor de biodiesel. Nos últimos anos, a produção passou de 736 m³, em 2005, para mais de 2.670 mil m³ de biodiesel em 2011 (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, 2012; ROSSI et al., 2012). Em resposta às recentes políticas regulatórias, desde janeiro de 2008, a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo comercializado no país é exigida; em 2010, a comercialização do B5 (5%) foi iniciada (ANP, 2012; LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; OLIVEIRA, 2012). Associadas à produção de biodiesel, são geradas grandes quantidades de glicerol, cerca de 10% (m/m), como coproduto da reação de transesterificação de óleos de origem vegetal ou animal com metanol ou etanol, em presença de um catalisador. Devido à elevada quantidade de glicerol gerada e à expectativa de aumento, há grande preocupação quanto ao destino deste coproduto.

O glicerol apresenta-se como um composto altamente versátil, sendo não tóxico, comestível, biodegradável e pode ser utilizado em inúmeras aplicações, como na produção de tintas, revestimentos, polímeros, produtos alimentícios, cosméticos, como precursor para a produção de 1,2-propanodiol e acroleína. Contudo, o glicerol gerado no processo de produção do biodiesel é tipicamente impuro, contendo sais (NaCl ou KCl), ácidos graxos livres, água e quantidades variadas de metanol e/ou etanol, o que compromete algumas de suas aplicações.

O processo de produção do glicerol purificado a partir da mistura bruta é difícil e oneroso, tornando-se inviável. Com isso, o desenvolvimento de novas tecnologias e oportunidades que façam uso direto do glicerol bruto torna-se essencialmente importante para o setor, devido às grandes quantidades de

resíduo geradas, acompanhadas pelo risco de este resíduo se tornar um problema ambiental.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos e relatados, visando diferentes processos alternativos para a modificação do glicerol, levando à geração de produtos de interesse da indústria, tais como reações de oxidação e desidratação do glicerol para a produção de compostos com cadeia maior a partir da condensação do glicerol (OLIVEIRA et al., 2012); desidratação do glicerol para a formação da acroleína, usada como precursor para a produção do ácido acrílico, composto versátil e de grande interesse da indústria (SHEN et al., 2012); reações de oxidação do glicerol para a produção de ácido glicólico e polimerização do glicerol levando à produção de carvão ativado empregado como adsorvente de compostos orgânicos (MEDEIROS et al., 2012).

A utilização de matérias-primas renováveis tem se mostrado essencial para o desenvolvimento sustentável da sociedade. Nesse sentido, a conversão do glicerol utilizando processos catalíticos para a produção de compostos químicos de maior valor agregado está emergindo como um importante caminho para a produção de novos produtos químicos de interesse. Os pesquisadores, tanto das indústrias como dos laboratórios de pesquisa, têm intensificado a procura por alternativas e oportunidades que possam, a partir desse material, dar origem a produtos mais nobres, em particular utilizando sistemas catalíticos aplicados na converção do glicerol, por meio de reações de polimerização, oxidação, desidratação e hidrogenação, dentre outras.

2.3.3 Remoção de compostos sulfurados do petróleo

Um dos grandes problemas relacionados ao setor petrolífero no Brasil está na qualidade do combustível que é repassado à sociedade. Nas refinarias, a presença de compostos contendo enxofre tem se apresentado como um desafio

para o setor, considerando que o dilema básico no refino de petróleo brasileiro está na utilização de óleos pesados que apresentam elevado teor de enxofre, superior a 0,5% em massa. Estes óleos são os mais baratos no mercado e disponíveis em maior proporção nas bacias brasileiras. Esse tipo de petróleo, contudo, necessita de altos investimentos em tecnologias de refino, principalmente as relacionadas à remoção de constituintes heteroatômicos.

Além dos problemas relacionados à qualidade do combustível, a presença de compostos sulfurados pode proporcionar outros problemas para o setor, considerando que um óleo diesel bruto, que não passou ainda pelo processo de tratamento, apresenta, tipicamente, 1% (m/m) de enxofre e pode causar corrosão em equipamentos e tubulações, desativação de outros catalisadores do processo de refino e necessidade de controle de emissões de gases das refinarias, implicando em prejuízos ao setor industrial.

A situação para as refinarias brasileiras é particularmente preocupante quanto ao teor de enxofre e as consequências se estendem para além das fronteiras das refinarias, considerando que a poluição atmosférica está entre os grandes problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna. Distúrbios climáticos ocasionados pela liberação de compostos nocivos ao ambiente são cada vez mais frequentes. Estes compostos têm como fonte principal a queima de combustíveis fósseis nos transportes, na geração de energia e nas indústrias. Gasolina, óleo diesel e outros combustíveis contêm em sua composição compostos sulfurados. A presença de altos teores de enxofre no combustível implica na liberação para a atmosfera, durante a queima, de compostos como dissulfeto de carbono, dimetilsulfeto e SO_2 . Estes compostos, quando presentes na atmosfera, podem afetar diretamente a qualidade do ar e do ambiente, visto que o SO_2 tem uma vida média de dois a quatro dias e reage fotoquimicamente para produzir a chuva ácida, alvo de intensos debates ambientalistas. Além disso, se presente nas camadas mais baixas da atmosfera, pode representar risco

de saúde pública, pois o dióxido de enxofre pode sofrer um processo de deposição úmida nas vias respiratórias, causando desde irritação até danos pulmonares severos.

A preocupação mundial com as questões ambientais tem incentivado diversas medidas, na tentativa de diminuir os impactos negativos causados ao ambiente pela emissão desses e de outros compostos poluentes. Com isso, os órgãos competentes têm adotado medidas cada vez mais severas e restritivas. De acordo com a legislação brasileira estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução 315, de outubro de 2002 e da Resolução 373, de maio de 2006, um limite máximo de 50 mg L^{-1} de enxofre para os combustíveis, em 2010, foi estabelecido, passando para 10 mg L^{-1} em 2013 (BRASIL, 2002, 2006).

Os atuais 50 mg L^{-1} de enxofre permitidos pela legislação brasileira já provocam certo desconforto na cadeia produtiva. O nível de 10 mg L^{-1} previsto para 2013 tem sido considerado o ponto chave da indústria petroleira, uma vez que os processos de HDT (hidrotratamento) mais empregados nas refinarias apresentam grande restrições técnicas na remoção de certas classes de compostos, como benzotiofênicos (CEDEÑO-CAERO et al., 2008). O HDT é uma tecnologia consagrada na indústria do refino do petróleo, cujo início de aplicação remete ao período anterior à segunda guerra mundial.

Pesquisas visando o desenvolvimento de novas tecnologias que possam ser aplicadas à corrente do petróleo para a remoção do teor de enxofre têm recebido grande incentivo pela indústria do petróleo, a fim de melhorar a qualidade do combustível final, bem como atender às restrições vigentes.

De acordo com dados encontrados na literatura, a dessulfurização oxidativa, oxidessulfurização ou processo de oxitratamento (ODS), tem sido considerada uma alternativa para se alcançar as novas especificações determinadas pela legislação. Esse processo é tomado como o mais promissor e

economicamente viável para se alcançar os índices de contaminantes futuramente exigidos pelas regulamentações ambientais. Como alternativa complementar ao processo convencional de hidrodessulfurização atualmente empregado, a dessulfurização oxidativa é capaz de promover a oxidação dos compostos contendo enxofre, levando à formação dos sulfóxidos e sulfonas correspondentes. Estes compostos apresentam características diferentes, quando comparados ao seu precursor, podendo ser facilmente separados da fração oleosa por processo de adsorção ou extração líquido-líquido. Nos combustíveis, os compostos sulfurados são encontrados na forma de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, gás sulfídrico, tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno, como mostrado na Figura 6.

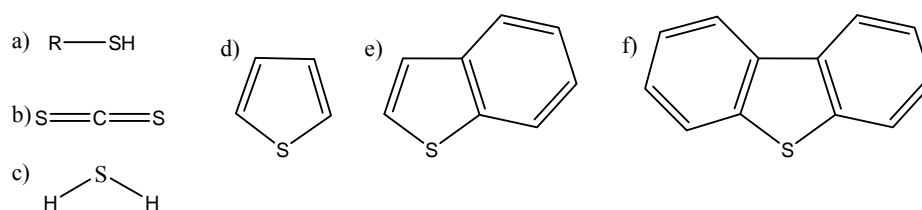


Figura 6 Esquema representativo das classes dos compostos sulfurados presentes no petróleo, sendo a) mercaptanas, b) dissulfetos, c) gás sulfídrico d) tiofeno, e) benzotiofeno e f) dibenzotiofeno

A utilização de óxidos de ferro como catalisadores em processos dessulfurização oxidativa tem sido extensivamente investigada e relatada, nos últimos anos. Frequentemente, esses óxidos estão associados a um agente oxidante forte, como peróxido de hidrogênio, uma vez que este composto é considerado não poluente, não corrosivo das unidades da refinaria, além de ter custo acessível e ser comercialmente disponível. Em vários estudos, entretanto, tem sido empregado o oxitratamento utilizando diferentes sistemas, incluindo a combinação de peróxido de hidrogênio com ácidos orgânicos de cadeia curta, como fórmico ou acético, hidroperóxidos, ozônio e O_2 . A utilização desses

sistemas tem sugerido uma maior eficiência. O ácido orgânico atua como um cocatalisador que propicia o meio ácido favorável à formação de perácidos, os quais melhoram a seletividade do H_2O_2 . Ferraz e Oliveira (2007) relatam que a formação do radical hidroxila é favorecida em presença do ácido fórmico devido à formação do grupamento perácido. A partir dos estudos teóricos, os autores demonstraram que o perácido recebe um elétron de forma preferencial em relação ao H_2O_2 , liberando maior energia com a formação do radical hidroxila.

Considerando-se os materiais constituintes da lama vermelha, principalmente a presença de fases de óxido de ferro, a realização de estudos utilizando esse resíduo como catalisador em reações catalíticas de importância tecnológica e ambiental mostrou-se altamente pertinente.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2011**. Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/?pg=58351&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1332858938159>>. Acesso em: 22 set. 2012.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, New York, v. 166, n. 1/2, p. 36-59, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Disponível em:

<<http://www.abal.org.br/english/index.asp>>. Acesso em: 20 mar. 2012.

BALAKRISHNAN, M. et al. Hydrogen production from methane in the presence of red mud: making mud magnetic. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 11, n. 1, p. 42-45, Jan. 2009.

_____. Waste materials: catalytic opportunities: an overview of the application of large scale waste materials as resources for catalytic applications. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 1, p. 16-21, Jan. 2011.

BOBICKI, E. R. et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 302-320, 2012.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 315/2002**, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre a nova etapa do Programa de Controle de Emissões Veiculares-PROCONVE. Brasília, 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?ano=todos&codlegitipo=3>>. Acesso em: 10 jun. 2012.

_____. **Resolução CONAMA N° 373/2006**, de 10 de maio de 2006. Define critérios de seleção de áreas para recebimento do Óleo Diesel com o Menor Teor de Enxofre-DMTE. Brasília, 2006. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?ano=todos&codlegitipo=3>>. Acesso em: 10 jun. 2012.

_____. **Resolução CONAMA Nº 397**, de 3 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º do art. 34 da Resolução CONAMA nº 357/05 e acrescenta os §6º e 7º. Alterada pela Resolução 410/09. Brasília, 2008.

Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, jan./fev. 2008. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100023&nrm=iso>. Acesso em: 10 jul. 2012.

CASTALDI, P. et al. Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud: a bauxite ore processing waste. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 182, n. 1/3, p. 266-272, 2010.

_____. XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 56, n. 4, p. 461-469, Aug. 2008.

CEDEÑO-CAERO, L. et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, n. 133/135, p. 244-254, 2008.

CHANG-JUN, L. I. U. et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. **Journal Environmental Science**, Beijing, v. 19, n. 10, p. 1166-1170, Oct. 2007.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 2nd ed. Oxford: Wiley-VCH, 1998. 664 p.

COSTA, E. T. de S. et al. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov./dez. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832008000600030&nrm=iso>. Acesso em: 10 ago. 2012.

COSTA, R. C. C. et al. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr VI. **Chemosphere**, Oxford, v. 78, n. 9, p. 1116-1120, Sept. 2010.

_____. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $Fe_{3-x}M_xO_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . **Catalysis Communications**, New York, v. 4, n. 10, p. 525-529, Oct. 2003.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, n. 1/3, p. 1-9, 2009.

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L. C. A. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences. **Catalysis Communications**, New York, v. 8, n. 2, p. 131-134, Feb. 2007.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions: a review. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, n. 3/4, p. 182-192, 2010.

GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: IV., old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, 46-59, 2011.

GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III., alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 60-79, 2011.

INSTITUTO MINEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. Belo Horizonte, 2011. 28 p.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. **Bauxite and alumina**. Disponível em: <<http://bauxite.world-aluminium.org/index.php?id=230>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, Sept. 2007.

KARIMI, E. et al. Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste as the catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 190, n. 0, p. 73-88, 2012.

_____. Red Mud as a catalyst for the upgrading of hemp-seed pyrolysis bio-oil. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, n. 10, p. 6586-6600, Nov. 2010.

_____. Thermal decomposition of acetic and formic acid catalyzed by red mud-implications for the potential use of red mud as a pyrolysis bio-oil upgrading catalyst. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, n. 4, p. 2747-2757, Mar. 2010.

KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II., options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 11-32, 2011.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; BANDOPADHYAY, A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 48, n. 4, p. 301-314, Oct. 2006.

LEE, Y. N. et al. Hydrogen peroxide decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ or Nd and $\text{A} = \text{K}$ or Sr) perovskites. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 215, n. 1, p. 245-256, July 2001.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, Oxford, v. 45, n. 0, p. 138-145, 2012.

MEDEIROS, M. D. A. et al. Combined processes of glycerol polymerization / carbonization / activation to produce efficient adsorbents for organic contaminants. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, London, v. 87, n. 12, p. 1654-1660, Dec. 2012.

NADAROGLU, H.; KALKAN, E.; DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. **Desalination**, Amsterdam, v. 251, n. 1/3, p. 90-95, 2010.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B, Environmental**, Amsterdam, n. 117/118, p. 29-35, 2012.

_____. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 925-929, jul./ago. 2007.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions: a review. **Clay Minerals**, Amsterdam, v. 47, n. 3, p. 285-302, June 2012.

PONTIKES, Y. et al. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. **Ceramics International**, Faenza, v. 35, n. 1, p. 401-407, 2009.

POWER, G.; GRAFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I., current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 33-45, 2011.

PULFORD, I. D. et al. Carbonised red mud: a new water treatment product made from a waste material. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 100, n. 0, p. 59-64, 2012.

RED mud project. Disponível em: <<http://www.redmud.org>>. Acesso em: 30 jun. 2012.

ROSSI, D. M. et al. Bioconversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol and ethanol by isolated bacteria from environmental consortia. **Renewable Energy**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 223-227, Jan. 2012.

SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. Adsorption of Zn(II) on activated red mud: neutralized by CO₂. **Desalination**, Amsterdam, v. 266, n. 1/3, p. 93-97, 2011.

_____. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 1/3, p. 28-34, 2010.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 1, p. 1-7, jan. 2012.

SHEN, L. et al. Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 180, p. 277-283, Jan. 2012.

SILVA FILHO, E. B.; MOTTA, D. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas Red mud: an environmental problem in alumina industry. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SILVA FILHO, E. da; ALVES, M. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 985-989, set./out. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n5/a08v31n5.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2012.

SUSHIL, S. et al. Application of industrial waste based catalysts for total oxidation of propane. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 166, n. 2, p. 568-578, Feb. 2011.

SUSHIL, S.; BATRA, V. S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 81, n. 1/2, p. 64-77, 2008.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Aluminum production wastes**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/radiation/tenorm/aluminum.html>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

WANG, S. et al. Chemosphere Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 72, n. 11, p. 1621-1635, Aug. 2008.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

**UTILIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA NATURAL E MODIFICADA NA
OXIDAÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO MODELO**

**Artigo redigido conforme norma da revista Journal Molecular Catalysis A:
Chemical “Versão Preliminar”**

Eliane C. Resende, Iara do R. Guimarães, Grasielle de M. Chagas, Mário César
Guerreiro *

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa Postal 3037.
CEP 37200-000, Lavras - MG, Brasil

* Autor correspondente Tel +55 35 3829 1625 fax + 55 35 3829 1271
e-mail: guerreiro.dqi.@ufla.br

Abstract

In this work was studied the characterization of red mud waste *in nature* also the red mud exposed a neutralization process by CO₂ and an activation process using 10% of HNO₃, these materials were applied to removal of a dye (Methylene blue), as a model molecule, in presence of H₂O₂ as oxidative agent. The materials were characterized by BET Surface Area, Infrared Spectroscopy, Powder X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM). Results showed that the high increase in surface area with the treatments (~ 60% to CO₂ and ~270% to HNO₃). The X-ray diffraction pattern showed no changes in the structure of red mud with the CO₂ treatment, but to HNO₃ treatment was verified a decrease in crystallinity and loss some characteristic diffraction. The materials were tested as a catalyst with H₂O₂, the red mud treatment with HNO₃ showed a better discoloration, removing ~50% in 3 hour. The adsorption also were tested, a removal increase with the treatment were observed corroborates with BET surface area results.

Key Word: Red Mud, Methylene Blue, Discoloration, Adsorption, Catalyst.

1. Introdução e motivação

Nos últimos anos, a utilização de resíduos e materiais de baixo custo como matéria-prima tem despertado o interesse tanto da comunidade científica quanto do setor produtivo (Ioannidou & Zabaniotou, 2007; Sushil et al., 2008; Karimi et al., 2010). O desenvolvimento de novos processos a partir de materiais alternativos tem sido alvo de diversas pesquisas ao longo dos anos, considerando o crescente interesse por processos que permitam minimizar os custos, ser ambientalmente corretos, além de contribuir para a diminuição de impactos ambientais. Com isso, a busca por novas formas de aplicação dos resíduos tem destacado diversas iniciativas interessantes e, dentre elas, a utilização da lama vermelha (Filho & Alves, 2008; Costa et al., 2010; Karimi et al., 2010; Balakrishnan, et al. 2011; Karimi et al., 2012).

A lama vermelha é um resíduo constituído por sólidos insolúveis, disperso em um meio altamente básico, gerado pela digestão alcalina da bauxita para a produção da alumina através de processo Bayer (Gräfe et al., 2011). Atualmente, estima-se que cerca 3 bilhões de toneladas de lama vermelha estejam estocadas em todo o mundo (Red Mud Project, 2012). Segundo o Comitê Internacional para Estudo de Bauxita, Alumina e Alumínio, um adicional de 120 milhões de toneladas por ano de lama vermelha vem sendo gerado (ICSOBA, 2011).

Como principais constituintes, a lama vermelha apresenta Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , CaO , MgO e outros elementos em menor quantidade (Sushil et al., 2008; Wang et al., 2008; Gräfe et al., 2011). Devido à sua natureza altamente alcalina, muitos são os riscos e impactos negativos associados ao resíduo. Com isso, sua destinação adequada representa um grande desafio para a indústria do alumínio, que gasta milhões de dólares com esta prática (Wang et al., 2008; Sushil et al., 2011).

Em trabalhos recentes tem sido destacada a utilização da lama vermelha como catalisador, sendo considerada uma boa alternativa para minimizar os impactos ambientais e ecológicos associados ao resíduo, bem como contribuir para o desenvolvimento econômico e sustentável do setor (Sushil et al., 2008). Dada a reconhecida atividade catalítica em reações oxidativas de alguns óxidos presentes na lama vermelha, a utilização do resíduo como catalisador é uma grande estratégia, proporcionando a motivação para este estudo.

A presença de contaminantes orgânicos também sempre constituiu um sério problema para o setor produtivo, pois são muitas as indústrias geradoras de efluentes contendo altas taxas de compostos orgânicos. Durante os últimos anos, pesquisadores têm relatado a eficiência dos processos oxidativos avançados ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/TiO_2 , O_3/UV) na mitigação de problemas ambientais causados por compostos orgânicos recalcitrantes que envolvem a geração *in situ* de radicais altamente oxidantes, como o radicais hidroxila (OH^\bullet) (Houas et al., 2001; Castro et al., 2009; Pereira et al., 2012). Estes processos têm recebido especial atenção, emergindo como uma importante tecnologia capaz de promover a oxidação e a destruição de uma grande variedade de contaminantes orgânicos em efluentes e/ou águas residuais (Andreozzi et al., 1999; Filho & Alves, 2008; Chu et al., 2012; Guimarães et al., 2012). A utilização de agentes oxidantes menos onerosos e ambientalmente corretos tem sido preferida, tais como o H_2O_2 , considerado um oxidante verde, pois, quando decomposto, leva à formação de H_2O e O_2 (Sheldon et al., 2007). Com isso, no presente trabalho, a lama vermelha foi estudada na remoção de corantes em meio aquoso, como material adsorvente e como catalisador em presença de H_2O_2 . A lama vermelha foi utilizada *in natura* e exposta a dois tratamentos: i) neutralização com dióxido de carbono e ii) ativação com o ácido nítrico.

2 Experimental

Materials

A lama vermelha utilizada neste trabalho foi cedida pela Alcoa S.A., Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil. O resíduo foi previamente seco, a 60 °C, em estufa e, em seguida, foi macerado e peneirado.

Durante os testes experimentais foi utilizada a lama vermelha *in natura* e também submetida a dois tratamentos: (i) neutralização com CO₂ e (ii) ativação com ácido nítrico. O tratamento com CO₂ foi aplicado, a fim neutralizar o resíduo, que se dá pela formação do HCO₃⁻ em solução quando CO₂ é borbulhado. Este tratamento também contribui para a redução de sódio e cálcio pela formação de carbonatos e bicarbonatos solúveis que são eliminados durante o processo de lavagem. O tratamento com ácido foi utilizado para melhorar as propriedades físicas do material, como aumento da área superficial dada pela desorganização da estrutura. Os materiais estudados foram denominados LV_Nat, LV_CO₂ e LV_HNO₃, para a lama vermelha natural, tratada com CO₂ e tratada com ácido nítrico, respectivamente.

A LV_CO₂ foi preparada utilizando-se 100 g de lama vermelha *in natura* dispersa em 500 mL de água. Em seguida, foi borbulhada com CO₂ sob um fluxo de 30 mL min⁻¹ proveniente de um cilindro sob pressão. O pH da suspensão foi se alterando de próximo 10,0 para cerca de 6,0. O material foi submetido a sucessivas lavagens com água e borbulhado com CO₂ até pH = 6,0 constante. O material foi seco em estufa, por 12 horas, a 60 °C.

A LV_HNO₃ foi preparada a partir da lama vermelha previamente neutralizada com CO₂, seguida por um tratamento utilizando 10% de HNO₃. Foram utilizados 50 g de LV_CO₂ e 10% (m/m) de HNO₃ concentrado (Aldrich, 63%), que foram colocados em contato com 100 mL de água. A mistura foi mantida sob agitação, por 2 horas, a 80 °C, até a completa evaporação da água e, em seguida, foi mantida em estufa, por 12 horas, a 60 °C. O material, então, foi

submetido ao processo de calcinação em forno tubular sob atmosfera inerte de N₂, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, até 150 °C, permanecendo por 1 hora na temperatura final.

Caracterização dos materiais

Os materiais estudados neste trabalho foram caracterizados quanto à composição mineralógica determinada pelo método de digestão por ácido sulfúrico. Os resultados foram expressos como óxidos (Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅) (EMBRAPA, 1997). A quantidade de sódio, antes e após o tratamento com CO₂, foi determinada por espectrometria de chama. As amostras foram digeridas seguindo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998). A área superficial BET foi determinada utilizando-se um equipamento Quantachrome AUTOSORB-1. Todas as amostras foram degaseificadas a 110 °C, por 12 horas. A área superficial foi determinada pela isoterma de adsorção e dessorção de N₂, a 77 K. Os grupos superficiais foram estudados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se um espectrômetro Digilab Excalibur, FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 scans, sob a forma de pastilhas de KBr. A amostra foi macerada e homogeneizada com razão de 1:50 (LV:KBr). Os difratogramas de raios x foram obtidos em um analisador Phillips, modelo PW1830/40, com radiação CoK α ($\lambda=1,7497 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e voltagem de 45 kV, varredura de 10 a 80° (2 θ) a razão de 1° min⁻¹. A morfologia dos materiais foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, em equipamento FEI Inspect 50S, com tensão de 15 kV. O espectro Mössbauer foi obtido em um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE, modelo MA250 e fonte de ⁵⁷Co/Rh.

Testes de adsorção

Para o teste de adsorção foi utilizada uma solução de azul de metileno (AM) como composto modelo. A cinética de adsorção foi realizada em um teste de batelada com 10 mg de material e 10 mL de solução de AM (10 mg L^{-1}). A concentração do AM foi monitorada em intervalos pré-determinados por espectroscopia de UV-visível no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$). Todas as soluções tiveram o pH corrigido, utilizando-se solução de HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e mantidas a $\text{pH} = 5,5 \pm 1$.

Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada a partir dos testes de decomposição de peróxido de hidrogênio e pela descoloração da solução da molécula modelo AM em presença de H_2O_2 como agente oxidante. No teste de decomposição de peróxido de hidrogênio foram utilizados 1 mL de solução de H_2O_2 com concentração de 50% ($0,032 \text{ mol}$), 1,5 mL de água e 15 mg de material. A decomposição foi monitorada pela formação do O_2 gasoso em um sistema fechado, medido pelo deslocamento de ar em uma bureta acoplada ao sistema. O sistema foi mantido sob agitação magnética, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} 5,5 \pm 1,0$.

A cinética de descoloração da solução de AM foi realizada utilizando-se 10 mg de material, 9,9 mL da solução de AM (10 mg L^{-1}) e 0,1 mL de H_2O_2 (50%). Todas as reações tiveram o pH ajustado e mantido em $5,5 \pm 1,0$. Em intervalos pré-determinados, as amostras foram centrifugadas e a concentração remanescente foi determinada por espectroscopia de UV-Visível, em um espectrômetro Shimadzu UV-1601 PC.

Para todos os materiais foi realizado o teste de lixiviação. O material foi colocado em contato com água, em seguida foi centrifugado e separado. A partir da água remanescente, foi preparada uma solução de AM (10 mg L^{-1}) e, em

seguida foi adicionado o agente oxidante H_2O_2 e a concentração monitorada, em intervalos pré-determinados.

Resultados e discussão

Caracterização dos materiais

As análises para a determinação da composição mineralógica da lama vermelha *in natura*, neutralizada com CO_2 e ativada com HNO_3 foram realizadas no Laboratório de Ciências dos Solos da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se o método por ataque sulfúrico. Os elementos foram expressos na forma de seus óxidos, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição mineralógica da lama vermelha *in natura* e após os tratamentos.

Materiais	Fe₂O₃%	SiO₂%	Al₂O₃%	TiO₂%
LV_Nat	19,4	20,4	28,0	3,6
LV_CO ₂	20,4	20,6	27,0	2,9
LV_HNO ₃	18,4	18,4	25,5	2,6

De acordo com os valores encontrados para os teores de óxidos presentes na lama vermelha, pode-se observar que os tratamentos não promoveram mudanças significativas na composição de óxido de ferro dos materiais. Os teores dos óxidos observados para os materiais estudados apresentaram-se semelhantes aos encontrados em outros trabalhos (Costa et al., 2008; Sushil et al., 2008). Na literatura é relatada uma variação na composição de lama vermelha proveniente de diferentes locais, como exemplificado a seguir: Fe₂O₃ 60,4, 6,5%; Al₂O₃ 48,0, 6,9%; SiO₂ 22,9, 2,5%; TiO₂ 22,6, 3,4%; Na₂O 16,0, 1,0; CaO 38,8, 0,5%; MgO 1,8, 0,2 e K₂O 1,2, 0,02%. Esta variação está diretamente relacionada com a origem do mineral, com a qualidade da bauxita

utilizada e com as condições empregadas no processo Bayer (Sushil et al., 2008; Gräfe et al., 2011).

Os valores encontrados para o teor total de sódio (Na) na lama vermelha *in natura* e após neutralização com CO₂ foram de 3,58 g L⁻¹ e 2,42 g L⁻¹, respectivamente. Quando expressos em termos de porcentagem no extrato, verificou-se diminuição de ~35% no teor de sódio, em decorrência do tratamento com CO₂.

Na Figura 1 podem-se observar as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais estudados. As áreas superficiais BET encontradas foram de 8,48 m² g⁻¹, 13,68 m² g⁻¹ e 31,79 m² g⁻¹, para LV_Nat, LV_CO₂ e LV_HNO₃, respectivamente. Observa-se que os tratamentos proporcionaram um aumento significativo na área BET dos materiais. O tratamento com CO₂ promoveu um aumento cerca de 160%, possivelmente pela eliminação de impurezas minerais como Na e Ca dispersos na superfície e pela desobstrução de poros e cavidades. O tratamento com o ácido nítrico mostrou-se mais efetivo, resultando em um aumento de ~370%.

Alguns autores têm destacado que tratamentos com ácidos, de forma geral, propiciam o aumento da área específica do sólido, devido à desorganização da estrutura, bem como à eliminação de diversas impurezas minerais e criação de sítios vacantes (Prado et al., 2012). Em outros trabalhos também foi observado um aumento da área da lama vermelha após tratamento com ácido nítrico (Wang et al., 2005; Huang et al., 2008).

De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas da LV_Nat e LV_CO₂ seguem o perfil das isotermas do tipo II com baixa adsorção de N₂ em baixas pressões, comportamento típico para sólidos não porosos ou mesoporos, perfil normalmente observado em óxidos de ferro (Leofanti et al., 1998; Cornell & Schwertmann, 1998). A presença de mesoporos nas amostras pode ser confirmada pela presença de poros com diâmetro interno maior que 20 Å,

apresentados pelo gráfico de distribuição de poros, mostrado no canto superior esquerdo da Figura 1. Para a LV_HNO₃, um perfil diferente foi observado com comportamento de isothermas do tipo IV, pelo aparecimento da histerese característica de materiais mesoporosos (Leofanti et al., 1998). O elevado aumento na área superficial observado para a LV_HNO₃, bem como o aumento no volume de poros, sugere mudanças na estrutura da lama vermelha, proporcionadas pelo tratamento com ácido.

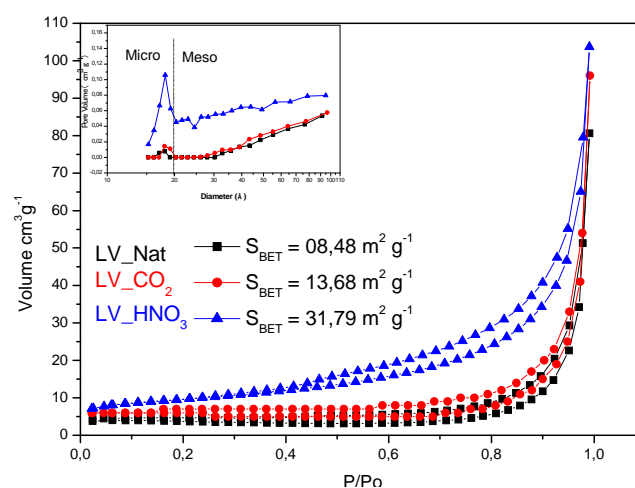


Figura 1: Isotherma de adsorção e dessorção N₂ dos materiais estudados.

Os difratogramas de raios X dos materiais são mostrados na Figura 2. Foram identificados perfis correspondentes a fases de óxidos de ferro e aluminossilicato com bandas largas, características de materiais com baixa cristalinidade, apresentando linhas de difração de baixa intensidade. De acordo com a base de dados JCPDS, foi identificada a coexistência das fases goethita, hematita e cancrinita; outras, em menor cristalinidade, não foram observadas. Outras fases de óxidos metálicos amorfo podem estar presentes na composição da lama, como reportado por Wang et al. (2008). Para o material tratado com

ácido nítrico, observam-se o desaparecimento ou a diminuição das difrações em $2\theta = 15, 23, 40, 48$ e 63 , sugerindo a diminuição da cristalinidade do material, corroborando os resultados de aumento na área superficial proporcionado pela desorganização da estrutura (Huang et al., 2008).

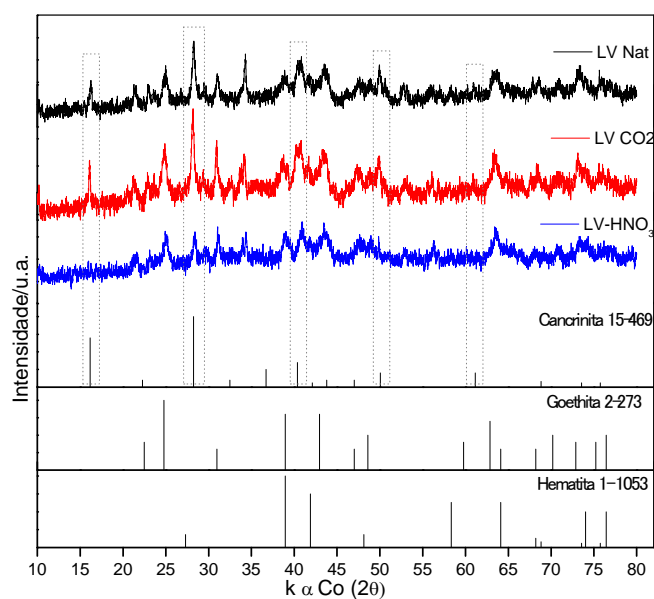


Figura 2: Difratoograma de raios X dos materiais estudados (LV_Nat, LV_CO₂, LV_HNO₃).

Os materiais foram também caracterizados por espectroscopia Mössbauer.

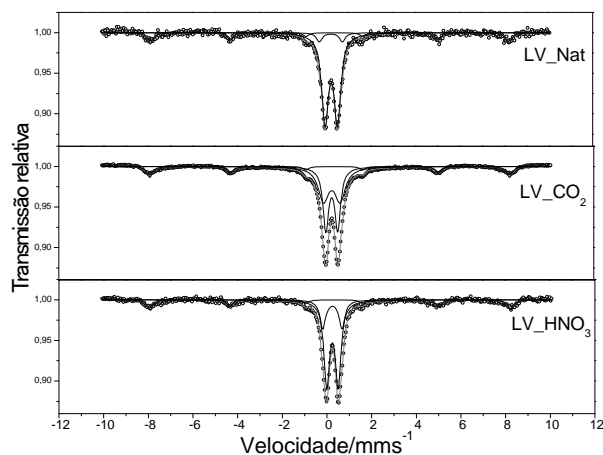


Figura 3: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os materiais estudados.

Analisando-se os espectros Mössbauer, pode-se constatar que os tratamentos não promoveram mudanças no perfil das fases de óxido de ferro presentes no material. Os materiais apresentam a predominância de cristais de pequeno tamanho, conforme indicado pelo acentuado duplete central, corroborando os dados de difração de raios X.

Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos pelos ajustes do espectro são descritos na Tabela 2. Foram obtidos os valores de campo hiperfino (B_{hf}) de 50, 50 e 50,1 tesla, respectivamente para a LV_Nat, LV_CO₂ e LV_HNO₃, sugerindo a presença de um sexteto característico da fase de ferro hematita (α -Fe₂O₃). Para uma hematita pura, são, normalmente, observados valores de campo hiperfino de 52 tesla. Desvios dos valores calculados dos parâmetros Mössbauer estão relacionados a materiais com baixa cristalinidade ou presença de impurezas (Si, Al) (Cornell & Schwertmann, 1998). Segundo Grave e colaboradores, as fases hematita e goethita, quando apresentam substituição isomórfica, por exemplo, (Si, Al) são acompanhadas por uma diminuição do valor de campo hiperfino (Grave, 1991). Como observado, as fases goethita (α -

FeOOH) e hematita (α -Fe₂O₃) identificadas pela difratometria de raios X também estão presentes como partículas extremamente pequenas, dando origem aos dupletos centrais, característicos de materiais superparamagnéticos com partículas menores que 20 nm (Fabris et al., 2002). Os resultados encontrados a partir dos espectros Mössbauer corroboram relatos da literatura nos quais a lama vermelha apresenta em sua constituição nanopartículas (Red Mud Project, 2012). Alguns autores relatam, ainda, que a formação de dupletos é favorecida em goethitas contendo vacância de oxigênio, e a quantidade de vacância tende a aumentar com a diminuição do tamanho de partícula (Kennedy et al., 1992).

Tabela 2: Parâmetros hiperfino obtidos pelo ajuste Mössbauer.

Amostra	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\epsilon \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	<i>Área relativa/%</i>
LV_Nat	0,36	-0,21	50	17
	0,33	1,03	-	7
	0,35	0,55	-	76
LV_CO₂	0,36	-0,20	50	15
	0,34	0,74	-	42
	0,34	0,53	-	43
LV_HNO₃	0,34	-0,17	50.1	15
	0,34	0,85	-	22
	0,35	0,51	-	62

São apresentados, na Figura 4, os espectros de infravermelho (FTIR) dos materiais. Observa-se que as bandas de absorção típicas dos óxidos presentes na lama vermelha são similares para os três materiais estudados. Para todos os materiais, em 530 e 470 cm⁻¹ observam-se bandas referentes à ligação Fe-O de goethita e hematita; vibrações da ligação Si-O-Al também são relatadas nesta região (Sahu et al., 2011; Yadav et al., 2010). Bandas sobrepostas situadas na região de 1.000 cm⁻¹ são atribuídas à deformação angular da ligação Al-O e Si-O (Prado et al., 2012). Pelo espectro da LV_HNO₃ pode ser observada a diminuição da banda na região de 1.000 cm⁻¹, sustentando a hipótese de

desorganização da estrutura e diminuição da cristalinidade neste material. Na LV_Nat e na LV_CO₂ foram observadas bandas próximas a 1.440, referentes a estiramento vibracional de C-O, confirmando a presença de CO₃⁻². Essa banda não aparece no espectro da lama tratada com ácido (LV_HNO₃), como observado previamente por Sahu et al. (2010). Bandas referentes a estiramentos vibracionais de ligações O-H e H-O-H, presentes em goethita e hematita, e água adsorvida são observadas na região entre 3.100 a 3.700 cm⁻¹ e em ~1.644 cm⁻¹. A banda em 3.143 cm⁻¹ é referente a OH de superfície e, em 3.487, com menor intensidade, referente a OH interno de goethita e OH não estrutural de hematita (Cornell & Schwertmann, 1998). A banda em 1.380 cm⁻¹ no espectro da LV_HNO₃ é atribuída à presença de NO₃⁻ ligado à superfície do material após o tratamento com ácido e nítrico (Cornell & Schwertmann, 1998).

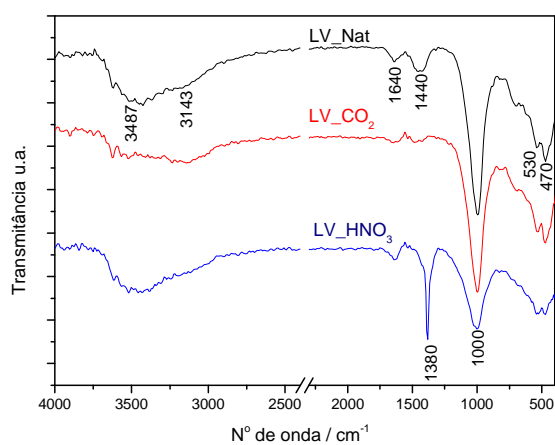


Figura 4: Espectros de infravermelho dos materiais.

A ligação de ânions (NO_3^- , PO_4^- , SO_4^- , Cl^-) aos metais presentes na superfície da lama vermelha já tem sido reportada, promovendo alterações na estrutura, devido à perda de água e à formação de vacâncias na estrutura do material por uma possível lixiviação do sal formado (M-ânion) (Cornell & Schwertmann, 1998). O tratamento com ácido nítrico pode promover a incorporação de grupos nitratos na superfície de óxidos metálicos, seguindo o esquema representativo mostrado na Figura 5, em que M pode ser Fe, Al ou Si.

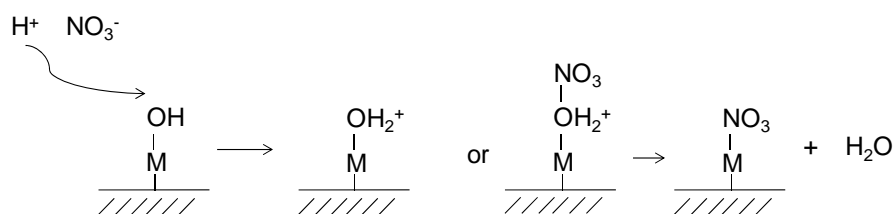


Figura 5: Esquema representativo da superfície da lama vermelha após o tratamento com HNO_3 .

A decomposição térmica dos materiais foi estudada por análise termogravimétrica (TGA) sob atmosfera de inerte (N_2). Na Figura 6 são apresentados os perfis de perda de massa dos materiais. Foram observadas três regiões de perda de massa para a lama vermelha *in natura* e para a neutralizada com CO_2 . Estes materiais apresentaram elevada similaridade. A primeira região, entre 25-200 °C, apresentou perda de massa constante de ~4%, correspondente à água de hidratação. Na segunda região, entre 200-400 °C, observaram-se 6% de perda de massa referente a hidroxilas estruturais de óxidos de ferro (Cornell & Schwertmann, 1998). A terceira perda de massa foi observada após 550 °C, correspondente à desidratação de compostos contendo alumínio, como bohemita e gibsita, levando à formação de óxido de alumínio e silício (Castaldi et al., 2008). A LV_ HNO_3 apresenta apenas duas regiões de perda de massa: a primeira, de 25 a 200 °C, referente à perda de água de hidratação (~8%) e a

segunda região, com maior perda de massa (~14%), possivelmente correspondente à perda de hidroxilas estruturais e decomposição de nitrato sob a forma de NO_2 . Acredita-se que a desorganização na estrutura promovida pelo tratamento com ácido levou a uma diminuição na cristalinidade do material, como observado no difratograma de raios X, facilitando as perdas de hidroxilas estruturais, provocando diminuição da estabilidade térmica do material.

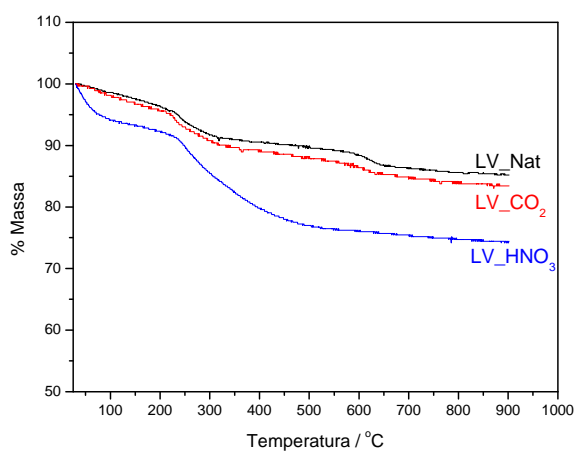


Figura 6: Curvas de análise termogravimétrica.

A caracterização morfológica dos materiais estudados é mostrada na Figura 7. A partir da imagem por MEV, constatou-se que a LV se apresenta como aglomerados de partículas, com distribuição de tamanho irregular. Nenhuma diferença visual na morfologia dos materiais foi observada em decorrência dos tratamentos.

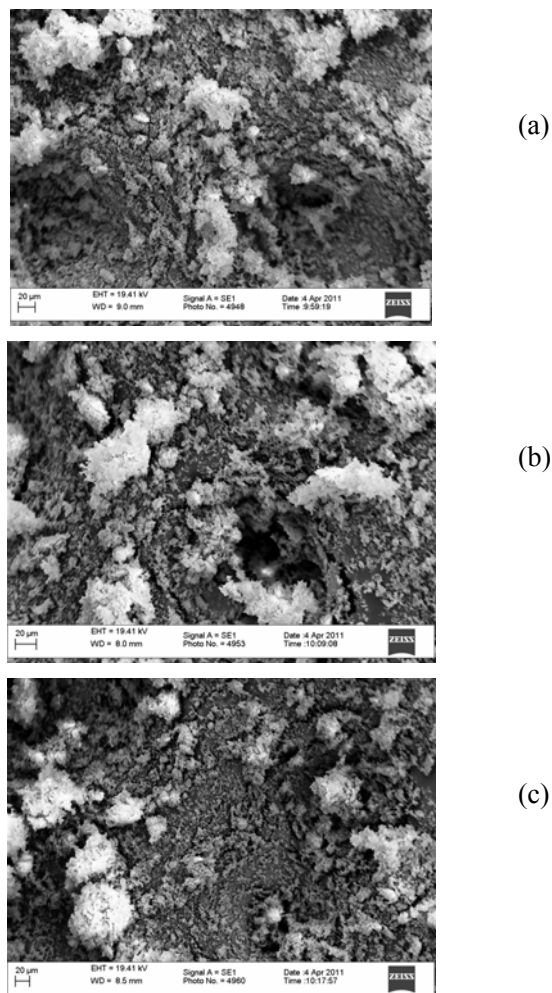


Figura 7: Micrografia dos materiais estudados: (a) LV_Nat, (b) LV_CO₂, (c) LV_HNO₃

Teste de adsorção

De acordo com os resultados apresentados pela cinética de adsorção (Figura 7), para a molécula modelo azul de metileno, observa-se que LV_CO₂ e LV_HNO₃ apresentaram maior capacidade de adsorção. O aumento na adsorção, em decorrência dos tratamentos, corrobora o aumento observado na área

superficial dos materiais, como mostrado no canto inferior esquerdo da Figura 8. Os resultados mostram que o efeito de aumento da área superficial BET representa considerável influência na capacidade de adsorção de um material.

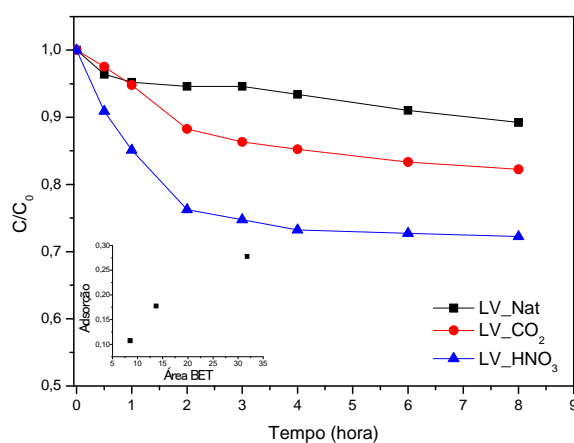


Figura 8: Cinética de adsorção da molécula modelo azul de metileno em pH 5,5±1,0, T = 25±1 °C.

Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi estudada por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio e a consequente formação de O₂ (H₂O_{2(aq)} → H₂O_(aq) + ½O_{2(g)}). Os perfis de decomposição são apresentados na Figura 9, na qual se observa que todos os materiais apresentaram-se ativos na decomposição de peróxido.

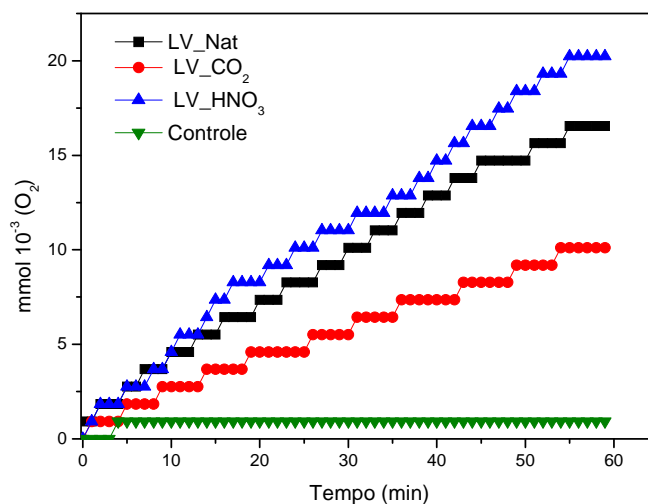


Figura 9: Decomposição de peróxido de hidrogênio (0,032 mol), pH 5,5±1.

Os testes de evolução de O₂ também foram realizados na presença de compostos orgânicos, a fim de inferir sobre o mecanismo de decomposição. De acordo com a literatura, os mecanismos de decomposição de peróxido mais relatados são via radicalar e do tipo vacância. No mecanismo via radicalar, a formação de O₂ é inibida na presença de compostos orgânicos, pois o radical hidroxila pode atuar como oxidante, levando a uma competição entre a geração de O₂ e a oxidação do composto orgânico, provocando diminuição na formação de O₂. Neste sistema, o catalisador é oxidado, doando um elétron para H₂O₂, que se decompõe formando o íon (OH⁻) e o radical hidroxila (OH[•]). Esse radical pode reagir com outra molécula de H₂O₂, produzindo o radical hidroperóxido, que é capaz de regenerar o catalisador, levando à formação H⁺ e O₂ molecular. No mecanismo do tipo vacância, a decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre na superfície do catalisador, em que um átomo de oxigênio da molécula de H₂O₂ é adsorvido em um sítio vacante. Esse oxigênio pode interagir com outro oxigênio adsorvido ou com uma molécula de H₂O₂, levando à formação de

O_{2(g)}. Neste mecanismo, a presença do composto orgânico não interfere de forma significativa na formação de O₂, que acontece na superfície do catalisador (Costa et al., 2003). O esquema representativo dos dois mecanismos de decomposição de peróxido de hidrogênio é mostrado na Figura 10.

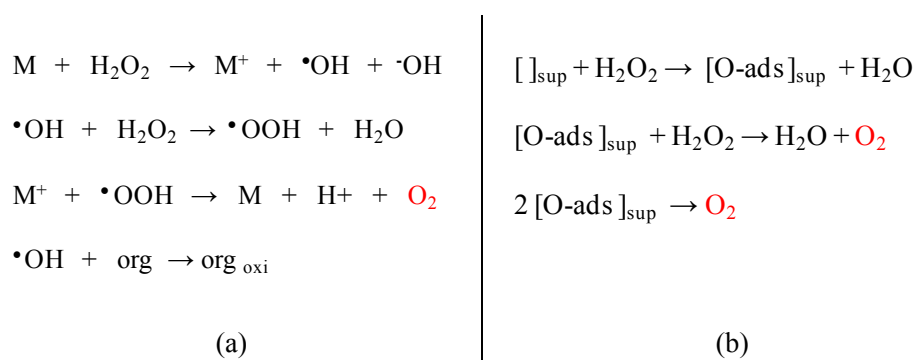


Figura 10: Mecanismo representativo de decomposição de peróxido de hidrogênio: (a) mecanismo via radicalar, (b) mecanismo do tipo vacância.

Pelos resultados em presença dos compostos orgânicos quinolina e fenol, nenhuma alteração significativa foi observada no perfil de evolução de O₂, como mostrado na Figura 11, levando a acreditar que o mecanismo de decomposição de H₂O₂ seja do tipo vacância, comportamento semelhante ao observado por Oliveira et al. (2007), utilizando óxidos de ferro na fase goethita contendo nióbio.

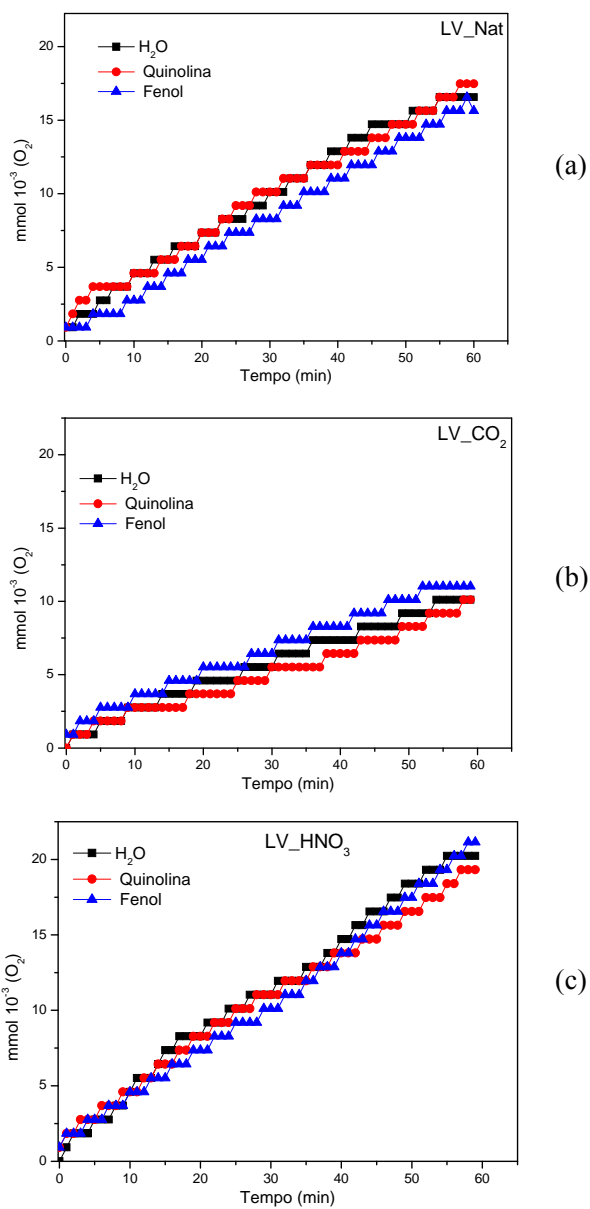


Figura 11: Decomposição de peróxido de hidrogênio (0,032 mol) em presença dos compostos orgânicos quinolina e fenol (pH $5,5 \pm 1$).

Para os estudos de oxidação, a molécula de azul de metileno foi utilizada como molécula modelo, por apresentar características interessantes que permitem seu uso como modelo molecular, tais como: i) alta solubilidade em água, ii) ser facilmente monitorada por espectroscopia UV-Vis e iii) apresenta comportamento similar ao dos corantes têxteis, que são considerados uma importante classe de contaminantes orgânicos. A oxidação do AM foi monitorada pela descoloração da solução no decorrer da reação. A perda de cor corresponde à formação de intermediários oxidados (Magalhães et al., 2008).

Pelos resultados apresentados na Figura 12, verifica-se que os materiais apresentaram-se ativos na oxidação da molécula de AM, sendo LV_HNO₃ o material com maior atividade, quando comparado aos demais. A partir da cinética de oxidação, pode-se verificar que, nas quatro primeiras horas de reação, a LV_HNO₃ apresenta-se altamente ativa. No entanto, após este período, a remoção de cor da solução torna-se constante, sugerindo a perda da atividade pelo material. Considerando a alta capacidade de adsorção observada para esse material, acredita-se que o corante seja adsorvido, primeiramente, na superfície do material e, em seguida, oxidado. Contudo, após 4 horas de reação, o efeito do processo de adsorção se sobrepõe ao efeito da oxidação. Possivelmente, nesse momento, os sítios ativos do material ficam recobertos pela molécula adsorvida e, devido ao impedimento espacial promovido pelo AM, a aproximação do peróxido até sítio vacante é impedida, fazendo com que o catalisador perca sua atividade.

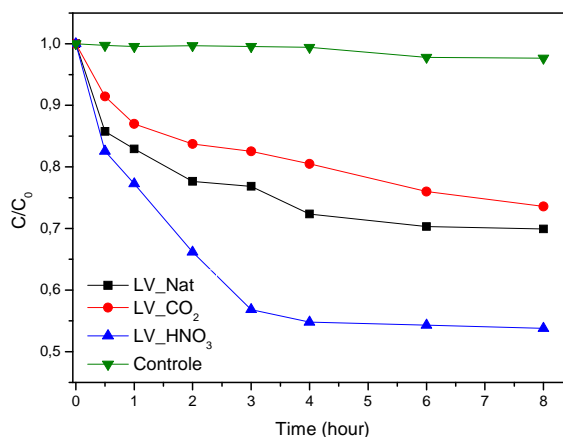


Figura 12: Cinética de oxidação da molécula modelo de AM (10 mg L^{-1}) com H_2O_2 em presença da LV_Nat, LV_CO₂ e LV_HNO₃, $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$, 10 mg de material, pH $5,5 \pm 1$.

Como verificado a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, acredita-se que o mecanismo pelo qual se processa a oxidação do corante seja do tipo vacância. Neste mecanismo não está envolvida a formação de radicais hidroxila como intermediários na decomposição do peróxido de hidrogênio e a oxidação da molécula ocorre na superfície do catalisador, como mostrado no esquema representativo na Figura 13. Neste modelo, a molécula de H_2O_2 se aproxima da superfície do catalisador e um dos átomos de oxigênio é adsorvido pelo sítio vacante presente na estrutura do catalisador, liberando uma molécula de água. O oxigênio ataca a dupla ligação da molécula modelo e se liga à estrutura do corante, tornando o sítio vacante livre para que outra molécula de peróxido de hidrogênio se aproxime, continuando o ciclo de oxidação (Costa et al., 2003). Contudo, o efeito de adsorção foi bastante pronunciado, ficando a superfície do catalisador recoberta pelas moléculas de AM adsorvidas, impedindo a ação do H_2O_2 .

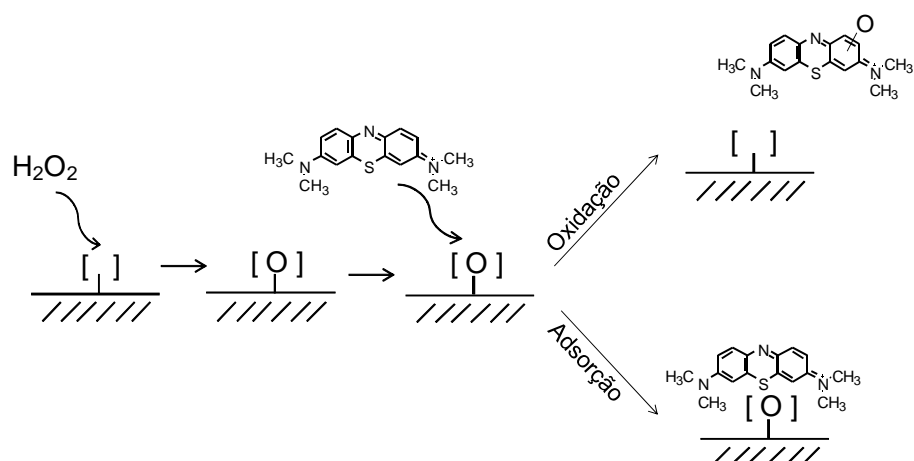


Figura 13: Esquema representativo processo de oxidação do AM

Todos os materiais foram testados quanto à lixiviação de espécies ativas. Os testes foram realizados em $\text{pH } 5,5 \pm 1$. De acordo com os resultados encontrados, não foi observada a remoção de cor, evidenciando a heterogeneidade do processo.

Conclusão

A partir das caracterizações realizadas, verifica-se que os tratamentos foram eficientes, proporcionando interessantes mudanças nas características da lama vermelha, como um considerável aumento na área superficial BET dos materiais. O tratamento com ácido promoveu redução da cristalinidade do material, devido à desorganização da estrutura, confirmada pelo difratograma de raios X. De acordo com os testes de adsorção e oxidação realizados, observa-se que as modificações proporcionadas pelo tratamento com ácido nítrico promoveram um significativo aumento na capacidade de adsorção do material, bem como na atividade catalítica. A lama vermelha apresenta grande potencial

para ser utilizada como matéria-prima para a produção de materiais modificados com aplicações em catálise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, New York, v. 166, n. 1/2, p. 36-59, 2011.

ANDREOZZI, R. et al. R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 53, 1, p. 51–59, 1999.

BALAKRISHNAN, M. et al. Hydrogen production from methane in the presence of red mud: making mud magnetic. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 11, n. 1, p. 42-45, Jan. 2009.

BALAKRISHNAN, M. et al. Waste materials – catalytic opportunities: an overview of the application of large scale waste materials as resources for catalytic applications. **Green Chemistry**, Cambridge, v.13, n. 1, p. 16-24 2011.

BOBICKI, E. R. et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 302-320, 2012.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, jan./fev. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100023&nrm=iso>. Acesso em: 10 jul. 2012.

CASTALDI, P. et al. Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud: a bauxite ore processing waste. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 182, n. 1/3, p. 266-272, 2010.

_____. XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 56, n. 4, p. 461-469, Aug. 2008.

- CASTRO, C. S. et al. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam, v. 367, n. 1, p. 53–58, 2009.
- CEDEÑO-CAERO, L. et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, n. 133/135, p. 244-254, 2008.
- CHANG-JUN, L. I. U. et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. **Journal Environmental Science**, Beijing, v. 19, n. 10, p. 1166-1170, Oct. 2007.
- CHU, L. et al. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 86, n. 4, p. 409–414, 2012.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 2nd ed. Oxford: Wiley-VCH, 1998. 664 p.
- COSTA, E. T. de S. et al. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov./dez. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832008000600030&nrm=iso>. Acesso em: 10 ago. 2012.
- COSTA, R. C. C. et al. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr VI. **Chemosphere**, Oxford, v. 78, n. 9, p. 1116-1120, Sept. 2010.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, n. 1/3, p. 1-9, 2009.
- DUARTE, F. et. al. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process. **Fuel**, New York, v. 90, n. 6, p. 2158–2164, 2011.
- EMBRAPA, C. N. de P. em S. **Manual de métodos de análise de solo**. 2nd ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212 p.

FABRIS, J. D.; Michael, J.; Coey, D. **Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais**. 1 ed. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2002. 59 p.

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L. C. A. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences. **Catalysis Communications**, New York, v. 8, n. 2, p. 131-134, Feb. 2007.

FILHO, E. da S. et. al. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 985–989, 2008.

FILHO, S., & Motta, D. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas Red mud: An environmental problem in alumina industry. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.12, n.2, p. 322–338, 2007.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions: a review. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, n. 3/4, p. 182-192, 2010.

GRAVE, D. Mossbauer effects of aluminium substitution in hematite and goethite. **Physics and chemistry of the earth**, New York, v. 18, n. 1, p. 87–104, 1991.

GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: IV., old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, 46-59, 2011.

GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III., alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 60-79, 2011.

GUIMARÃES, J. R. et al. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 110, 33–39. 2012.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HUANG, W. et al. Phosphate removal from wastewater using red mud. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 158, n. 1, p. 35–42, 2008.

Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira - Ibram Disponível em <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001669.pdf>. Acesso em 9 nov. 2012.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. **Bauxite and alumina**. Disponível em: <<http://bauxite.world-aluminium.org/index.php?id=230>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, Sept. 2007.

KARIMI, E. et al. Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste as the catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 190, n. 0, p. 73-88, 2012.

_____. Red Mud as a catalyst for the upgrading of hemp-seed pyrolysis bio-oil. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, n. 10, p. 6586-6600, Nov. 2010.

_____. Thermal decomposition of acetic and formic acid catalyzed by red mud-implications for the potential use of red mud as a pyrolysis bio-oil upgrading catalyst. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, n. 4, p. 2747-2757, Mar. 2010.

Kennedy, S. J. The Néel temperature of fine particle goethite, **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, New York, v. 109, n. 2-3, p. 260–264, 1992.

KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II., options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 11-32, 2011.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; BANDOPADHYAY, A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 48, n. 4, p. 301-314, Oct. 2006.

LEE, J. D.; **Química Inorgânica não tão Concisa** 1st ed., São Paulo: E. Blucher, 1999. 528 p.

LEE, Y. N. et al. Hydrogen peroxide decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ or Nd and $\text{A} = \text{K}$ or Sr) perovskites. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 215, n. 1, p. 245-256, July 2001.

LEOFANTI, G. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, n. 1-3, p. 207–219, 1998.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, Oxford, v. 45, n. 0, p. 138-145, 2012.

MAGALHÃES, F. et al. Characterization and Catalytic Activity in H₂O₂ Reactions 3 . Results and Discussion. **Materials Research**, Amsterdam, v. 11, n. 3, p. 307–312, 2008.

MEDEIROS, M. D. A. et al. Combined processes of glycerol polymerization / carbonization / activation to produce efficient adsorbents for organic contaminants. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, London, v. 87, n. 12, p. 1654-1660, Dec. 2012.

NADAROGLU, H.; KALKAN, E.; DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. **Desalination**, Amsterdam, v. 251, n. 1/3, p. 90-95, 2010.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 51, n. 3, p. 385–389, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B, Environmental**, Amsterdam, n. 117/118, p. 29-35, 2012.

_____. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 925-929, jul./ago. 2007.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions: a review. **Clay Minerals**, Amsterdam, v. 47, n. 3, p. 285-302, June 2012.

PONTIKES, Y. et al. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. **Ceramics International**, Faenza, v. 35, n. 1, p. 401-407, 2009.

POWER, G.; GRAFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I., current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 33-45, 2011.

PRADO, C. M. R. et al. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, n. 1, p. 111-117, 2012.

PULFORD, I. D. et al. Carbonised red mud: a new water treatment product made from a waste material. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 100, n. 0, p. 59-64, 2012.

ROSSI, D. M. et al. Bioconversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol and ethanol by isolated bacteria from environmental consortia. **Renewable Energy**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 223-227, Jan. 2012.

SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. Adsorption of Zn(II) on activated red mud: neutralized by CO₂. **Desalination**, Amsterdam, v. 266, n. 1/3, p. 93-97, 2011.

_____. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 1/3, p. 28-34, 2010.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 1, p. 1-7, jan. 2012.

SCHLAF, M. et al. Red Mud as a catalyst for the upgrading of pyrolysis bio-oil. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, Amsterdam, v. 242, n. 1, p. 28-29, 2011.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. **Green Chemistry and Catalysis** 1st ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. 433 p.

SHEN, L. et al. Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 180, p. 277-283, Jan. 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; Webster, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 6th ed. Verlag: WILEY-VCH, 2006. 475 p.

SOUZA, W. F.; Pereira, M. C.; A. Oliveira, L. C. Amphiphilic catalysts based on onion-like carbon over magnetic iron oxide for petrochemical industry use. **Fuel**, New York, v. 96, n. 0, p. 604–607, 2012. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.011

SUSHIL, S. et al. Application of industrial waste based catalysts for total oxidation of propane. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 166, n. 2, p. 568-578, Feb. 2011.

SUSHIL, S.; BATRA, V. S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 81, n. 1/2, p. 64-77, 2008.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Aluminum production wastes**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/radiation/tenorm/aluminum.html>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

WANG, S. et al. Chemosphere Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 72, n. 11, p. 1621-1635, Aug. 2008.

WANG, S. et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water research**, Amsterdam, v. 39, n. 1, p. 129–38, 2005.

Yadav, V. S. et al. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 176, n. 1-3, p. 1044–50, 2010.

ARTIGO 2**SYNERGISTIC CO-PROCESSING OF RED MUD WASTE FROM THE
BAYER PROCESS AND A CRUDE UNTREATED WASTE STREAM
FROM BIO-DIESEL PRODUCTION**

Eliane Cristina de Resende^{1,2} Christopher Gissane¹ Mário César Guerreiro² Rob Nicol^{3,4} Jakelyne Viana Coelho⁵ Luiz Carlos Alves de Oliveira⁵ Richard J. Heck⁴ Pietro Palmisano⁶ Cedric Briens⁶ Franco Berruti⁶ Marcel Schlaf.^{1*}

¹ Department of Chemistry, The Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry (GWC2), University of Guelph, Guelph, Ontario N1G 2W1, Canada

² Department of Chemistry, Federal University of Lavras, P.O. Box 3037, Lavras, Minas Gerais, 37200-000, Brazil

³ University of Guelph Ridgetown Campus, Ridgetown, ON, N0P 2C0

⁴ School of Environmental Sciences, University of Guelph, Guelph, Ontario N1G 2W1, Canada

⁵ Department of Chemistry, ICEX, Federal University of Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

⁶ Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources (ICFAR), 22312 Wonderland Road North, RR#3, Ilderton, Ontario N0M 2A0, Canada,

*Corresponding author: Tel.: 519-824-4120x53002.

E-mail address: mschlaf@uoguelph.ca

Publicado na Green Chemistry (DOI: 10.1039/C2GC36714A)

ABSTRACT

The production of aluminum metal from bauxite ore and bio-Diesel from triglyceride oils both generate large waste streams, and their management and valuation is therefore of great interest in Brazil and any other country with established or developing bio-fuel and aluminum industries. The integration of these two waste streams into the development of alternative technologies that utilize wastes as low-cost materials could potentially contribute to economic development as well as chemical sustainability and minimize the environmental and ecological impact of these industries. In this study, a crude untreated bio-Diesel plant waste stream consisting of glycerol, methanol, free fatty acids salts and water were co-processed with Red Mud, the highly alkaline by-product of bauxite refining through the Bayer Process, at elevated temperature and pressure (350 °C to 400 °C; 0-500 psi hydrogen gas) in an attempt to synergistically produce value-added products from these two waste streams. Comparative analysis between untreated and upgraded materials was performed by CHN EA, TGA, TPR, SEM, MS, FT-IR, Karl-Fischer-Titration, and ¹H/¹³C NMR. The products obtained showed an increase in carbon and hydrogen content in both the organic product phase and the Red Mud catalyst recovered. Also observed in the organic phases was an increase in the paraffin content relative to starting material as determined by NMR with a concomitant reduction of the alcohol content confirming glycerol and methanol conversion. The Red Mud recovered after every upgrading reaction showed a change of color to dark gray to black, magnetic and amphiphilic properties, as well as a substantial decrease in its alkalinity and an increase in its carbon content. Catalyst recycling reactions were performed highlighting the possibility that the Red Mud could be reused as a catalyst promoting an increase in the observed crude glycerol conversion to paraffins potentially usable as a low-grade heavy fuel oil.

Keywords: Glycerol, bio-Diesel, aluminum, Red Mud, bauxite refining waste.

Introduction and Motivation

Brazil already is one of the largest producers of bio-fuels, as such bio-Diesel and ethanol worldwide with the potential of further growth in this area. Also of prime importance is the Brazilian aluminum industry. According to ABAL (Brazilian Association of Aluminum), Brazil is the sixth largest primary aluminum producer in the world, preceded only by China, Russia, Canada, United States and Australia. Brazil possesses the fifth largest bauxite deposits on the planet, is the fourth largest alumina producer and ranks fifth in exports of primary aluminum and its alloys.¹ Both, the bio-Diesel and the aluminum industry generate a large amount of waste giving rise to increasing concerns over environmental impacts. In the production of aluminum, Red Mud is generated from the caustic soda digestion of bauxite ore to create pure alumina via the Bayer process as a highly alkaline slurry. In the production of bio-Diesel, glycerol is generated as by-product and is currently available in Brazil in large oversupply. A similar situation exists in other countries producing bio-Diesel and/or refined aluminum oxides.

Red Mud

Currently there are an estimated 3 billion tons of Red Mud stockpiled around the world and an additional 120 million tons are generated by the aluminum industry per year.² Stoichiometrically, Red Mud is mainly composed of the metallic oxides Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CaO , Na_2O , with very small amounts or traces of other metal oxides present, depending on the geographical origin of the bauxite ore used. The actual chemical and mineralogical composition of Red Mud around world can, however, differ widely depending on the sources of bauxite and the process conditions used in the Bayer plant. Red mud has a $\text{pH} \geq 10$ and, while the material is essentially non-toxic, it is classified as hazardous waste due to its alkalinity, which constitutes an considerable hazard and makes

its disposal very difficult.³ A recent series of 4 exhaustive reviews by Klauber et. al. provide up-to-date details about current disposal techniques and the associated advantages and disadvantages of the main methods, options for utilization, as well as details about the composition of this waste.⁴⁻⁷ Examples of interesting initiatives to design an application for Red Mud are the production of materials for civil construction, i.e., ceramics, brick and cement,^{8,9} in the remediation of soils high in acidity, poor in iron or contaminated with heavy metals,¹⁰ as an adsorbent for inorganic and organic compounds,¹¹ as a CO₂ sequestering agent,¹²⁻¹⁴ or as a catalyst, as the metallic oxides typically present in Red Mud are known to have catalytic activity.^{15,16} In particular, iron oxides (Fe_xO_y) are known to be active catalysts for hydrogenation, ketonization, water-gas shift and Fisher-Tropsch reactions, titanium dioxide (TiO₂) has activity as a ketonization catalyst, while silicon (SiO₂), aluminum (Al₂O₃), calcium (CaO) and sodium (Na₂O) oxides are all known Brønstedt and/or Lewis acid/base active catalysts and/or catalyst supports. Despite the numerous possibilities to utilise Red Mud, current applications have not yet shown technological efficiency or economic viability for the full reuse of this waste. The development of alternative uses is, therefore, of ongoing interest as they would be helpful to change the current disposal situation and aid in decreasing the associated long-term environmental impacts.

Bio-Diesel

Similar to other jurisdictions, Brazil has recently adopted a mandatory policy (as of January 2008) which calls for the addition of 2 % biodiesel to commercial petroleum diesel, increasing to 5 % by 2010.¹⁷ The country is thus becoming a major producer and consumer of bio-Diesel. This requires the increased cultivation of oleaginous plants for oil extraction, essential to biodiesel production, which is believed to be achievable without increasing the deforested

area or decreasing the food production area.¹⁸ Bio-Diesel production in Brazil has already grown exponentially in recent years from only 736 m³ in 2005, to more than 2.67 million m³ of bio-Diesel in 2011; even with the increased demand there is still a significant amount of idle capacity of 60%.¹⁹ Necessarily associated with this bio-Diesel production from triglyceride oils is the generation of a crude waste stream containing glycerol, alcohols, water, free fatty acids (FFA) and salts (NaCl, KCl) in various proportions as by-product of the typically base-catalyzed transesterification reaction of triglycerides with methanol or ethanol, with the latter in Brazil also being obtainable from renewable sources (sugar cane). Glycerol, the potentially most valuable component of this waste stream, as a pure substance is nontoxic, edible, bio-sustainable and a biodegradable compound used in a large variety of direct applications such as paints, coatings, polymers, foods and cosmetics as well as a precursor for 1,2-propanediol and acrolein.^{20,21} However, the separation of pure glycerol from the mixed waste stream is difficult and energy intensive and, therefore, often economically not attractive.²² Also, despite glycerol being one of the most versatile and industrially important molecules known, the current applications do not have the capacity to absorb the amounts of glycerol being produced by the global bio-Diesel industry, which are estimated to reach an excess of 4 million tons p.a. in the next 5 years.^{23,24} Considering that the actual waste streams will contain substantial amounts of the other components listed above, the actual tonnages of the glycerol waste streams will in fact be much higher still. The problem of substantial amounts of this waste stream accumulating has, therefore, accelerated efforts by industry and researchers towards the identification of new opportunities to consume this material. In particular, catalytic systems have been evaluated to convert glycerol into higher value molecules through polymerization reactions, selective oxidation, thermal

conversions, selective hydrogenolysis, and other types of reactions, in order to provide an increase in alternative applications.^{17, 25}

Synergistic co-processing of both waste streams as a strategy

Recognizing the catalytic activity of the oxides present in Red Mud and the copious amounts of available materials of both waste products, in this study we investigated the possible benefits and synergies of co-processing a crude and untreated bio-Diesel waste stream and Red Mud in an attempt to produce value added products while at the same time attempting to solve the environmental problems associated with these two materials in Brazil and elsewhere. In an approach similar to that taken in our earlier studies on the use of Red Mud as an upgrading catalyst for pyrolysis bio-oil and levulinic acid,²⁶⁻³⁰ we postulated that Red Mud could also be used for the conversion of a waste stream containing glycerol/water/methanol/FFA to value added materials by reducing the oxygen content of the biomass derived feed, while at the same time converting the Red Mud into a potentially useful and environmentally safe iron ore, iron ore binder or soil additive.

Experimental

Source of Materials

The Red Mud samples used in this study were supplied by Rio Tinto Alcan's Jonquière, Quebec operation. The Red Mud was first dried in a laboratory oven at 110 °C (± 1 °C) and sieved; this Red Mud contained ~ 41% iron oxide (as Fe₂O₃) as previously reported by Karimi *et. al.* 26-30 The crude glycerol was supplied by the bio-Diesel plant of the University of Guelph, Ridgetown Campus, Ontario, Canada.

Characterization of Materials

The Red Mud, untreated crude bio-Diesel waste stream and the liquid product phases obtained after each reaction were characterized by CHN Elemental Analysis using a Thermo Scientific Flash 2000 Elemental Analyzer; the oxygen content in the organic phases was obtained by difference from measure of the C, H and N mass fraction. Thermogravimetric Analysis (TGA) was carried out in a Shimadzu DTG 60-AH thermomechanic analyzer, under nitrogen atmosphere, from 25 °C to 600 °C with heating rate of 10 °C min⁻¹ recording the weight as a function of temperature. Temperature Programmed Reduction (TPR) experiments were performed in a CHEMBET 3000 Chemisorption Analyzer with 10-20 mg sample under 80 mL min⁻¹ mixture of H₂ (5%)/N₂, from 25°C to 900°C with heating rate of 10°C min⁻¹. The material morphologies were obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM), utilizing a FEI Inspect 50S apparatus with a 15 kV tension. The magnetic susceptibility was determined using a Bartington MS2 meter equipped with the MS2B Dual Frequency sensor, capable of taking measurements at both low (χ_{lf} at 0.46 kHz) and high (χ_{hf} at 4.6 kHz) frequencies. Approximately 10 g of sample was placed in polyethylene vials (2.2 cm diameter); exact weights and volumes were recorded to determine density (ρ) and convert κ to χ . Blank readings on an empty vial were routinely taken before and after duplicate readings on the samples to correct for instrument drift. Heating values were determined using a IKA C 200 bomb calorimeter and also the estimated using the elemental analysis results and equation developed by Dermibas.³⁴ The surface groups were analyzed by IR Spectroscopy, employing a Nicolet 380 Fourier transform Infrared (FTIR) Spectrometer with a spectral range from 400 to 4000 cm⁻¹. The samples were analysed using CaF₂ cells/plates. Water content was determined by Karl Fischer Titration using a Metrohm 870 KF Titrino Plus titroprocessor. pH values were measured using a Metrohm 827 pH lab glass electrode calibrated using calibrated buffer solutions

(Metrohm 6.2307.110, pH 7 at 25°C). The pH was determined for aqueous phases and Red Mud before and after each reaction. To determine the pH of the Red Mud, 0.5 g of material was placed in 5 mL water then agitated and the resulting solution filtered by suction through a Büchner funnel before measurement at ambient temperature. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analyses of liquid products were performed using a Bruker Avance III 400Mhz NMR spectrometer. Gas samples from the headspace of the reactor were analyzed using a SRI 8610C Micro-GC fitted with a TCD and calibrated against authentic samples (1000 ppm in Helium, Grace Davison Discovery Sciences) of the linear C1–C6 alkanes and C2–C6 terminal alkenes; each gas sample was collected using an ordinary party balloon and injected with a 2.5 mL syringe.

Co-Processing Reactions

The reactions were carried out in a 300 mL Parr reactor (316 SS) fitted with an analog pressure dial, gold-coated burst disk ($p_{max} = 5000\text{ psi}$) and a vent valve. All reactions were stirred using a glass-coated stir bar, heated at a heating rate of $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ using an electric heating band and held at temperature for 4 hours (measured internally through a 316 SS thermocouple well). After this time the reactor was cooled overnight and gas headspace samples were taken before opening of the reactor. Solid and liquid products were separated by filtration by suction through a glass frit using a vacuum pump. The solid catalyst residue was extracted with 50 mL of methanol, followed by extraction with 50 mL of chloroform and the organic phase was recovered by removal of the extraction solvents in vacuo using rotary evaporator. This organic phase extracted from the Red Mud was weighed and the amount added to the weight of the spontaneously separated organic phase, but not used for analysis purposes. The solid Red Mud residue was dried overnight in a laboratory oven at 110°C and weighed back. The spontaneously separated liquids were separated by decantation into aqueous

and organic phases using a separatory funnel, and stored in a laboratory sample fridge. A total of 14 reactions were performed under different conditions varying the amount of Red Mud, crude waste and water, changing of the reaction temperature and initial hydrogen pressure. Every catalytic upgrading reaction was preceded by a control reaction without the Red Mud catalyst present. Reactions 1-8 were performed using $T \geq 365^{\circ}\text{C}$, as previous work observed that the Red Mud showed a substantial increase in catalytic activity in $T > 325^{\circ}\text{C}$ due to partial reduction of the iron oxides present.²⁶⁻³⁰ Reactions 1-4 were conducted with Crude waste as the only initial liquid inside the reactor at the start of the reaction. In reactions 5-8 a volume blend of 50 % crude waste and 50 % HPLC grade water was used to prevent polymerization/condensation reactions from occurring during reaction in an effort of lowering the average molecular weight and hence the viscosity of the products produced. Reactions 9-12 were performed in the same way as reactions 1-4 but with an increase in the temperature to 400°C . Reactions 13 and 14 were performed with the addition of sulphur (125 mg – see main text).³⁴

Results and Discussion

Composition of the crude bio-Diesel waste stream

The analysis of the crude waste stream generated by the University of Guelph Ridgetown bio-Diesel Plant is given in Table 1. Like many other small decentralized bio-Diesel production facilities, the plant has limited engineering capacity for the processing and purification of its byproduct stream. The untreated material therefore in fact consists of 28% wt. glycerol, 26% wt. methanol and ~ 30% wt. free fatty acids (FFA) and also contains substantial amounts of potassium, sodium as well as along with traces of several other elements.⁷

Table 1: Composition of crude bio-Diesel waste stream used.

Composition	Ca	Mg	P	K	Na	S	N	CH ₃ OH	FFA
Amount	4.3 μg/g	1.3 μg/g	7.8 μg/g	28,0 μg/g	230 μg/g	1,4 μg/g	0.019% wet wt.	26% wt.	27% wt.

^aBy ICP-OES. ^bBy GC. ^cDetermined by Karl-Fischer titration - cf. Table 2.

Co-processing reactions

The reaction conditions employed and results of the reactions with the crude waste stream and Red Mud are summarized in Table 2. The reaction products consist of the phases: an organic phase an aqueous phase and the solid Red Mud catalyst. Listed are the yield of the aqueous and organic product phases for each set of reaction conditions in the absence (control reactions) and presence of Red Mud, the *pH* of aqueous phase and the Red Mud, the water content of the organic phase and the pressure in the reactor at $t = 0$ (p_0), the maximum pressure at temperature (p_{max}) and final pressure after cool-down back to ambient temperature (p_{final}), with $Dp = p_{final} - p_0$ giving a relative measure of the amount of gaseous products formed. For comparison, entries 1 and 2 of Table 2 give the corresponding *pH* analysis results for the two reaction components by themselves before the reactions. The formation of additional water was observed in every reaction. This due to the loss of hydroxyl groups from glycerol through condensation, dehydration or polymerization reactions as well as aldol condensations of any carbonyls formed. The percent yield of the liquid organic phases recovered was between 21 – 40 % of the initial crude waste mass, which includes its water content (~ 11 % w/w, see entry 1 of Table 2), i.e., the yields

are in fact ~10 % higher when discounting this non-productive component. Regardless of the presence of Red Mud as the catalyst, all reactions showed an increase in the final pressure in the reactor indicating the formation of gaseous products along with the isolated liquid phases. The catalyzed reactions showed higher pressure than those without catalyst and of those the reactions pressurized with H₂ showed lower final pressures, suggesting some consumption of H₂ by catalytic reduction of the substrates. However as a pair-wise comparison of the control vs catalyzed reactions reveals the effect of the red mud on the overall yield (in w/w %) of the organic product phase is marginal. Dou *et. al* had earlier observed by TGA analysis that in the absence of an added catalyst ≈ 90 % (w/w) of a more concentrated crude glycerol could be thermally decomposed at temperatures into CO₂, H₂, H₂O, CH₄, CO and coke, with CO being the main gas product, albeit at substantially higher temperature (< 500°C) than employed here.³¹ Their study also suggested that the methanol and/or alkali metal content of the crude bio-Diesel waste may also play a catalytic role in this decomposition to gaseous products. In our experiments CO could not definitively be detected in the reactor headspace samples by Micro- GC, however a CO safety detector mounted next to the fume hood sounded during each sampling strongly suggesting the presence of at least trace amounts CO in these reactions. By Micro-GC, the gaseous phase products detected in the reactions were: CO₂, H₂, H₂O, CH₄ as well alkanes and alkenes (C2-C5) suggesting some reforming of the methanol by the Red Mud catalyst may have taken place along with some decarboxylation of the FFA. Comparative analysis of the difference in pH measured between the untreated crude waste and recovered aqueous phase, as well as untreated Red Mud and Red Mud after reactions, showed a decrease in pH for all reactions. The pH levels were lower in aqueous phases from control reactions than the equivalent catalyzed reactions by Red Mud (pH = 10.86), which is due to the additional alkalinity introduced by

the catalyst, however, even with Red Mud present, the pH of the aqueous phase still substantially decreased from the original alkaline value of pH 9.93 of the crude waste stream sample. The reduction of alkalinity of the RM in this co-processing is a relevant result, considering its highly desirable neutralization. In reactions 13 and 14 the same conditions as the first four reactions were applied however with the addition of sulphur. According to Klopries *et. al.* Red Mud exhibits an increase in reactivity as a hydrogenation catalyst, in presence of the sulphur.³² This is believed to be due to the formation of Fe_xS_y phases and thus highly active H-S surface species, which occupy active centres at the surface of the Red Mud acting as a hydrogenation catalyst preventing the binding of oxygen containing compounds that would not be able to transfer active hydrogen.

Table 2: Reaction conditions and results of the crude bio-Diesel waste/Red Mud co-processing reactions.

#	G [mL]	H ₂ O [mL]	RM [g]	S ₈ [mg]	H ₂ [psi]	T [°C]	Aqu. Prod. [g]	Org. Prod. [g]	Org. Prod. Extract ^c [g]	H ₂ O in Org. [%]	Organic Yield [%]	RM rec ^e [g]	pH Aqueous Phase	pH RM	P ₀ [psi]	P _{max} [psi]	P _{final} [psi]
Glycerol	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	11	n/a	n/a	9.93 ^d	n/a	n/a	n/a	n/a
Red Mud	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	10.86	n/a	n/a	n/a
1	50	n/a	-	-	-	365	16.9	19.2	n/a	5	38	n/a	8.03	n/a	0	2500	500
2	50	n/a	5	-	-	365	8.8	8.7	9.08	13	36	8.2	9.16	8.26	0	2800	650
3	50	n/a	-	-	500	365	16.2	19.5	n/a	5	39	n/a	7.98	n/a	500	3300	800
4	50	n/a	5	-	500	365	12.6	11	13		48	6.2	8.21	7.9	500	3060	730
5	25	25	-	-	-	365	30.3	5.4	n/a	12	22	n/a	7.58	n/a	0	2800	300
6	25	25	5	-	-	365	26.2	0.5	7.6	7	32	4.3	8.36	7.92	0	2900	300

Table 2, continuation

7	25	25	-	-	500	365	32.2	5.7	n/a	3	23	n/a	7.6	n/a	500	3700	600
8	25	25	5	-	500	365	28.3	0.55	6.28	12	27	5.3	8.38	7.51	500	3900	800
9	50	n/a	-	-	-	400	15.9	15.7 ^a	n/a	3	31	n/a	8.73	n/a	0	3400	700
10	50	n/a	5	-	-	400	9.3	11.7	4.9	2	33	5.2	8.86	9.03	0	4100	1100
11	50	n/a	-	-	500	400	14.6	15.5 ^b	n/a	0.3	31	n/a	8.63	n/a	500	4100	1050
12	50	n/a	5	-	500	400	8.1	14.21	5.9	2	40	4.3	8.77	9.05	500	4500	1250
13	50	n/a	5	125	-	365	13.2	8.25	11.3	7	39	5.8	8.5	8.71	0	2900	650
14	50	n/a	5	125	500	365	13.2	10.09	8.42	5	37	5.5	8.88	8.94	500	3800	1000

^a Solid phase 3.1g, ^b Solid phase 1.1g, ^c organic phase by methanol and chloroform extraction in solid residue after reaction. ^d Solution 1: 9 crude glycerol: water. n/a = not applied.

Organic Products

Elemental Analysis and Heating Values

Table 3 shows the elemental analysis and higher heating value (HHV) results for crude waste in comparison to the organic product phases obtained. Only trace amounts of nitrogen were present and all reaction products phases showed increases in their relative carbon content (20-30 %, w/w) and with the exception of the two reactions carried out at 400°C also a 1-2% (w/w) increase in the hydrogen content indicating a net deoxygenation relative to the starting crude waste stream. The solid phases obtained from the control reactions 9 and 11 also shows higher carbon contents, up to 75% and 78% respectively, but have very low hydrogen content.³³ Across most of the reactions a trend was observed where the reactions that contained the Red Mud catalyst gave a product phase with a lower carbon content than their equivalent noncatalyzed reactions; however the opposite trend was observed when considering the hydrogen content. The exceptions to this trend were reactions 13 and 14 which contained sulphur as an additive. In this case both reactions exhibited a carbon content equivalent (within the for EA generally accepted error range of 0.4%) to that of the non-catalyzed reactions and a hydrogen content comparable to the rest of the catalyzed reactions. This increase in performance supports the hypothesis that the addition of sulphur to Red Mud increases the reactivity of the catalyst by prevention of coking and the formation of a more active Fe_xS_y catalyst *in situ*. In the present context the deposition of carbon into the catalyst is however not a negative feature of the process (*vide infra*). The higher heating values (HHV) measured and estimated from the crude waste and upgraded organic phases are also shown in Table 3. The heating value is an important property defining the energy content and, thereby, efficiency of a fuel source. This value can be determined directly by experiment using a bomb calorimeter, but also in an approximate fashion by theoretical prediction. Here the equation developed by

Demirbas showed the best prediction when compared to the reference heating values that were measured for a set of representative samples.³⁴ The model proposed by Demirbas is based on elemental analysis results (as determined here for all samples) and calculates the higher heating value according to equation (1).

$$\text{HHV} = \{33.5[\text{C}] + 142.3 [\text{H}] - 15.41[\text{O}] - 14.5 [\text{N}]\} \times 10^{-2} \quad (1)$$

For all reactions, the organic product phases have a ~ 35% higher heating value than the crude waste, representing a significant improvement in the energy density of the products, which ranges from 33-40 MJ Kg⁻¹. The energy density of the reaction products compares favorably to those of different types of coal such as Anthracite (35 MJ Kg⁻¹), Bituminous (24-35 MJ Kg⁻¹) and sub-bituminous (19-27 MJ Kg⁻¹) that are commonly used to generate electricity and heat.³⁵ This of course is likely in large part due to the high free fatty acid content (see Table 1) of the particular type of crude glycerol used in this study. The products obtained from the Red Mud catalyzed reactions have energy contents that are consistently lower than those of the controls, which directly scales with their lower carbon content. The reason for these differences are the substantial amounts of carbon deposited into the Red Mud, which is however a desirable result (*vide infra*). The fact that simple heating of the crude waste in a 316 SS reactor under hydrogen at elevated temperatures leads to energy densification also suggests that the reactor body itself may act as a catalyst in addition to any actual catalysts added.³⁶

Table 3: Elemental Analysis, measured heating values (HV_{meas}), and estimated heating value (HV_{est}) of organic product phases isolated.

Sample/ Reaction	RM cat.	% N ^a	% C	% H	% O ^b	C/H	HV _{meas} (MJ Kg ⁻¹) ^c	HV _{calc} (MJ Kg ⁻¹)
Crude	n/a	0.0	48.0	9.1	61.1	5.3	23.84	19.66
1	n	0.0	75.2	9.9	14.8	7.6	n/d	37.00
2	y	0.0	69.9	10.3	19.8	6.8	n/d	35.03
3	n	0.1	77.2	10.3	12.4	7.5	37.81	38.54
4	y	0.1	67.9	10.9	21.1	6.2	32.60	34.98
5	n	0.1	78.3	11.4	10.2	6.8	n/d	40.95
6	y	0.0	65.5	10.7	23.8	6.1	n/d	33.49
7	n	0.1	76.5	11.4	12.0	6.7	n/d	40.06
8	y	0.1	67.5	10.5	21.9	6.4	n/d	34.18
9	n	0.1	75.4	10.2	14.3	7.4	n/d	37.61
9 ^d	n	0.0	75.2	6.1	18.7	18.7	n/d	33.77
10	y	0.1	72.6	9.8	17.5	7.4	n/d	35.57
11	n	0.1	73.1	10.1	16.9	7.2	n/d	36.28
11 ^d	n	0.0	78.4	5.5	16.0	14.3	n/d	34.05
12	y	0.1	69.0	9.9	21.0	7.0	n/d	33.95
13	y	0.1	74.9	10.5	14.5	7.1	n/d	37.83
14	y	0.1	73.3	10.3	16.2	7.1	n/d	36.76

A These values are within the generally accepted 0.4 % error margin of the EA method. In the following, analysis for nitrogen was therefore not carried out. b Oxygen percentage was determined by subtraction. As reference points for the calculated values in the last column. c 3.1 g of a solid organic recovered. d 1.1g of a solid organic recovered.

Infrared Spectroscopy

The crude waste and the organic product phases were analyzed by IR as a thin film on CaF₂ plates (Figure 1). A broad band at 3400 cm⁻¹ is characteristic of stretching vibrations of the O-H bond of H₂O, the bands between 2886 - 2975 cm⁻¹ and 1383 - 1459 cm⁻¹ are distinctive of C-H bond in alkanes, the bands at

1045 cm^{-1} and 1083 cm^{-1} relate to C-O bonds from primary and secondary alcohols respectively. As Figure 1 shows, IR analysis did not reveal any significant changes in the presence or overall distribution of functional groups in the crude waste vs the reaction products.

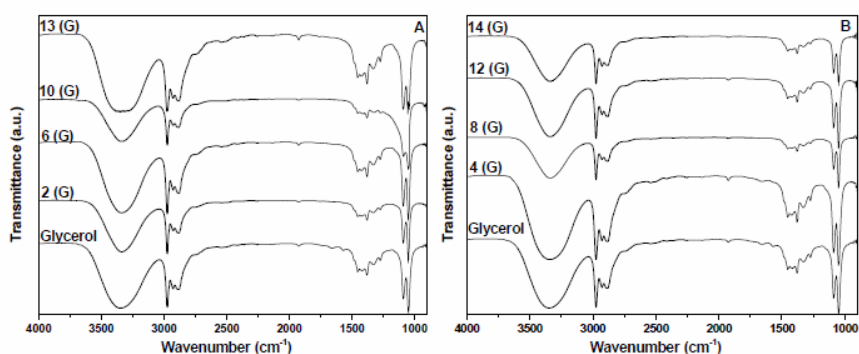


Figure 1: Infrared spectra of crude waste (glycerol) and organic product phases: **A**) (left) reactions with 500 psi H_2 pressure, **B**) (right) without H_2

NMR

In contrast to the IR studies comparison of the hydrogen (^1H) and carbon (^{13}C) NMR spectra of the untreated crude waste and organic product phases suggests significant changes in the relative abundance of compounds and functional groups. Figure 2 shows the peaks associated with glycerol at $\delta = 3.511, 3.526, 3.539, 3.554, 3.588, 3.600, 3.616, 3.628, 3.662, 3.669, 3.675, 4.918$ ppm.³⁷ They are clearly evident in the spectrum of the untreated crude waste (top), but are no longer observed in the spectrum of the product phase (bottom). Also, in the latter spectrum the aliphatic peaks at $\delta = 0.683, 0.694, 0.701, 0.711, 0.717, 1.084, 1.350, 1.385, 1.398, 1.420, 1.716, 1.778, 1.829, 1.937, 1.946, 1.955, 1.963, 1.971, 1.990, 2.008, 2.078, 2.092$ give an increased integration area compared to the spectrum of the crude waste at $\delta = 0.920, 0.927, 0.936, 1.307, 1.343, 1.616,$

2.039, 2.054, 2.150, 2.170, 2.188, 2.314, 2.333, 2.351 indicating effective conversion of the glycerol present to deoxygenated products.

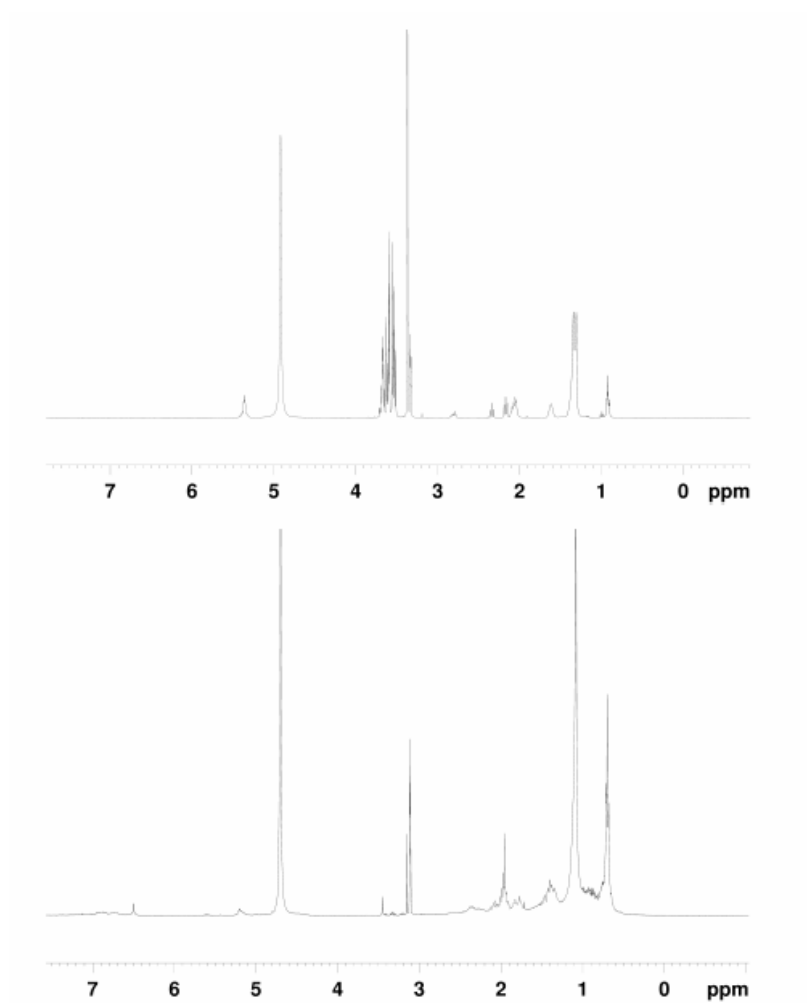


Figure 2: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) spectra of untreated crude waste (top) and product phase from reaction 4(bottom)

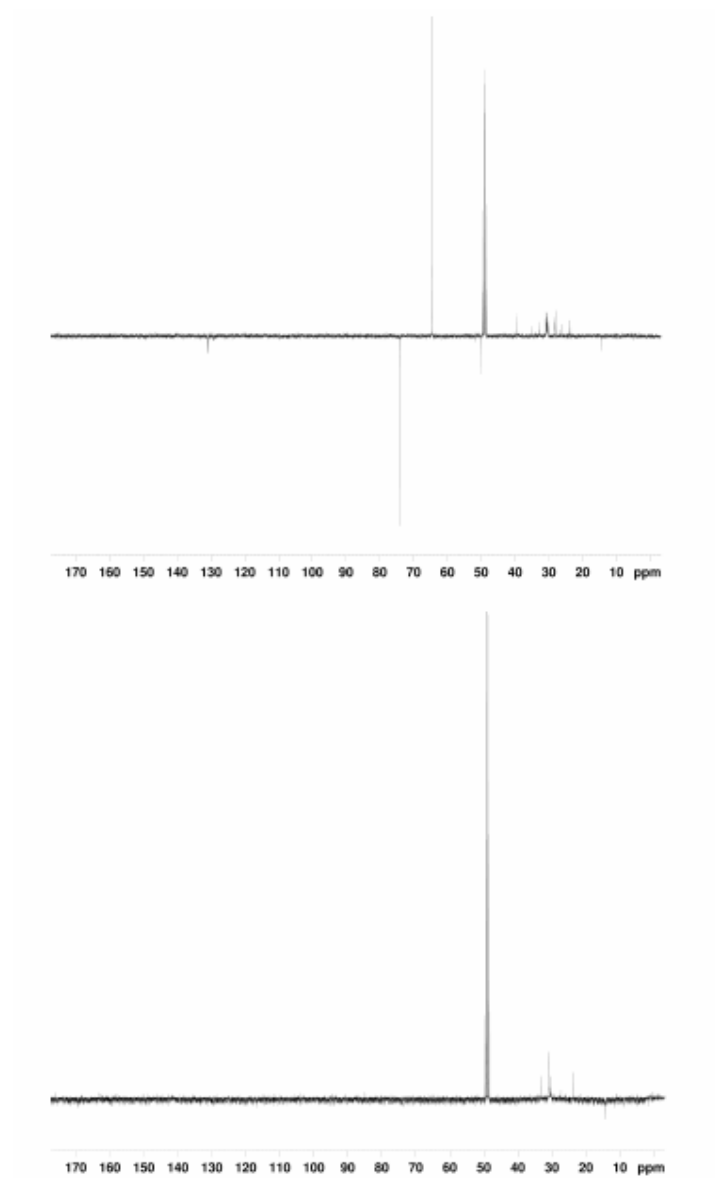


Figure 3: ^{13}C NMR (CD_3OD) spectra of untreated crude waste (top) and product phase from reaction 4 (bottom). (Quaternary and CH_2 up, CH and CH_3 down).

The ^{13}C NMR spectra of the crude vs the product phase (Figure 3) corroborate the results of the proton scans, as the peak for glycerol (top, ^{13}C -NMR, 100 MHz, MeOD, $\delta = 64.42, 73.89$) and carbon double bonds ($\delta = 129.14, 130.81, 130.91$) are no longer observed in the spectrum of the product phase, which for the latter point to a hydrogenation of any unsaturated fatty acids present, either by externally supplied or internally generated hydrogen (by decomposition/reforming of MeOH). The remaining peaks in the spectrum of the untreated waste are associated with aliphatic hydrocarbons present ($\delta = 14.49, 23.65, 23.76, 26.04, 26.56, 27.82, 28.14, 28.21, 30.19, 30.27, 30.36, 30.40, 30.47, 30.60, 30.63, 30.78, 30.82, 30.86, 30.89, 30.92, 32.68, 33.08, 34.83$ ppm) and are reduced to a small number of distinct and well defined peaks in the spectrum of the product phase (bottom, ^{13}C -NMR, 100 MHz, MeOD, $\delta = 14.49, 23.78, 30.52, 30.81, 33.11$ ppm). The spectra of all other product phases were very similar to the ones shown here and are therefore well represented by the spectra in Figure 2 and Figure 3. Given the complexity of the reaction mixtures obtained, a further and more quantitative interpretation of the NMR results is difficult. As a semi-quantitative approach, Table 4 lists the relative composition of the untreated waste and organic phase products from the reactions by using the integration values of four different regions of chemical shifts in the ^1H NMR by classifying them into i) paraffins, ii) CHR(OH) (alcohols), iii) olefins and aromatics, and iv) aldehydes and carboxylic acids. While these results are only relative, it becomes evident that there is a significant conversion of alcohols to paraffins as the major product with the average composition more than doubling to $\sim 80\%$ of the total sample. There were also increases in the amount of olefins and aromatics and a nominal increase in the amount of aldehydes and carboxylic acids present. Thus the NMR results corroborate the CHN results (Table 3) showing an increase in relative carbon content. In a direct comparison between reactions 4 and 14, with 500 psi H_2

pressure the presence of the sulphur promoted an increase of about 15% in conversion. Similar behaviour was previously reported in the catalytic hydroliquefaction of biomass using a Red Mud and CoO-MoO₃ catalyst by Klopries *et al.*³²

Table 4: Compound distribution in crude waste and organic product phase by relative area ¹H NMR integration.

Sample/ Reaction	Paraffin (0-3ppm)		CHR(OH) (3-5.5 ppm)		Olefins/ Aromatic (5.5-8 ppm)		Aldehydes, Carboxylic acids (8-12 ppm)	
	[%]							
	MeOD	CDCl ₃	MeOD	CDCl ₃	MeOD	CDCl ₃	MeOD	CDCl ₃
Crude	32.67	43.01	67.05	54.80	0.25	2.16	0.03	0.02
1	78.26	91.12	18.53	0.99	3.17	7.89	0.04	< 0.01
2	80.24	76.19	8.18	20.03	11.13	3.70	0.45	0.08
3	79.76	90.60	16.79	2.25	8.53	7.15	0.04	< 0.01
4	70.90	94.11	26.65	2.01	2.47	3.93	0.03	0.06
5	87.43	82.68	9.07	3.54	3.05	3.78	0.00	< 0.01
6	74.68	94.26	21.76	1.13	3.54	4.61	0.03	< 0.01
7	72.32	92.69	24.74	2.60	2.92	5.05	0.00	< 0.01
8	83.71	88.49	12.72	8.11	3.55	3.39	0.02	< 0.01
9	87.62	91.30	6.12	1.79	6.16	6.76	0.09	0.14
10	86.68	92.73	7.07	0.16	6.24	7.11	0.00	< 0.01
11	86.14	92.21	8.43	1.15	5.33	6.63	0.09	< 0.010
12	86.10	92.50	9.00	2.52	4.88	4.95	0.02	0.03
13	77.36	94.16	18.15	0.00	4.38	5.28	0.11	0.56
14	83.50	94.58	11.93	0.00	4.46	5.42	0.09	< 0.01

Thermogravimetric Analysis (TGA)

A comparative analysis of the crude waste and the organic product phases was also carried out by TGA. The TGA and DTA profiles measured for crude waste are shown in Figure 4. The initial rapid mass loss at temperatures up to ~ 200 °C coincides with an endothermic event at ~ 190°C and represent loss of water and methanol. The slower continual mass loss starting at T > 200°C shows two distinct exothermic events at ~ 290°C and ~ 390°C, which we interpret as cross-condensation of reactive components (glycerol, methanol), which also lead to further loss of water, and polymerization reactions in the material ultimately leading to solid coke formation at T > 500°C.

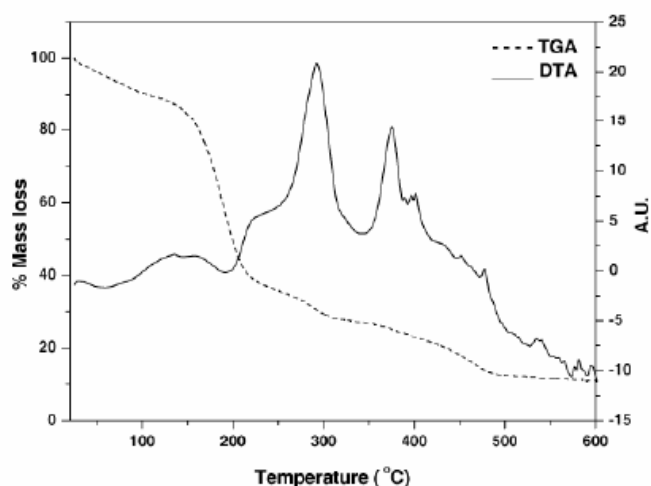


Figure 4: Thermogravimetric analysis of crude waste.

Table 5 lists the numerical values of % mass loss for all reactions over four temperature intervals. During the first interval, from 25 to 120°C, 10-20% mass is lost, corresponding to the vaporization of the water, methanol and other light volatile components, which is however much less pronounced compared to the crude waste, presumably as most of the water has already been lost to the also recovered aqueous phases. The slope of the curves is therefore much less steep. The main loss of mass (50-80% of total) then occurs in the second interval from 120 to 250°C, representing further loss of water through chemical rather physical processes, i.e., condensation reactions as well as partial decomposition into some volatile and gaseous products.³¹ The latter processes continue in the third interval between 250 - 350°C and fourth region from 450°C to the final temperature of 600°C. In most cases 10-20% of the initial mass remains due to coke and ash formation. A notable exception are the products from reactions 7 and 8 that were carried out with the addition of 50% water and leave < 0.5% of a solid residue, i.e., approach the behaviour of a heavy low-grade, but almost fully

distillable fuel oil. This is because additional water present in the reaction mixture shifts the equilibrium of the cross-condensation (aldol, esterification and etherification) and polymerization reactions to an overall lower average molecular weight in the products, which therefore are less likely to form solid coke at elevated temperatures.

Table 5: Total percentage of mass lost for each reaction at set various temperatures

Sample/ Reaction	% Mass loss by thermogravimetric analysis at T =			
	120 °C	250 °C	350 °C	600 °C
Crude	11.0	64.2	73.3	89.3
1	16.6	50.4	62.9	93.9
2	24.1	63.8	71.5	84.0
3	21.1	56.8	66.8	83.5
4	14.8	62.0	73.8	93.0
5	12.6	53.1	69.2	97.9
6	13.5	63.2	74.3	95.9
7	11.1	53.4	69.3	99.6
8	12.5	64.6	75.4	99.3
9	22.6	79.3	86.6	94.0
10	19.0	73.2	79.8	85.9
11	22.9	78.4	86.1	92.4
12	21.9	65.4	72.8	78.8
13	19.6	63.2	70.1	90.1
14	20.5	72.1	80.6	88.7

Effect of catalytic reactions on Red Mud

Appearance, Alkalinity and Elemental Analysis

Considering that the crude waste itself is alkaline ($pH = 9.93$), the observed and desirable decrease in pH of the recovered Red Mud by 2-3 units (Table 2) is remarkable. We attribute this effect to the formation of insoluble carbonates in the metal oxide matrix that according to $CO_2 + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + "H^+"$ would

explain this result with the CO₂ originating from the biomass and methanol supplied, i.e., either by decarboxylation of the fatty acid carboxylates present or by reforming of the methanol via $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ followed by the WGSR. As already stated above a substantial amount of the carbon supplied by the crude glycerol substrate is retained in the Red Mud catalyst. This is accompanied by a change in colour from the rust-red of the virgin catalyst to dark brown or black. As illustrated by the SEM images shown in Figure 5, on the microscopic scale (10 μm) visually an only marginal change occurs in the morphology of the catalyst – some of the finer features of the individual particles appear less pronounced, suggesting a lower overall surface area due to sintering or coagulation by the carbon deposited onto the metal-oxide matrix.

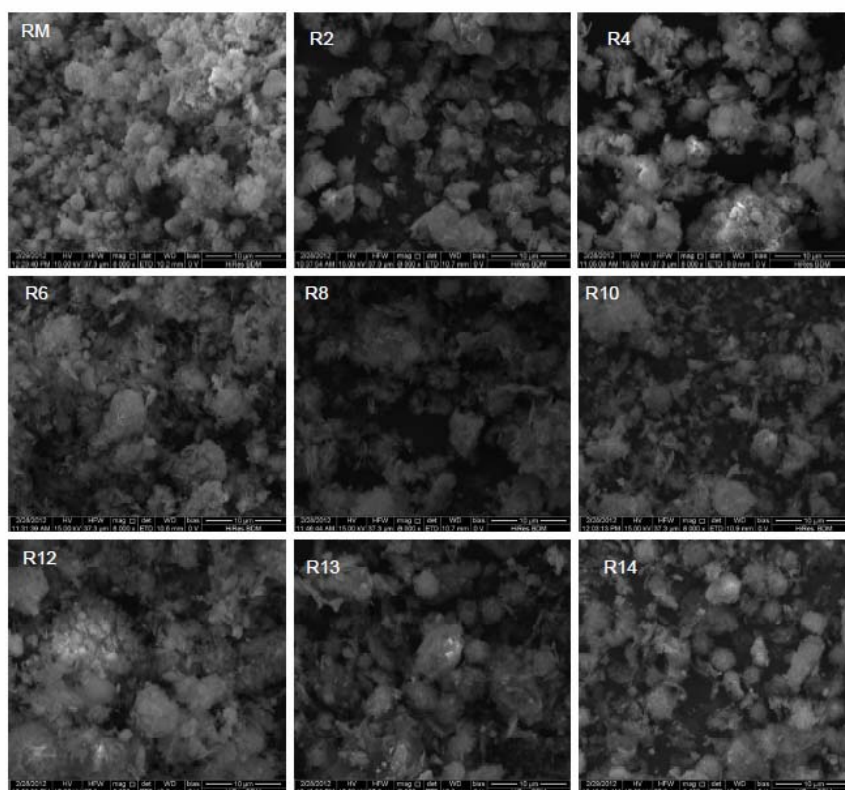


Figure 5: SEM images of Red Mud before and after use as a catalyst.

Table 6 shows the results of the elemental analysis of the virgin Red Mud compared to that of the material recovered after use in the catalytic reactions. In all cases substantial amounts of carbon are deposited into the catalyst. For the reactions in the presence of water the lowest carbon and hydrogen content is recorded, which may be due to an iron/iron-oxide catalyzed water-gas shift reaction (WGSR) taking place in the catalyst.^{39, 40} These results are consistent with the TGA results for the organic product phases discussed above and also with earlier results obtained by ourselves where we found that iron suboxides and carbides, which are catalytically active for hydrogenation, decarboxylation

and water-gas-shift reactions and are formed by the reduction of Red Mud with biomass substrates under identical reaction conditions using a pyrolysis bio-oil as the substrate.²⁷ The reactions carried out in the presence of sulphur (13 and 14, 2.5 % w/w of catalyst added) also resulted in less carbon being deposited. This is consistent with the prevention of coking of Red Mud by sulphur addition as reported by Klopries et al.³²

Table 6: Comparative Elemental analysis of the Red Mud catalyst before and after use as a catalyst.

Sample/ Reaction	Phase	% C	% H	C/H
RM	RM	0.6	1.2	0.5
2	RM	22.0	2.4	9.3
4	RM	35.6	4.2	8.4
6	RM	6.0	0.9	6.4
8	RM	17.9	2.8	6.3
10	RM	15.7	1.0	15.4
12	RM	6.5	0.6	10.1
13	RM	15.3	1.5	10.1
14	RM	12.6	1.6	7.9

Temperature Programmed Reduction (TPR)

TPR analysis of Red Mud under hydrogen gas before and after its use as a catalyst provides information about the reducibility of its components and here in particular on the relative amount of reducible iron oxides present before and after its use as a catalyst. Figure 6 compares the TPR profiles of native Red Mud with those of the partially reduced, carbon containing and magnetic materials recovered from reactions 2-14. The trace for native Red Mud shows an initial distinct reduction at $\sim 470^\circ\text{C}$ followed by a slower more continuous reduction at $T > 550^\circ\text{C}$. These transitions are characteristic of iron oxide reduction, well established for Red Mud, and have previously been reported in the literature.¹⁵

According to Sushil and Batra hematite (Fe_2O_3) is the only constituent of Red Mud that affects its reduction properties and comparison of TPR studies carried out on authentic ferric oxide have demonstrated that in Red Mud Fe_2O_3 reduction takes place via the sequence $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$. The well defined peak between 400-550 °C in the native Red Mud thus corresponds to $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, followed by slower continuous reduction of the magnetite formed via $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ and finally to $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}$, both between 550 - 900 °C.⁴¹ The TPR profile of the Red Mud recovered after use as a catalyst showed a very different behaviour below 550°C. Instead of the hematite reduction peak H_2 was liberated by the samples. This must originate from the organic material deposited in the catalyst matrix, which was also observed by elemental analysis (Table 6). At temperatures above 550°C the material does show $\text{H}_2(\text{g})$ consumption, which is attributed to the further reduction of Fe_3O_4 ultimately to Fe^0 , with the peaks somewhat larger and better defined than observed for the virgin Red Mud sample. Overall these results suggest a partial reduction of the Fe_2O_3 in the Red Mud to Fe_3O_4 during the catalytic reaction, which is also congruent with its magnetic properties discussed in the following.

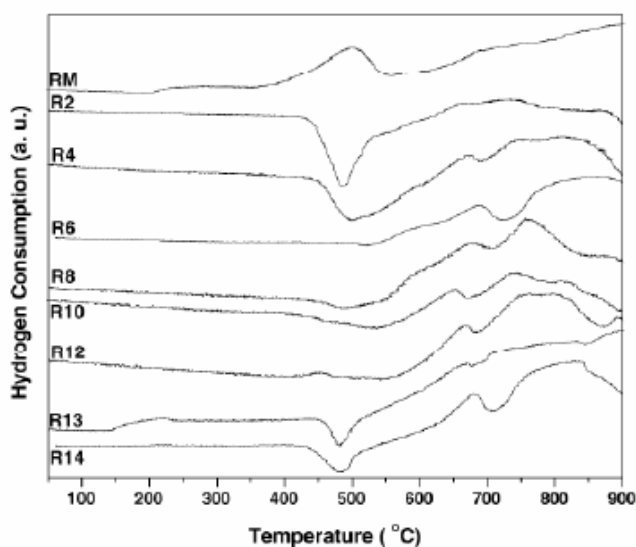


Figure 6: TPR profiles for native and recovered Red Mud after use as a catalyst in reactions 2-14.

Magnetic properties of recovered Red Mud catalyst

The iron oxides Fe_xO_y in virgin Red Mud are present as either Hematite Fe_2O_3 or Goethite $\text{FeO}(\text{OH})$, both of which are antiferromagnetic with low magnetic susceptibilities ($\sim 10^{-7} \text{ m}^3 \times \text{Kg}^{-1}$).^{42, 43} As observed in our previous studies on the use of Red Mud as a catalyst for biomass conversion,^{26-28, 30} simple visual inspection showed that the dark brown to black samples of recovered catalyst had become magnetic (cf. Figure 7) implying at least partial reduction to magnetite Fe_3O_4 in keeping with the results of the TPR experiments already discussed. In order to comparatively quantify the magnetic properties of the Red Mud, the magnetic susceptibility (as mass magnetic susceptibility in $\text{m}^3 \times \text{Kg}^{-1}$) of the recovered catalyst was determined using a dual frequency sensor, capable of taking measurements at both low (χ_{lf} at 0.46 kHz) and high (χ_{hf} at 4.6 kHz) frequencies. From the measurement the volume susceptibility (κ) ratio between a

magnetic field (80 A m^{-1}) and the magnetization of the material ($\text{A} \times \text{m}^{-1}$) is obtained. Using the sequence of equations 2-4 below the values of the χ_{lf} and χ_{hf} as well as percentage frequency dependent susceptibility ($\% \chi_{fd}$) were determined.⁴⁴

$\kappa_{\text{correct}} (\kappa_{lf} \text{ and } \kappa_{hf}) = \text{Sample } \kappa - (\text{first air } \kappa - \text{second air } \kappa)/2$	2
Mass specific susceptibility (χ_{lf} and χ_{hf}) = κ / ρ	3
Percentage frequency dependent susceptibility ($\chi_{fd}^{\%}$) = $(\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf} * 100$	4

The frequency dependent susceptibility percentage is able to detect the presence of ultrafine ($< 0.03 \text{ } \mu\text{m}$) superparamagnetic ferromagnetic particles by the difference in magnetic behaviour these particles by exposing them to an oscillating magnetic field of low or high frequencies: in low frequency fields such particles exhibit superparamagnetic behaviour with strong susceptibility while in high frequency fields exhibit a much lower susceptibility. Consequently, the presence of superparamagnetic material can be detected by determining the frequency dependence of their magnetic susceptibility (as $\% \chi_{fd}$). Samples with a low frequency dependence ($< 2 \%$) contain virtually no superparamagnetic grains while those exhibiting high dependence ($> 10 \%$) are dominated by them.⁴⁵ The Magnetic Susceptibility values are shown in Table 6. The standard used was 1% magnetite in aluminum oxide dispersed in an epoxy resin matrix. The substantial increases (~ 2 orders of magnitude) in the magnetic susceptibility values provide further evidence for the formation of Fe_3O_4 and offers the intriguing possibility of magnetically separating the catalyst from the liquid products formed.

Table 7: Magnetic Susceptibility of Red Mud before and after its use as a catalyst.

Sample/ Reaction	κ_{LF} (CGS)	κ_{HF} (CGS)	$\chi_{LF} \times 10^{-6}$ (m^3Kg^{-1})	$\chi_{HF} \times 10^{-6}$ (m^3Kg^{-1})	$\chi_{fd}\%$
Standard (serial n:459)	311	310	1.09	1.08	0.38
RM	18	16	0.07	0.06	7.37
2	668	633	2.97	2.81	5.26
4	1089	1019	9.28	8.86	4.57
6	828	799	5.09	4.92	3.50
8	811	787	5.59	5.42	3.05
10	840	795	3.81	3.61	5.37
12	876	808	5.59	5.16	7.69
13	714	680	5.06	4.81	4.78
14	894	835	5.36	5.01	6.59

Amphiphilic properties of recovered Red Mud catalyst

A further modification of the properties of the Red Mud imparted on it by its use as a catalyst and directly related to the organic material deposited into the metal oxide matrix (cf. Table 6) is its amphiphilic nature. As Figure 7 shows, virgin Red Mud behaves as a hydrophilic solid, readily forming a fine, colloid-like suspension in water with no distribution into an added toluene phase. In contrast, the recovered catalyst only suspends in water as coarse particles and over time accumulates at the aqueous/organic interface. The recovered partially reduced and carbonized Red Mud thus has both amphiphilic and magnetic properties that could be exploited in catalysis or other applications. E.g., Pulford et. al. have discussed the application of carbonized Red Mud as a water treatment product for the removal of heavy metal cations from aqueous solutions, with an important limiting economic factor being the source of the reducing carbon material.⁴⁶ Directly relating to this work, Souza et. al. have reported the production of amphiphilic catalysts for the oxidation of quinoline in a bi-phasic

system based on onion-layer like carbon coatings over magnetic iron oxide using glycerol as the carbon source. The magnetic properties of this material allowed the recovery and facile reuse of the catalyst by use of a magnetic separator.⁴⁷

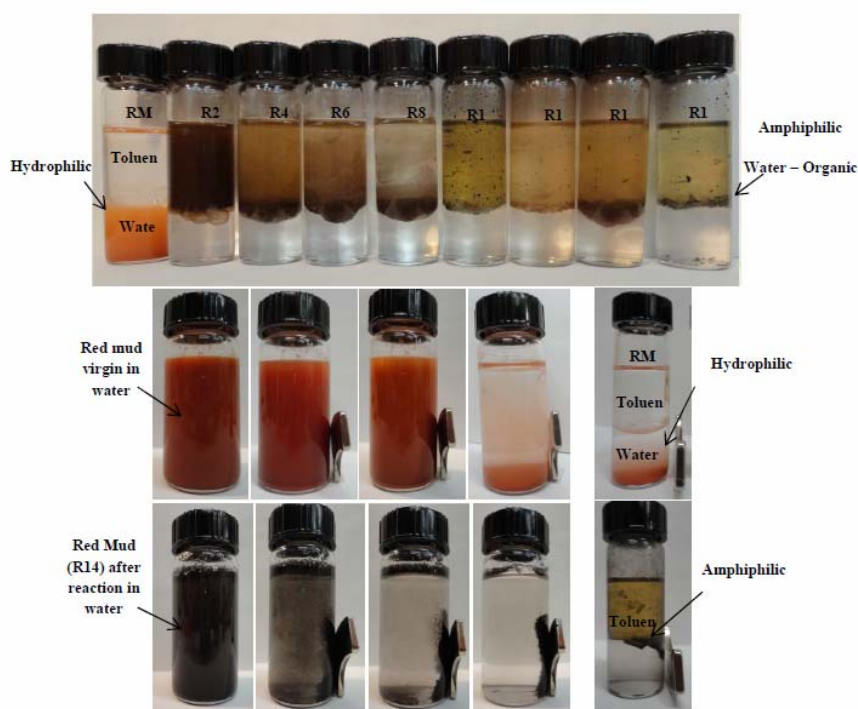


Figure 7: Digital photograph illustrating the magnetic and amphiphilic properties of the recovered Red Mud catalyst.

Effect of Catalyst Recycling

In order to explore the evolution of the catalyst and products generated as a function of catalyst recycling, reaction 2 (cf. Table 2) was repeated with five catalyst reuse cycles. Table 8 and Table 9 give the results of the six consecutive reactions carried out for the organic product phase while Table 10 and Figure 9 describe the changes in the catalyst. As can be seen from the data in Table 8 and Table 9, the total yield of the organic product phases obtained steadily increases

with catalyst reuse, while the relative amount of deoxygenated paraffins (as indicated by ^1H NMR) as well as the elemental analysis and estimated heating values show only small variations, i.e., the overall composition of the organic product phase from the different runs is very similar. At the same time the colour of the catalyst changes from red to brown to black, which is accompanied by a steady increase in its carbon and hydrogen content slowly levelling off with repeated recycles. Figure 8 shows the evolution of the carbon and hydrogen content of the catalyst as a functions of reuse cycles and also compares to the organic product yield obtained (data from Table 8). Qualitatively, the magnetic and amphiphilic properties are maintained or increase from RRM1 onwards, as are shown in Figure 9. Visually an increasing amount of organics appear to dissolve into the toluene phase used to demonstrate the accumulation of the RRM at the water/organic interface. As also shown in Figure 9, the RRM recovered from the last reuse cycle is strongly attracted by a magnet and thus easily extracted from a suspension. All these observation are again consistent with an increasing degree of reduction of the hematite Fe_2O_3 content of the Red Mud to magnetite Fe_3O_4 or possibly other iron suboxides or Fe_xC_y iron carbides. Since these species are the catalytically active materials and previously shown (by XRD and Mössbauer spectroscopy) to be generated from Red Mud *in situ* under reducing conditions,^{26-28, 30} this, in part explains the increased yield of the product phases obtained, which is then a consequence of increasing catalyst activity with recycling with the caveat that part of the observed increasing yields may also be due to the relatively lower amounts of carbon deposited on the catalyst at the later reuse cycles (cf. Figure 8).

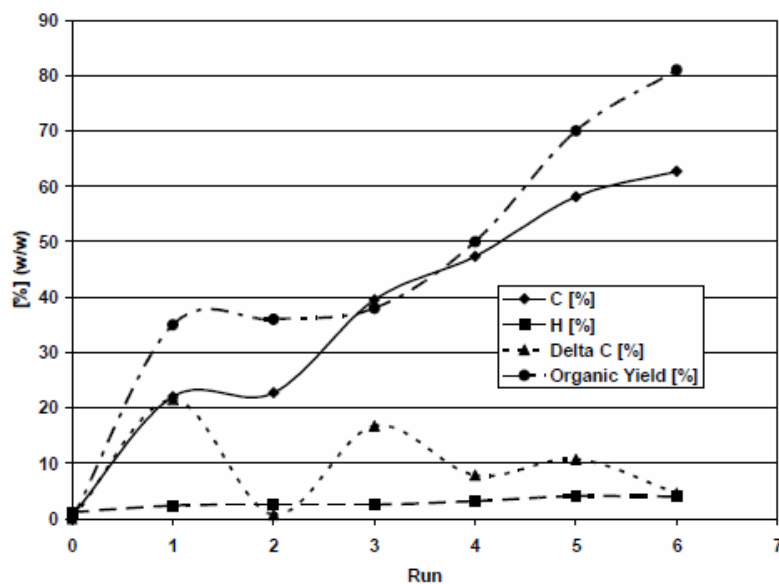


Figure 8: Evolution of the carbon and hydrogen content of the recovered Red Mud (RRM) with number of recycles.

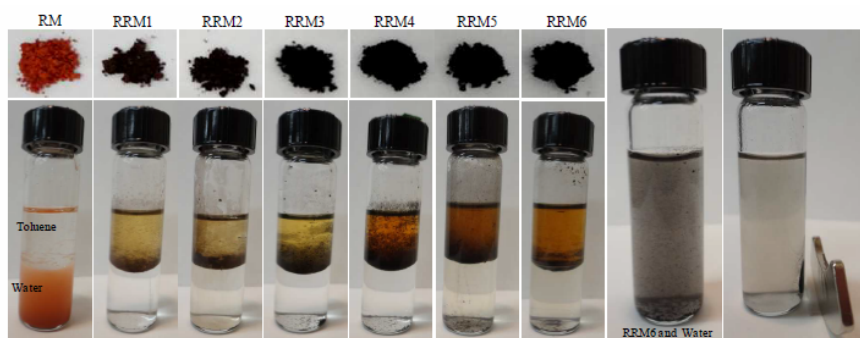


Figure 9: Amphiphilic and magnetic proprieties (qualitative) of Red Mud from recycling reactions.

Conclusions

On the basis of the study presented here, we propose that completely untreated and unrefined crude waste stream from a bio-Diesel plant consisting of glycerol,

methanol, water and free fatty acids can in principle serve as a very low-cost “reagent” for the transformation of Red Mud Bayer process waste to a less hazardous and potentially value-added material, while at the same time converting the crude waste to a low-grade fuel, as the heating value of the organic product phases obtained is approximately twice that of the crude untreated waste stream. This fuel generated could be reused *in situ* to power the process itself (heat and pressure), thus making it energetically more or completely self-sufficient. Alternatively, as also demonstrated, the Red Mud catalyst can also be reused, if the focus of the process is solely on the production of a more energy-dense fuel from the crude waste. However, as the data in Table 3 show, in this scenario the addition of Red Mud probably offers little or no advantage over a simple thermal treatment of the crude waste.

The potential advantage of a synergistic co-processing of the two wastes thus lies in the lowering of the alkalinity of the Red Mud by up to factor of 1000 (i.e., up to 3 *pH* units, from ~ 10.8 to as low as 7.5). While this is not as complete an neutralization as achieved with strongly acidic biomass feeds (pyrolysis bio-oil, levulinic acid) as described in our earlier studies,^{26-28, 30} it does constitute a substantial abatement in the hazardous properties of Red Mud, which are almost entirely routed in its alkalinity. Together with the high amount of carbon deposited into the recovered Red Mud (RRM), this may allow its use as building material component, an iron ore (with some “build-in” biomass derived carbon as the reductant), as a binder for the pelletization of iron ore or even soil additive thus transforming it from a hazardous waste to a potential value added commodity.

A possibly limitation of the process proposed that was not further investigated and thus remains to be addressed is the treatment and fate of the alkaline aqueous product phase also generated, that likely has a high sodicity (i.e., sodium content extracted from the NaOH present in Red Mud). An actual implementation of a large scale co-processing of crude bio-Diesel waste and Red

Mud waste will therefore require a detailed engineering, life-cycle and economic analysis, taking into account water-use and local conditions. Nevertheless such a process may indeed offer both ecological and economic benefits, in particular in situations – as in Brazil – where both waste streams are generated in geographically close locations thus minimizing cost and energy expenditure of transportation.⁴⁸

Acknowledgements

The authors thank CABRNET (The University of Guelph Canada Brazil Network as funded by Kinross Gold), the CAPES program of the Federal Brazilian Government and NSERC Canada for funding this work and Rio Tinto ALCAN (Jonquiere, QC, Canada) for supplying Red Mud samples.

References

1. Brazilian Aluminum Association: <http://www.abal.org.br/english/index.asp>. Accessed 20 March 2012
2. Red Mud Project, <http://www.redmud.org>, accessed 30/06/2012
3. S. Everts, *Chemical and Engineering News*, 2010, **88**, 11.
4. G. Power, M. Gräfe and C. Klauber, *Hydrometallurgy*, 2011, **108**, 33-45.
5. C. Klauber, M. Gräfe and G. Power, *Hydrometallurgy*, 2011, **108**, 11-32.
6. M. Gräfe, G. Power and C. Klauber, *Hydrometallurgy*, 2011, **108**, 60-79.
7. M. Grafe and C. Klauber, *Hydrometallurgy*, 2011, **108**, 46-59.
8. Y. Pontikes, C. Rathossi, P. Nikolopoulos, G. N. Angelopoulos, D. D. Jayaseelan and W. E. Lee, *Ceramics International*, 2009, **35**, 401-407.
9. V. Mymrin, H. de Araujo Ponte, O. Ferreira Lopes and A. Vazquez Vaamonde, *Green Chemistry*, 2003, **5**, 357-360.

10. E. T. d. S. Costa, L. R. G. Guilherme, N. Curi, L. C. A. d. Oliveira, E. L. Visioli and G. Lopes, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2008, **32**, 2533-2546.
11. A. Tor and Y. Cengeloglu, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **138**, 409-415.
12. E. R. Bobicki, Q. X. Liu, Z. H. Xu and H. B. Zeng, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, **38**, 302-320.
13. R. C. Sahu, R. Patel and B. C. Ray, *Desalination*, 2011, **266**, 93-97.
14. R. C. Sahu, R. K. Patel and B. C. Ray, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**, 28- 34.
15. S. Sushil and V. S. Batra, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **81**, 64-77.
16. M. Balakrishnan, V. S. Batra, J. S. J. Hargreaves and I. D. Pulford, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 16-24.
17. A. B. Leoneti, V. Aragão-Leoneti and S. V. W. B. de Oliveira, *Renewable Energy*, 2012, **45**, 138-145.
18. D. M. Rossi, J. B. da Costa, E. A. de Souza, M. d. C. R. Peralba and M. A. Z. Ayub, *Renewable Energy*, 2012, **39**, 223-227.
19. National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2011, Accessed 20 March 2012.
<http://www.anp.gov.br/?pg=58351&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1332858938159>
20. M. Pagliaro and M. Rossi, *The Future of Glycerol :New usages for a versatile raw material*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010.
21. C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan and G. Q. Lu, *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**, 527-549.

22. A. Chatzifragkou and S. Papanikolaou, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, **95**, 13-27.
23. Y. Zheng, X. Chen and Y. Shen, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 5253-5277.
24. R. W. Nicol, K. Marchand and W. D. Lubitz, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, **93**, 1865-1875.
25. N. Bohmer, T. Roussiere, M. Kuba and S. A. Schunk, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 2012, **15**, 123-135.
26. E. Karimi, A. Gomez, S. W. Kycia and M. Schlaf, *Energy & Fuels*, 2010, **24**, 2747-2757. 37
27. E. Karimi, C. Briens, F. Berruti, S. Moloodi, T. Tzanetakis, M. J. Thomson and M. Schlaf, *Energy & Fuels*, 2010, **24**, 6586-6600.
28. E. Karimi, E. d. Resende, C. Gissane, A. Gomez, S. W. Kycia, I. F. Teixeira, R. M. Lago, I. Aigner, C. Briens, F. Berruti and M. Schlaf, Red Mud as a Catalyst for the Upgrading of Pyrolysis Bio-Oil, Denver, CO, 2011.
29. E. Karimi, A. Gomez, I. F. Teixeira, E. d. Resende, C. Gissane, J. Leitch, I. Aigner, F. Berruti, C. Briens, B. Hoff, N. Schrier, R. M. Lago, S. W. Kycia, R. Heck and M. Schlaf, *Submitted for publication.*, 2012.
30. E. Karimi, I. F. Teixeira, L. P. Ribeiro, A. Gomez, R. M. Lago, G. Penner, S. W. Kycia and M. Schlaf, *Catalysis Today*, 2012, **190**, 73-88.
31. B. Dou, V. Dupont, P. T. Williams, H. Chen and Y. Ding, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 2613-2620.
32. B. Klopries, W. Hodek and F. Bandermann, *Fuel*, 1990, **69**, 448-455.
33. By SEM analysis these solid products are morphologically similar to activated carbon, with high porosity.
34. A. Demirbas, *Fuel*, 1997, **76**, 431-434.
35. J. P. Longwell and E. S. Rubin, *Coal: energy for the future*, Progress in Energy and Combustion Science, 1995.

36. D. Di Mondo, D. Ashok, F. Waldie, N. Schrier, M. Morrison and M. Schlaf, *Acs Catalysis*, 2011, **1**, 355-364.
37. The CH proton appears as a complex multiplet due to partial deuteration of both the CH and OH functions.
38. The polymerization of alkenes present would be inhibited by reversible hydration of the C=C bonds.
39. C. Ratnasamy and J. P. Wagner, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2009, **51**, 325-440.
40. F. Lund Carl R, E. Kubsh Joseph and A. Dumesic J, in *Solid State Chemistry in Catalysis*, American Chemical Society Symposium Series, 1985, vol. 279, ch. 19, pp. 313-338.
41. F. Oeters, M. Ottow, D. Senk, A. Beyzavi, J. Güntner, H. B. Lungen, M. Koltermann and A. Buhr, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
42. C. Peters and M. J. Dekkers, *Phys. Chem. Earth*, 2003, **28**, 659-667.
43. M. A. E. Chaparro, A. M. Sinito, J. C. Bidegain and R. E. de Barrio, *Geofísica internacional*, 2006, **45**, 219-230.
44. J. A. Dearing, *Environmental Magnetic Susceptibility* British Library Cataloguing in Publication Data, 1994.
45. H. R. Owliaie, R. J. Heck and A. Abtahi, *Canadian Journal of Soil Science*, 2006, **86**, 97- 107.
46. I. D. Pulford, J. S. J. Hargreaves, J. Ďurišová, B. Kramulova, C. Girard, M. Balakrishnan, V. S. Batra and J. L. Rico, *Journal of Environmental Management*, 2012, **100**, 59-64.
47. W. F. Souza, M. C. Pereira and L. C. A. Oliveira, *Fuel*, 2012, **96**, 604-607.
48. In this context it should be noted that bio-Diesel waste is a pumpable liquid

ARTIGO 3

**ESTUDOS PARA APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO
CATALISADOR NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES
SULFURADOS DA CORRENTE DE DIESEL**

**Artigo redigido conforme norma da revista Green Chemistry “Versão
Preliminar”**

Eliane C. de Resende, Iara do R. Guimarães, Grasielle de M. Chagas, Mário César Guerreiro* .

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa Postal 3037.
CEP 37200-000, Lavras - MG, Brasil

* Autor correspondente Tel +55 35 3829 1625 fax + 55 35 3829 1271
E-mail: guerreiro.dqi.@ufla.br

Abstract

In this work was studied the red mud waste as a catalyst in oxidative desulfurization of heavy fractions of petroleum (in a simulated diesel). The management of the red mud have been considered the key to sustainability of the alumina extraction. Also the desulfurization of the fuel oil to low level sulfur is a challenge to petroleum industry. The results found in this work show very successful to solve both problems by removal of sulfur compounds also giving a noble destination for the red mud waste. The material were characterized by Mossbauer Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with dispersive energy (SEM-EDS), Zeta Potential (PCZ), BET Surface area (BET), Direct insertion of solid in mass spectrometer (DI-MS). The results of the kinetic removal of DBT showed a new combined process where red mud was able to oxidize the sulfur compound to the corresponding sulfoxide and sulfone by an adsorptive oxidative process. The red mud was regenerated and showed high activity to a new oxidative cycle.

Key Word: Red Mud, DBT, Oxidation, Removal sulfone.

1. Introdução e motivação

A lama vermelha é um resíduo oriundo do processo de beneficiamento da bauxita para a produção da alumina (Al_2O_3), durante a etapa de clarificação do processo Bayer. Os óxidos encontrados como principais constituintes da lama vermelha são Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , dispersos em um meio altamente alcalino (Sushil et al., 2008; Balakrishnan et al., 2011; Gräfe et al., 2011). Atualmente, cerca de 3 bilhões de toneladas de lama vermelha são armazenadas em todo o mundo, com um adicional de 120 milhões de toneladas por ano (IAI,2012) (Sushil et al., 2008; Red Mud Project, 2012). Os negativos impactos ambientais, bem como os riscos relacionados ao descarte deste resíduo, têm constituído um grande desafio para a indústria do alumínio. Segundo publicações do setor, o gerenciamento desse resíduo é considerado a chave para a sustentabilidade do processo (IAI, 2012).

Motivados pela reconhecida atividade catalítica de alguns óxidos metálicos tipicamente presentes na lama vermelha, diversas iniciativas vêm sendo investigadas no meio científico, a fim de utilizar este resíduo como catalisador, contribuindo para uma diminuição dos impactos ambientais e, ao mesmo tempo, agregar valor ao resíduo (Sushil et al., 2008; Karimi et al., 2010; Balakrishnan et al., 2011; Karimi et al., 2012).

Semelhante ao que ocorre com indústria do alumínio, a indústria petrolífera no Brasil também enfrenta grandes problemas no decorrer da cadeia produtiva, dentre eles a qualidade do combustível que é repassado para a sociedade (Cedeño-Caero et. al., 2008).

Um crescente interesse por estudos envolvendo a remoção de compostos sulfurados da correte de diesel tem se destacado, visto que a remoção destes compostos tem sido considerada um grande desafio para o setor (Duarte et al., 2011). O problema se fundamenta considerando o fato de que, no Brasil, a utilização de óleos pesados com elevado teor de enxofre é uma realidade, sendo

necessários, assim, altos investimentos em tecnologias de refino. O óleo diesel bruto apresenta elevados teores de enxofre e pode causar corrosão em equipamentos e tubulações, além de desativação de outros catalisadores do processo de refino, implicando em prejuízos ao setor.

A situação é particularmente preocupante para as refinarias brasileiras, que processam cargas derivadas de óleos pesados, com altos teores de enxofre. As consequências se estendem, contudo, para além das fronteiras das refinarias. A presença de elevados teores de enxofre no combustível implica na liberação de compostos, como dissulfeto de carbono (CS_2), dimetilsulfeto ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) e dióxido de enxofre (SO_2), na atmosfera durante sua queima. Estes compostos afetam diretamente a qualidade do ar e do ambiente, uma vez que o SO_2 tem uma vida média de dois a quatro dias e reage fotoquimicamente para produzir a chuva ácida. Esses distúrbios climáticos ocasionados pela liberação de compostos nocivos ao ambiente são motivos de alerta.

A preocupação mundial com questões ambientais tem incentivado diversas medidas na tentativa de diminuir os impactos negativos causados ao ambiente pela emissão desses e outros compostos poluentes. Com isso, os órgãos competentes têm adotado medidas cada vez mais severas e restritivas, o que torna clara a necessidade de pesquisas visando o desenvolvimento de novas tecnologias e materiais que possam ser aplicados de forma complementar aos processos de remoção de sulfurados já existentes.

A remoção de compostos sulfurados da corrente do diesel a níveis baixos tem sido considerada um grande desafio para o setor petrolífero, visto que os atuais 50 mg L^{-1} de enxofre permitidos para o diesel já têm provocando um certo desconforto na cadeia produtiva. O nível de 10 mg L^{-1} , previsto para 2013, é considerado ponto chave da indústria petroleira (Castelo Branco et al., 2010).

Estudos têm recebido grande incentivo pela indústria do petróleo, a fim de melhorar a qualidade do combustível final e atender às regulamentações vigentes. Dentre os métodos empregados, a dessulfurização oxidativa (ODS), tem sido considerada uma alternativa interessante, considerada mais promissora e economicamente viável para se alcançar os índices de contaminantes futuramente exigidos pelas regulamentações ambientais (Duarte et al., 2011).

A ODS é capaz de promover a oxidação de compostos contendo enxofre, como compostos benzotiofênicos, levando à formação dos sulfóxidos e sulfonas correspondentes. Este processo pode ser aplicado como alternativa complementar ao processo convencional de hidrodessulfurização (HDS) atualmente empregado, uma vez que apresenta grandes restrições técnicas na remoção de certas classes compostos em baixas concentrações, como benzotiofênicos. As sulfonas e os sulfóxidos formados como produtos de oxidação apresentam características diferentes, quando comparados ao seu precursor, podendo ser separados por processo de adsorção ou extração líquido-líquido. Contudo, esta abordagem sofre desvantagens significativas inerentes ao uso de solventes orgânicos para extrair os produtos da oxidação porque requer que também este solvente seja agora purificado, representando uma barreira a ser vencida para aplicação do processo.

A chave para o sucesso do processo de oxitratamento seria a utilização de um material capaz de oxidar e adsorver de maneira seletiva os produtos oxidados formados, eliminando, assim, a necessidade do uso de solventes.

A utilização de óxidos de ferro como catalisadores em processos dessulfurização oxidativa tem sido extensivamente investigada e relatada, nos últimos anos. Frequentemente, esses óxidos estão associados a um agente oxidante forte, como peróxido de hidrogênio. O peróxido é considerado um composto não poluente, não corrosivo às unidades da refinaria, além de ter custo acessível e ser comercialmente disponível. Estudos empregando diferentes

sistemas, incluindo a combinação de peróxido de hidrogênio com ácidos orgânicos de cadeia curta como fórmico ou acético, ozônio e O₂, têm sido relatados. A utilização desses sistemas tem sugerido uma maior eficiência (Ferraz & Oliveira, 2007; Duarte et al., 2011). O ácido orgânico atua como um cocatalisador que propicia o meio ácido favorável à formação de perácidos.

Motivados pelos óxidos constituintes da lama vermelha, estudos utilizando esse resíduo como catalisador na dessulfurização oxidativa de frações pesadas do petróleo (em um diesel simulado) mostram-se pertinentes. O sistema proposto destaca a junção entre o interesse bilateral das indústrias do alumínio e petróleo em minimizar seus contaminantes, com desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, ambientalmente corretas e economicamente viáveis, dando, assim, um destino nobre ao resíduo, bem como levando à remoção de contaminantes sulfurados do petróleo.

2 Experimental

Amostra

Neste trabalho foi utilizada lama vermelha cedida pela empresa Rio Tinto, com posto de operação na região de Quebec, Província de Quebec, Canadá. A lama vermelha apresentou cerca de 41% de óxido de ferro. O resíduo foi previamente triturado em moinho de bolas e seco em estufa, a 60 °C, por 12 horas.

Caracterização

A lama vermelha foi caracterizada por difratometria de raios X em um equipamento Phillips, modelo PW1830/40, usando radiação de CuK α ($\lambda=1,54$ Å), corrente de 30 mA e voltagem de 30 kV, com varredura de 10 a 80° (2 θ) e scan de 1° min⁻¹. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com sonda de energia dispersiva (MEV-EDS), utilizando um aparato

FEI Inspect 50S com tensão de 15 kV. O espectro Mössbauer foi obtido em um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. Os espectros de infravermelho foram obtidos sob a forma de pastilhas de KBr; a amostra foi macerada e homogeneizada com razão de 1:50 (LV:KBr). A área superficial BET foi determinada por meio da isoterma de adsorção e dessorção de N_2 , em um equipamento Autosorb-1 Quantachrome, a 77 K. O potencial carga zero (PCZ) do material foi determinado utilizando-se equipamento Zeta-Meter System 3.0, em que foi determinado o ponto de carga zero do material por mobilidade eletroforética, utilizando a média de 15 leituras em diferentes valores de pH (3; 5; 6,06; 7,5; 8,8 e 10,9). O perfil de liberação dos compostos voláteis monitorados antes e depois da reação de oxidação do DBT foi analisado por espectroscopia de massas, com inserção direta em um GC-MS em uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Teste catalítico

Estudos cinéticos foram realizados, a fim de testar a lama vermelha natural como catalisador na oxidação do DBT utilizado como modelo molecular. O DBT apresenta-se como um composto organossulfurado presente no petróleo como contaminante. A alta solubilidade do DBT em tolueno possibilita a utilização deste solvente como uma corrente de diesel simulado. Sua concentração pode ser facilmente monitorada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS).

A cinética de oxidação do DBT foi realizada utilizando-se 10 mg do material, deixados em contato sob agitação com 9,9 mL da solução do DBT em tolueno, na concentração de 50 mg L^{-1} e 0,1 mL da mistura equimolar de H_2O_2 (50%) e ácido acético glacial. A remoção do DBT foi monitorada pela área do pico do cromatograma por GC-MS. A adsorção do DBT também foi monitorada

utilizando-se 10 mL da solução de DBT e 10 mg do material. As mesmas condições reacionais foram utilizadas para o teste de reuso do material. No GC-MS foi utilizada uma coluna RTX-5MS, com temperatura do injetor 260 °C e programa de aquecimento 60 °C por 1 minuto, seguido de uma rampa de 15 °C min^{-1} até 270 °C, por 2 minutos.

Resultados e discussão

Caracterização

O estudo por DRX do material é mostrado na Figura 1. A análise mostrou um padrão típico de materiais com fases pouco cristalinas, apresentando baixa intensidade dos sinais. O perfil de difração mostra sinais referentes a fases de quartzo (Qz = SiO_2), gibbsite (Gb = $\gamma\text{-Al(OH)}_3$), alumina (Al = Al_2O_3), goethita (Gt = $\alpha\text{-FeOOH}$) e hematita (Hm = Fe_2O_3), sendo os sinais relacionados aos óxidos de ferro os mais intensos no difratograma. De acordo com a literatura, podem estar presentes no material outras fases, como a fase amorfa, bem como AlO(OH) , TiO_2 , CaCO_3 , que não são possíveis de serem identificadas pelo difratograma.

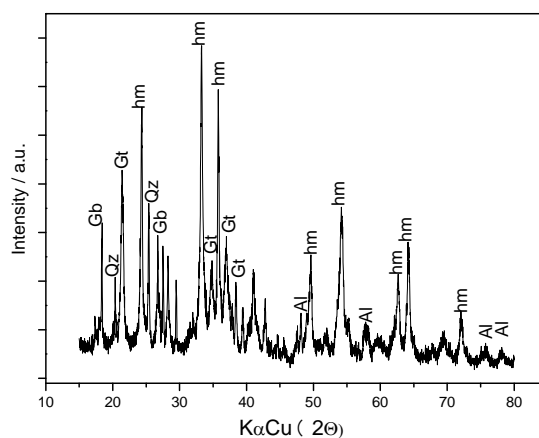


Figura 1: Difratograma de raios X da lama vermelha *in natura*.

O material foi também caracterizado por espectroscopia Mössbauer e os resultados são mostrados na Figura 2.

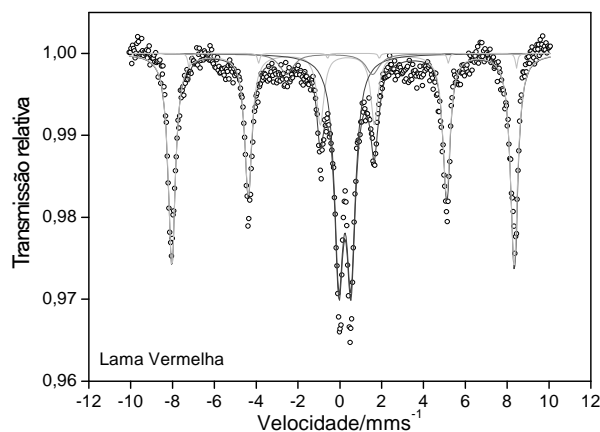


Figura 2: Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente para lama vermelha natural.

O espectro Mössbauer para a lama vermelha natural obtido à temperatura ambiente consiste de um ajuste composto por um sexteto com linhas estreitas e definidas, com campo hiperfino de 51 T, característico da fase de ferro hematita (Cornell & Schwertmann, 1998). Pode-se observar, pelo ajuste gaussiano, a presença de um segundo sexteto relacionado à presença de goethita e de dois dupletos centrais que remetem à existência de ferro com pequenos tamanhos de partículas. Materiais com dimensões na ordem de 15-20 nm apresentam esse típico comportamento superparamagnético.

Na Figura 3 é apresentada a curva de mobilidade eletroforética plotada com base nos valores de potencial zeta em diferentes pHs, que permite determinar o valor de pH em que as cargas da superfície estão em equilíbrio conhecido como ponto de carga zero (PCZ). Para o material estudado, o valor de PCZ encontrado foi similar ao relatado em outros trabalhos, sendo $\text{pH} \approx 6,10$.

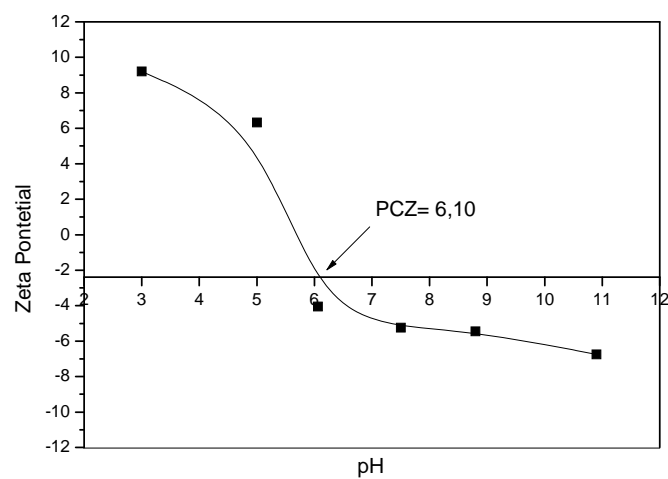
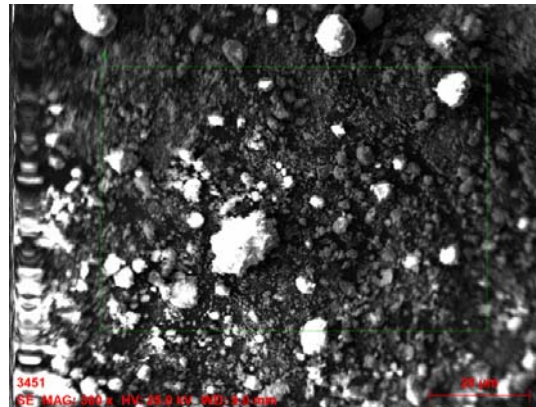
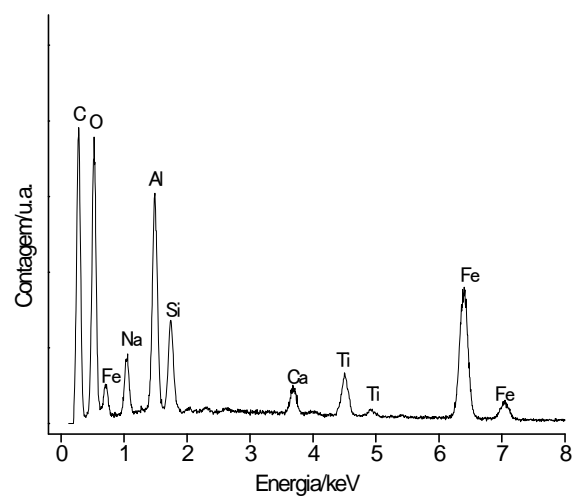


Figura 3: Mobilidade eletroforética da lama vermelha em diferentes valores de pH.

A caracterização morfológica estrutural da lama vermelha é mostrada na Figura 4 a. A partir da imagem por MEV, constatou-se que a LV se apresenta como aglomerados de partículas, com distribuição de tamanho irregular. Essa variedade de tamanhos e formas pode refletir a composição diversificada do material, formado pela junção de diferentes minerais.



(a)



(b)

Figura 4: Imagem obtida por MEV para lama vermelha (a); espectro EDS para análise química da área demarcada na figura obtida por MEV (b) e tabela com a análise química dos elementos encontrados na lama (c).

(...continua...)

<i>Elemento</i>	<i>% Massa</i>	<i>% Atômica</i>
Oxigênio	37	55
Sódio	9	10
Alumínio	17	16
Silício	6	5
Cálcio	2	1
Titânio	5	2
Ferro	24	11

(c)

A análise por EDS providencia uma análise elementar semiquantitativa da superfície do mineral e o resultado é mostrado na tabela da Figura 4c. De acordo com a análise por EDS, podem-se observar Fe, Al, Si, O, Na, Ti e Ca como constituintes da estrutura da lama vermelha natural, sendo Fe, Al e O os elementos majoritários. O material também foi caracterizado quanto à área superficial BET, $S_{BET} = 14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Testes catalíticos

A cinética de oxidação do DBT usando lama vermelha dispersa na solução de diesel simulado foi monitorada pela variação na concentração inicial do contaminante sulfurado. Os resultados, acompanhados por cromatografia com detecção por espectrometria de massas (CG-MS), são mostrados na Figura 5.

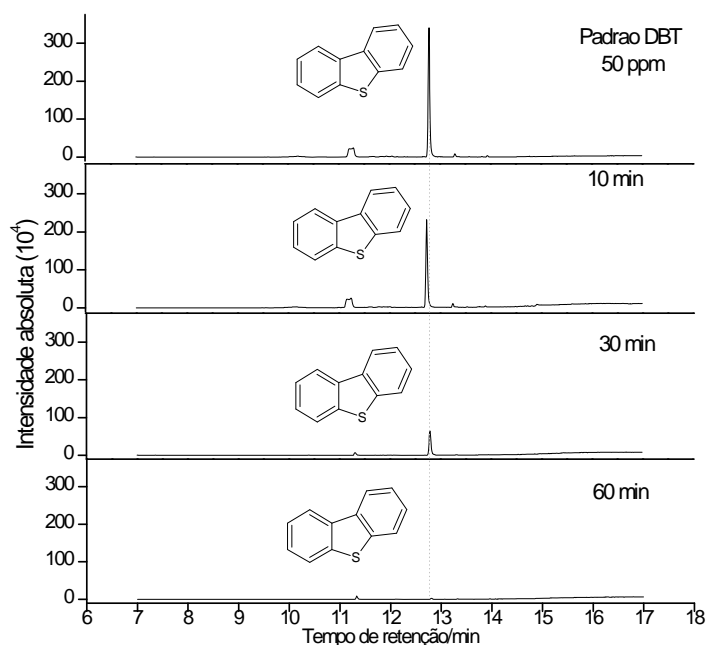


Figura 5: Estudo cinético de oxidação de DBT em diesel simulado. Condições experimentais: $[DBT]= 50 \text{ mgL}^{-1}$; $[H_2O_2/H_3CCOOH]= 3,5\text{mmolL}^{-1}$; $m_{\text{catalisador}} = 10 \text{ mg}$; $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pelos resultados encontrados a partir da cinética de oxidação do DBT, é possível verificar que a lama apresenta alta atividade na remoção da molécula. Os dados mostram que, após 10 minutos de reação, há uma diminuição significativa na intensidade do sinal relacionado ao sulfurado, com redução de cerca de 35%, o que demonstra uma possível conversão do composto original. Contudo, além do sinal correspondente ao DBT, nenhum outro sinal de produto oxidado foi identificado pela análise por CG-MS, sugerindo a existência de um mecanismo de oxidação combinado com adsorção do produto. Durante a cinética de remoção do DBT, o pH do meio foi monitorado, permanecendo próximo a 6. Um teste de lixiviação da fase de ferro foi realizado e nenhuma redução na área relativa ao DBT foi observada após a retirada do catalisador. A

concentração do DBT manteve-se praticamente constante, confirmando a não lixiviação do material.

A remoção do composto problema (DBT) foi avaliada por adsorção na superfície do sólido com propriedades catalíticas. Contudo, nenhuma redução na área relativa ao DBT foi observada na ausência de oxidante ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{CCOOH}$), com a concentração de enxofre mantendo-se praticamente igual a concentração inicial de DBT. Os resultados comparativos dos processos de adsorção e oxidação, após 60 minutos de contato, são mostrados na Figura 6. Os testes de remoção do DBT também mostram que na amostra controle, sem a presença de lama vermelha, cuja oxidação é proveniente apenas do oxidante, somente pequenas variações na área relativa do DBT foram observadas.

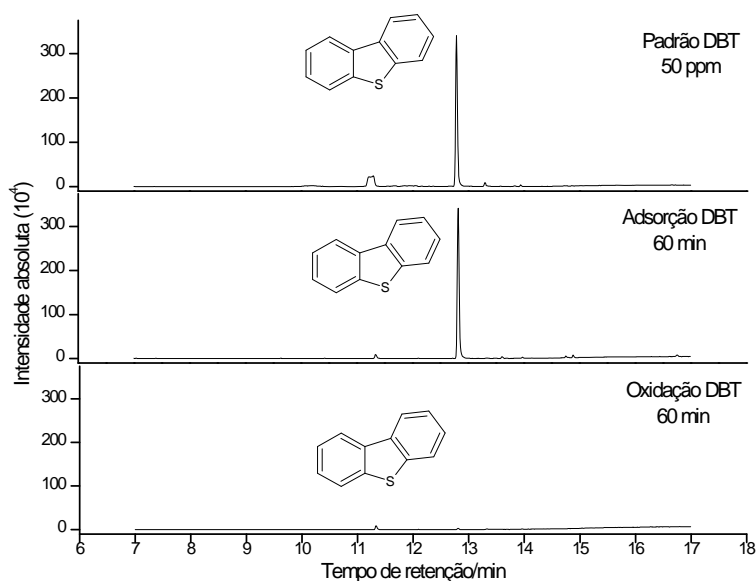


Figura 6: Estudo comparativo da capacidade de adsorção e oxidação do DBT em uma amostra de diesel simulado. Condições experimentais: $[\text{DBT}] = 50 \text{ mgL}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{CCOOH}] = 3,5 \text{ mmolL}^{-1}$ para oxidação; $m_{\text{catalisador}} = 10 \text{ mg}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 7 observa-se o mapeamento EDS para amostra de lama vermelha, após os processos de oxidação-adsorção para a remoção do composto sulfurado.

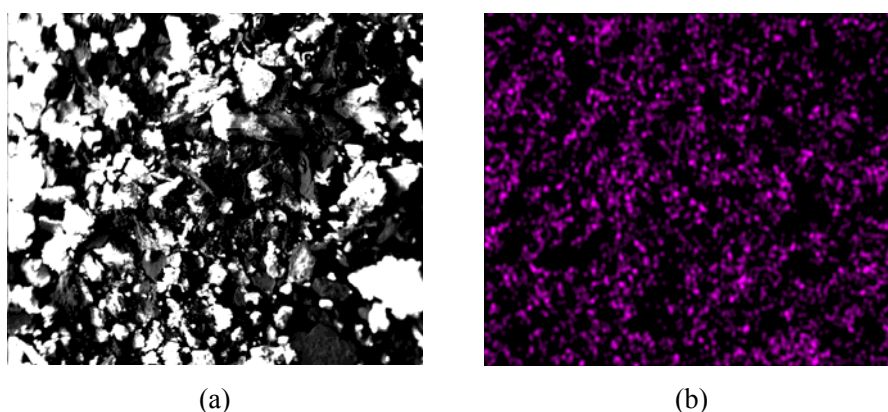


Figura 7: Imagem obtida por MEV para lama vermelha (a) e correspondente distribuição elementar do composto sulfurado adsorvido (b), obtida pelo mapeamento EDS da área.

O mapeamento EDS, mostrado na Figura 7, apresenta elevada dispersão do composto sulfurado presente na superfície da lama vermelha após a reação de oxidação do DBT. Os pontos em rosa na imagem da Figura 7b estão relacionados a compostos oxidados do DBT, ligados aos sítios ativos na superfície do material. A visualização do enxofre sugere uma distribuição homogênea dos sítios na superfície do material. Uma vez que a lama vermelha foi capaz de promover a remoção do DBT, a presença dos compostos oxidados na superfície do material foi avaliada utilizando-se espectrômetro de massas com inserção direta do sólido. Os resultados para o material, após 60 minutos de reação, bem como para a lama vermelha natural, são mostrados na Figura 8.

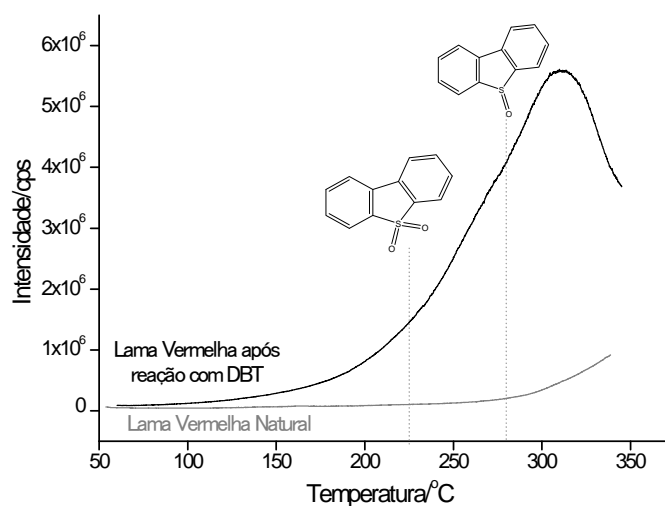


Figura 8: Perfil de liberação dos compostos voláteis, monitorado pelo espectro de massas.

De acordo com perfil de compostos volatilizados do mineral com a variação na temperatura, pode-se observar que a lama vermelha, após o tratamento para oxidessulfurização, apresenta intensidade de íons significativamente superior à do material natural. Esse comportamento indica a presença de compostos adsorvidos na superfície do material, evidenciando a existência de um possível processo combinado de oxidação-adsorção. A identidade química desses compostos foi avaliada pelo espectro de massas gerado a partir dos íons totais volatilizados com o aquecimento da amostra sólida. Os dados resultantes são mostrados na Figura 9.

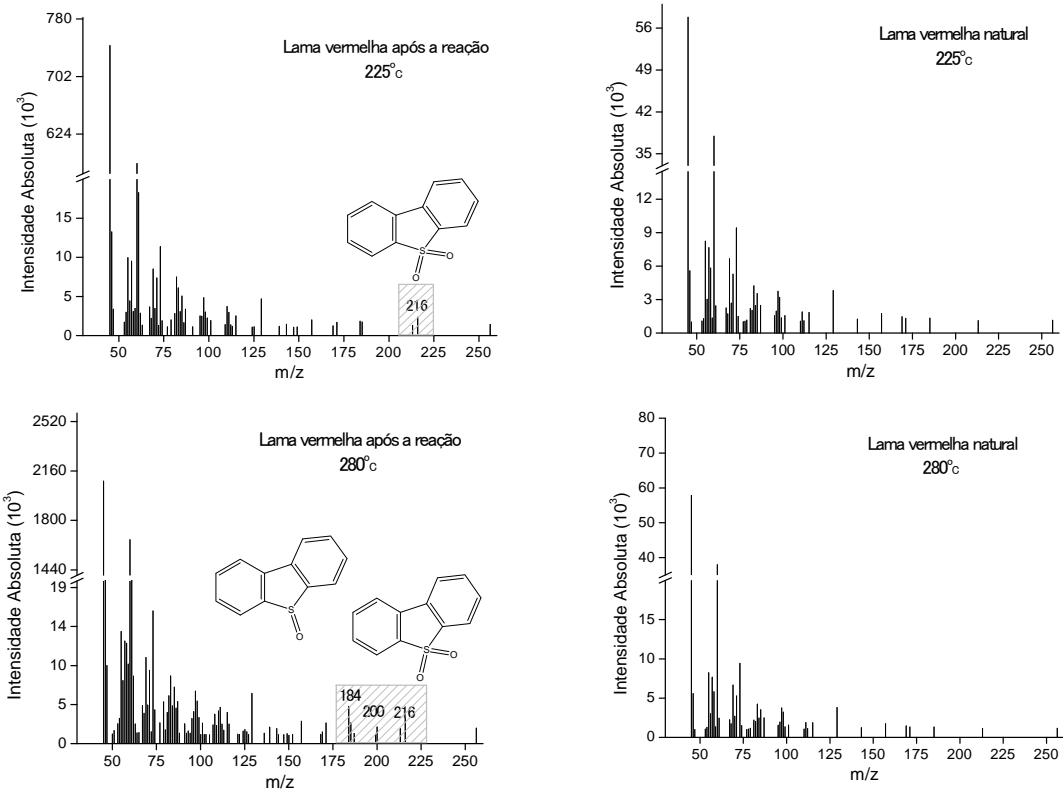


Figura 9: Espectros de massa dos íons volatilizados do material após a reação de oxitratamento do DBT, a 225 °C e a 280 °C e espectro de massas da amostra de lama vermelha natural.

De acordo com o espectro de massas obtido das curvas de aquecimento na inserção direta da amostra sólida após a reação de oxidação do DBT, pode-se observar a presença do sinal em $m/z = 216$, referente à espécie sulfona, observada em temperaturas superiores a $225\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em temperaturas superiores a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se o sinal $m/z = 200$, relacionado, agora, à liberação do intermediário sulfóxido. O fragmento 184 é observado como principal fragmento no espectro do DBTO. A presença desses fragmentos não foi observada no espectro de massas do material natural antes da reação, como observado na Figura 9, que mostra a diferença entre os compostos existentes na lama vermelha natural e aqueles provenientes do processo de remoção do enxofre do meio hidrocarbônico.

O perfil da lama vermelha natural e da lama vermelha após a reação de oxidação DBT foi também estudado por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Na Figura 10 são apresentados os perfis dos materiais, podendo-se observar que as bandas de absorção típicas dos óxidos presentes na LV são similares. Em 535 e 465 cm^{-1} , observam-se bandas referentes à ligação Fe-O de goethita e hematita. Vibrações da ligação Si-O-Al também são relatadas nesta região (Nogueira et al., 2011; Sahu et al., 2010). Bandas sobrepostas situadas na região de 1.000 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular da ligação Al-O e Si-O (Yadav et al., 2010; Nogueira et al., 2011; Prado et al., 2012). Na lama, após a reação, foram observadas bandas em 1.418 e 1.465 cm^{-1} , referentes à ligação C=C em compostos aromáticos; em 1.570 cm^{-1} , observa-se uma banda referente à ligação C=O e, na região de 1.160 cm^{-1} , um pequeno ombro é observado, podendo ser atribuído à deformação angular no plano da ligação C-H em aromáticos. A ligação S=O de sulfona também é relatada nesta região. As bandas na região de 1.160 a 1.570 cm^{-1} não foram observadas no material antes da reação (Silverstein & Webster, 2006). Bandas referentes a estiramentos vibracionais de ligações O-H e H-O-H, presentes na goethita e hematita, bem

como em água adsorvida, são observadas na região entre 3.100 a 3.500 e em $\sim 1.644 \text{ cm}^{-1}$. A banda em 3.100 cm^{-1} é referente a OH de superfície e, em 3.300 cm^{-1} , com menor intensidade, referente a OH interno de goethita e OH não estrutural de hematita (Cornell & Schwertmann, 1998).

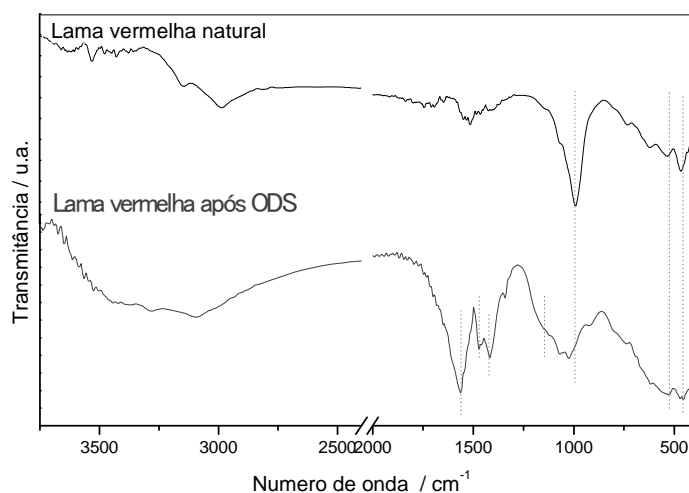


Figura 10: Espectro de infravermelho da lama vermelha natural e da lama vermelha após a reação de oxidação DBT.

Testes de reuso e regeneração do catalisador

A desativação de catalisadores é consequência de processos de envenenamento ou perda das fases ativas. A regeneração é um processo de grande interesse para aplicação em materiais com propriedades catalíticas no setor industrial. Nesse contexto, uma série de testes foi realizada para avaliar a reutilização do material no processo de ODS. De acordo com os resultados encontrados, quando o material, após o processo de remoção do DBT, é submetido a um tratamento térmico em atmosfera oxidante, sua atividade é regenerada, mostrando-se altamente reativo para um novo ciclo de remoção do

DBT (com taxas de remoção que atingem cerca de 97%). O resultado sugere que o material pode ser sucessivamente regenerado e reutilizado no processo.

O sólido obtido após o processo de regeneração sob atmosfera oxidante foi analisado por espectrometria de massas por inserção direta, como mostrado na Figura 11, em que se pode verificar a completa remoção dos compostos adsorvidos no material após a remoção do DBT.

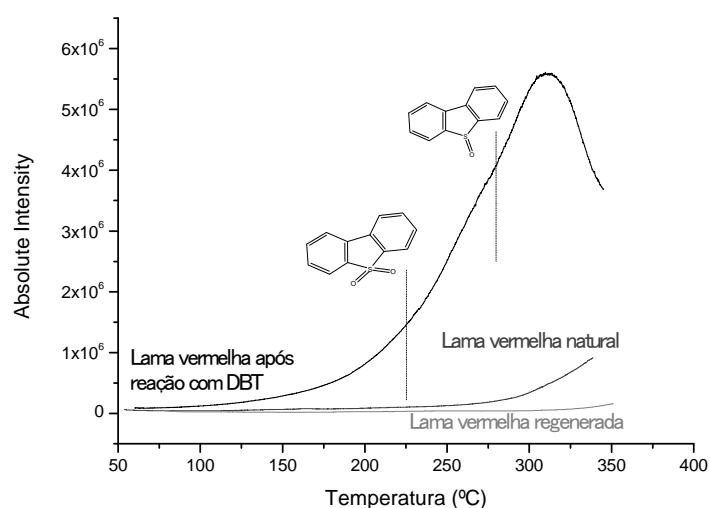


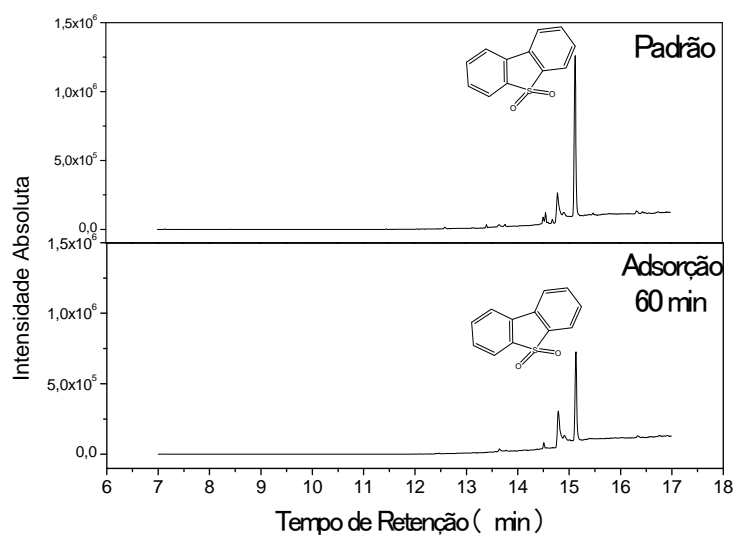
Figura 11: Perfil de liberação dos compostos voláteis monitorado pelo espectro de massas..

O resultado mostrado na Figura 11 confirma que o material pode ser sucessivamente regenerado e reutilizado em um novo ciclo de reação para a remoção de compostos sulfurados. O processo empregado para regenerar o catalisador consiste de em um tratamento térmico com rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $300 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, sob atmosfera oxidante, com fluxo de 10 mL min^{-1} de ar.

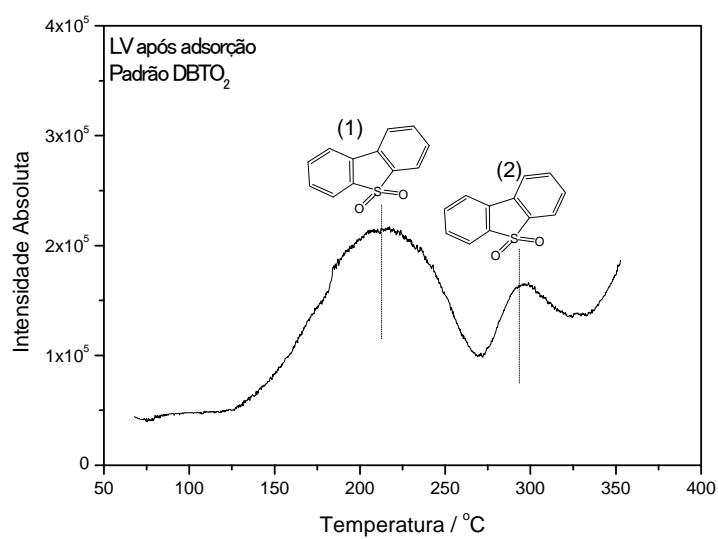
De acordo com o sistema aqui descrito para regenerar o catalisador, durante o aquecimento, os compostos oxidados (DBTO_2 e DBTO) são liberados,

como mostrado pelo perfil de liberação dos compostos voláteis, monitorado pelo espectro de massas. Estes compostos podem, então, ser recuperados, agora em um pequeno volume e com altas concentrações, permitindo que este efluente seja submetido ao processo HDS, já estabelecido na indústria, levando, assim, ao aproveitamento da cadeia carbônica.

Com o objetivo de entender melhor o mecanismo de oxidação do DBT, foi avaliada a adsorção de um padrão da sulfona correspondente (DBTO₂). A cinética de adsorção da solução padrão de DBTO₂, bem como o material após a adsorção, foi monitorada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas e por espectrometria de massa com inserção direta de sólido, respectivamente, como mostrado na Figura 12.



(a)



(b)

Figura 12: a) Estudo cinético de adsorção de DBTO₂ em diesel simulado. Condições experimentais: [DBTO₂] = 50 mg L⁻¹; m_{adsorvente} = 10 mg; T = 25 ± 1 °C. b) Perfil de liberação dos compostos voláteis, monitorado pelo espectro de massas.

A partir na cinética de adsorção, pode-se verificar que a lama vermelha é capaz de adsorver a sulfona, como mostrado pela redução da área do pico referente ao padrão de DBTO₂. Após 60 minutos de adsorção, cerca de 50% da DBTO₂ foi adsorvida. O processo de adsorção foi confirmado pela técnica de espectrometria de massas por inserção direta do sólido, após a adsorção do DBTO₂, em que foi observada a presença de dois sítios de adsorção distintos, uma vez que a liberação do composto ocorreu em diferentes regiões de temperatura. Os dois sítios de adsorção apresentam interações diferentes entre a superfície e o substrato, como sugerido pelo esquema da Figura 13. No sítio (1) acredita-se que a sulfona apresente uma interação mais fraca com as hidroxilas da superfície do material, visto que o início da liberação do DBTO₂ ocorre em temperaturas baixas, próximas a 130 °C, necessitando de menos energia para a liberação da molécula. Para o sítio (2) é sugerida uma interação mais forte em que o oxigênio da molécula de DBTO₂ é adsorvido pelas vacâncias presentes na superfície. Neste caso, a liberação da molécula de DBTO₂ acontece em uma temperatura maior, com início próximo a 270 °C.

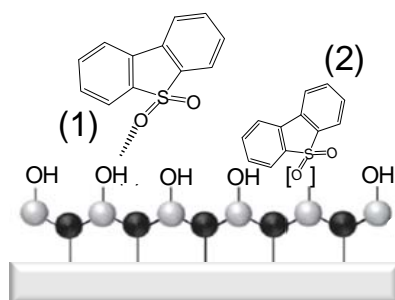


Figura 13: Esquema sugerido para o processo de adsorção do DBTO₂ na superfície da lama vermelha (esfera em cinza = Fe, Al ou Si, esfera em preto = O).

Com bases nos resultados, acredita-se que o processo de remoção do DBT aconteça na superfície da LV, hipótese que é sustentada pela comparação dos perfis de liberação dos compostos voláteis monitorado pelo espectro de massas após oxidação do DBT (Figura 7) e após adsorção da DBTO₂ (Figura 12), em que são verificadas regiões distintas de temperatura para início da liberação dos compostos oxidados volatilizados dos sólidos por aquecimento. Um mecanismo de oxidação do DBT na superfície do material é proposto, promovendo, assim, a remoção do composto sulfurado pela lama vermelha por um processo de adsorção oxidativa, em que a presença de vacâncias esteja contribuindo diretamente com o mecanismo, representado pelo esquema mostrado na Figura 14.

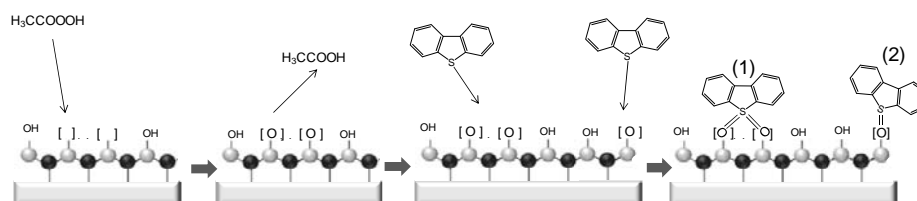


Figura 14: Esquema representativo do mecanismo de oxidação-adsorção do DBT na superfície da lama vermelha (esfera em cinza = Fe, Al ou Si; esfera em preto = O).

Segundo a representação esquemática do processo de adsorção oxidativa do DBT, o agente oxidante (H_2O_2/H_3CCOOH) se decompõe, formando o perácido. Este, por sua vez, deixa um oxigênio adsorvido nas vacâncias presentes na superfície da LV. A oxidação do DBT ocorre pela interação com o oxigênio adsorvido, levando à formação do sulfóxido e da sulfona correspondente. Considerando os resultados obtidos, dois tipos de interação são sugeridos: (1) corresponde à formação da sulfona envolvendo a interação do

DBT com dois sítios vizinhos que apresentam oxigênio adsorvido na vacância. Pelo espectro de massas gerado, a liberação da sulfona formada neste tipo de sítio tem início em 225 °C. Pela temperatura observada, sugere-se a ocorrência de uma interação mais forte do que a interação apresentada pela sulfona com as hidroxilas de superfície no processo de adsorção, no entanto, mais fraca do que a interação do DBTO₂ com apenas uma vacância e (2) a oxidação do DBT, levando à formação do sulfóxido, acontece pela interação com o oxigênio de um único sítio vacante; pela análise dos perfis de liberação dos compostos voláteis, a liberação do sulfóxido acontece em temperaturas superiores, com início em 280 °C, sugerindo uma interação mais forte. Cálculos teóricos serão realizados para a confirmação do sistema proposto.

Conclusão

Considerando os resultados encontrados, constata-se que a aplicação da lama vermelha como catalisador para a remoção de sulfurados mostrou-se de grande relevância. O processo aqui proposto apresenta-se como uma alternativa bastante promissora para a remoção de sulfurados com grande potencial para aplicação em escala industrial, devido à facilidade de implementação, à baixa periculosidade e ao custo. Os testes para a remoção de sulfurados sugerem que, mesmo quando a constituição química do material difere, sua atividade não é afetada de maneira significativa. Além disso, é um material passível de recuperação por temperatura relativamente baixa, sem danos à estrutura do material, com recuperação de, aproximadamente, 100% da atividade. O grande diferencial do sistema envolve a capacidade de remoção do enxofre em um sistema combinado de adsorção oxidativa livre de solvente, em que não há necessidade de extração, bem como a possibilidade de recuperação dos compostos oxidados durante a regeneração do catalisador, que podem ser posteriormente submetidos ao processo HDS. Combinada a isso, a utilização da

lama vermelha em processos de ODS resolve problemas de dois grandes setores industriais do Brasil, a indústria do alumínio e a indústria petroquímica, levando à produção de combustíveis mais limpos.

Referências Bibliográficas

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, New York, v. 166, n. 1/2, p. 36-59, 2011.

ANDREOZZI, R. et al. R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 53, 1, p. 51–59, 1999.

BALAKRISHNAN, M. et al. Hydrogen production from methane in the presence of red mud: making mud magnetic. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 11, n. 1, p. 42-45, Jan. 2009.

_____. Waste materials: catalytic opportunities: an overview of the application of large scale waste materials as resources for catalytic applications. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 1, p. 16-21, Jan. 2011.

BOBICKI, E. R. et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 302-320, 2012.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, jan./fev. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100023&nrm=iso>. Acesso em: 10 jul. 2012.

CASTALDI, P. et al. Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud: a bauxite ore processing waste. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 182, n. 1/3, p. 266-272, 2010.

_____. XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 56, n. 4, p. 461-469, Aug. 2008.

CASTELO BRANCO, D. a.; SZKLO, A. S.; SCHAEFFER, R. CO₂ e emissions abatement costs of reducing natural gas flaring in Brazil by investing in offshore GTL plants producing premium diesel. **Energy**, Washington, v. 35, n. 1, p. 158–167, 2010.

CASTRO, C. S. et al. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 367, n. 1-2, p. 53–58, 2009.

CEDEÑO-CAERO, L. et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, n. 133/135, p. 244-254, 2008.

CHANG-JUN, L. I. U. et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. **Journal Environmental Science**, Beijing, v. 19, n. 10, p. 1166-1170, Oct. 2007.

CHU, L. et al. Chemosphere Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 86, n. 4, p. 409–414, 2012.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 2nd ed. Oxford: Wiley-VCH, 1998. 664 p.

COSTA, E. T. de S. et al. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov./dez. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832008000600030&nrm=iso>. Acesso em: 10 ago. 2012.

COSTA, R. C. C. et al. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr VI. **Chemosphere**, Oxford, v. 78, n. 9, p. 1116-1120, Sept. 2010.

_____. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃-xM_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. **Catalysis Communications**, New York, v. 4, n. 10, p. 525-529, Oct. 2003.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, n. 1/3, p. 1-9, 2009.

DUARTE, F. et. al. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process. **Fuel**, New York, v. 90, n. 6, p. 2158–2164, 2011.

EMBRAPA, C. N. de P. em S. **Manual de métodos de análise de solo**. 2nd ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212 p.

FABRIS, J. D.; Michael, J.; Coey, D. **Espectroscopia Mössbauer do 57 Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais**. 1 ed. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2002. 59 p.

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L. C. A. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences. **Catalysis Communications**, New York, v. 8, n. 2, p. 131-134, Feb. 2007.

FILHO, E. da S. et. al. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 985–989, 2008.

FILHO, S., & Motta, D. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina□: produção , características , disposição e aplicações alternativas Red mud□: An environmental problem in alumina industry. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.12, n.2, p. 322–338, 2007.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions: a review. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, n. 3/4, p. 182-192, 2010.

GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: IV., old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, 46-59, 2011.

GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III., alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 60-79, 2011.

GUIMARÃES, J. R. et al. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 110, 33–39. 2012.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HUANG, W. et al. Phosphate removal from wastewater using red mud. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 158, n. 1, p. 35–42, 2008.

Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira - Ibram Disponível em <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001669.pdf>. Acesso em 9 nov. 2012.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. **Bauxite and alumina**. Disponível em: <<http://bauxite.world-aluminium.org/index.php?id=230>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, Sept. 2007.

KARIMI, E. et al. Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste as the catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 190, n. 0, p. 73-88, 2012.

_____. Red Mud as a catalyst for the upgrading of hemp-seed pyrolysis bio-oil. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, n. 10, p. 6586-6600, Nov. 2010.

_____. Thermal decomposition of acetic and formic acid catalyzed by red mud-implications for the potential use of red mud as a pyrolysis bio-oil upgrading catalyst. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, n. 4, p. 2747-2757, Mar. 2010.

Kennedy, S. J. The Néel temperature of fine particle goethite, **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, New York, v. 109, n. 2-3, p. 260–264, 1992.

KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II., options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 11-32, 2011.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; BANDOPADHYAY, A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 48, n. 4, p. 301-314, Oct. 2006.

LEE, J. D.; **Química Inorgânica não tão Concisa** 1st ed., São Paulo: E. Blucher, 1999. 528 p.

LEE, Y. N. et al. Hydrogen peroxide decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ or Nd and $\text{A} = \text{K}$ or Sr) perovskites. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 215, n. 1, p. 245-256, July 2001.

LEOFANTI, G. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, Oxford, v. 45, n. 0, p. 138-145, 2012.

MAGALHÃES, F. et. al. Characterization and Catalytic Activity in H_2O_2 Reactions 3. Results and Discussion. **Materials Research**, Amsterdam, v. 11, n. 3, p. 307-312, 2008.

MEDEIROS, M. D. A. et al. Combined processes of glycerol polymerization / carbonization / activation to produce efficient adsorbents for organic contaminants. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, London, v. 87, n. 12, p. 1654-1660, Dec. 2012.

NADAROGLU, H.; KALKAN, E.; DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. **Desalination**, Amsterdam, v. 251, n. 1/3, p. 90-95, 2010.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 51, n. 3, p. 385-389, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B, Environmental**, Amsterdam, n. 117/118, p. 29-35, 2012.

_____. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 925-929, jul./ago. 2007.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions: a review. **Clay Minerals**, Amsterdam, v. 47, n. 3, p. 285-302, June 2012.

PONTIKES, Y. et al. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. **Ceramics International**, Faenza, v. 35, n. 1, p. 401-407, 2009.

POWER, G.; GRAFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I., current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 33-45, 2011.

PRADO, C. M. R. et al. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, n. 1, p. 111-117, 2012.

PULFORD, I. D. et al. Carbonised red mud: a new water treatment product made from a waste material. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 100, n. 0, p. 59-64, 2012.

ROSSI, D. M. et al. Bioconversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol and ethanol by isolated bacteria from environmental consortia. **Renewable Energy**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 223-227, Jan. 2012.

SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. Adsorption of Zn(II) on activated red mud: neutralized by CO₂. **Desalination**, Amsterdam, v. 266, n. 1/3, p. 93-97, 2011.

_____. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 1/3, p. 28-34, 2010.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 1, p. 1-7, jan. 2012.

SCHLAF, M. et al. Red Mud as a catalyst for the upgrading of pyrolysis bio-oil. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, Amsterdam, v. 242, n. 1, p. 28-29, 2011.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. **Green Chemistry and Catalysis** 1st ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. 433 p.

SHEN, L. et al. Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 180, p. 277-283, Jan. 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; Webster, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 6th ed. Verlag,: WILEY-VCH, 2006. 475 p.

SOUZA, W. F.; Pereira, M. C.; A. Oliveira, L. C. Amphiphilic catalysts based on onion-like carbon over magnetic iron oxide for petrochemical industry use. **Fuel**, New York, v. 96, n. 0, p. 604–607, 2012. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.011

SUSHIL, S. et al. Application of industrial waste based catalysts for total oxidation of propane. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 166, n. 2, p. 568-578, Feb. 2011.

SUSHIL, S.; BATRA, V. S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 81, n. 1/2, p. 64-77, 2008.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Aluminum production wastes**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/radiation/tenorm/aluminum.html>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

WANG, S. et al. Chemosphere Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 72, n. 11, p. 1621-1635, Aug. 2008.

Wang, S. et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water research**, Amsterdam, v. 39, n. 1, p. 129–38, 2005.

YADAV, V. S. et al. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 176, n. 1-3, p. 1044–50, 2010.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados encontrados nos estudos utilizando a lama vermelha como catalisador, foi possível verificar que o material apresenta alto potencial para aplicações catalíticas, em diferentes sistemas reacionais. Por ser um material versátil, que apresenta em sua constituição diversos óxidos metálicos com reconhecida atividade catalítica e de baixo custo, é um resíduo facilmente obtido em industriais de extração da bauxita, sendo o transporte o único custo no processo para utilização direta como catalisador. De acordo com as caracterizações realizadas, verifica-se que um considerável aumento na área superficial BET é possível a partir de tratamentos com CO_2 e HNO_3 . O tratamento com ácido é capaz de promover uma redução da cristalinidade do material, devido à desorganização da estrutura do material, confirmada pelo difratograma de raios X.

Pelos testes de adsorção e oxidação, observa-se que as modificações proporcionadas pelo tratamento com ácido nítrico promovem um significativo aumento na capacidade de adsorção do material e na atividade catalítica. Em um coprocesso sinérgico empregando a lama vermelha e o glicerol é possível obter, a partir da lama vermelha, um material sólido com propriedades interessantes, tais como presença de fases de ferro reduzido, propriedades magnéticas e amfifílicas, bem como a perda da alcalinidade, mostrando que o glicerol pode ser utilizado como um reagente de baixo custo para transformação da lama vermelha e, ao mesmo tempo, produzindo combustíveis com maior teor energético a partir de um resíduo bruto de glicerol.

A remoção de contaminantes sulfurados de uma corrente de diesel simulado também se mostrou de grande relevância utilizando a lama vermelha como catalisador. O processo apresenta-se como uma alternativa bastante promissora para a remoção de sulfurados com grande potencial para aplicação

em escala industrial, devido à facilidade de implementação, à baixa periculosidade e ao custo. Os testes para a remoção de sulfurados sugerem que, mesmo quando a constituição química do material difere, sua atividade não é afetada de maneira significativa. Pelos testes de regeneração, a lama vermelha apresentou-se como um material passível de recuperação por temperatura relativamente baixa, com recuperação de aproximadamente 100% da atividade. A utilização da lama vermelha em processos de ODS mostrou-se altamente eficiente com potencial para resolver problemas de interesse mútuo, levando à valorização do resíduo e à produção de combustíveis mais limpos.

A partir dos resultados expostos, pode-se destacar que a aplicação da lama vermelha em processos catalíticos apresenta-se como uma alternativa atraente, contribuindo diretamente para a junção entre o interesse bilateral das indústrias do alumínio e de outros setores produtivos em minimizar seus contaminantes, com o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, ambientalmente corretas e economicamente viáveis, em uma ótica na qual desenvolvimento e sustentabilidade possam conviver em uma perspectiva realista.