



GRASIELLE DE MORAIS CHAGAS

**PREPARO DE MATERIAIS A PARTIR DE
LAMA VERMELHA E AVALIAÇÃO DA
ATIVIDADE CATALÍTICA**

LAVRAS - MG

2015

GRASIELLE DE MORAIS CHAGAS

**PREPARO DE MATERIAIS A PARTIR DE LAMA VERMELHA E
AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

Coorientadora

Dra. Eliane Cristina de Resende

LAVRAS - MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo (a) próprio(a) autor(a).**

Chagas, Grasielle de Moraes.

Preparo de materiais a partir de lama vermelha e avaliação da
atividade catalítica / Grasielle de Moraes Chagas. – Lavras: UFLA, 2015.
83 p.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras,
2015.

Orientador: Mário César Guerreiro.
Bibliografia.

1. Lama Vermelha. 2. Resíduo. 3. Fenton. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

GRASIELLE DE MORAIS CHAGAS

**PREPARO DE MATERIAIS A PARTIR DE LAMA VERMELHA E
AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2015.

Dr. Cleiton Antônio Nunes UFLA

Dr. Fabiano Magalhães UFLA

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

Coorientadora

Dra. Eliane Cristina de Resende

LAVRAS - MG

2015

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da minha vida, por ter me guiado com sabedoria, ter me dado discernimento nos momentos difíceis e por ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais que me ajudaram a chegar até aqui. Minha protetora, Nossa Senhora do Carmo, que levo comigo onde quer que eu vá e me ampara em todos os momentos da vida.

Aos meus amados pais, Gilson e Cristina, que são luz na minha vida, fonte de amor e inspiração. Aqueles que se sacrificam para verem a minha felicidade. Que eu seja motivo de orgulho para vocês, meus heróis. Meu irmão, Gil, pessoa alegre e que contagia a todos; obrigada por caminhar comigo, me dar tanto amor e ser meu amigo. Minhas avós, tios, padrinhos e primos, pelo incentivo e por tanto carinho comigo. O bem mais precioso que temos é a família, e eu me orgulho da minha.

Aos meus amigos de Campo Belo, Michelle, Daniel e Polyana, que viveram e dividiram tantos momentos comigo e me apoiam sempre.

Ao meu namorado, Elias, pela paciência, companheirismo e amor; por dividir todos os momentos comigo, compartilhar alegrias, conquistas, diminuir as tristezas, me confortar sempre que preciso e me trazer calma.

Ao meu orientador, Mário César Guerreiro, pela oportunidade única de fazer parte de sua equipe de pesquisa e pela confiança. Obrigada por, mais uma vez, me dar um voto de confiança na próxima etapa que está por vir. Essa oportunidade me proporcionou muitas coisas boas, experiências únicas, grandes aprendizados e muitas amizades. Muito obrigada.

Aos professores do Departamento de Química que, pelo seu excelente trabalho, puderam transmitir seus conhecimentos contribuindo para a minha formação. Um agradecimento especial ao professor Jonas, que sempre se

prontificou em me ajudar, todas as vezes em que cheguei na sua sala à procura de explicações.

A minha coorientadora e amiga Dra. Eliane, por tanto apoio, confiança, amizade, aprendizados, conselhos, paciência, pelas conversas, risadas, consolos e imensa ajuda durante todo o trabalho. Você foi parte fundamental no trabalho. Muito obrigada.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Catálise Ambiental, Naty, Kassi, Aline, Mozart, Lívia, Luísa, Furmiga, Júlio, K-xumba, Elton, Rick, Gian, Carlos, Alice, Rosembergue, Evanise, Joyce e Sibebe, por tornarem os momentos mais agradáveis e o trabalho mais satisfatório. Os cafés da tarde eram sempre divertidos com vocês. Em especial, Naty (minha “dupla dinâmica”), Kassi e Mohana, minhas companheiras inseparáveis. Luísa e Lívia, agradeço toda a ajuda nos experimentos. Aos amigos que conheci e aprendi a admirar durante minha caminhada em Lavras, Maísa, Mizinha, Cinara, Andressa, Deise e tantos outros com quem dividi inúmeros momentos.

A todas as pessoas que, de uma forma ou outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho e da minha formação, o meu muito obrigada.

Aos professores Luiz Fernando e Renata Diniz, da UFJF, pelas análises de Raman e raios X. Obrigada pela disponibilidade de vocês. À UFMG, pelas análises de Mossbauer, LNLS, pelas análises Xane e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFLA, pelas análises MEV/EDS.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade de cursar o mestrado e aos órgãos de fomento e à CAPES, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

O resultado da atividade de algumas indústrias do setor primário vem acompanhado da geração de grandes quantidades de resíduos sólidos. A lama vermelha é um resíduo da indústria de alumínio que apresenta, em sua constituição, alguns metais com propriedades interessantes e em vários estudos tem sido avaliado o seu potencial como um catalisador. Foi estudada a utilização da lama vermelha (LV) no preparo de novos materiais que foram testados como catalisadores em reações de oxidação do composto orgânico modelo azul de metileno (AM). Na primeira parte foi utilizada a lama vermelha *in natura* e submetida ao tratamento com 1% e 5% de ácido acético (LV_1% e LV_5%). Os materiais foram caracterizados e testados utilizando-se os processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise. Após o tratamento, a LV apresentou um aumento de cerca de quatro vezes na área superficial. Com os testes de oxidação, pode-se observar que o sistema foto-Fenton mostrou-se o mais ativo para os materiais, apresentando 100% de remoção após 3 horas de reação para a LV_5% e após 4 horas para a LV_1%. Na segunda parte do trabalho, foi testada a LV submetida ao tratamento com CO₂ e Fe(NO₃)₃, seguida do teste da LV_CO₂ com diferentes porcentagens de Fe(NO₃)₃. Os materiais foram caracterizados e, pelos resultados, verificou-se que os tratamentos promoveram mudanças nas fases presentes na LV, melhorando a sua capacidade catalítica. A LV_Nat_CO₂_6%Fe removeu 82% da coloração e a LV_Nat, apenas 48%. Nos testes seguintes, a LV_CO₂_6%Fe apresentou capacidade de remoção de 74%; a LV_CO₂_8%Fe apresentou 87% e seu precursor LV_CO₂, 29% de remoção. A aplicação da lama vermelha em processos catalíticos apresenta-se como uma alternativa atraente, contribuindo nos processos de preservação ambiental, no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e atendendo aos interesses das indústrias do alumínio e de outros setores produtivos em minimizar seus contaminantes.

Palavras-chave: Lama Vermelha. Resíduo. Fenton. Foto-Fenton. Fotocatalise. Oxidação. Compostos Orgânicos.

ABSTRACT

The result of the activity of some of the primary sector industries is accompanied by the generation of large amounts of solid waste. Red mud is a waste product of the aluminum industry has in its constitution metals with interesting properties and various studies have assessed its potential as a catalyst. We studied the utilization of red mud (RM) in the preparation of new materials were tested as catalysts in degradation reactions and adsorption of the organic compound model methylene blue (MB). The first part was used fresh red mud and subjected to treatment with acetic acid (RM_1% and RM_5%). The materials were characterized and tested using the procedures Fenton, photo-Fenton and photocatalysis. Following treatment, the RM increased by about 4 times the surface area. According to oxidation test, it can be seen that the photo-Fenton system proved to be the most active for materials with 100% removal after 3 h of reaction for RM_5 % and after 4 h for RM_1%. In the second part of the work, was first tested the RM subjected to treatment with CO₂ and Fe(NO₃)₃, followed by RM_CO₂ test treated with different percentages of Fe(NO₃)₃. For the characterization it was found that the treatments made changes in the phases present in the RM and improving their catalytic ability. In the first oxidation tests, RM_Nat_CO₂_6%Fe removed 82% of color and RM only 48%. In the following tests RM_CO₂_6% Fe showed removal capacity of 74%, the RM_CO₂_8%Fe was 87% and RM_CO₂ 29% of removal. Based on the above results, it can be noted that the application of red mud in catalytic processes presents itself as an attractive alternative, contributing to environmental preservation processes, development of sustainable technologies and serving the interests of the aluminum industry and other sectors productive in minimizing its contaminants.

Keywords: Red Mud. Residue. Fenton. Photo-Fenton. Photocatalysis. Oxidation. Organic compounds.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	9
1	INTRODUÇÃO	9
2	ESTADO DA ARTE	11
2.1	Indústria do Alumínio	11
2.2	Lama Vermelha	15
2.2.1	Composição química da lama vermelha	17
2.2.2	Alternativas na utilização da lama vermelha	17
2.3	Óxido de ferro	18
2.4	Processos Oxidativos Avançados	20
2.5	Contaminantes Orgânicos	26
	REFERÊNCIAS	28
	SEGUNDA PARTE	32
	ARTIGO 1 Avaliação do efeito do tratamento da lama vermelha com ácido acético para aplicação em sistemas tipo fenton, foto-fenton e fotocatalise	32
	ARTIGO 2 preparo de material a partir de lama vermelha impregnada com fe(iii) e aplicação em processos oxidativos avançados	57

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que a crescente preocupação com a preservação do ambiente tem atraído a atenção, tanto da sociedade quanto da comunidade científica, para os diversos riscos ao ambiente e à saúde humana, decorrentes das atividades industriais. Dentre essas atividades, a exploração mineral é responsável por gerar grandes quantidades de resíduos que se apresentam como grandes problemas. Investimentos em pesquisas e em desenvolvimento tecnológico podem transformar estes problemas em soluções, com o desenvolvimento de materiais úteis para a sociedade a partir de resíduos. A indústria do alumínio tem recebido grande destaque, por ser responsável por gerar grandes quantidades de resíduos, dentre eles a lama vermelha (LV), resíduo altamente alcalino e com alto teor de óxido de ferro gerado durante o beneficiamento da bauxita.

Nas últimas décadas, os problemas relacionados à poluição dos recursos hídricos estão entre os principais problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna. O descarte inadequado de efluentes industriais contendo elevada carga de contaminantes orgânicos e substâncias recalcitrantes é uma realidade. Muitas tecnologias vêm sendo estudadas para a remediação de áreas contaminadas, e elas devem ser eficientes e economicamente viáveis.

Dentre os métodos mais estudados para o tratamento de águas contaminadas destacam-se os processos de adsorção e a utilização de sistemas catalíticos para a degradação de compostos orgânicos indesejáveis. Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo considerados os mais promissores no tratamento de efluentes, envolvendo a oxidação de contaminantes orgânicos. Estes processos são baseados na geração de espécies altamente oxidantes, tais como os radicais hidroxila (OH^\cdot), capazes de oxidar de maneira não seletiva uma

grande variedade de contaminantes orgânicos, podendo levar até mesmo à mineralização desses compostos. A utilização de materiais contendo ferro como catalisadores em POAs tem se mostrado bastante promissora.

Os objetivos, na elaboração deste trabalho, foram utilizar a lama vermelha (LV), resíduo oriundo do processo de extração da bauxita, no desenvolvimento de novos materiais modificados, utilizando diferentes técnicas, caracterizá-los e promover testes de oxidação catalítica de moléculas modelo de contaminantes orgânicos. Neste trabalho são propostas algumas formas para o aproveitamento do resíduo, a fim de utilizá-lo como catalisador em reações de oxidação de contaminantes orgânicos.

Dentre as aplicações propostas como formas de aproveitamento foi realizado um tratamento ácido na lama vermelha, utilizando ácido acético (um ácido carboxílico, fraco, saturado e de cadeia aberta). O ácido orgânico foi empregado no tratamento da LV para promover a limpeza da superfície e, ao mesmo tempo, levar à formação de grupos acetatos. Durante as reações de oxidação, os grupos acetatos possivelmente formados interagem com o H_2O_2 e formam grupos perácidos, aumentando, assim, o poder catalítico do material.

Outro tratamento foi proposto, a fim de aumentar a atividade catalítica da lama vermelha, na qual foi realizada a impregnação de ferro na estrutura do resíduo. O interesse em elevar o teor de ferro do resíduo baseia-se na reconhecida atividade catalítica dos compostos contendo ferro em reações Fenton e tipo Fenton, bem como na intenção de reduzir o teor de sódio do material. Durante o processo de digestão da bauxita que leva à formação da lama vermelha, os sítios ocupados pelo alumínio na bauxita passam a ser ocupados pelo sódio. O processo de impregnação tem como objetivo trocar os sítios que eram de alumínio por sítios de ferro, fazendo troca catiônica e regenerando sítios 3^+ .

A suspensão de lama vermelha natural apresenta pH extremamente alcalino que, em contato com nitrato de ferro, leva à formação de hidróxidos e, portanto, à presença de fase segregada de ferro na superfície do material. Em contrapartida, em pH ácido não há essa formação de hidróxidos, diminuindo a probabilidade de formação de fase segregada e possibilitando a substituição estrutural pelo ferro. Dessa maneira, a utilização de um material que apresenta pH abaixo de 7 mostra-se mais prudente para o processo de impregnação. Para tanto, foi testada a lama vermelha já tratada com CO₂ que foi, em seguida, submetida ao processo de impregnação, bem como a lama vermelha natural submetida de forma concomitante ao processo de redução do pH e impregnação.

2 ESTADO DA ARTE

A geração de resíduos e subprodutos é inerente a qualquer setor produtivo. O aumento da conscientização deixa claro que o grande desafio da humanidade para as próximas décadas é equilibrar a produção de bens, serviços e crescimento econômico com a igualdade social e a sustentabilidade ambiental. Essa conscientização leva à viabilização de projetos que promovem a sustentabilidade do sistema de produção, ao contrário do que acontecia no passado, quando resíduos eram dispostos de forma indevida. Atualmente, conceitos de minimização, recuperação e aproveitamento de subprodutos são cada vez mais difundidos (SANTOS et al., 2010).

2.1 Indústria do alumínio

A produção de alumínio é uma atividade industrial que gera um grande volume de rejeitos. O Brasil é o oitavo maior produtor de alumínio primário, precedido por China, Rússia, Canadá, Estados Unidos, Emirados Árabes,

Austrália e Índia, e tem a terceira maior reserva de bauxita no mundo, atrás apenas da Austrália e China (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL, 2013).

Dentre os resíduos gerados na indústria do alumínio, tem-se a lama vermelha, gerada no beneficiamento da bauxita durante a etapa de clarificação do processo Bayer (SILVA et al., 2008). O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) define que “bauxita é constituída por óxido de alumínio hidratado de composições variáveis”. A bauxita é uma rocha mista composta, principalmente, de um ou mais tipos de hidróxido de alumínio (gibsite, boehmita, diásporo), óxidos e hidróxidos de ferro, sílica, argilominerais, óxidos de titânio e traços de outros elementos. Mais de 90% da produção mundial de bauxita é utilizada para a produção de alumina pelo processo Bayer, visando, principalmente, à redução ao alumínio metálico (85%). O restante da produção (10%) destina-se a vários setores de produtos não metálicos, como refratários, abrasivos, cimentos, químicos e fabricação de aço.

A concentração de alumínio presente na bauxita varia dependendo da composição mineral e da localização geográfica. As bauxitas ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia), enquanto aquelas ricas em diásporos, na China, na Hungria e na Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas têm alto conteúdo de gibsite, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical, como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial (PRADO et al., 2012).

Os estágios do processo Bayer para a produção de alumina podem ser esquematicamente representados conforme a Figura 1.

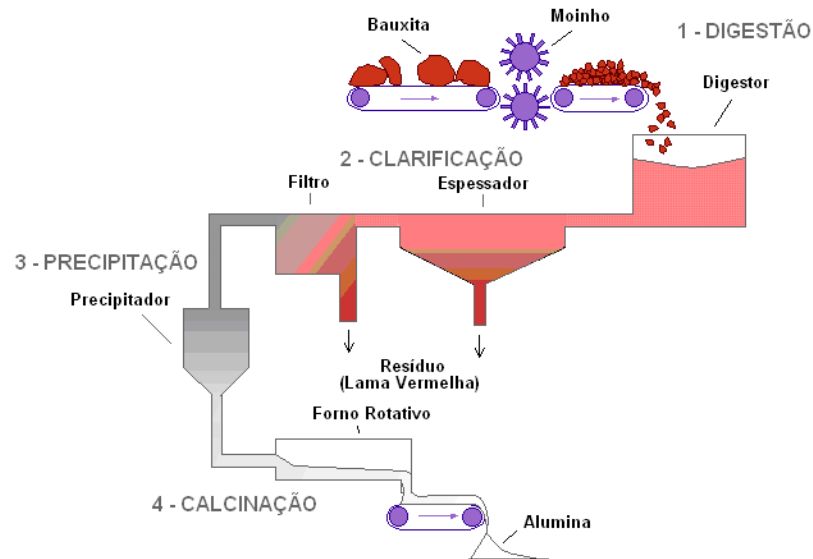


Figura 1 Fluxograma e esquema do Processo Bayer. Adaptado de World Aluminium Organizaton - WAO (2014)

O estágio inicial, denominado digestão, tem como objetivo dissolver os minerais contendo alumínio, enquanto minimiza a dissolução de outras fases minerais. Isto é alcançado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) sob temperatura e pressão. As condições em que se processa a digestão (concentração, temperatura e pressão) variam de acordo com as propriedades da bauxita. Plantas modernas comumente operam em temperaturas entre 200 e 240 °C e pressão em torno de 30 bar (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2015). Assim, os minerais, tais como gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), são dissolvidos para produzir íons aluminato na solução $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, formando um licor verde, Eq. (1) e (2) (POWER; GRÄFE; KLAUBER, 2011).

Gibsita

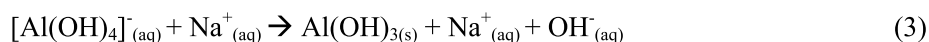


Boemita e Diaspore



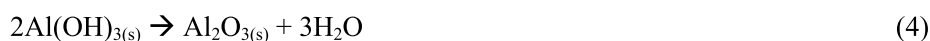
A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo; nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor rico em alumínio). O resíduo de bauxita é, então, separado e lavado para recuperar sódio e alumínio, que são reutilizados no processo de digestão. Após a lavagem, gera-se um resíduo, denominado lama vermelha, composto por óxidos metálicos insolúveis que são drenados para áreas de disposição externas à indústria (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2015).

Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando se dá o esfriamento do licor verde rico em alumínio. Após o esfriamento, é feita a adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação inversa à digestão. A natureza dos precipitados depende do método e das condições de precipitação, mas, geralmente, inclui Al(OH)_3 e/ou AlOOH , Eq. (3).



A alumina cristalizada é encaminhada para a calcinação e o licor residual contendo NaOH , e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2015).

A calcinação é a etapa final do processo. Primeiramente, a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e, posteriormente, seca. Em seguida, a alumina é calcinada a, aproximadamente, $1.000\text{ }^\circ\text{C}$, para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco, Eq. (4).



2.2 Lama vermelha

A lama vermelha é uma mistura heterogênea altamente alcalina com mineralogia e composição química diversificada. A alcalinidade no resíduo está presente no sólido e em solução, como (1) o licor arrastado (hidróxido de sódio, aluminato de sódio e carbonato de sódio), (2) compostos de cálcio, tais como hidrocaulinita, aluminato de tri-cálcio e cal e (3) sodalita (LIANG et al., 2014).

Estima-se que, para cada tonelada de alumina (Al_2O_3) produzida, 0,5-2 toneladas (com base no peso seco) de lama vermelha são geradas com uma produção global de cerca de 120 milhões de toneladas de lama vermelha por ano (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2015; OLIVEIRA et al., 2015; RED MUD PROJECT, 2015).

Devido às grandes quantidades deste resíduo, bem como a prática de sua disposição em aterros, a lama vermelha tem enorme impacto ao meio ambiente. As potenciais implicações ambientais de infiltração no solo, as falhas de barragens e as inundações podem ter graves consequências sobre as massas de água envolventes, incluindo as águas subterrâneas, os lagos e os rios, quando os produtos químicos cáusticos solúveis são liberados. A poluição do solo devido à lixiviação de sobrenadante alcalino coloca em risco os organismos vivos aquáticos e dos ecossistemas por meio do derramamento. Estes problemas são, ainda, acompanhados pela poluição do ambiente pela poeira da lama vermelha, diminuição de áreas de terras úteis e danos estéticos a longo prazo, para a paisagem.

Indústrias de mineração empregam medidas de precaução para minimizar os riscos ambientais, tais como barragens. No entanto, durante desastres naturais, como enchentes, não existem medidas que possam ser tomadas para evitar o derramamento. Além dos riscos potenciais de barragens de rejeitos, existe também o problema de que grandes áreas de terra estão sendo

transformadas em aterros para conter resíduos de lama vermelha. A descoberta de aplicações viáveis para a utilização de lama vermelha como matéria-prima se faz necessária, uma vez que estas aplicações poderão minimizar significativamente os impactos ambientais causados pelas barragens de rejeitos e os custos associados de instalações de armazenamento (mais de US\$80 milhões por ano) (LIANG et al., 2014; SMILJANIC; PERIC; ANTONOVIC, 2014).

As lagoas de disposição são um dos métodos também adotados pelas indústrias. É um método relativamente simples e convencional, no entanto, apresenta diversas desvantagens associadas. Casos de acidentes ambientais provocados pela ruptura destas lagoas, em vários países, são noticiados, evidenciando os riscos associados ao resíduo (SILVA FILHO; ALVES, 2008). No Brasil, em 2003, houve, no município de Barcarena, PA, um vazamento de lama vermelha, atingindo as nascentes do rio Murucupi. Da nascente à foz do rio houve mudança na tonalidade das águas, com o aumento nos teores de alumínio e sódio levando à contaminação do aquífero. Em São Paulo ocorreu um vazamento, em 2004, de cerca de 900.000 litros de lama vermelha, atingindo o córrego do Bugre, rios Varzão e Pirajibu, na bacia do Rio Sorocaba. Como consequência, houve alteração da qualidade das águas, tornando-as impróprias, além de provocar danos à fauna (mortalidade de peixes) e à vegetação (SILVA FILHO; ALVES, 2008).

No dia 4 de outubro de 2010, houve um grave acidente na Hungria, com o vazamento de lama vermelha de uma fábrica de alumina. Em razão do rompimento de um dique de armazenamento de lama vermelha, houve um vazamento de 700 mil metros cúbicos desse resíduo. Essa lama atingiu algumas cidades como uma enxurrada, arrastando carros, casas, provocando queimaduras nos moradores, em decorrência da elevada alcalinidade e alcançando o rio Danúbio. Autoridades do local classificaram o incidente como um "desastre

ecológico". Por muitos anos, foi considerado o mais grave acidente ambiental na história da Hungria.

2.2.1 Composição química da lama vermelha

A composição da lama vermelha depende do minério de bauxita a partir da qual é gerado e pode haver variações geográficas e temporais significativas (BALAKRISHNAN et al., 2011). A lama vermelha (geralmente uma suspensão) é constituída, em sua maioria, por óxidos de ferro, óxidos de titânio, óxidos de silício e alumina não dissolvido, juntamente com uma vasta gama de outros óxidos, dependendo do país de origem (LIANG et al., 2014).

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 a 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 ($\text{AlO}(\text{OH})$), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), 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 (POWER; GRÄFE; KLAUBER, 2011; ZHANG et al., 2011).

2.2.2 Alternativas na utilização da lama vermelha

De acordo com a literatura, diversas iniciativas interessantes têm sido relatadas e estudadas visando à aplicação da lama vermelha no setor produtivo, como matéria-prima em diferentes processos. Dentre essas iniciativas encontra-

se sua utilização na produção de materiais para a construção civil (cimentos especiais, revestimentos cerâmicos, tijolos e telhas) (ANTUNES; CONCEIÇÃO; NAVARRO, 2011; MACÊDO et al., 2011), como catalisadora na remoção de compostos sulfurados, conversão de glicerol e oxidação de contaminantes orgânicos (RESENDE, 2013), como corretivo para solos ácidos e como adsorvente para remoção, seja de metais pesados no solo, íons não metálicos e moléculas no efluente, seja de fósforo (fosfatos), nitrogênio (amônia e nitratos) ou, ainda, de corantes, no tratamento de solos contaminados, efluentes líquidos e esgoto doméstico (AHMARUZZAMAN, 2011; LIANG et al., 2014; SMILJANIC; PERIC; ANTONOVIC, 2014; SOUZA, 2012; TARSO et al., 2008).

Apesar das diferentes possibilidades de aproveitamento da lama vermelha e, mesmo, a comercialização de alguns produtos derivados do seu uso, nenhuma das aplicações se mostrou tecnológica e economicamente consolidada para o pleno aproveitamento deste rejeito. Este fato é retratado nas publicações do setor, que mostram que apenas cerca de 2 milhões de toneladas do resíduo são utilizados anualmente, sendo todo o restante estocado em lagoas de disposição (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2015).

A necessidade de novas tecnologias que façam uso da lama vermelha, bem como a reconhecida atividade catalítica de alguns metais presentes no resíduo, tais como o ferro, tem incentivado o desenvolvimento de estudos para a sua utilização como catalisador em uma infinidade de reações.

2.3 Óxido de ferro

O ferro é um elemento versátil e pode ser encontrado em diversas fases e estados de oxidação. Os óxidos de ferro são compostos extremamente abundantes na crosta terrestre. As fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

e magnetita (Fe_3O_4) são as mais encontradas na natureza, além de serem facilmente sintetizadas em laboratório por diversas rotas de síntese (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Os catalisadores à base de óxidos de ferro são largamente empregados em diversos processos industriais. Dentre esses óxidos, aqueles que apresentam maior interesse por parte da indústria são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), os quais apresentam elevada atividade catalítica, aliada a uma significativa estabilidade termodinâmica (ARABCZYK; JASINSKA; JEDRZEJEWSKI, 2009).

A goethita é um óxido hidróxido de ferro ($\alpha\text{-FeOOH}$) constituído por íons Fe^{3+} rodeados por O^{2-} e HO^- , formando uma estrutura octaédrica de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$. A hematita (Fe_2O_3) é uma importante fase de óxido de ferro, bastante estudada em reações catalíticas, constituída por lâminas de octaedros compartilhando arestas, com $\frac{2}{3}$ dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A hematita tem sido bastante destacada em diversos estudos, por apresentar uma estrutura cristalina menos compacta e por ser termodinamicamente estável, o que a torna muito interessante do ponto de vista catalítico (BANISHARIF et al., 2015; KMENT et al., 2015; SUGRAÑEZ et al., 2015). Pesquisas demonstram a eficiência desses catalisadores na oxidação de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos e em outras reações. Em trabalhos recentes tem sido muito destacada a relação entre a atividade catalítica de alguns materiais e o tamanho de suas partículas, em que tem sido observada relação inversa entre a atividade catalítica e o tamanho de partícula, mostrando uma maior atividade para materiais nanoparticulados (KOZAKOVA et al., 2015; SMOLKOVA et al., 2015; TRAN; VO; TRAN, 2015). A hematita é a fase

presente em maior quantidade na lama vermelha, permitindo, assim, avaliar o potencial deste resíduo como catalisador.

Neste contexto, a utilização de rejeitos do processamento da bauxita denominados de lama vermelha, além de materiais de baixo custo como os óxidos de ferro, tem despertado bastante interesse, destacando o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados como catalisadores, visto o elevado potencial destes materiais em diversas reações de interesse industrial e ambiental.

Motivados pela reconhecida atividade catalítica de alguns óxidos metálicos tipicamente presentes na lama vermelha, considerando em particular a presença de óxidos de ferro (Fe_xO_y), iniciativas a fim de utilizar esse resíduo na sua forma natural e modificada como catalisador são fundamentais.

2.4 Processos oxidativos avançados

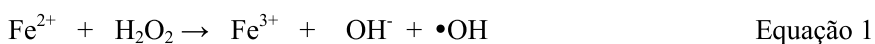
Muitos estudos têm sido realizados visando à busca de novos métodos que permitam minimizar os impactos gerados por poluentes orgânicos. Processos químicos de oxidação podem destruir esses poluentes em compostos menos complexos, podendo levar à sua completa mineralização. Os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados tecnologias limpas para o tratamento de águas poluídas que aplicam o conceito de produção de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que irão atacar os poluentes orgânicos. A eficiência dos POAs baseia-se na geração destes radicais altamente reativos, que são espécies não seletivas e potentes oxidantes ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), que podem degradar indiscriminadamente poluentes, dando origem a CO_2 , H_2O e, eventualmente, íons inorgânicos como produtos finais. O radical hidroxila é um oxidante forte e a sua produção pode ser conseguida por muitas vias (ou seja, por diferentes POAs baseados em diferentes fundamentos), o que permite a escolha do POA

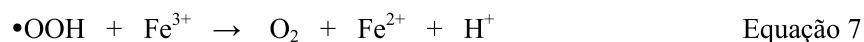
apropriado de acordo com as características específicas das necessidades de tratamento.

Os POAs convencionais podem também ser classificados como processos homogêneos e heterogêneos, dependendo de eles ocorrerem em uma única fase ou utilizarem um catalisador heterogêneo. Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes (como O_3 e H_2O_2), com ou sem radiação ultravioleta (UV) e semicondutores (como TiO_2 , ZnO).

Os processos homogêneos são caracterizados por mudanças químicas, dependendo das interações entre os reagentes químicos e compostos alvo apenas. Já os processos heterogêneos também dependem da adsorção e da dessorção dos reagentes e produtos que ocorrem nos locais ativos da superfície do catalisador. Como ocorre a reação, os produtos são dessorvidos e novas espécies podem adsorver sobre os sítios ativos, de modo que as características de superfície e a estrutura do poro do catalisador podem influenciar fortemente sua eficiência e estabilidade (RIBEIRO et al., 2014).

Diversos compostos que apresentam ferro em sua constituição têm sido empregados como catalisadores em reações que envolvem os POAs. O processo clássico de Fenton emprega a mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} ; o catalisador de ferro quebra as moléculas de H_2O_2 em radicais hidroxila, como mostrado na equação 1, que reage com a molécula do composto orgânico, oxidando-o de forma não seletiva (equações 2 a 7). A eficiência ótima deste processo é tipicamente realizado em pH cerca de 2,5-3,0, o qual tem que ser otimizado para além das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007).





O H_2O_2 e os sais de ferro (Fe^{+2}), separadamente, não são eficientes oxidantes de substâncias orgânicas, mas, quando combinados, produzem a formação de radicais hidroxila, tornando o sistema altamente eficiente na oxidação desses compostos. Embora os íons férricos (Fe^{+3}) possam ser utilizados, eles apresentam uma velocidade de geração de radicais, a partir do peróxido de hidrogênio (Equação 8), inferior à dos íons ferrosos (Equação 9).

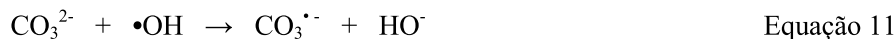


O uso desse sistema como agente oxidante para o tratamento de resíduos em efluentes aquosos é especialmente atrativo, uma vez que o ferro é um elemento abundante e não tóxico, além do fato de o H_2O_2 ser totalmente miscível com a água e ambientalmente correto, já que seus produtos de decomposição são oxigênio e água, que não causam um efeito de contaminação adicional (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007).

As principais vantagens associadas ao processo Fenton clássico são a fácil implementação e operação, a eficiência, os reagentes de custo relativamente baixo e o fato de que a energia não é necessária para a ativação do H_2O_2 . Os principais inconvenientes deste processo são o consumo rápido de Fe^{2+} , a produção de uma lama que necessita de pós-tratamento/tratamento, a gama de

pH limitada para operar (pH 2,5-3), a complexação de alguma espécie de ferro e os possíveis resíduos de oxidantes (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

A concentração do H_2O_2 é um fator importante neste sistema, pois, em altas concentrações, reações paralelas podem acontecer entre o peróxido de hidrogênio e o radical hidroxila, formando água e o radical hidroperóxido ($\bullet\text{OOH}$), menos ativo ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) que o radical hidroxila ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), com isso diminuindo a eficiência do processo (equação 10). A presença de íons carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-) também pode resultar numa redução significativa da eficiência do processo, uma vez que os íons carbonatos atuam como “sequestradores” do radical hidroxila, formando os radicais carbonatos ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) menos reativos que os radicais $\bullet\text{OH}$ (Equações 11 e 12) (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010).



Sistemas tipo Fenton têm recebido grande destaque, uma vez que apresentam grandes vantagens em relação ao sistema clássico. Nestes sistemas, o catalisador encontra-se em fase sólida, opera em pH neutro, não ocorre a formação de lodo e o catalisador pode ser regenerado e recuperado ao final do ciclo (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010). Os sistemas tipo Fenton têm se mostrado mais promissores para aplicação em larga escala.

Somente no estado de oxidação +2 o ferro é capaz de transferir elétrons para o H_2O_2 , promovendo a formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

A velocidade inicial de remoção dos poluentes orgânicos pelo sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é menor, comparada à do sistema clássico $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Contudo, a

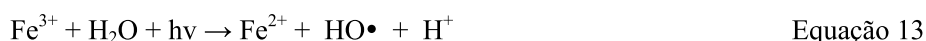
utilização de óxidos de Fe^{3+} torna-se conveniente, pois, neste estado de oxidação, o ferro é mais abundante e as reações se processam em um sistema heterogêneo.

Atualmente, os catalisadores homogêneos estão sendo substituídos por sistemas heterogêneos constituídos por compósitos que podem apresentar também outros óxidos metálicos além do ferro, para suprir as desvantagens do processo Fenton homogêneo, e considerando a possibilidade de recuperar o catalisador.

O processo que emprega catalisadores em fase heterogênea tem recebido considerável atenção porque promove a estabilização das fases de ferro, favorece a alta concentração local de espécies ativas e, ainda, possibilita uma fácil recuperação do material. Apesar da possibilidade de existência de lixiviação dos íons ferro, o catalisador mantém-se ativo durante sucessivas aplicações, quando “imobilizado” na estrutura de um óxido, nos poros de um carvão ativado ou nas lamelas de uma argila (NEYES; BAYENS, 2003).

Devido a estas vantagens e à alta reatividade do radical, o processo heterogêneo baseado na reação de Fenton tem larga aplicação na degradação de poluentes orgânicos, em processos de descontaminação ambiental (SOON; HAMEED, 2011).

A luz pode acelerar o processo de regeneração do Fe^{+3} para Fe^{+2} , formado na equação (13). Isto é conhecido como o processo de foto-Fenton:

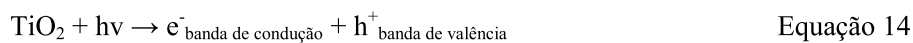


O processo de foto-Fenton é mais eficiente na geração de radicais hidroxila, quando comparado com o processo convencional de Fenton ou a fotólise sozinha. A grande vantagem é a diminuição da quantidade de catalisador, o que pode compensar os custos mais elevados de UV, bem como a uma diminuição do volume de lama final, tornando o processo de foto-Fenton

competitivo com o processo de Fenton clássico, em relação aos custos totais do tratamento (MÉNDEZ et al., 2015; RIBEIRO et al., 2014).

A fotocatalise heterogênea é baseada no uso de semicondutores. Quando estes materiais são irradiados com fótons com energia ($h\nu$) superior (ou igual) à sua banda-gap E_g ($h\nu \geq E_g$), elétrons e buracos são gerados, bem como várias reações subsequentes (RIBEIRO et al., 2014). Um catalisador ideal deve apresentar estabilidade química e fotoquímica, capacidade de adsorver reagentes sob ativação fotônica eficiente e, preferencialmente, devem ter um baixo custo, facilmente acessíveis. O dióxido de titânio (TiO_2) tem sido o fotocatalisador de referência disponíveis comercialmente, devido à sua excelente atividade, toxicidade relativamente baixa, alta estabilidade fotoquímica, energia da banda gap aceitável e baixo custo (HOFFMANN et al., 1995).

Os primeiros passos neste processo são a absorção da radiação e a fotoexcitação de elétrons de valência, resultando em pares de buraco-elétron (Eq. (14)). Em seguida, os elétrons e os buracos dissociam-se e migram para a superfície do semicondutor. Buracos podem gerar radicais hidroxila reativos (Eq. (15)) ou podem também reagir diretamente com espécies adsorvidas (Eq. (16)), enquanto os elétrons reduzem o oxigênio dissolvido, levando à produção de radicais superóxido (Eq. (17)) e, depois, para radicais hidroxila. Todos estes radicais iniciam várias reações sequencialmente (MÉNDEZ et al., 2015; RIBEIRO et al., 2014; VALLEJO et al., 2015).



O desenvolvimento de novos materiais com propriedades redox que possam ser empregados como catalisadores é de grande importância científica. Os catalisadores baseados em óxidos de ferro têm recebido especial atenção, devido à sua elevada abundância.

2.5 Contaminantes orgânicos

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 têm sido o grande alvo no meio científico (RESENDE, 2010).

Moléculas modelo são, normalmente, empregadas nos estudos envolvendo novos métodos de remoção de contaminantes orgânicos. O azul de metileno está dentre as várias moléculas utilizadas como modelo. Ele é um corante catiônico solúvel em água, pouco tóxico, facilmente monitorado por espectroscopia na região UV-visível pela forte absorção na região $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ e apresenta propriedades semelhantes às dos corantes têxteis, sendo de difícil degradação. Sua estrutura está apresentada na Figura 2.

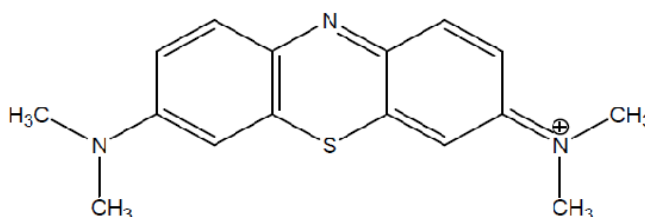


Figura 2 Estrutura do azul de metileno

A complexidade dos contaminantes industriais e as leis cada vez mais restritivas têm intensificado a necessidade por novas tecnologias que permitam remover esses contaminates. As preocupações ambientais, aliadas à sustentabilidade e à conscientização por práticas que priorizem a utilização de rejeitos como matéria-prima, têm fundamentados nossos estudos.

Pode-se considerar que a lama vermelha representa um passivo ambiental problemático para a indústria de beneficiamento da bauxita, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição.

REFERÊNCIAS

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.

ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da lama vermelha brasileira (resíduo do refino da bauxita) e avaliação de suas propriedades para futuras aplicações. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 3., 2011, São Paulo. **Abstracts...** São Paulo: Challenges for a Sustainable World, 2011. 1 CD-ROM.

ARABCZYK, W.; JASINSKA, I.; JEDRZEJEWSKI, R. Iron catalyst for ammonia synthesis doped with lithium oxide. **Catalysis Communications**, New York, v. 10, n. 14, p. 1821-1823, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

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.

BANISHARIF, A. et al. Highly active Fe₂O₃-doped TiO₂ photocatalyst for degradation of trichloroethylene in air under UV and visible light irradiation: experimental and computational studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 165, p. 209-221, 2015.

CORNELL, W. R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses.** 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 664 p.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; 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.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. **Bauxite and alumina**. Disponível em: <<http://bauxite.world-aluminium.org/index.php?id=230>>. Acesso em: 30 jan. 2015.

KMENT, S. et al. On the improvement of PEC activity of hematite thin films deposited by high-power pulsed magnetron sputtering method. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 165, p. 344-350, 2015.

KOZAKOVA, Z. et al. Magnetic needle-like iron oxide particles prepared by microwave-assisted thermal decomposition technique. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 138, p. 116-119, 2015.

LIANG, W. et al. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 423, p. 158-165, 2014.

MACÊDO, A. N. et al. Comportamento de blocos cerâmicos estruturais produzidos a partir da mistura de lama vermelha e argila. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 11, n. 4, p. 25-36, out./dez. 2011.

MÉNDEZ, J. A. O. et al. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol-formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 163, p. 63-73, 2015.

NEYENS, E.; BAEYENS, A. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 98, n. 1, p. 33-50, 2003.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**, Amsterdam, v. 299, p. 1-15, 2012.

OLIVEIRA, A. A. S. et al. Gold nanoparticles supported on modified red mud for biphasic oxidation of sulfur compounds: a synergistic effect. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 162, p. 475-482, 2012.

POWER, G.; GRÄFE, 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, p. 111-117, 2012.

RED MUD PROJECT. **Production**. Disponível em: <<http://redmud.org/redmud/production/>>. Acesso em: 30 jan. 2015.

RESENDE, E. C. de. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/reduativos**. 2013. 145 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

RESENDE, E. C. de. **Produção de carvões ativados a partir de resíduos de candeia: uso como adsorvente e suporte**. 2010. 104 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, New York, v. 75C, p. 33-51, 2014.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, C. M. et al. Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 9, n. 1, p. 19-24, Jan. 2007.

SANTOS, T. C. et al. Enriquecimento protéico dos resíduos sólidos do processamento de frutas. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 6, n. 11, p. 1-7, 2010.

SILVA, E. B. 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.

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, 2008.

SMILJANIC, S.; PERIC, A.; ANTONOVIC, D. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni (II) sorption and stability. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 242, p. 27-35, 2014.

SMOLKOVA, I. S. et al. Alternating magnetic field energy absorption in the dispersion of iron oxide nanoparticles in a viscous medium. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 374, p. 508-515, 2015.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, Amsterdam, v. 269, n. 1, p. 1-16, 2011.

SOUZA, K. C. **Estudo da adsorção do corante reativo blue 19 por lama vermelha ativada por tratamento químico e térmico**. 2012. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

SUGRAÑEZ, R. et al. Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NO_x gases. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 165, n. 10, p. 529-536, 2015.

TARSO, E. et al. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, p. 2533-2546, 2008.

TRAN, T. T. D.; VO, T. van; TRAN, P. H. L. Design of iron oxide nanoparticles decorated oleic acid and bovine serum albumin for drug delivery. **Chemical Engineering Research and Design**, Elmsford, v. 94, p. 112-118, Feb. 2015.

VALLEJO, M. et al. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, Oxford, v. 118, p. 44-56, 2015.

WORLD ALUMINIUM ORGANIZATON. **Bauxite & alumina**: mining and refining. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/>>. Acesso em: 10 nov. 2014.

ZHANG, N. et al. Evaluation of blends bauxite-calcination-method red mud with other industrial wastes as a cementitious material: properties and hydration characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 185, n. 1, p. 329-335, 2011.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA
COM ÁCIDO ACÉTICO PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS TIPO
FENTON, FOTO-FENTON E FOTOCATÁLISE**

**Artigo redigido conforme norma da revista Applied Catalysis A: General
“Versão Preliminar”**

Grasielle de M. Chagas, Eliane C. Resende, 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 use of red mud (RM) in the preparation of new materials using an acetic acid treatment (RM_1% and RM_5%). The materials were characterized by mineralogical composition, specific area (BET), scanning electron microscopy (SEM) infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption near the region the edge spectroscopy (XANES) and Mössbauer spectroscopy. The materials were also tested in Fenton, photo-Fenton and photocatalysis reaction. The results showed that, after treatment with acetic acid, the RM increased by about 4 times the surface area, by other characterization techniques were observed phases characteristics of the material. According to the organic compound oxidation, which was test a methylene blue (MB) as a model molecule, it can be seen that the photo-Fenton system proved to be the most active for materials with 100% removal after 3 h of reaction for RM_5 % and after 4 h for RM_1%. The Fenton and photocatalysis were less active compared to photo-Fenton. Based on the results, the application of red mud in catalytic processes presents itself as an attractive alternative, contributing directly to the junction between the bilateral interest of the aluminum industry and other productive sectors to minimize its contaminants.

Keywords: Red Mud, Acetic Acid, Fenton, Photo-Fenton, Photocatalysis.

Introdução

A lama vermelha (LV) é um subproduto do processo Bayer, utilizado na obtenção de alumina (Al_2O_3) a partir de minérios de bauxita. A disposição final desse material é de crescente preocupação ambiental, devido ao elevado pH e à grande quantidade gerada [1] e [2].

No processamento da bauxita, a quantidade de lama vermelha gerada pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida. Pesquisas recentes mostram uma variação de 0,5 a 2,0 toneladas de lama vermelha para cada tonelada de alumina. No mundo, são produzidas cerca de 120 milhões de toneladas por ano desse resíduo [2], [3], [4] e [5].

Embora a lama vermelha seja proveniente de diferentes fontes, ela apresenta os mesmos constituintes principais, variando as proporções entre eles, tais como, óxidos de ferro, de alumínio, de silício, de titânio, e alguns metais alcalinos e alcalino-terrosos. As propriedades da lama vermelha podem variar consideravelmente entre as fontes de extração. Tal variabilidade deve-se, principalmente, a diferenças nos minérios de bauxita utilizados, bem como aos diferentes processos de extração e tratamentos dados ao resíduo [6].

Os problemas ambientais provenientes da disposição não adequada da lama vermelha vão da contaminação das águas superficiais e subterrâneas, a contaminação do solo, os danos à flora e à fauna, a corrosão de equipamentos metálicos até o impacto visual sobre extensas áreas. Os custos associados ao manejo e disposição da lama vermelha representam uma grande parte dos custos de produção da alumina [7]. O armazenamento desse material requer uma grande área para sua disposição, além de cuidados permanentes com a manutenção dessas áreas.

Uma alternativa para os problemas associados à produção da lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem à sua reutilização. Nos

últimos anos, diversos estudos utilizando a lama vermelha foram relatados, como na construção civil [8], como insumo de cimento [9] e [10], na produção de material cerâmico [11] e [12], como catalisador [7] e [13], como reagente foto-Fenton [14], na captura de CO₂ [15], bem como adsorvente de metais, compostos orgânicos [16] e corantes [17], entre outros. Contudo, nenhuma destas aplicações encontra-se consolidada no mercado.

Neste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas para o aproveitamento da lama vermelha é de grande interesse. No presente trabalho foi preparado um material baseado na lama vermelha tratada com CO₂ (LV_CO₂), que foi utilizado no preparo de materiais modificados com diferentes proporções de ácido acético, a fim de criar grupos perácidos na superfície, aumentando o poder catalítico do material. Este material foi testado como catalisador em reações de oxidação de compostos orgânicos modelo.

Experimental

Materials

A lama vermelha (LV) utilizada neste trabalho foi cedida pela Alcoa Brasil. O resíduo foi seco, a 60 °C, em estufa e, em seguida, foi macerado e peneirado. Utilizando-se 100 g de lama vermelha natural dispersos em 500 mL de água, a suspensão foi primeiramente borbulhada com CO₂ até pH = 6,5, sob um fluxo de 30 mL min⁻¹, proveniente de um cilindro sob pressão e, em seguida, lavada com água. Após a lavagem, a amostra foi seca, por 12 horas, em estufa, a 60 °C e macerada. O tratamento foi realizado na tentativa de diminuir a concentração de sódio (Na) pela formação de carbonatos e bicarbonatos solúveis que são eliminados durante o processo de lavagem.

Em seguida, a LV foi submetida a um tratamento com ácido acético. O tratamento foi realizado utilizando-se as proporções (LV: ácido acético) de 99:1 e 95:5 (m/m) e os materiais foram nomeados, respectivamente, de acordo com as proporções de ácido, empregando LV_1% e LV_5%. Durante o tratamento, a LV foi colocada em contato com o ácido acético e 100 mL de água, permanecendo sob agitação por 5 horas, a 25 ± 1 °C .

Após o tratamento, os materiais foram secos em estufa, por 12 horas, a 60 °C e, em seguida, tratados termicamente em forno tubular sob atmosfera inerte de N₂ com rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até a temperatura de 150 °C, na qual permaneceu por 1 hora.

Após o tratamento térmico, o material foi lavado com 200 mL de água. O pH da solução foi medido e, em seguida, o material foi seco em estufa, a 60 °C, por 12 horas.

Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados quanto à composição mineralógica, área superficial específica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorção de raios X próximo da região da borda (XANES) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A composição mineralógica foi determinada pelo método de digestão por ácido sulfúrico. Os resultados foram expressos como óxidos (Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅). As amostras foram digeridas seguindo o método 3051A, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos [18]. As amostras foram analisadas, quanto aos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, em um analisador elementar Vario Micro Tube. A área superficial específica foi realizada por meio de medidas de adsorção e dessorção de N₂, a 77K, em um

aparelho Autosorb-1 Quantachrome. A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com sonda de energia dispersiva (MEV-EDS), utilizando um aparato 118 FEI Inspect 50S, com tensão de 15 kV. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro Phillips PW1830/40, com tubo de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), com faixa angular de 5 a 65° (2θ) com taxa de 1°min^{-1} . O espectro Mössbauer foi obtido em um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. As amostras foram analisadas por espectroscopia XANES na borda-K do Fe, usando pastilhas de nitreto de boro (BN), sendo os experimentos realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os grupos superficiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, empregando um espectrômetro Shimadzu FTIR modelo-8201A com transformada de Fourier (FTIR), em uma faixa espectral de $400\text{-}4.000 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras, usando pastilhas de KBr.

Testes catalíticos

Os materiais preparados foram inicialmente avaliados na decomposição do peróxido de hidrogênio e, em seguida, foram testados para oxidação do composto orgânico modelo, azul de metileno, empregando-se os sistemas Fenton, Foto-Fenton e fotocatalise.

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi monitorada pela formação do O_2 gasoso em um sistema fechado, medido pelo deslocamento de ar em um sistema de equalização de pressão. O sistema foi mantido sob agitação magnética, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH } 7,0 \pm 1,0$. Os testes catalíticos de oxidação do azul de metileno (AM) seguindo o sistema Fenton foram realizados utilizando-se H_2O_2 como oxidante. A descoloração do AM foi realizada utilizando-se 10 mg do material, deixado em contato, sob agitação, com 9,9 mL da solução do azul de

metileno (10 mg L^{-1}) e $0,1 \text{ mL}$ de H_2O_2 (50%). Em intervalos pré-determinados, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e a concentração do AM foi monitorada por espectrofotometria na região do UV-VIS, em um equipamento Shimadzu UV 1601 PC, no comprimento de onda (λ) de 665 nm . Os materiais também foram testados quanto à capacidade de adsorção para fins de comparação.

As reações foto-Fenton foram realizadas utilizando-se $29,7 \text{ mL}$ da solução de AM (10 mg L^{-1}), 30 mg de material e $0,3 \text{ mL}$ de solução de H_2O_2 (50%) expostas a uma lâmpada UV em 254 nm , com 15 W de potência. Já as reações fotocatalíticas foram realizadas utilizando-se 30 mL da solução de azul de metileno (10 mg L^{-1}) e 30 mg de material, expostos a uma lâmpada UV em 254 nm , com 15 W de potência. Em intervalos pré-determinados, as amostras foram centrifugadas e a concentração remanescente foi determinada por espectroscopia de UV-Visível, em $\lambda = 665 \text{ nm}$.

Resultados e discussão

Caracterização dos materiais

A análise química da lama vermelha por espectroscopia de absorção atômica mostrou a presença de $19,4\%$ Fe_2O_3 , $20,4\%$ SiO_2 , $28,4\%$ Al_2O_3 e $3,6\%$ TiO_2 , como os principais constituintes.

Os materiais foram analisados quanto aos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os resultados da análise elementar são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 Dados CHN dos materiais

Materiais	C	H	N
LV_Nat	0,7	1,0	1,2
LV_1%	0,9	1,4	1,2
LV_5%	1,4	1,5	1,3

Verifica-se um aumento no teor de carbono após tratamento com ácido acético, quando comparado à lama vermelha natural. A LV_5% apresentou o maior teor de carbono (1,4%). Os aumentos dos teores de C e de H são indicativos da incorporação de ácido acético no material. O tratamento em que se utilizou maior porcentagem de ácido foi aquele que apresentou o maior teor de C e de H.

Observa-se que, após o tratamento, ocorre um aumento da área específica que pode estar relacionado à eliminação de impurezas minerais, como Na e Ca, dispersos na superfície e desorganização da estrutura. O tratamento com ácido acético promoveu um aumento de área cerca de quatro vezes para ambos os materiais. A área específica é um fator importante para a catálise e seu aumento, normalmente, é acompanhado de uma melhora da atividade catalítica, uma vez que a superfície do material fica mais exposta para que as reações aconteçam. 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 à criação de sítios vacantes [19] e [20].

De acordo com as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 1), os materiais apresentaram pequena adsorção de N_2 em baixas pressões, indicando um comportamento típico para sólidos não porosos ou mesoporos, perfil normalmente observado em óxidos de ferro [21]. De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma dos materiais é do Tipo II. 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 (Figura 1) [22]. O elevado aumento na área superficial observado para a LV após os tratamentos com ácido acético, bem como o aumento no volume de poros, sugere mudanças na estrutura da lama vermelha, proporcionadas pelo tratamento com ácido.

Os valores de área para a lama vermelha *in natura* e os materiais obtidos após os tratamentos (LV_1% e LV_5%) foram de $8,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $33,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $35,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente (Figura 1).

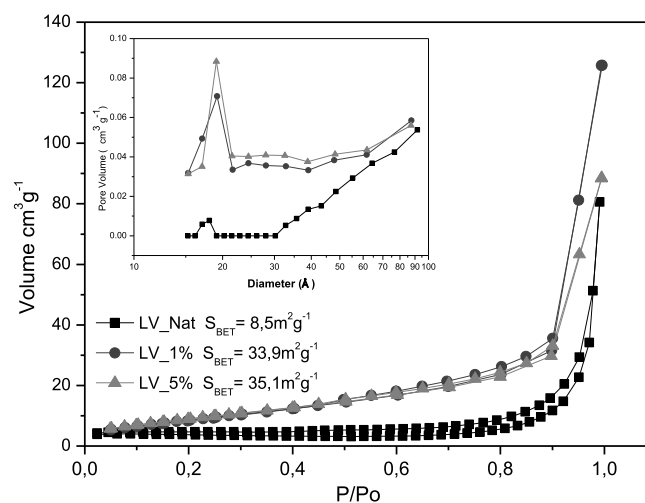


Figura 1 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos materiais a 77K

A partir dos difratogramas de raios X (Figura 2), podem-se observar difrações referentes a calcita (CaCO_3), silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), fases de óxido de ferro, como hematita (Fe_2O_3) e goethita (FeOOH), perovskita (CaTiO_3), gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cancrinita ($3\text{Na}\cdot\text{Al}\cdot\text{SiO}_4\cdot\text{CaCO}_3$) e aluminossilicatos com bandas largas. Nos materiais tratados, observa-se a diminuição da difração em $2\theta = 29$ da calcita (CaCO_3), acompanhada pelo aumento da intensidade da difração correspondente a silicatos de cálcio e alumínio, $2\theta = 8, 18, 21$ e 26 [5], [23] e [24].

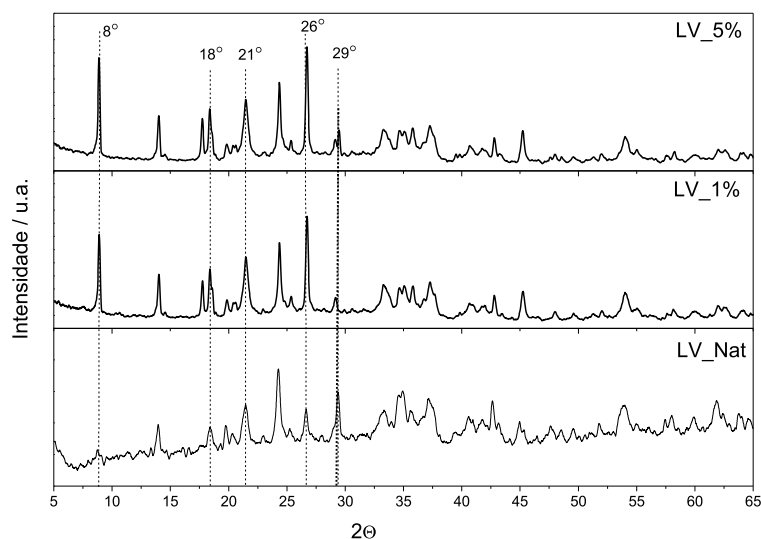


Figura 2 Difratoograma de raios X dos materiais ($K\alpha\text{Cu}$, 5 a 65° , 1°min^{-1})

Na Figura 3 são mostrados os espectros Mössbauer. A presença de um acentuado duplete central característico é um indicativo de materiais que apresentam predominância de cristais com pequeno tamanho de partícula. Os espectros são formados pela superposição de um duplete bem definido característico de Fe^{3+} paramagnético, estrutura de aluminossilicatos, ou a óxidos de ferro sob relaxação superparamagnética, como hematita e/ou goethita com tamanho médio de partículas muito pequeno [25].

O campo máximo obtido ($B_{\text{hf}}(\text{max}) = 50,41 \text{ T}$) é menor que o valor característico para a hematita, 51,8 T, o que, de acordo com Cornell e Schwertmann [26], é característico de materiais que apresentam substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} e devido ao pequeno tamanho de partícula da hematita [27] e [28].

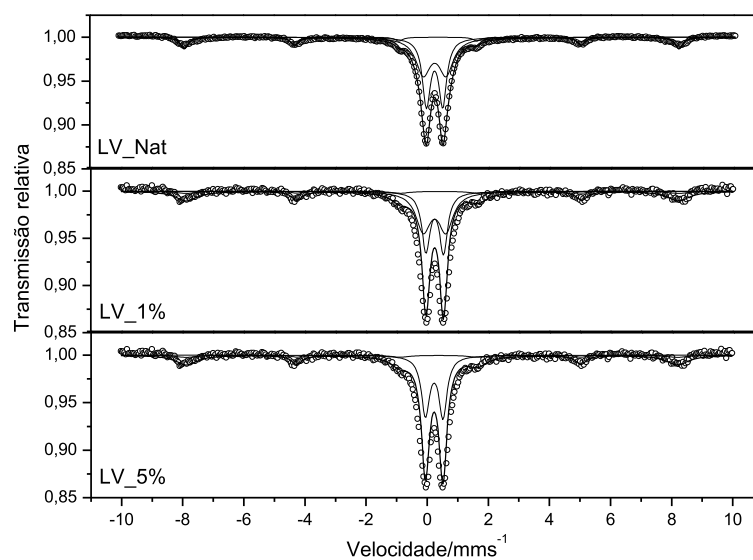


Figura 3 Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os materiais

Tabela 2 Parâmetros Mössbauer

Amostra	Deslocamento isomérico (δ)	Deslocamento quadrupolar (Δ/ϵ)	Campo hiperfino (B_{hf})	Área relativa %
LV_Nat	0,33	1,03		7
	0,35	0,55		76
	0,36	-0,21	50,00	17
LV_1%	0,34	0,57	49,82	66,78
	0,38	-0,22		33,22
LV_5%	0,35	0,59		85,80
	0,37	-0,19	50,41	14,20

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; 49,82 e 50,41 tesla, respectivamente para a LV, LV_1% e LV_5%,

mostrando a presença de um sexteto característico da fase de ferro hematita (α - Fe_2O_3) com área relativa de 17%; mudança nesse valor pode ser atribuída a outro sítio de Fe^{3+} com menor tamanho de partículas e baixa cristalinidade ou ser atribuído a outra fase de Fe^{3+} , como goethita e magnetita. O aumento do desdobramento quadrupolar com as maiores áreas relativas nos materiais tratados pode estar relacionado com a perda de simetria pela adição de ácido acético. 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 [26]. Nos materiais tratados com ácido acético, houve o desaparecimento de uma fase analisada com área relativa de 7% no material precursor. Isso, provavelmente, se deve ao fato de a fase de ferro estar disposta na superfície e ter sofrido lixiviação com a lavagem do material durante o tratamento.

A espectroscopia de absorção de raios X próxima da borda (XANES) permite obter informações sobre o estado de oxidação e a estrutura eletrônica do átomo fotoabsorvedor. Nos espectros de XANES (Figura 4) não foi possível observar alterações significativas no perfil das amostras com o tratamento com ácido acético. A energia da borda de absorção é dependente da valência do átomo absorvedor e o aumento do estado de oxidação de um determinado átomo causa o deslocamento da borda de absorção, juntamente com a pré-borda para maiores valores de energias.

A energia da pré-borda associada ao Fe^{3+} é de 7.113-7.114 eV e para o Fe^{2+} é observada em 7.111,2 e 7.112,2 eV. A intensidade da pré-borda é, principalmente, influenciada pela geometria de coordenação do Fe [29] e [30]. A partir da Figura 4 é possível observar um valor da pré-borda para energia maior. Na Figura 4 está apresentada uma ampliação da pré-borda com um pico

característico de Fe^{3+} ($\sim 7.115\text{eV}$). Há um deslocamento para energia mais elevada nas amostras analisadas, por ser uma mistura complexa, em que a sua vizinhança influencia a análise.

O espectro de XANES na borda K do ferro apresenta forte absorção em torno de 7.131 eV para o Fe^{3+} , enquanto o do Fe^{2+} está localizado em 7.127 eV . Nas amostras observou-se esse pico localizado em 7.132 eV , característico de Fe^{3+} de hematita [31] e [32].

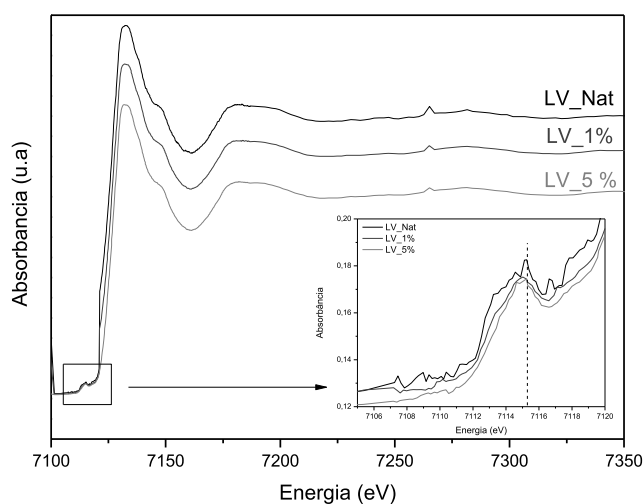


Figura 4 Espectros de absorção de raios X na região da borda K do ferro

São apresentados, na Figura 5, os espectros de infravermelho (FTIR) dos materiais em estudo. A banda na região de 3.500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional de hidroxilas coordenadas à estrutura dos óxidos de ferro goethita e hematita, como na presença de água adsorvida. A banda em 3.487 cm^{-1} com menor intensidade é referente a OH interno de goethita e OH não estrutural de hematita [26]. Bandas relacionadas ao estiramento vibracional de C-O de carbonato (CO_3^{2-}) são visíveis na faixa de 1.430 e 1.640 cm^{-1} . Houve diminuição dessas bandas nos materiais tratados, corroborando os resultados encontrados na

análise DRX, em que o pico de CaCO_3 diminui. Bandas sobrepostas situadas na região de 1.000 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular da ligação Al-O e Si-O. Em 530 e 470 cm^{-1} pode-se observar banda referente à ligação Fe-O de hematita e goethita [10] e [19].

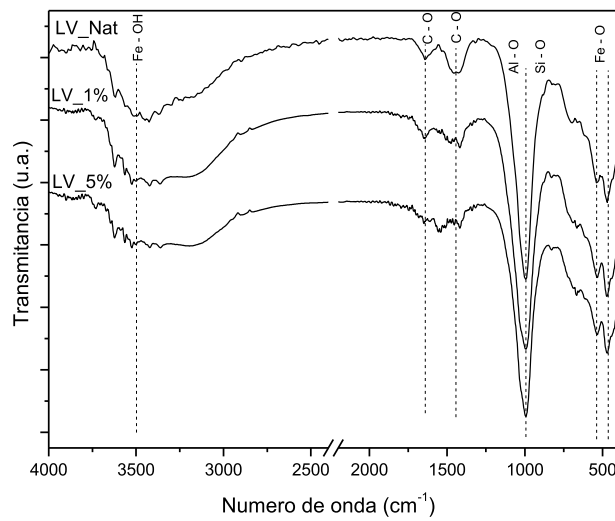


Figura 5 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais estudados

No estudo da morfologia dos materiais foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). São apresentadas, na Figura 6, as micrografias dos materiais. Não houve mudança na morfologia após o tratamento.

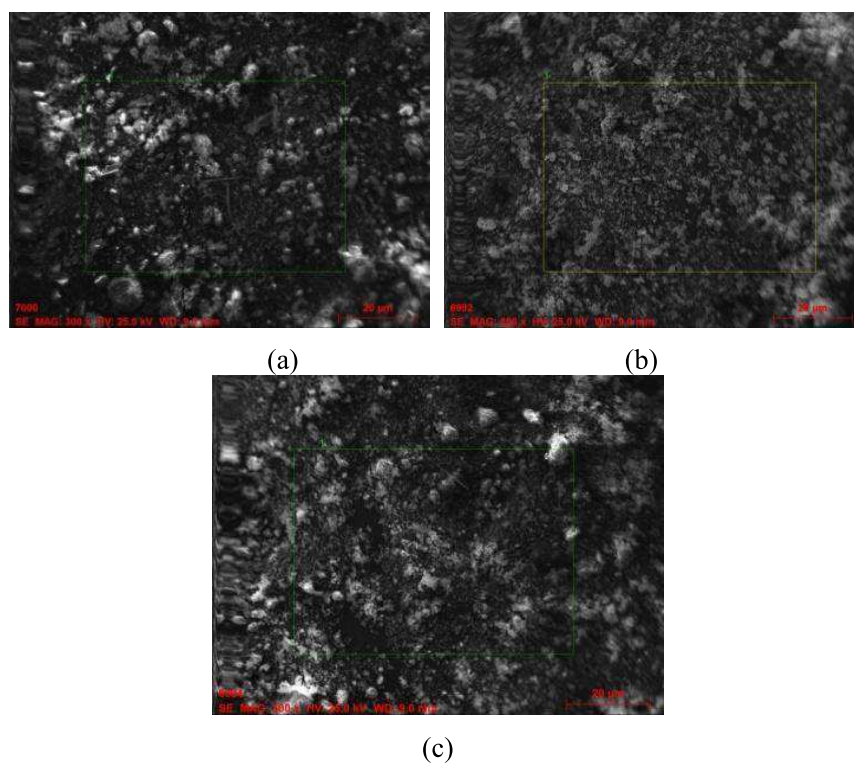


Figura 6 Microscopia eletrônica de varredura dos materiais (a) LV_Nat, (b) LV_1% e (c) LV_5%

A análise por EDS é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 Análise EDS dos materiais

Elemento	LV Nat	LV 1%	LV 5%
Oxigênio	21,95	18,78	19,15
Sódio	5,71	3,73	3,73
Alumínio	10,49	9,58	9,81
Silício	3,68	4,80	5,00
Cálcio	0,93	1,18	0,99
Titânio	2,43	0,84	0,77
Ferro	13,96	7,11	7,18

De acordo com a análise por EDS, pode-se observar a presença de Fe, Al, Si, O, Na, Ti e Ca como constituintes da estrutura da lama vermelha natural e após o tratamento. A diminuição nos valores encontrados para o titânio está relacionada ao fato de que ele, provavelmente, encontra-se na forma de óxido e sofre lixiviação pelo ataque ácido. O ácido deixa o ferro insolúvel e também sofre lixiviação com o tratamento, havendo uma diminuição no teor de massa encontrado para as amostras.

Testes Catalíticos

Decomposição de H_2O_2

Na Figura 7 são apresentados os resultados dos testes de decomposição de peróxido de hidrogênio. Os testes foram realizados a fim de avaliar a atividade catalítica dos materiais na decomposição de H_2O_2 , por meio da formação de O_2 ($H_2O_{2(aq)} \rightarrow H_2O_{(aq)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$). De acordo com os dados apresentados, observa-se que os materiais apresentaram-se ativos. Contudo, a lama tratada com 5% de ácido acético mostrou-se muito superior, com capacidade de decomposição de, aproximadamente, 20 mL de O_2 , após 60 minutos.

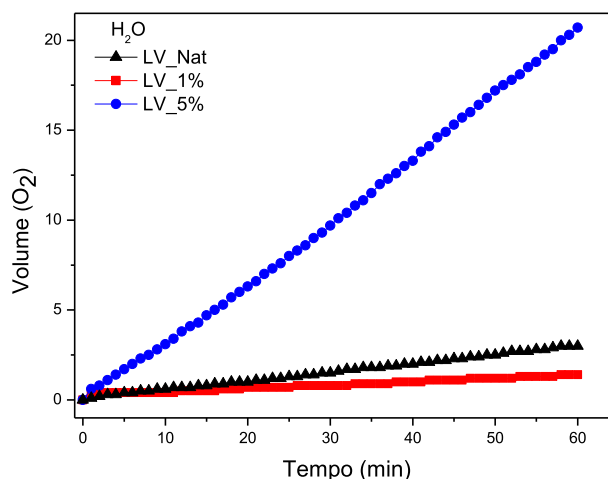


Figura 7 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de água

Os testes de decomposição também foram realizados na presença de composto orgânico, a fim de se inferir sobre o mecanismo de decomposição. De acordo com a literatura, os mecanismos de decomposição de peróxido mais relatados são o *via* radicalar e o do tipo vacância. No mecanismo radicalar, a formação de O_2 é inibida na presença de compostos orgânicos. No mecanismo do tipo vacância, essa inibição não é observada [14]. No mecanismo via radicalar, a decomposição de H_2O_2 depende da formação do radical hidroxila ($HO\bullet$), que pode atuar como oxidante. Dessa forma, pode haver uma competição entre a geração de O_2 e a oxidação do composto orgânico, diminuindo, assim, a formação de O_2 , quando na presença de um composto orgânico. No mecanismo via radicalar, o catalisador será oxidado doando um elétron para o H_2O_2 que, então, se decompõe e forma o íon e o radical hidroxila (equação 1). Uma vez formado o radical, ele pode, então, interagir com outra molécula de H_2O_2 , produzindo o radical hidroperóxido ($HOO\bullet$), conforme a equação 2, que é capaz

de regenerar o catalisador, levando à formação H^+ e O_2 molecular (equação 3), seguindo, assim, o sistema Fenton tradicional.



A decomposição de H_2O_2 também pode ocorrer na superfície do catalisador, sendo o mecanismo chamado vacante. Nesse sistema, o sítio vacante adsorve um átomo de oxigênio da molécula de H_2O_2 (equação 4). Esse oxigênio pode interagir com outro oxigênio adsorvido (equação 5) ou com uma molécula de H_2O_2 (equação 6) e levar à formação de $O_2(g)$. Assim, a presença do composto orgânico não interfere de forma significativa na evolução de O_2 que acontece na superfície do catalisador [14].



Pelos resultados mostrados na Figura 8, a reação segue o mecanismo do tipo vacância, em que não há inibição do volume de O_2 formado. Na decomposição de peróxido de hidrogênio em presença dos compostos orgânicos, a LV_Nat apresentou melhor evolução, comparada ao tratamento com 1% de ácido acético, sendo o tratamento com 5% de ácido acético responsável por uma evolução sete vezes maior que o material precursor.

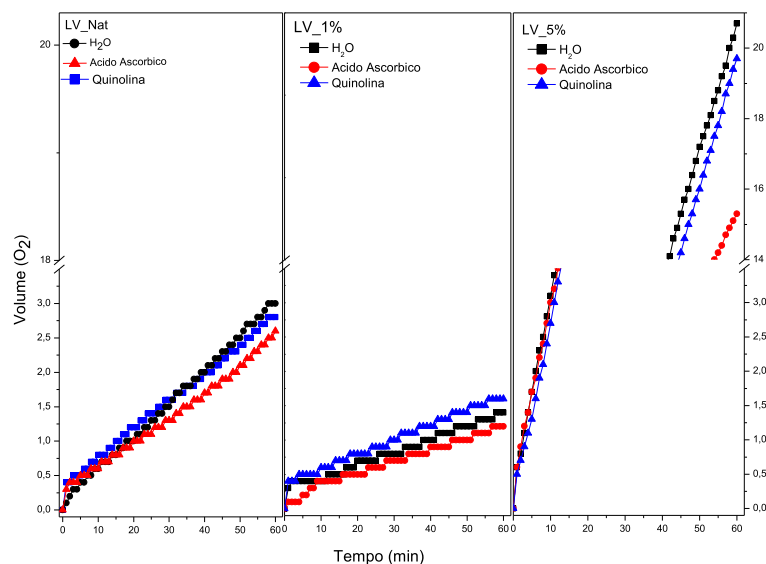


Figura 8 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio dos materiais LV_Nat, LV_1% e LV_5%

Testes de oxidação

Os testes de oxidação feitos com o composto orgânico modelo azul de metileno (AM) são mostrados nas Figuras 9 e 10. Pode-se observar que o tratamento com ácido acético promoveu um aumento na atividade do catalisador, sendo a LV tratada com 5% de ácido acético a mais eficiente, corroborando os resultados de decomposição de peróxido de hidrogênio. A partir da cinética de oxidação pelos sistemas Fenton e Foto-Fenton, na primeira hora de reação, os materiais apresentavam-se altamente ativos. No entanto, após este período, os materiais perdem a atividade, sugerindo a perda da atividade pelo material ou consumo do agente oxidante. O processo de Foto-Fenton é mais eficiente, comparado ao processo de fotocatalise e Fenton heterogêneo. Após 3 horas de reação, no processo Foto-Fenton, foram removidos 100% da coloração para o material com 5% de ácido acético e, após 4 horas, para os material tratado com 1% de ácido acético.

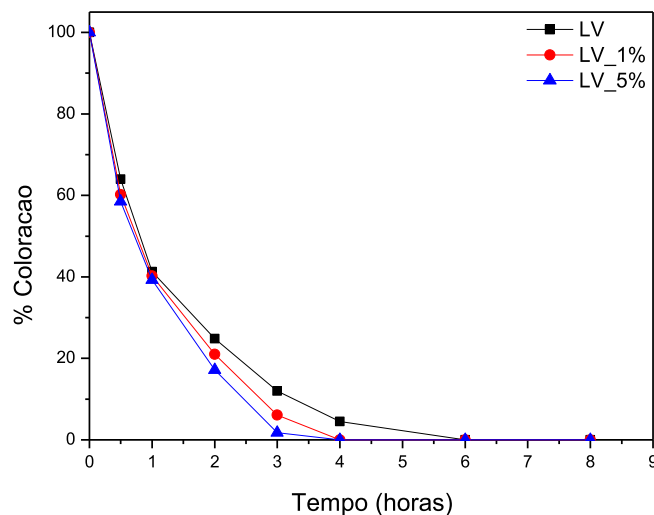


Figura 9 Cinética de oxidação da molécula modelo de AM (10 mg L^{-1}) no sistema Foto-Fenton

Já para a fotocatalise, após 8 horas de reação, observou-se a remoção muito inferior, com aproximadamente 7% e 12% da coloração da solução para os materiais tratados com 1% e 5% de ácido acético, respectivamente. Pelos testes de degradação tipo Fenton pode-se observar que o tratamento com 5% de ácido acético foi o mais eficiente, promovendo uma remoção de cerca de 40%; após 8 horas de reação, uma menor taxa de remoção foi observada para o material tratado com 1% de ácido acético, com uma remoção de 30% após 8 horas de reação. Estes resultados demonstram que os materiais são eficientes na fotodegradação do composto orgânico modelo.

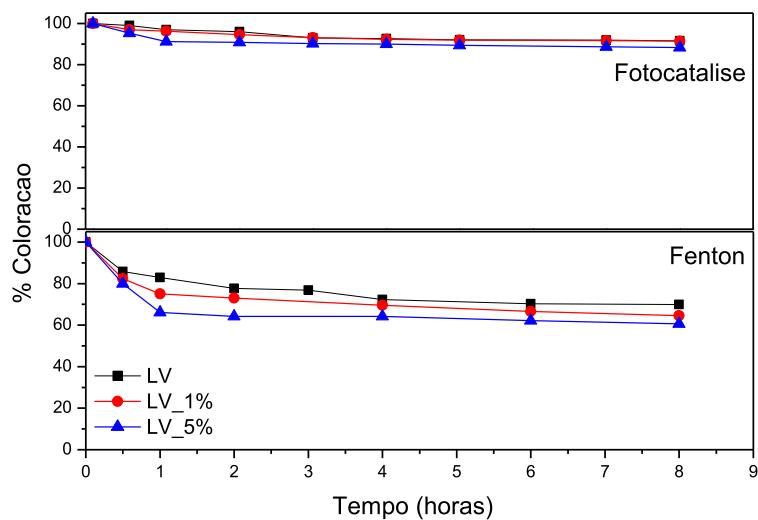


Figura 10 Cinética de oxidação da molécula modelo de AM (10 mg L^{-1}) nos sistemas fotocatalise e Fenton

Os materiais também tiveram sua capacidade de adsorção testada e os resultados podem ser observados na Figura 11. Todos os materiais apresentaram baixa capacidade de adsorção após 4 horas de contato. Contudo, o processo de adsorção pode ter uma contribuição importante para o processo de oxidação. A literatura menciona alguns materiais utilizados em processos oxidativos, cuja oxidação é potencializada por uma pré-etapa de adsorção, em que o contaminante fica aderido à superfície do material catalítico e favorece o mecanismo tipo vacância [33].

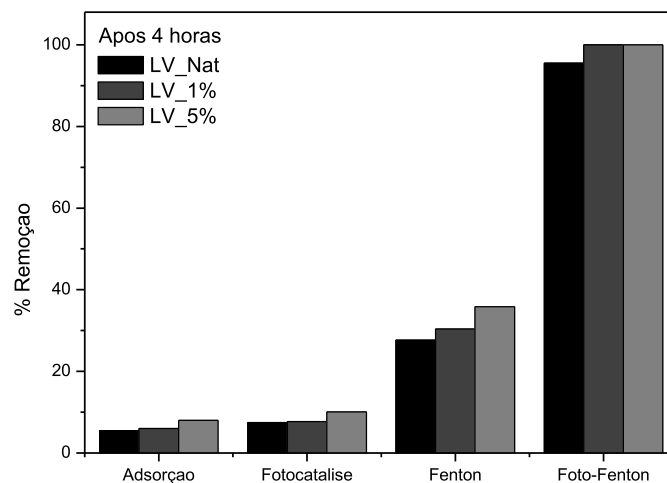


Figura 11 Comparação dos diferentes sistemas de remoção da molécula modelo de AM (10 mg L^{-1})

Conclusões

A lama vermelha estudada apresentou-se como um material constituído basicamente de óxidos de ferro e argilominerais, características que apontam para uma potencial utilização em processos redox. De acordo com os testes de decomposição de peróxido de hidrogênio, foi observado que o tratamento com 5% de ácido acético foi responsável por um significativo aumento na atividade catalítica para decomposição de H_2O_2 . Pelos testes de oxidação da molécula modelo AM, observa-se que os materiais tratados mostraram-se mais ativos na oxidação, sendo a LV_5% o material com melhor atividade catalítica. A lama vermelha apresenta potencial para ser utilizada como matéria-prima para a produção de materiais modificados para aplicações catalíticas.

Referências

- [1] D. Grave, Mössbauer effects of aluminium substitution in hematite and goethite, American Society of Agronomy, Madison, 1991.
- [2] A.A.S. Oliveira, D.A.S. Costa, I.F. Teixeira, F.C.C. Moura, Appl. Catal. B: Environ. 162 (2015) 475-482. doi:10.1016/j.apcatb.2014.07.003.
- [3] International Aluminium Institute, Bauxite and alumina. Disponível em: <<http://bauxite.world-aluminium.org/index.php?id=230>>. Acesso em: 30 jan. 2015.
- [4] Red Mud Project, Production. Disponível em: <<http://redmud.org/red-mud/production/>>. Acesso em: 30 jan. 2015.
- [5] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Chemosphere 72 (2008) 1621-1635. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.05.013.
- [6] K. Snars, R.J. Gilkes, Appl. Clay Sci. 46 (2009) 13-20. doi:10.1016/j.clay.2009.06.014.
- [7] S. Sushil, V.S. Batra, Appl. Catal. B: Environ. 81 (2008) 64-77. doi:10.1016/j.apcatb.2007.12.002.
- [8] F. Kehagia, Resour. Conserv. Recycl. 54 (2010) 417-421. doi:10.1016/j.resconrec.2009.10.001.
- [9] I. Vangelatos, G.N. Angelopoulos, D. Boufounos, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 473-478. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.049.
- [10] N. Zhang, X. Liu, H. Sun, L. Li, J. Hazard. Mater. 185 (2011) 329-335. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.038.
- [11] E. Bernardo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Tucci, Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 2921-2927. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.017.
- [12] Y. Pontikes, C. Rathossi, P. Nikolopoulos, G.N. Angelopoulos, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, Ceram. Int. 35 (2009) 401-407. doi:10.1016/j.ceramint.2007.11.013.

- [13] J. Paredes, S. Ordóñez, A. Vega, F. Díez, *Appli. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 37-45. doi:10.1016/S0926-3373(03)00325-4.
- [14] R.C.C. Costa, M.D.F.F. Lelis, L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, R.R.V.A. Rios, R.M. Lago, *Catal. Commun.* 4 (2003) 525-529. doi:10.1016/j.catcom.2003.08.002.
- [15] V.S. Yadav, M. Prasad, J. Khan, S.S.M. Amritphale, C.B. Raju, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 1044-1050. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.146.
- [16] Y.F. Zhou, R.J. Haynes, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol* 40 (2010) 909-977.
- [17] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L.C. Ribeiro, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39 (2009) 783-842.
- [18] USEPA, *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods*, Washington, 1998.
- [19] C.M.R. Prado, M.I.R. Alves, M.I.G. Leles, R.I. Medeiros, C.R.N. Otto, F.C. Damasceno, *Cerâm.* 58 (2012) 111-117.
- [20] É.T.N.Â.A. Teixeira-Neto, *Quím. Nova* 32 (2009) 809-817.
- [21] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219. doi:10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- [22] International Union Pure Applied Chemistry. *Handbook*, Columbus, 1982.
- [23] W. Huang, S. Wang, Z. Zhu, L. Li, X. Yao, V. Rudolph, F. Haghseresht, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 35-42. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.061.
- [24] C. Wu, D. Liu, *J. Nanomat.* 3 (2012) 1-6. doi:10.1155/2012/628592.
- [25] C.A. Samudio Pérez, J.D. Ardisson, D. Bonatto, *Rev. CIATEC-UPF* 5 (2013) 35-43. doi:10.5335/ciatec.v5i1.3224.
- [26] W.R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, second ed., Wiley-VCH, Berlin, 2003.
- [27] N. Curi, P.E.F. Motta, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, *Quím. Nova* 31 (2008) 1467-1471.

- [28] B.R.S. Lemos, A.P.C. Teixeira, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, L.E. Fernandez-Outon, C.C. Amorim, R.M. Lago, *Appl. Sci.* 2 (2012) 513-524. doi:10.3390/app2020513.
- [29] L. Galois, G. Calas, M. Arrio, *Chem. Geol.* 174 (2001) 307-319. doi:10.1016/S0009-2541(00)00322-3.
- [30] M. Wilke, G.M. Partzsch, R. Bernhardt, D. Lattard, *Chem. Geol.* 220 (2005) 143-161. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.03.004.
- [31] C.A.S. Barbosa, Imobilização de ftalocianinas metaladas em hidróxidos duplos lamelares: preparação, caracterização e atividade catalítica, Tese (Doutorado), 2004.
- [32] F. Liu, H. He, Z. Lian, W. Shan, L. Xie, K. Asakura, H. Deng, *J. Catal.* 307 (2013) 340-351. doi:10.1016/j.jcat.2013.08.003.
- [33] M. Balakrishnan, V.S. Batra, J.S.J. Hargreaves, I.D. Pulford, *Gr. Chem.* 13 (2011) 16. doi:10.1039/c0gc00685h.

ARTIGO 2

PREPARO DE MATERIAL A PARTIR DE LAMA VERMELHA IMPREGNADA COM FE(III) E APLICAÇÃO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

**Artigo redigido conforme norma da revista Applied Catalysis A: General
“Versão Preliminar”**

Grasielle de M. Chagas, Eliane C. Resende, 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 prepared a material based on natural red mud subjected to neutralization processes with CO₂ and enriched with Fe. The catalytic activity of the materials was evaluated based on the hydrogen peroxide decomposition test and the adsorption and oxidation reactions of organic compound model methylene blue (MB). The color removal test was monitored by UV-Vis spectrometry. According to the results of H₂O₂ decomposition tests, it was observed that the material enriched with Fe presented a more active compared to the precursor material. Observing the kinetics of adsorption and oxidation, it is found that the oxidation process was found to be much higher than the adsorption showing that incorporation of Fe promotes a significant increase in the oxidative capacity of the material. The material showed promise, showing high potential to be used as a catalyst in oxidative reactions. Research involving the application of waste technological processes contribute directly to minimizing the impacts caused by its disposal, and at the same time lead to the production of materials with added value.

Keywords: Residue, Red Mud, Oxidation, Adsorption, Methylene Blue.

Introdução

O resultado da atividade de algumas indústrias do setor primário vem acompanhado da geração de uma grande quantidade de resíduos sólidos, em sua maioria, depositados em ambientes próximos às fábricas, devido ao elevado custo que representam seu transporte, tratamento e gestão adequada. Contudo, eles são agressivos e tóxicos ao meio ambiente, podendo contaminar os solos e os lençóis freáticos, se não forem tratados antes do seu armazenamento, levando, assim, à poluição ambiental.

O metal alumínio é produzido comercialmente a partir do minério de bauxita. A alumina, precursora na produção do alumínio metálico, é obtida pelo processo Bayer, em que há a formação de um resíduo denominado lama vermelha. Este resíduo é altamente alcalino e contém, na sua natureza, óxidos e sais de Fe, Al, Ti, Si, Na e Ca, e uma variedade de elementos vestigiais. Tipicamente, ele contém diferentes fases minerais, que incluem, principalmente, gibsite $[Al(OH)_3]$, boemita $[\gamma-AlO(OH)]$ e diásporo $[\alpha-AlO(OH)]$ e outros compostos, tais como hematita $[Fe_2O_3]$, goethita $[FeO(OH)]$, quartzo $[SiO_2]$, rutilo/anatásio $[TiO_2]$, caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ e algumas pequenas impurezas.

A composição mineralógica da lama vermelha varia de acordo com a região, devido a diferenças na constituição dos minérios de bauxita, bem como devido aos processos de refino empregados. Dependendo da qualidade da bauxita, a quantidade de lama vermelha gerada varia de 55% a 65% da bauxita processada. O risco associado com resíduos é, principalmente, devido à contaminação cumulativa de terra e às habitações circundantes e pela sua elevada alcalinidade ($pH > 11$).

Estima-se que, para cada tonelada de alumina (Al_2O_3) produzida, de 0,5 a 2 toneladas (com base no peso seco) de lama vermelha sejam geradas, levando a uma produção global de cerca de 120 milhões de toneladas de lama vermelha por ano. Grandes impactos no ambiente têm sido relatados, decorrentes da

elevada quantidade de lama vermelha gerada. Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias que permitam dar a lama vermelha um destino adequado é de grande interesse. A lama vermelha está sendo estudada em diferentes áreas, especialmente na catálise, em que tem recebido grande destaque. As suas propriedades redox advindas dos metais de transição, tais como ferro, principalmente, como óxido (Fe_2O_3) e pelo baixo custo, tornam a lama vermelha um potencial catalisador atraente [1], [2] e [3].

Atualmente, os catalisadores à base de óxidos de ferro são largamente empregados em diversos processos industriais. Entre esses óxidos, aqueles que apresentam maior interesse por parte da indústria são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), os quais apresentam elevada atividade catalítica, aliada a uma significativa estabilidade termodinâmica [4].

Com isso, a utilização de rejeitos que apresentam esses óxidos em sua constituição, como a lama vermelha, tem despertado bastante interesse para o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados com catalisadores, visto o elevado potencial destes materiais em diversas reações de interesse industrial e ambiental. Essas iniciativas são fundamentadas e motivadas pela reconhecida atividade catalítica de alguns óxidos metálicos tipicamente presentes na lama vermelha, considerando, em particular, a presença de óxidos de ferro (Fe_xO_y). O tratamento proposto foi realizar a impregnação de ferro na estrutura do resíduo, a fim de aumentar a atividade catalítica da lama vermelha. Durante o processo de digestão da bauxita que leva à formação da lama vermelha, os sítios ocupados pelo alumínio na bauxita passam a ser ocupados pelo sódio.

O processo de impregnação tem como objetivo trocar os sítios que eram de alumínio por sítios de ferro, fazendo troca catiônica e regenerando sítios 3^+ . Dessa maneira, neste trabalho, o objetivo foi o preparo de um material baseado

na lama vermelha *in natura* (LV_Nat) modificado com CO₂ e (FeNO₃)₃.9H₂O para incorporação de Fe na estrutura da LV (LV_Nat_CO₂_6%Fe) e no desenvolvimento de materiais modificados, utilizando a lama vermelha previamente neutralizada com CO₂ (LV_CO₂) e posteriormente modificados com diferentes porcentagens de Fe(III) (LV_CO₂_6%Fe e LV_CO₂_8%Fe). Os materiais foram avaliados como catalisadores em reações de oxidação do composto orgânico modelo azul de metileno e na decomposição de H₂O₂.

Experimental

Materiais

A lama vermelha utilizada neste trabalho foi cedida pela Alcoa Brasil. O resíduo foi seco, a 60 °C, em estufa e, em seguida, foi macerado e peneirado. A LV_Nat foi submetida a tratamento com CO₂ e impregnação com (FeNO₃)₃.9H₂O. Ela foi colocada em uma suspensão aquosa e em contato com 4,21 g de (FeNO₃)₃.9H₂O, 200 mL de água e borbulhada com CO₂ sob um fluxo de 30 mL min⁻¹, deixada sob agitação por 7 horas e, em seguida, mantida em repouso por 17 horas. Este processo foi realizado durante 5 dias consecutivos, a 25±1 °C. Após este período, o material foi seco em estufa, a 60 °C, por 12 horas, removendo-se o excesso de umidade. O tratamento foi realizado utilizando-se 6% de Fe (m/m). O material foi nomeado como LV_Nat_CO₂_6%Fe.

Também foi preparado um material em que a lama vermelha natural foi primeiramente tratada com CO₂ até pH = 6,5 e, em seguida, lavada com água. Após a lavagem, a amostra foi seca, por 12 horas, em estufa a 60 °C e macerado. O tratamento foi realizado na tentativa de diminuir a concentração de Na (sódio) pela formação de carbonatos e bicarbonatos solúveis que são eliminados durante o processo de lavagem. Em seguida, a LV_CO₂ foi submetida a um tratamento

com $(\text{FeNO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, em diferentes proporções. Os materiais foram nomeados, respectivamente, de acordo com a proporção de $(\text{FeNO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ empregada, LV_CO₂_6%Fe e LV_CO₂_8%Fe. Os materiais preparados foram submetidos a um tratamento térmico em um forno horizontal sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL min⁻¹, rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, temperatura variando de 25 °C a 500 °C, permanecendo, por 30 minutos, na temperatura final. A calcinação foi realizada a fim de estabilizar o ferro possivelmente incorporado à estrutura da lama vermelha.

Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV)/análise elementar (EDS), difratometria de raios x (DRX), espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho.

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 [5]. A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se o aparelho DTG-60AH, com controlador de fluxo FC-60^a, da Shimadzu. As amostras foram aquecidas com temperatura variando de 25 °C a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de ar. A composição mineralógica foi determinada pelo método de digestão por ácido sulfúrico. Os resultados foram expressos como óxidos (Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅). As amostras foram digeridas seguindo o método 3051A, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos [5]. A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, com sonda de energia dispersiva (MEV-EDS), utilizando um aparato 118 FEI Inspect 50S, com tensão de 15 kV. As amostras

foram analisadas por energia dispersiva de raios X, em um equipamento EDS/INCA 350 e os elementos foram mapeados. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci, com tubo de cobre ($K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), filtro de Ni, detector Lynxeye e geometria de Bragg-Brentano. A fenda de incidência utilizada em todas as medidas foi a de 0,6 mm. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente, de 40 mA. As medidas foram realizadas com faixa angular de 5 a 70° em 2θ , passo de 0,02 e tempo por passo de 0,5 segundos. O espectro Mössbauer foi obtido em um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. A análise Raman foi feita em um instrumento microscópio SENTERRA, operando a 633 nm, equipado com detector de carga acoplada arrefecida com o feixe de laser incidente na amostra centrada com uma objetiva de 50x. Os espectros foram obtidos utilizando-se uma potência do laser de 2,0 mW, 5 acumulações por 10 s, com uma resolução espectral de 3-5 cm^{-1} . Os grupos superficiais foram analisados por espectroscopia de infravermelho, empregando um espectrômetro Shimadzu FTIR modelo-8201A, com transformada de Fourier (FTIR) com faixa espectral de 400-4.000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras, usando pastilhas de KBr.

Testes catalíticos

A decomposição do peróxido foi medida pela quantidade volumétrica de O_2 formada, em um sistema fechado, contendo 2 mL de solução 50% de H_2O_2 , 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg dos materiais, sob agitação magnética em temperatura ambiente. O volume de O_2 liberado na reação foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida. O experimento foi realizado na presença da molécula modelo azul de metileno, na concentração de 50 mg.L^{-1} .

As propriedades catalíticas dos materiais foram testadas por meio da degradação do composto modelo azul de metileno, utilizando-se H_2O_2 como oxidante. Os testes catalíticos de degradação do azul de metileno foram realizados utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da solução de corante 10 mg.L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50%. Os testes de oxidação dos corantes foram monitorados por medidas espectrofotométricas UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em λ característico da molécula modelo utilizada de 665 nm.

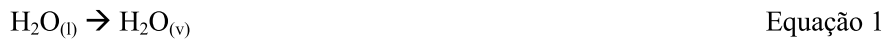
Os materiais preparados foram testados quanto à capacidade de adsorção das moléculas modelo. Para a obtenção da cinética de adsorção foram utilizados 10 mg dos materiais adsorventes que foram colocados em contato com 10 mL da solução de corante 10 mg L^{-1} e mantidas sob agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente monitorada por UV-Visível (SP-2000) no comprimento de onda característico da molécula modelo utilizada de 665 nm.

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais

Os valores encontrados para o teor total de sódio (Na) na lama vermelha *in natura* e após neutralização com CO_2 foram de $3,58 \text{ g L}^{-1}$ e $2,42 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente, o que representa uma diminuição de ~35% no teor de sódio, em decorrência do tratamento com CO_2 . Quando é feita a impregnação com Fe, o teor de sódio no sobrenadante é de $4,1 \text{ g L}^{-1}$; esse valor para a LV_ CO_2 é de $3,72 \text{ g L}^{-1}$. Considerando que o sódio presente na solução lixiviou do material, então, houve a saída ~10% de sódio (Na), ao tempo em que foi feita a impregnação com Fe.

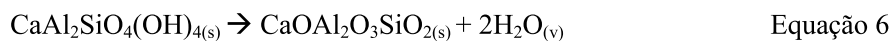
Na Figura 1 é apresentada a análise termogravimétrica das amostras. É possível observar perdas de massa que sugerem a perda de água livre presente no material em temperaturas próximas a 100 °C (Equação 1):



Decomposição da gibsita em uma alumina de transição (Equação 2) e desidroxilação da goethita (Equação 3) com a formação de hematita no intervalo de temperatura entre 250 e 350 °C.



Sequência de eventos térmicos superpostos, os quais podem ser interpretados como descarbonatação da calcita (Equação 4), da sodalita (Equação 5) e desidroxilação da chantalita (Equação 6), na faixa de temperatura entre 388 e 850 °C [6] e [7].



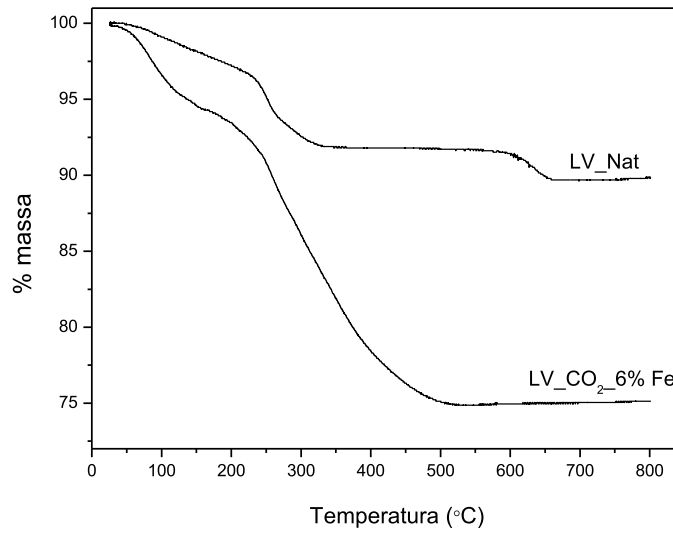


Figura 1 Análise termogravimétrica dos materiais LV_Nat e LV_CO₂_6%Fe, em atmosfera de ar sintético, antes da calcinação

O material, depois de calcinado (Figura 2), não sofreu nenhuma perda de massa na análise TGA, tendo, assim, estabilidade térmica.

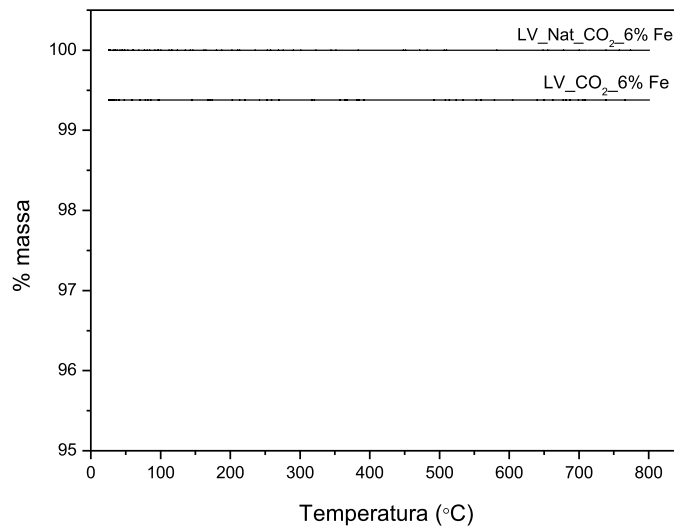


Figura 2 Análise termogravimétrica LV_Nat_CO₂_6%Fe e LV_CO₂_6%Fe, em atmosfera de ar sintético, após a calcinação

Por meio das imagens feitas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar que a LV_Nat (Figura 3a) apresenta partículas heterogêneas. Já os materiais tratados com Fe e submetidos ao processo de calcinação (3b, c e d) apresentaram-se mais homogêneos e com partículas de tamanhos irregulares.

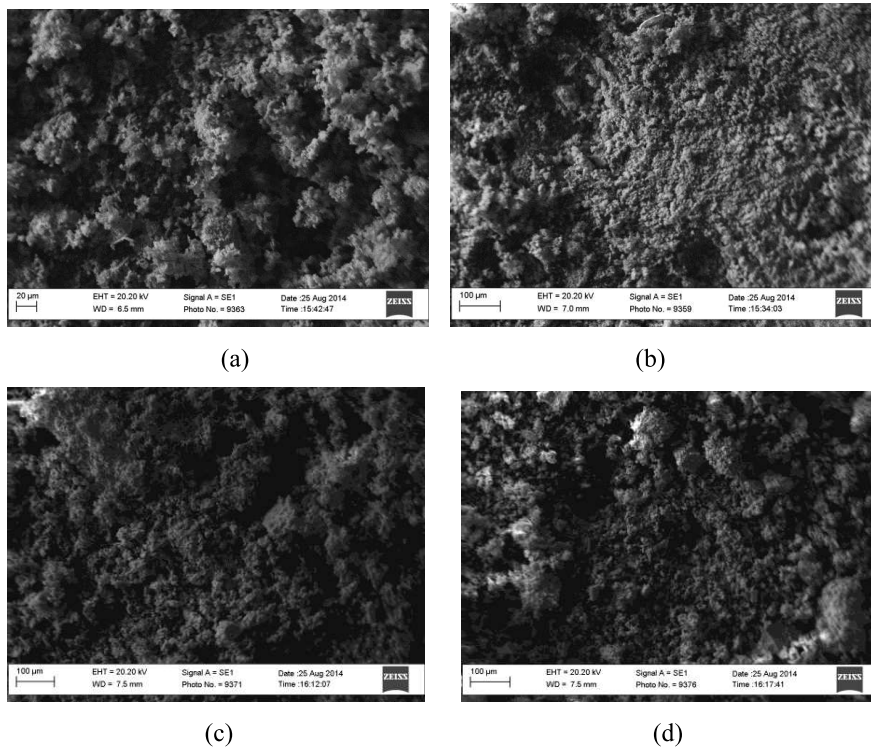


Figura 3 Microscopia eletrônica de varredura dos materiais (a) LV_Nat, (b) LV_Nat_CO₂_6%Fe, (c) LV_CO₂_6%Fe e (d) LV_CO₂_8%Fe

A análise EDS mostra a distribuição dos principais componentes do material em sua superfície (Tabela 1).

Tabela 1 Análise EDS dos materiais

Elemento	LV Nat	LV Nat CO ₂ 6%Fe	LV CO ₂ 6%Fe	LV CO ₂ 8%Fe
Oxigênio	21,95	17,5	25,9	24,2
Sódio	5,71	0,3	3,4	2,7
Alumínio	10,49	8,7	13,2	13,1
Silício	3,68	4,6	6,1	5,4
Titânio	2,43	0,9	2,0	2,4
Ferro	13,96	11,8	20,5	18,9

Na Figura 4 são mostradas as análises de raios X, podendo-se identificar a presença de calcita (CaCO_3), silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), fases de óxido de ferro hematita (Fe_2O_3) e goethita (FeOOH), perovskita (CaTiO_3), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cancrinita ($3\text{Na}.\text{Al}.\text{SiO}_4.\text{CaCO}_3$) e aluminossilicatos com bandas largas. Nos materiais tratados e calcinados, observa-se a diminuição significativa da difração situada em $2\theta = 8$, correspondente à fase calcita (CaCO_3), paralela ao aumento de difração correspondente a silicatos de cálcio e alumínio, observados na análise TGA e comprovando que o borbulhamento de CO_2 na LV elimina carbonatos solúveis. A difração em $2\theta = 14$ e 18 desaparece nos materiais tratados, corroborando a análise TGA, em que foi possível observar que o tratamento térmico em temperaturas por volta de 250 e 280 °C decompõe a gibbsita e dá lugar a uma fase de alumina. A diminuição de picos $2\theta = 17, 21, 24, 26, 29, 37$ e 45 , que podem estar associados à fase de ferro goethita, está de acordo com a análise TGA, em que se vê possível decomposição para a fase hematita. Difrações menos intensas na amostra preparada podem sugerir menor cristalinidade e tamanho de partículas [8], [9] e [10].

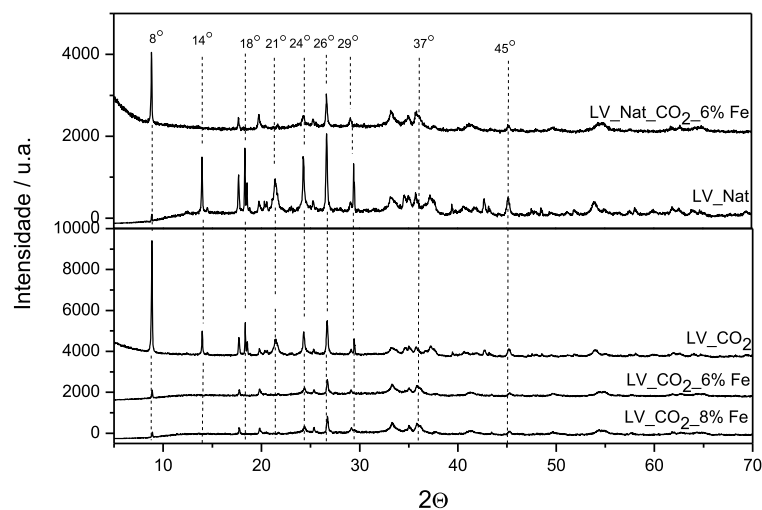


Figura 4 Difratoograma de raios X dos materiais ($K\alpha$ Cu, 5 a 70°)

As fases goethita (α -FeOOH) e hematita (α -Fe₂O₃), identificadas pela difratometria de raios X, também são observadas, no espectro Mössbauer (Figura 5), como partículas extremamente pequenas, dando origem ao duplete central, formado pela relaxação de materiais superparamagnéticos com partículas menores que 20 nm [11]. 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 [11] e [12].

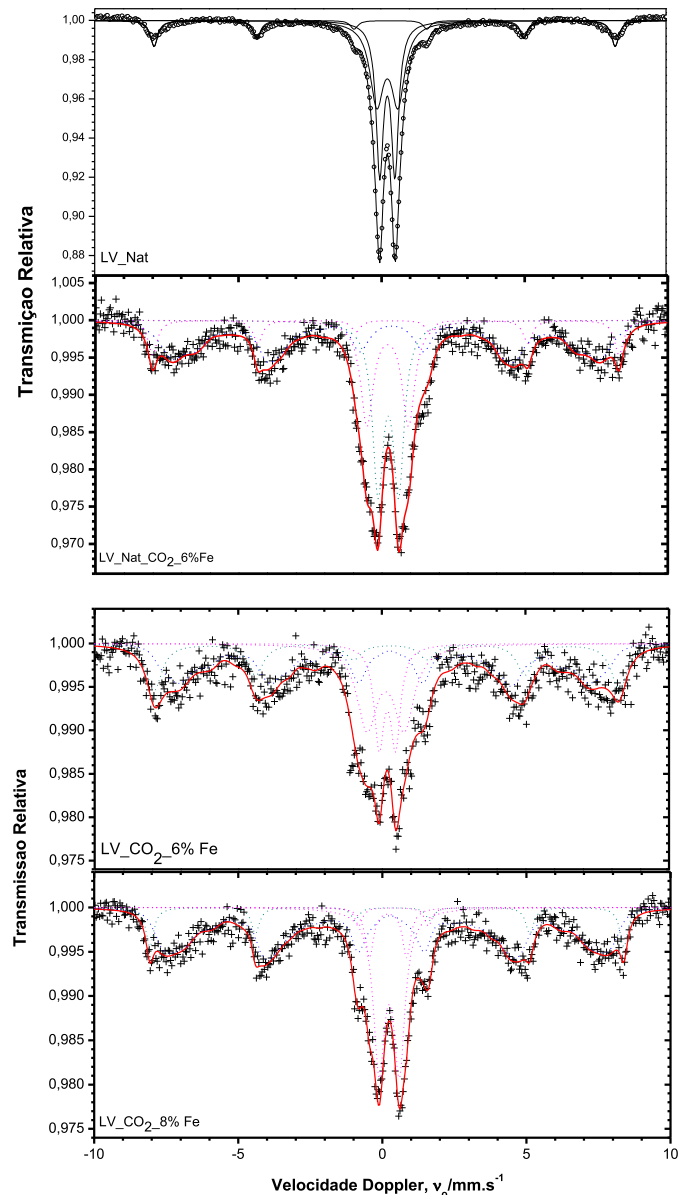


Figura 5 Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os materiais

Tabela 2 Parâmetros Mössbauer

Amostra	Deslocamento isomérico (δ)	Deslocamento quadrupolar (Δ/ϵ)	Campo hiperfino (B_{hf})	Área relativa %	Sítio de ferro	Fase cristalina
LV_Nat	0,33	1,03		7		
	0,35	0,55		76		
	0,36	-0,21	50,00	17	Fe ³⁺	Hematita
LV_Nat_CO ₂ _6%Fe	0,35	-0,19	46,39	23,64	Fe ³⁺	Goethita
	0,34	0,72		15,26	Fe ³⁺	
	0,31	1,45		11,04	Fe ³⁺	Fe-Silicato
	0,36	-0,24	50,52	50,04	Fe ³⁺	Hematita
LV_CO ₂ _6%Fe	0,30	-0,21	44,29	19,16	Fe ³⁺	Goethita
	0,34	-0,12	50,31	64,00	Fe ³⁺	Hematita
	0,29	0,57		6,26	Fe ³⁺	
	0,23	1,29		10,56	Fe ³⁺	Fe-Silicato
LV_CO ₂ _6%Fe	0,35	-0,19	46,39	23,64	Fe ³⁺	Goethita
	0,34	0,72		15,26	Fe ³⁺	
	0,31	1,45		11,04	Fe ³⁺	Fe-Silicato
	0,36	-0,24	50,52	50,04	Fe ³⁺	Hematita
LV_CO ₂ _8%Fe	0,34	-0,16	47,66	28,78	Fe ³⁺	Goethita
	0,35	-0,20	50,9	52,51	Fe ³⁺	Hematita
	0,34	0,70		14,23	Fe ³⁺	
	0,48	2,41		1,11	Fe ³⁺	Fe-Silicato
	0,30	1,29		3,34	Fe ³⁺	Fe-Silicato

Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos pelos ajustes do espectro são descritos na Tabela 2, sugerindo a presença de um sexteto característico da fase de ferro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com área relativa de 50,04%, 64% e 52,51%, para LV_Nat_CO₂_6%Fe, LV_CO₂_6%Fe e LV_CO₂_8%Fe, respectivamente, sendo a fase dominante dos materiais. Pode-se observar, pelo ajuste gaussiano, a presença de um duplete central característico de Fe⁺³ paramagnético, estrutura de aluminossilicatos, ou a óxidos de ferro sob relaxação superparamagnética, como hematita e/ou goethita, com tamanho médio de partículas muito pequeno. As goethitas diagnosticadas em cada amostra têm diferentes graus de oxidação/alteração, caracterizados pelo aumento no valor do desdobramento de campo hiperfino (Bhf) [13].

A análise do espectro Raman (Figura 6) mostra similaridades entre os materiais. Os espectros apresentam bandas características das fases hematita e goethita. Larguras de banda maior indicam menor grau de cristalinidade. As bandas mais significativas nos espectros Raman de goethita e hematita foram relatadas por Faria e Lopes [14].

Hematita	227 (F), 246 (f), 293 (F), 412 (s), 498 (f), 610 (m), 1322 (F)
Goethita	243 (f), 299 (F), 385 (F), 479 (f), 550 (f)

f: intensidade fraca; F: forte; m: média

Os materiais apresentaram as características de fases já observadas pelas técnicas empregadas citadas [14], [15] e [16].

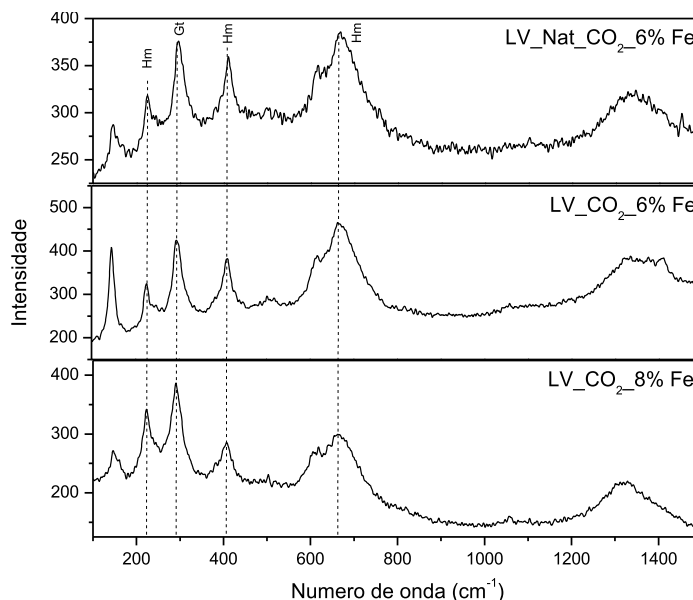


Figura 6 Espectro Raman dos materiais

Na Figura 7 são apresentados os espectros de infravermelho de transmitância (FTIR) dos materiais. O estiramento vibracional de hidroxilas coordenadas à estrutura dos óxidos de ferro goethita e hematita, como a presença de água adsorvida, é atribuída à banda na região de 3.500 cm^{-1} . Bandas relacionadas ao estiramento vibracional de C-O de carbonato (CO_3^{2-}) são visíveis na faixa de 1.430 e 1.640 cm^{-1} na LV_Nat. No material tratado houve desaparecimento de uma dessas bandas, corroborando os resultados encontrados na análise DRX, em que o pico de CaCO_3 diminui, o que pode ser atribuído ao borbulhamento de CO_2 no material, a fim de eliminar carbonato. Bandas sobrepostas situadas na região de 1.000 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular da ligação Al-O e Si-O. Nos espectros são observadas bandas de absorção típicas dos óxidos presentes na lama vermelha. Em 530 e 470 cm^{-1} , pode-se observar banda referente à ligação Fe-O de hematita e goethita. No material tratado com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ podia-se esperar o aparecimento da banda situada

em 1.380 cm^{-1} , referente a nitrato (NO_3^-), mas, com a calcinação, sugere-se a oxidação do material e a liberação do ânion, justificando o não aparecimento da banda [17], [18], [19] e [20].

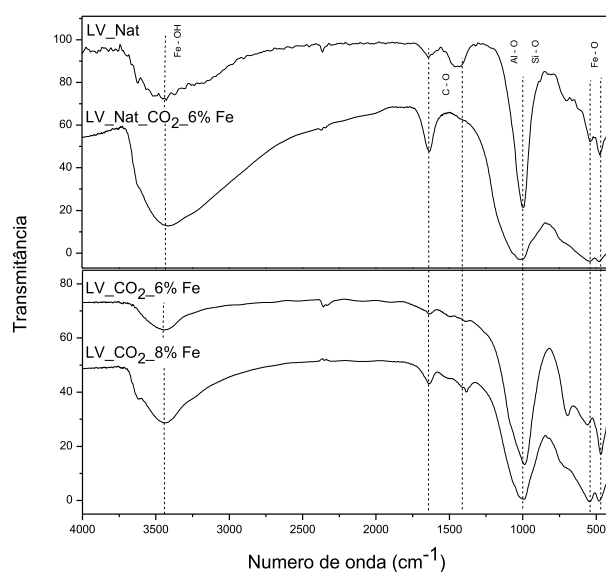
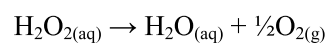


Figura 7 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais estudados

Testes Catalíticos

Decomposição de H_2O_2

Os materiais caracterizados foram utilizados para promover a decomposição do peróxido de hidrogênio.



A decomposição do peróxido de hidrogênio é uma reação versátil para investigar a atividade dos sistemas heterogêneos em relação à química Fenton. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 8.

Observa-se, na Figura 8(a), que os materiais apresentaram-se ativos, sendo a LV tratada mais eficiente, com capacidade de decomposição de aproximadamente 6 mL de O_2 , após 60 minutos, enquanto o material precursor apresentou capacidade de apenas 3,2 mL de O_2 , após os mesmos 60 minutos. Na Figura 8(b) os materiais apresentaram-se ativos, sendo a LV_CO₂_8%Fe mais eficiente, com capacidade de decomposição de 6,4 mL de O_2 , após 60 minutos, enquanto o material precursor apresentou capacidade de apenas 1,4 mL de O_2 , após os mesmos 60 minutos.

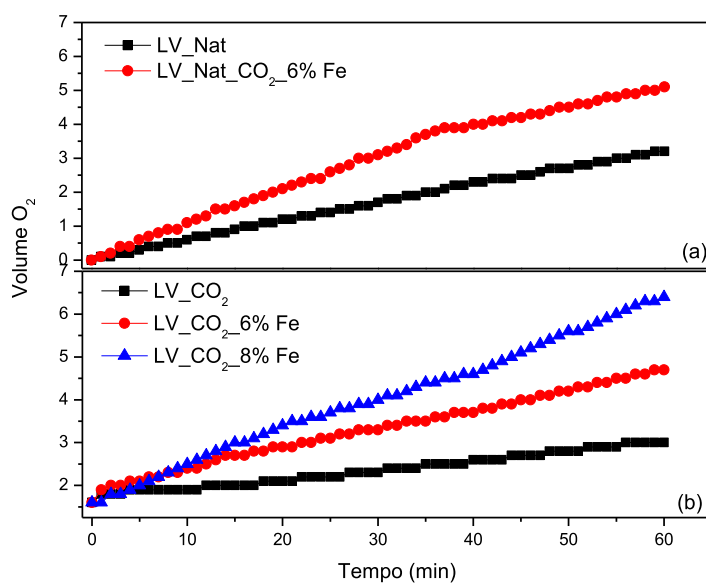


Figura 8 Decomposição de H_2O_2 na presença de água

Os testes de decomposição também foram realizados na presença de composto orgânico, a fim de se inferir sobre o mecanismo de decomposição.

Pelos resultados mostrados na Figura 9(a), na decomposição de peróxido de hidrogênio em presença do composto orgânico, a LV_Nat_CO₂_6%Fe apresentou melhor evolução, comparada à LV_Nat, sendo o tratamento responsável por uma evolução duas vezes maior que o material precursor. Pelos resultados mostrados na Figura 9(b), na decomposição de peróxido de hidrogênio em presença do composto orgânico, a LV_CO₂_8%Fe apresentou melhor evolução, sendo o tratamento responsável por uma evolução três vezes maior que o material precursor.

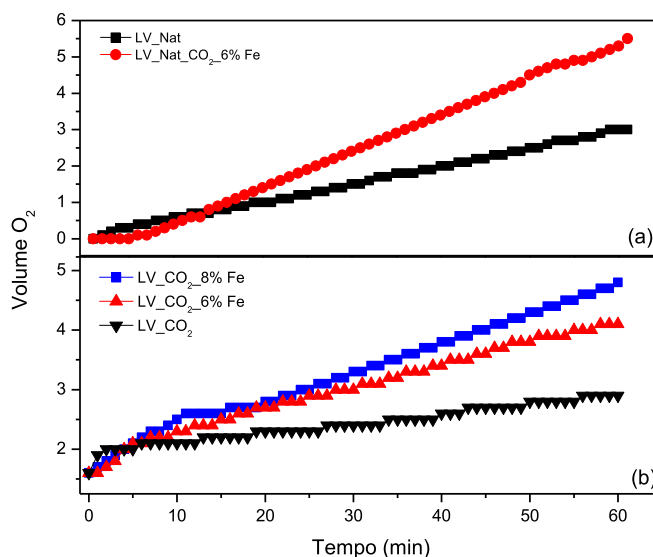


Figura 9 Decomposição de H₂O₂ na presença de azul de metileno

Com base nos resultados encontrados, pode-se afirmar que o mecanismo de decomposição de H₂O₂ é do tipo vacância. De acordo com dados encontrados na literatura, no mecanismo do tipo vacância não é observada a inibição da formação de O₂ na presença de compostos orgânicos. A decomposição de H₂O₂ ocorre na superfície do catalisador, sendo o mecanismo chamado vacante. Nesse

sistema, o sítio vacante contém um átomo de oxigênio adsorvido da molécula de H_2O_2 . Esse oxigênio pode interagir com outro oxigênio adsorvido ou com uma molécula de H_2O_2 e levar à formação de $O_2(g)$. Assim, a presença do composto orgânico não interfere de forma significativa na evolução de O_2 que acontece na superfície do catalisador [21].

Testes de lixiviação foram conduzidos utilizando o sobrenadante e H_2O_2 , não apresentando atividade catalítica.

Testes de oxidação

Os testes de oxidação feitos com o composto orgânico modelo azul de metileno (AM) são mostrados na Figura 10. Pode-se observar que todos os tratamentos promoveram um aumento na atividade do catalisador. A partir da cinética de oxidação para a LV_Nat e LV_Nat_CO₂_6%Fe pelo sistema Fenton, pode-se verificar que, nas primeiras 16 horas de reação, os materiais apresentavam-se altamente ativos. No entanto, a partir desse tempo, a remoção de cor da solução torna-se constante, sugerindo a perda da atividade pelo material ou consumo do agente oxidante. Em 24 horas, foram removidos 82% da coloração para a LV_Nat_CO₂_6%Fe e 48% para a LV_Nat. Estes resultados demonstram que o material produzido é eficiente na degradação do composto orgânico modelo. O material LV_CO₂ apresentou baixa atividade; LV_CO₂_6%Fe e LV_CO₂_8%Fe apresentaram-se altamente ativos. Em 24 horas foram removidos 74% da coloração para o material tratado com 6%Fe e 87% para o material tratado com 8%Fe. Estes resultados demonstram que o material produzido é eficiente na degradação do composto orgânico modelo.

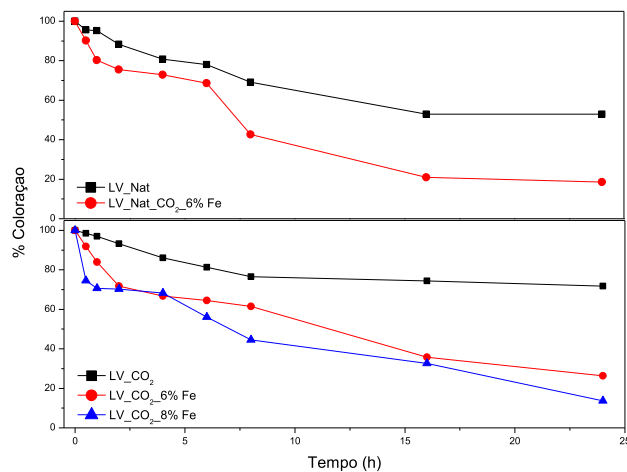


Figura 10 Cinética de oxidação da molécula modelo de AM (10 mg L^{-1}) em presença H_2O_2 (50%)

Os materiais também tiveram sua capacidade de adsorção testada e os resultados podem ser observados na Figura 11. O material precursor apresentou baixa capacidade de adsorção, sendo de 27% para a LV_Nat e 13% para a LV_CO₂. O processo de calcinação pode justificar o aumento da adsorção no material tratado, já que os poros e as cavidades são influenciados pelo tratamento térmico, causando uma limpeza na área superficial do catalisador e, assim, promovendo melhor a adsorção, obtendo-se os valores de 47% para LV_Nat_CO₂_6%Fe e LV_CO₂_6%Fe e de 54% para LV_CO₂_8%Fe.

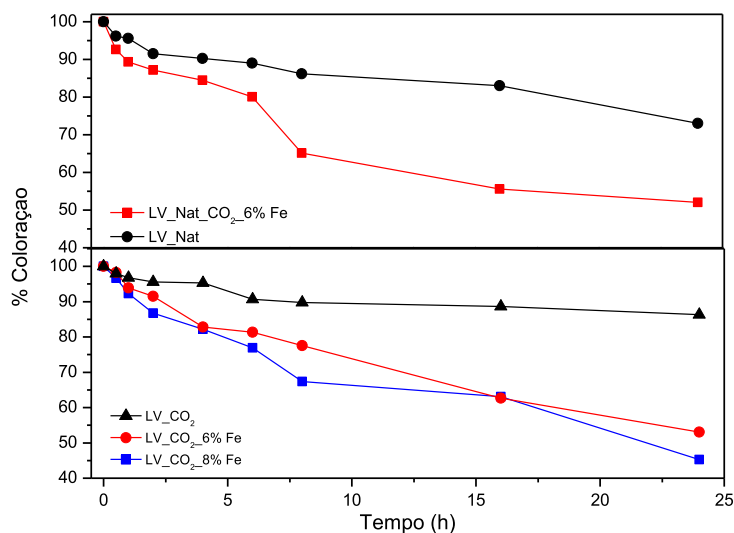


Figura 11 Cinética de adsorção da molécula modelo de AM (10 mg L⁻¹)

O processo de oxidação é mais efetivo, uma vez que é capaz de destruir a molécula contaminante.

Conclusões

A lama vermelha mostrou-se um material com potencial para aplicação como catalisador, como demonstrado nas caracterizações. Os testes realizados apontam a eficiência do material tratado com Fe(III), em que a decomposição de H₂O₂ e os testes de oxidação apresentaram um significativo aumento na atividade catalítica. O aumento da porcentagem de Fe no tratamento também contribuiu para o aumento da atividade. Ao comparar todos os materiais produzidos, nota-se que a maior porcentagem de Fe impregnado corroborou a melhor atividade. Porém, a mesma massa de Fe adicionada aos materiais mostrou que o borbulhamento de CO₂, concomitante à adição de Fe(NO₃)₃, apresentou melhores resultados.

Referências

- [1] S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay, *Resour. Conserv. Recycl.* 48 (2006) 301-314. doi:10.1016/j.resconrec.2006.03.003.
- [2] A.A.S. Oliveira, D.A.S. Costa, I.F. Teixeira, F.C.C. Moura, *Appl. Catal. B: Environ.* 162 (2015) 475-482. doi:10.1016/j.apcatb.2014.07.003.
- [3] S. Samal, A.K. Ray, A. Bandopadhyay, *Int. J. Miner. Process.* 118 (2013) 43-55. doi:10.1016/j.minpro.2012.11.001.
- [4] W. Arabczyk, I. Jasinska, R. Jedrzejewski, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1821-1823.
- [5] USEPA, *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods*, Washington, 1998.
- [6] J.M.R. Mercury, L.G. Galdino, A.A. Cabral, *Rev. Matér.* 15 (2010) 445-460.
- [7] L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, M.C. Pereira, *Quím. Nova* 36 (2013) 123-130.
- [8] W. Huang, S. Wang, Z. Zhu, L. Li, X. Yao, V. Rudolph, F. Haghseresht, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 35-42. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.061.
- [9] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, *Chemosphere* 72 (2008) 1621-1635. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.05.013.
- [10] C. Wu, D. Liu, *J. Nanomat.* 3 (2012) 1-6. doi:10.1155/2012/628592.
- [11] J.D. Fabris, J. Michael, D. Coey, *Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais*, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, 2002.
- [12] S. Bocquet, S.J. Kennedy, *J. Magn. Magn. Mater.* 109 (1992) 260-264.
- [13] C.A. Samudio Pérez, J.D. Ardisson, D. Bonatto, *Rev. CIATEC-UPF* 5 (2013) 35-43. doi:10.5335/ciatec.v5i1.3224.
- [14] D.L.A. Faria, F.N. Lopes, *Vibrat. Spectrosc.* 45 (2007) 117-121. doi:10.1016/j.vibspec.2007.07.003.

- [15] D.L.A. Faria, S.V. Silva, M.T. Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 873-878.
- [16] F.R.L. Faulstich, H.V. Castro, L.F.C. Oliveira, R. Neumann, *Spectrochim. Acta. Part A, Mol. Biomol. Spectrosc.* 80 (2011) 102-105.
doi:10.1016/j.saa.2011.03.001.
- [17] E.C. Mattos, I. Viganó, R.C.L. Dutra, M.F. Diniz, K. Iha, *Quím. Nova* 25 (2002) 722-728.
- [18] C.M.R. Prado, M.I.R. Alves, M.I.G. Leles, R.I. Medeiros, C.R.N. Otto, F.C. Damasceno, *Cerâm.* 58 (2012) 111-117.
- [19] M.K. Sahu, S. Mandal, S.S. Dash, P. Badhai, R.K. Patel, *J. Environ. Chem. Engineer.* 1 (2013) 1315-1324. doi:10.1016/j.jece.2013.09.027.
- [20] N. Zhang, X. Liu, H. Sun, L. Li, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 329-335.
doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.038.
- [21] R.C.C. Costa, M.D.F.F. Lelis, L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, R.R.V.A. Rios, R.M. Lago, *Catal. Commun.* 4 (2003) 525-529.
doi:10.1016/j.catcom.2003.08.002.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A lama vermelha apresentou-se como um material interessante para uso em processos catalíticos. A partir das caracterizações realizadas, verifica-se que a lama vermelha estudada é um material constituído, basicamente, de óxidos de ferro e argilominerais, além de mostrar os principais componentes e fases presentes no material, características que apontam para uma potencial utilização em processos redox. Os testes conduzidos apontam a eficiência dos materiais produzidos. De acordo com os testes de decomposição de peróxido de hidrogênio, foi observado que os tratamentos realizados com ácido acético e Fe(III) foram responsáveis por um significativo aumento na atividade catalítica para a decomposição de H_2O_2 e na oxidação da molécula modelo de AM. O processo Foto-Fenton foi o destaque, removendo 100% de coloração nos testes realizados. O aumento da porcentagem de Fe no tratamento também contribuiu para o aumento da atividade. Comparando-se todos os materiais produzidos nota-se que a maior porcentagem de Fe impregnado corroborou a melhor atividade; porém, a mesma massa de Fe adicionada aos materiais mostrou que o borbulhamento de CO_2 , concomitante à adição de Fe(III), apresentou melhores resultados. Diante do exposto, é notável a contribuição do uso de materiais produzidos por meio de rejeitos para aplicações catalíticas, sendo a lama vermelha um bom exemplo de tal material.