



SERVIÇO PÚBLICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
NÚCLEO UNIVERSITÁRIO DE CURUÇÁ
FACULDADE DE QUÍMICA

MAGNO DA LUZ SOUSA

**TRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DE LAVAGEM DE BAUXITA EM
HIDRÓXIDOS DUPLO LAMELAR COM ESTRUTURA NANO HIDROCALUMITA**

Curuçá - PA

2024

MAGNO DA LUZ SOUSA

**TRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DE LAVAGEM DE BAUXITA EM
HIDRÓXIDOS DUPLO LAMELAR COM ESTRUTURA NANO HIDROCALUMITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química do *Campus* Universitário de Ananindeua, da Universidade Federal do Pará, para obtenção de grau de Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira

Curuçá - PA

2024

MAGNO DA LUZ SOUSA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química do *Campus* Universitário de Ananindeua, da Universidade Federal do Pará, para obtenção de grau de Licenciatura em Química.

Data da aprovação: __/__/__

Conceito: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
Orientador - FAQUIM, UFPA

Prof. Dr. Igor Alexandre Rocha Barreto
Examinador - UFPA

Dra. Renata de Sousa Nascimento
Examinadora - UFPA

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo apresentar um estudo sobre a transformação de rejeitos de lavagem de bauxita da Região Amazônica em nanomateriais com estrutura de tipo hidrocalumita através de método de co-precipitação. Para isso, inicialmente caracterizou-se os rejeitos por fluorescência de raios X e difratometria de raios X para obtenção das propriedades químico-mineral do material de partida, que mostrou uma composição química formada por 29,2 % de SiO₂; 43,6 % de Al₂O₃; 22,3 % de Fe₂O₃ e 3,17 % de TiO₂. Os rejeitos também mostraram a presença predominante de caulinita, hematita, quartzo, anatásio e gibbsita. Os resultados demonstraram que o resíduo de lavagem de bauxita da Região Amazônica apresenta excelentes características, como elevado teor de ferro, para servir como material de partida para a obtenção de hidróxido duplo lamelar com estrutura hidrocalumita, com tamanho médio de 15 a 30 nm e estabilidade termal acima de 300°C.

Palavras-Chaves: Rejeitos de bauxita, Amazônia, Síntese, Caracterização, hidrocalumita.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	8
2.1 Objetivo Geral	8
2.2 Objetivos Específicos	8
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	9
3.1.1 Hidróxidos duplos lamelar	9
3.1.2 Estrutura das Argilas Aniônicas	10
3.1.3 Natureza dos Cátions Metálicos	11
3.1.4 Natureza dos Ânions	12
3.1.5 Sistema cristalino	13
3.1.6. A estrutura hidrocalumita	14
3.2 Síntese De Hidróxidos Duplos Lamelares	15
3.2.1 Métodos de Síntese	15
3.2.1.1 Coprecipitação ou Método do Sal-base	15
3.2.1.2 Método do Sal-óxido	16
3.2.1.3 Síntese Hidrotérmica	17
3.2.1.4 Sol Gel	17
3.2.1.5 Método de Troca Iônica em Solução	18
3.2.1.6 Troca Iônica em meio Ácido	18
3.2.1.7 Troca Iônica por Regeneração de um Precursor Calcinado	19
4 MATERIAL E MÉTODOS	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
6 CONCLUSÕES	22
REFERÊNCIAS	23

1 INTRODUÇÃO

Mineração corresponde à uma atividade econômica e industrial que consiste na pesquisa, exploração, lavra (extração) e beneficiamento de minérios presentes no subsolo. Essa atividade é uma das grandes responsáveis pela atual configuração da sociedade em que vivemos, visto que diversos produtos e recursos utilizados por nós são provenientes dessa atividade, como computadores, cosméticos, estradas, estruturas metálicas, entre outros (SOUSA, 2020).

Ela representa uma das atividades econômicas e industriais que contribuem de forma significativa para o desenvolvimento socioeconômico do país. A exploração de recursos minerais no Brasil está ligada com a sua própria história, desde o seu período de ocupação em busca pelo ouro no interior do país.

A mineração de bauxita é uma das atividades industriais que contribui para o desenvolvimento socioeconômico do Brasil, devido a geração de importantes receitas e empregos diretos e indiretos para as comunidades locais, além de influência no Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDH-M) (ANM 2019; MME 2020). Contudo, para exploração deste mineral são necessárias alterações nas camadas do solo, tendo em vista que este minério é encontrado geralmente em camadas superficiais e áreas relativamente pequenas, os impactos podem ser controlados e corrigidos de forma relativamente rápida (Kamble & Bhosale 2019; Balestrin et al 2020).

Bauxita é um importante minério, do qual se obtém o alumínio, o terceiro elemento em maior abundância na crosta terrestre (ABAL 2017). Este mineral é encontrado em alta quantidade e qualidade (> 40 % Al₂O₃) em reservas brasileiras (ANM 2020). Por esta razão, o Brasil possui uma posição de destaque na produção e exploração das reservas minerais existentes em seu território (MME 2020). Nesse sentido, a exploração de bauxita possui relevante participação no Produto Interno Bruto Nacional (PIB), além de promover o desenvolvimento socioeconômico regional através da geração de empregos diretos e indiretos (ANM 2019; MME 2020).

Os rejeitos de bauxita devem ser dispostos em ambientes devidamente projetados, de modo a minimizar os possíveis impactos socioambientais de seu processo produtivo (DAVIES, 2002; GOMES et al., 2017). Diferentes técnicas de disposição podem ser

encontradas na literatura especializada, entretanto, o método mais difundido para a disposição de rejeitos de mineração consiste no represamento por meio de uma estrutura conhecida como barragem de rejeitos (LUMBROSO et al., 2019a). Este armazenamento coloca em pauta uma série de preocupações, sendo a mais importante, a segurança.

Um dos maiores problemas decorrentes da mineração é a produção de rejeito, ou seja, de resíduos derivados dessa atividade. No Brasil e no mundo existem bilhões de toneladas desses rejeitos que oferecem um risco cada vez maior devido à insegurança da atividade, por falta de monitoramento contínuo e altos custos de manutenção (Guerra et al., 2017; Aires et al., 2018). Por isso, os desastres decorrentes do vazamento desse material não só são frequentes, mas também geram graves impactos sociais e ambientais.

Atualmente, no Brasil existem 839 barragens de rejeitos registradas, sendo a maioria (66%) de pequeno porte (com volume total de reservatório inferior a 0,5 hm³) e concentrada no estado de Minas Gerais (43,5%). No que tange aos critérios de riscos existentes, a maioria (aproximadamente 77%) se encontra em categoria de risco baixo. Quanto ao dano potencial associado (DPA) 56,5% encontram-se baixo, porém 26,58% estão com dano potencial associado (DPA) elevado. (ANA, 2017).

O termo “Hidróxido Duplo Lamelar” se refere a características estruturais e destaca a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos. Na literatura é possível encontrar ainda o termo “hydrotalcite-like compounds” também bastante empregado para designar estes materiais, ressalta-se que a hidrotalcita é uma argila aniônica natural com ânions carbonato que se intercalam entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio.

Hidrotalcita é um HDL natural que tem como cátion bivalente o Mg²⁺, como cátion trivalente o Al³⁺ e ânion interlamelar o CO₃²⁻. O termo HDL é geral e refere-se a hidróxidos duplos com dois cátions metálicos e ânions nas lamelas, sendo que o uso de denominações como os empregados para as argilas naturais (hidrotalcita, piroaurita, etc.) não é recomendado no caso de materiais sintéticos, pois estas últimas não apresentam composição bem definida como os naturais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Desenvolver o processo de transformação de rejeitos da mineração em nanomaterial da família dos hidróxidos duplos lamelar (HDL), utilizando-se como material de partida os rejeitos de lavagem de bauxita da Amazônia.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o HDL com estrutura hidrocalumita (Ca-Fe-Al-Cl);
- Caracterizar por difratometria de raios-X da matéria prima e seu produto final;
- Caracterizar morfológica por microscopia eletrônica de transmissão;
- Investigar o comportamento termal de hidrocalumita por análise TG-DSC.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

3.1.1 Hidróxidos duplos lamelar

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, são membros do subgrupo das argilas aniônicas e possuem estrutura lamelar semelhante ao mineral brucita (CREPALDI & VALIM, 1998). A fórmula geral dos HDLs pode ser expressa por $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+}(\text{OH})_2]_x[\text{An}^-]_x/n\text{mH}_2\text{O}$, em que M^{2+} e M^{3+} são, respectivamente, cátions di e trivalentes, An^- representa um ânion entre as camadas e x é a fração molar (EVANS & SLADE, 2006). Devido às diferentes composições químico-mineral dos rejeitos, é possível a produção de materiais com propriedades exclusivas.

Por esse motivo, há um aumento de investigações acerca de síntese de HDL de rejeitos, minérios e/ou minerais. Conforme descrito por Zhang et al. (2019), HDL obtidos de rejeitos de lama vermelha e lama de níquel foram excelentes catalisadores para fixação de CO_2 e cicloadição epóxidos. Da Silva et al. (2018) mostraram que rejeitos da indústria mineral do cobre foram excelentes materiais de partida para a produção de um composto de HDL-zeólita para a retenção de corantes de azul metileno e cristal violeta bem mais eficientes do que seus análogos sintéticos.

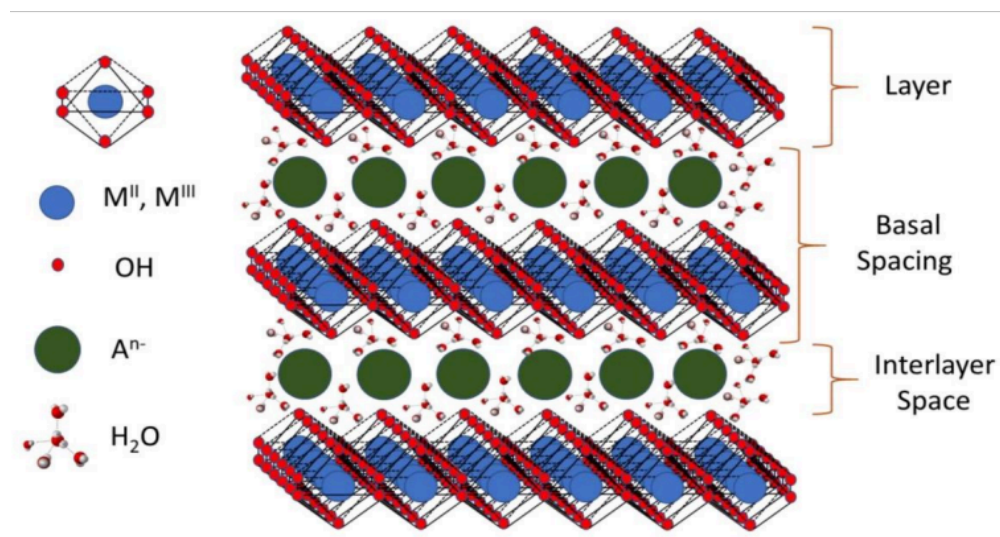
Os HDLs possuem como principal característica a elevada capacidade de modificação de sua composição, resultando em diferentes afinidades químicas nas camadas interlamelares quanto ao ânion a ser intercalado e a quantidade de água presente na estrutura do composto produzido. É desse modo que os HDLs possuem inúmeras possibilidades de aplicações, pois através dessa substituição química é possível produzir diversos materiais (ABDERRAZEK et al., 2017).

A expressão “argila aniônica” é normalmente utilizada para designar os HDLs sintéticos ou naturais contendo ânions no domínio interlamelar. No entanto, o nome hidróxido duplo lamelar tem sido adotado há algumas décadas e faz referência a argilas contendo dois cátions em sua estrutura lamelar. Historicamente os hidróxidos duplos lamelares foram sintetizados pela primeira vez por Feitknetcht na década de 1930 (CREPALDI, VALIM, 1998).

Segundo Mishra, Dash e Pandey (2018), o HDL pode ser representado pela fórmula $[M^{+2}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{-1} + x[An^{-x}/nyH_2O]^{-x}$, em que M^{2+} e M^{3+} são cátions bi e trivalentes, 25 respectivamente, An^{-} um ânion intercalado com carga n^{-} , x é a razão molar de $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$, que geralmente se encontra entre 0,2 e 0,4, e y é o número de moles de água. Diante das possibilidades, os cátions divalentes podem ser Mg, Ni, Cu, Zn, Ca e Mn, e os cátions trivalentes Al, Cr, Fe, Mn, Sc e Ga, por exemplo (SANTOS; CORRÊA, 2011; BEZERRA; RODRIGUES; ASSAF, 2017).

3.1.2 Estrutura das Argilas Aniônicas

Segundo Gu, Atherton e Xu (2015), os hidróxidos duplos lamelares têm como estrutura básica a brucita $[Mg(OH)_2]$, onde a mesma apresenta cátions Mg^{2+} coordenados octaetricamente por íons hidroxila. Sendo assim, após a substituição por cátions trivalentes 21 cujos raios atômicos são próximos, a lamela do tipo brucita é carregada positivamente. Em virtude disso, além das ligações de hidrogênio, as atrações eletrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions interlamelares. A neutralização das cargas da estrutura é obtida através da presença de ânions na região interlamelar, onde também há a presença de moléculas de água (GOH; LIM; DONG, 2008). A representação da estrutura dos HDLs está disposta na Figura 1:



Fonte: (DOS SANTOS et al., 2021)

Fig. 1: Esquema da estrutura dos HDLs

Compostos do tipo hidrotalcita podem ser representados através da fórmula geral: $[MII(1-x)MIII(x)(OH)_2][Am-(x/m).nH_2O]$, onde MII é um cátion metálico divalente, MIII é um cátion metálico trivalente, Am- é um ânion com valência m- e x é a variação da proporção de metais. (Sabbar, E. M.; de Roy, M. E.; Leroux, F.; *Mesoporous Mater.* 2007). A razão MII/MIII varia entre 2:1 e 4:1 e controla a densidade de carga nas camadas de hidróxido, que está diretamente associada à quantidade de ânions no espaço interlamelar. Além disso, a escolha da razão geralmente influencia a cristalinidade e a capacidade de troca iônica do material. (Mishra, G.; Dash, B.; Pandey, S.; *Appl. Clay Sci.* 2018).

Na síntese dos hidróxidos duplos lamelares ocorre a inserção de cátions bivalentes ou trivalentes, obtendo-se, então, uma lamela carregada positivamente, mas ainda com estrutura octaédrica. Para que ocorra a estabilização das lamelas, ânions interlamelares são necessários. O domínio interlamelar do HDL se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions, sendo o mais comum o carbonato (CO_3^{2-}). Existem diferentes métodos para síntese dessas argilas, dentre eles destacam-se: co-precipitação, sal-óxido, hidrólise da ureia e dispersão em gel. (PEREIRA, 2016).

3.1.3 Natureza dos Cátions Metálicos

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, têm sido sintetizados e estudados. Os cátions bivalentes mais comuns são os de: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca, Mn, Sr e Cd; e os cátions trivalentes são os de: Al, Cr, Fe, Mn, Co, Sc, Ga, In, Ag, Au, V, entre outros (FORANO et. al., 2006).

Segundo SANTOS et al., (2021), uma grande variedade de combinações e de proporções de cátions metálicos divalentes e trivalentes têm sido feitas para formação de HDLs em razão da grande possibilidade de combinações entre metais bi e tri valentes, como pode-se observar na Tabela 1. Os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Fe, Zn e Ni e os cátions trivalentes os de Al, Cr, Co e Mn (VIEIRA; PRETO, 2009; MILAGRES, 2015).

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

**monovalente, *tetravalente

Para um composto ser um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Como exemplos, Indira e colaboradores (Kooli, F.; Kosuge, K.; Hibino, T.; Tsunashima, A.; J. Mater. Sci. 1993, 28, 2769). sintetizaram um HDL contendo: como cátion divalente uma mistura de magnésio e zinco e como cátion trivalente o alumínio; Morpurgo e colaboradores (Morpurgo, S.; Jacono, M. L.; Porta, P.; J. Mater. Chem. 1994, 4, 197). sintetizaram vários HDLs formados pelos cátions divalentes de cobre, zinco e cobalto, combinados com o alumínio trivalente. Muitas argilas aniônicas naturais contêm misturas de cátions, tanto di como trivalentes em suas estruturas, geralmente com um deles em quantidade predominante e os outros em pequena proporção ou como traços.

Estudos de Samuei et al. (2016) relatam a síntese dos HDLs derivados de Mg/Fe, Mg/Al/Fe e Mg/Al/Zn/Fe. O estudo destacou que a presença do átomo de Fe ou Al aumenta a cristalinidade do material, o qual pode ser analisado observado por difração de raios-X. Além disso, quando estes compostos são usados para a remoção de corantes, observou-se que a presença do Al favorece a adsorção, contribuindo com maiores taxas de remoção de corantes.

3.1.4 Natureza dos Ânions

Existe uma variedade de ânions que podem ocupar o espaço entre as lamelas do HDL. Supõe-se que não há limite teórico para a intercalação desses ânions na estrutura do HDL (FORANO et al., 2013).

Quando se analisa a natureza dos ânions interlamelares percebe-se que existe uma grande quantidade deles capazes de equilibrar a carga positiva da lamela ocasionada pela substituição isomórfica de cátions $M2+$ por $M3+$ na estrutura. Segundo

Crepaldi, Valim (1998) e Benício et al (2015) HDLs formam-se mais facilmente quanto maior for a capacidade do ânion em estabilizar as lamelas carregadas positivamente. Consequência desse fato é a incorporação de ânions com maior carga distribuídos em um menor raio.

Na literatura encontra-se a intercalação de inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais podem ser mencionadas:

- haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...)
- ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$...)
- polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$...)
- ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...)

3.1.5 Sistema cristalino

Os HDL podem ser orientados por dois tipos de simetria ou sistemas cristalinos, que diferem em relação à sequência de empilhamento das lamelas. O autor AMINOFF (1930), relata sobre a simetria romboédrica (grupo espacial denominado 3Rm) e a simetria hexagonal (grupo espacial denominado P6mmc).

Na estrutura romboédrica o parâmetro de rede da célula unitária C da célula unitária corresponde a três camadas subsequentes, ou seja, três vezes o espaçamento basal d, pertencendo ao politipo 3R, como a hidrotalcita. Já na estrutura hexagonal o parâmetro C corresponde à distância entre duas camadas sucessivas, sendo duas vezes o espaçamento basal d, pertencendo ao grupo espacial de politipo 2H. A terceira forma de empilhamento é rara e ocorre devido à alta hidratação do HDL, designada como polítipo 1H, possuindo o parâmetro c igual à distância entre duas lamelas consecutivas (SILVÉRIO,2009), Figura 2:

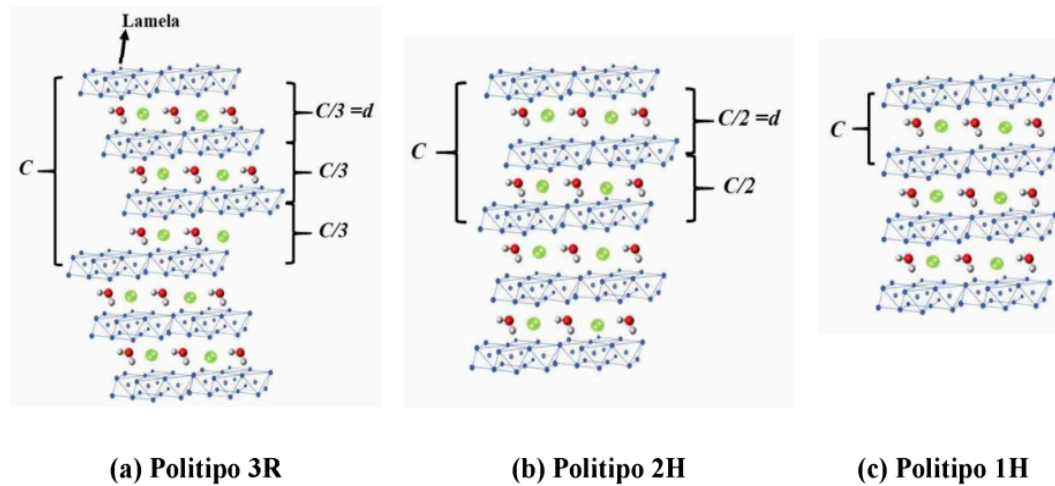


Fig. 2: Representação esquemática das estruturas possíveis dos HDL: (a) Politipo 3R, (b) Politipo 2H e (c) Politipo 1H.

3.1.6. A estrutura hidrocalumita

A hidrocalumita é composta pelos íons Ca^{2+} , Al^{3+} e Cl^- , é um material barato e fácil de ser sintetizado, com grande interesse acadêmico e industrial. Esse HDL apresenta caráter básico, por isso a sua superfície pode conter CO_2 fisissorvido. Quando calcinada, a HC se transforma em óxido misto e pode ser empregada como catalisador e adsorvente (CANTÚ et al., 2015; ROUSSELOT et al., 2002; LINARES et al., 2014; BARRADO et al., 2015).

A hidrocalumita em geral, é formada por cátions Ca^{2+} junto de cátions trivalentes (M^{3+}) e pode ser descrita por uma fórmula geral $[\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2]^+ [(x/n\text{A}^{n-}) \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, onde M é o metal trivalente, x é a razão molar $\text{M}^{3+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{M}^{3+})$, A é o ânion interlamelar e n a carga do ânion. A hidrocalumita possui uma estrutura lamelar bidimensionalmente organizada, com uma razão molar (x) variando de 0,17 a 0,33 e comumente encontrada na indústria de cimento intercalada por íons cloreto (Cl^-). No entanto, a hidrocalumita apresenta uma forte distinção das demais estruturas lamelares, devido ao grande tamanho relativo do Ca^{2+} ($\sim 1,10 \text{ \AA}$) na estrutura octaédrica da lamela se comparado ao do Al^{3+} ($\sim 0,54 \text{ \AA}$). Esta grande diferença no tamanho iônico, proporciona maior instabilidade da estrutura lamelar quando em meio aquoso, ocasionando em uma conformação e distribuição diferente na estrutura do material. (J.L. Milagres, C.R. Bellato, 2017, P.-H. Chang, Y.-P. Chang, 2011, p. 1844–1851). Encontra-se a estrutura da hidrocalumita na figura 3:

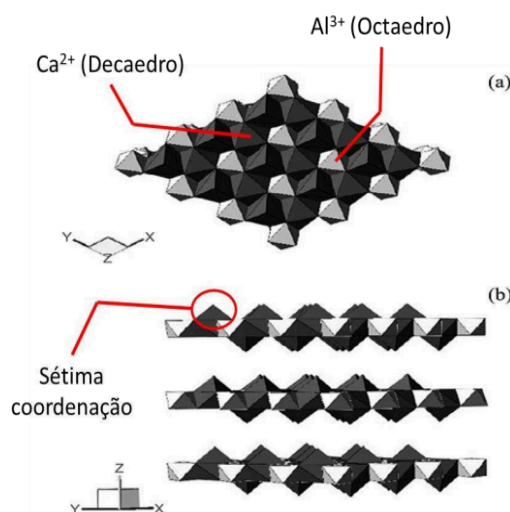


Fig. 3: Estrutura adaptada da hidrocalumita. (a) vista superior (b) vista lateral. Região clara: octaedros; região escura: decaedros.

Na Figura, se encontra a estrutura lamelar característica para a hidrocalumita. Na lamela (Figura 3-a) o íon Ca^{2+} (região escura) se encontra sob a forma de um decaedro hepta-coordenado, enquanto o Al^{3+} (região clara) se encontra como um octaedro hexa-coordenado. A sétima coordenação nos átomos de Ca^{2+} é realizada por moléculas de água, posicionadas acima ou abaixo da lamela (Figura 3-b), ocupando determinadas posições ordenadas, que produz um ambiente estrutural aniônico bem definido. (F.P. De Sá, B.N. Cunha, 2013. p. 122–127; V. Tóth, M. Sipiczki, 2014. p. 633–637).

3.2 Síntese De Hidróxidos Duplos Lamelares

3.2.1 Métodos de Síntese

3.2.1.1 Coprecipitação ou Método do Sal-base

É considerado o método de síntese mais comum utilizado para a preparação dos HDLs e muitas vezes é apresentado como o método mais simples e com relativo baixo custo de matéria prima (THEISS, 2016), sendo considerado o mais adequado para produção em grande escala.

A síntese de coprecipitação a pH constante permite a seleção de melhores condições de síntese a fim de se obter materiais cristalinos e puros, evitando a precipitação de outros hidróxidos indesejados, os quais provocam o surgimento de fases secundários na estrutura do HDL. Geralmente, este método é aplicado entre pH de 8 a 10, dependendo dos íons metálicos utilizados e da composição do hidróxido duplo lamelar desejada, diferentemente do que ocorre na síntese por coprecipitação a pH variável em que não se tem um controle rigoroso de pH. A partir de soluções aquosas dos metais adicionadas lentamente à solução diluída de NaOH, NH_4OH , Na_2CO_3 ou NaHCO_3 se obtém a co-precipitação dos pares de íons metálicos (CARDOSO, 2006).

Além do controle de pH, outras variáveis precisam ser estabelecidas e controladas no processo, como a concentração das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação e a temperatura da mistura. Após a etapa de precipitação, os cristais obtidos são cristalizados e os sólidos resultantes são lavados para a retirada dos precursores não reagidos e outros possíveis contaminantes. Por fim, os HDL formados são secos e moídos para sua utilização (GOH et al., 2008).

Normalmente, a coprecipitação é realizada à temperatura ambiente, porém, em alguns casos, a síntese pode ser realizada à temperaturas mais elevadas. A adição dos cátions metálicos deve ocorrer lentamente, pois quando a condição de saturação é baixa, ocorre a formação de materiais mais cristalinos e maior número de partículas de tamanho reduzido (BENÍCIO et al., 2015).

3.2.1.2 Método do Sal-óxido

Este método de síntese, denominado método do sal-óxido, consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante.

A síntese sal-óxido ocorre através da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente e solução do sal formado pelo cátion trivalente, onde se deve controlar o tempo de adição entre uma alíquota e outra, até que o pH fique constante (RODRIGUES, 2007).

A técnica consiste na adição de quantidades constantes do metal trivalente em uma suspensão de óxido do metal divalente, com pH constante. Dentre as limitações desta metodologia, destaca-se a formação de óxidos, decorrente da reação entre metais divalentes e trivalente sofrendo uma hidrólise lenta, além disso, o metal trivalente deve formar uma solução solúvel com ânion a ser intercalado (CREPALDI; VALIM, 1998).

3.2.1.3 Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é realizada em condições de alta pressão e temperatura. Nela, os óxidos di e trivalentes dos cátions são suspensos em água e sobre essa suspensão é adicionada uma solução do ácido, no qual sua base conjugada é o ânion que se pretende intercalar (SILVA, 2014).

Neste método se utiliza os dois cátions na forma de óxido. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos, no lugar da solução do ácido se utiliza o anidrido do mesmo (CO_2 , NO_2). Esta reação é realizada sempre a altas pressões e temperaturas. Apesar de ser eficiente em certos casos, este procedimento é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples que produzem resultados semelhantes (Reichle, W. T.; Solid State Ionics 1986, 22, 135).

3.2.1.4 Sol Gel

Este processo foi explorado pela primeira vez na década de 1990 por LOPEZ et al. (1996) para a preparação de um HDL MgAl. Nessa síntese acontece uma reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvida em HCl, com uma solução contendo trisecbutóxido de alumínio. A mistura então é aquecida e agitada até a formação gradual do gel. Os materiais preparados por esse método apresentaram grandes vantagens, tais como: alta estabilidade térmica, área específica elevada e maior pureza. Normalmente essa rota é escolhida para a preparação de filmes finos de diferentes materiais pois é um método simples e de baixo custo, que permite melhor homogeneidade química devido a mistura de nível molecular dos precursores (SMALENSKAITE et al., 2019).

O método sol-gel é um processo químico versátil e amplamente utilizado para a produção de materiais inorgânicos, como vidros, cerâmicas e filmes finos, bem como para a fabricação de nanomateriais. Ele envolve a conversão de soluções precursoras líquidas em sólidos através de um processo de gelificação.

O processo de sol-gel é um método de síntese de materiais onde há uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um líquido. Se o sol sofrer uma desestabilização por algum motivo, a conectividade das partículas pode aumentar, tornando-o mais viscoso e rígido. Neste caso, é dito que o sol gelificou e por isso recebe o nome de gel (ALENCAR, . 2014. 60 f).

3.2.1.5 Método de Troca Iônica em Solução

Nesse método um HDL precursor contendo ânions cloreto ou nitrato intercalados é inserido em uma solução aquosa contendo os ânions de interesse em elevada concentração. Para a substituição ocorrer, os ânions substituintes devem apresentar maior capacidade de estabilização das lamelas e/ou estar em maior proporção estequiométrica que o ânion do HDL precursor (CONSTANTINO et al., 2008; RIVES, DEL ARCO, MARTÍN, 2014).

O método troca iônica em solução consiste em uma substituição direta do ânion intercalado do HDL precursor por outro ânion de interesse (ROY, A.; FORANO, C. Cap. 7, p. 108-169). Este método, assim como os demais métodos de síntese indireta, é útil na intercalação de ânions que apresentam tendência em formar sais insolúveis ou complexar os cátions di e trivalentes, ou ainda quando o ânion a ser intercalado não é estável na faixa de pH ideal para a preparação do HDL (MIYATA, S.v. 31, p. 305-311).

3.2.1.6 Troca Iônica em meio Ácido

Este método consiste em utilizar um HDL precursor que contenha ânions interlamelares que possam sofrer ataque ácido. Deste modo, um ácido fraco cuja base conjugada se deseja intercalar é adicionado sobre uma suspensão do HDL precursor, a reação de troca ocorre devido ao ânion precursor ser protonado e “ceder” o espaço interlamelar para a base conjugada do ácido utilizado e através do deslocamento de equilíbrio a

eletroneutralidade do sistema é mantida (TRONTO, 2006; COSTANTINO et al., 2008; IYI; YAMADA; SASAKI, 2011; BENÍCIO et al., 2015).

3.2.1.7 Troca Iônica por Regeneração de um Precursor Calcinado

Já no método de troca iônica por regeneração do precursor, o método baseia-se na calcinação de carbonatos de HDL em temperaturas de aproximadamente 500°C, produzindo óxidos metálicos mistos através da decomposição do ânion presente no domínio interlamelar. A inserção do ânion de interesse é feita através do contato com o óxido metálico misto (EVANS; DUAN, 2006; REIS, 2009; SANTOS, 2019).

No tratamento, a calcinação deve ser realizada em temperaturas adequadas para decompor somente o ânion interlamelar e não a estrutura lamelar, a qual se tornará um óxido misto e simplesmente pelo contato com uma solução de ânions a ser intercalados, ar atmosférico ou água, através de uma reação de hidrólise, o óxido misto irá se regenerar rapidamente, formando um HDL intercalado com o ânion de interesse (NAIME FILHO, 2009; KOWALIK et al., 2014; BENÍCIO et al., 2015). Os ânions readmitidos na estrutura não são necessariamente os mesmos que ocupavam a estrutura anteriormente (PALMER et al., 2010).

4 MATERIAL E MÉTODOS

a) Coleta e preparo de amostra: As amostras empregadas neste trabalho foram coletadas em viagem de campo em 2017 sob coordenação do Prof. Bruno Figueira e apoio técnico da mineradora MRN. Após a coleta, as amostras foram secadas em estufa a 110°C por 24 h, pulverizadas e armazenadas para posterior análise e conversão em materiais de valor agregado. A amostra foi codificada como ALB.

b) Rota sintética: para a síntese de hidrocalumita, em torno de 10 g de rejeitos de lavagem de bauxita (ALB) foi adicionada para uma solução de 100 mL de HCl e deixada a 75° C por 24 h. O *liquor* obtido, que é rico em cátions Al^{3+} e Fe^{3+} , foi separado e adicionado a 0,75 g de $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ a fim de se obter uma razão estequiométrica de 2:1 ($Ca^{2+}:Al^{3+}$). A solução obtida foi agitada lentamente e deixada sob gotejamento de uma solução de 3 mol.L⁻¹ de NaOH até pH > 10, que em seguida foi tratada hidrotermalmente a 80° C por 24 h. O precipitado

resultante foi separado, lavado com água deionizada, secado a temperatura ambiente e codificado como hidrocal-ALB.

c) Caracterização: uma caracterização inicial do rejeito de lavagem de bauxita (ALB) e de hidro-ALB foi feita por difratometria de raios-X em um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker). Este equipamento possui um goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) de 400 W de potência, com uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de $0,25^\circ / \text{min}$, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye. A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente. A composição química de ALB foi obtida através da leitura de pastilha prensada da amostra com tetraborato de lítio em equipamento de fluorescência de raios da Bruker. Para a caracterização dos produtos finais, utilizou-se uma análise por microscopia eletrônica de transmissão através de um microscópio TECNAI G2-20-FEI equipado com filamento LaB6 e uma voltagem de 200 kV. As curvas TG-DSC de hidrocalumita obtidas foram registradas no termoanalisador da NETZSCH (STA 449 F5 Júpiter), com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador e um fluxo de N_2 de 50 ml/s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os padrões DRX do material de partida (ALB) e do produto sintético hidrocal-ALB são mostrados na Fig. 4. Para ALB, foi possível identificar através dos picos DRX mais intensos, uma composição formada pelos minerais caulinita, hematita, anatásio e gibbsita. Considerando-se a composição mineralógica de hematita (Fe_2O_3) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), verificou-se que os rejeitos eram adequados como fonte de Al^{3+} e Fe^{3+} para a síntese de hidrocalumita. De acordo com o padrão DRX de hidrocal-ALB, foi possível verificar picos basais diagnósticos da estrutura em camada em torno de $11,4$ e $22,75^\circ$ (2 theta), que foram bem relacionados aos planos (002) e (004) de hidrocalumita (PDF 01-078-2050). A presença de um pico em $29,9^\circ$ (2 theta) revelou a presença de uma pequena impureza de calcita (CaCO_3), proveniente do excesso cálcio na solução. Vale ressaltar que esse resultado pode ser interessante para futuras aplicações deste material como catalisador para processos de transesterificação e produção de biodiesel.

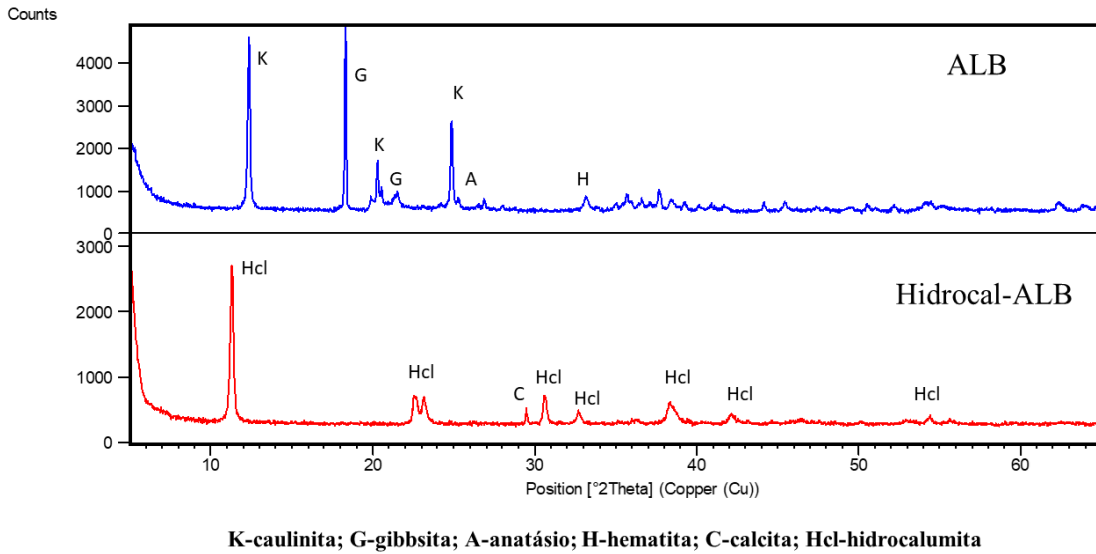


Fig. 4: Padrões DRX das amostras ALB e Hidrocal-ALB.

Uma caracterização complementar por microscopia eletrônica de transmissão com análise química por EDS (TEM-EDS) foi realizada para a amostra Hidrocal-ALB e os resultados mostrados na Fig. 5. Os resultados mostraram cristalitos sobrepostos entre si e com tamanho médio de 15 a 30 nm (Fig. 5a e 5b), com padrão de eletro difração típico de material cristalino (Fig. 5c) e a presença dos elementos característicos de hidrocalumita tais como Ca, Fe, Al e O (Fig 5d) (Gevers e Labuschagné, 2020).

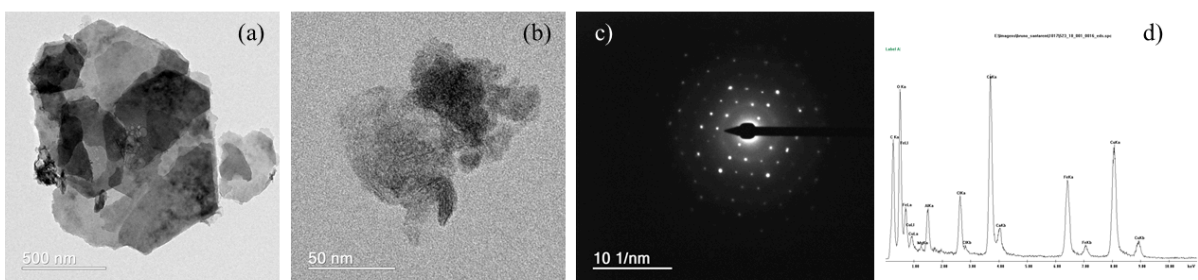


Fig. 5: Micrografias de Hidrocal-ALB (a e b), eletro-difração (c) e EDS (d).

O comportamento termal de nano-hidrocalumita (Hidrocal-ALB) foi investigado por análise termal (TG-DSC) e mostrado na Fig. 6. Conforme observado, há a presença de três grandes eventos termais exotérmicos que indicaram uma estabilidade termal da estrutura em camada acima de 300° C. O primeiro evento exotérmico com perda de massa de 6,5 % foi bem correlacionado a perda de água tanto adsorvida na superfície do material lamelar, quanto

presente entre as suas camadas. Já a segunda perda de massa em torno de 10 % deveu-se a quebra da estrutura e formação de material amorfo de Al, Fe e Ca, que recristalizou em óxidos destes elementos em 715°C, conforme evidenciado pelo terceiro pico exotérmico (Prado et al., 2022).

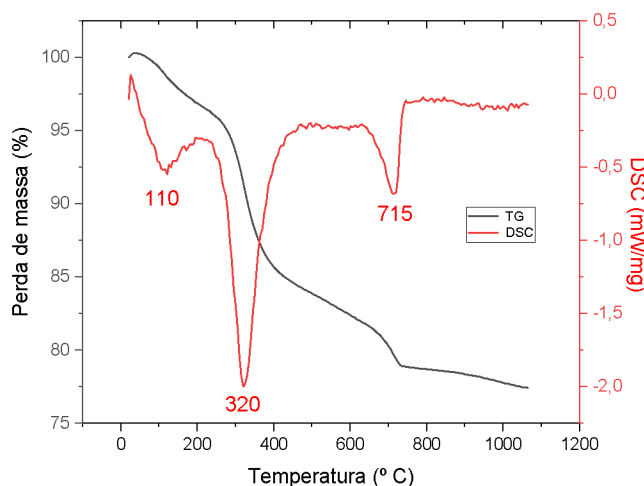


Fig. 6: Curvas TG-DSC de hidrocalumita (Hidrocal-ALB).

6 CONCLUSÕES

O presente estudo relatado no trabalho visou analisar a transformação de rejeitos de lavagem de bauxita em hidróxidos duplo lamelar com estrutura nano hidrocalumita, a partir dessa pesquisa, pode-se sintetizar e caracterizar o HDL na estrutura de hidrocalumita (Ca-Fe-Al-Cl).

Dentro desse estudo, foi possível caracterizar por difratometria de raio-X a matéria prima, da mesma forma descreve-se morfologicamente por microscopia eletrônica de transformação, obtendo-se o comportamento termal de hidrocalumita por TG-DSC.

Com os rejeitos de bauxita da Amazônia constituídos por hematita, gibbsita, caulinita e anatásio foram transformados com sucesso em nanomaterial com estrutura em camada tipo hidrocalumita com tamanho médio de 15 nm e estabilidade térmica acima de 300°C, demonstrando assim que um sub-produto da mineração pode ser convertido em material de grande relevância tecnológica.

REFERÊNCIAS

- ABDERRAZEK, K.; SRASRA, N. F.; SRASRA, E. Photocatalytic decolourization of methylene blue using [Zn-Al] layered double hydroxides synthesized at different molar cationic ratios. *Clay Minerals*, v. 52, n. 2, p. 203-215, 2017.
- ALENCAR, Lorena Dariane da Silva. Propriedades ópticas de materiais híbridos de sílica dopados com nanocristais de CdSe/ZnS. 2014. 60 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2014.
- ÂNGELO NETO, José. Regime de adsorção de corantes em HDL via simulação molecular. 2018.
- Balestrin D, Martins SV, Fonseca CA. (2020). Ecological restoration and forest coverage advancement in a region influenced by bauxite mining, Minas Gerais, Brazil. In: de Vlieger K. (Ed.). *Recent advances in ecological restoration*. New York: Nova Science Publishers, 143-154.
- BARRADO, E. P. Layered double hydroxides for applications in catalysis and electroluminescent devices. Doctoral thesis. Universitat Rovira I Virgili – Department of Physical and Inorganic Chemistry, 2015.
- BEZERRA, Breno Gustavo Porfirio. Material compósito a base de HDL e zeolita a para a remoção simultânea de ânions e cátions em efluente da indústria de petróleo. 2019. 112f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.
- BEZERRA, Eriklys Darlan Gomes et al. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-NO³. 2018.
- CANTÚ, M. S.; MARTÍNEZ, S. C.; DÍAZ, L. M. P.; TORRES, M. E. H.; ROSAS, E. R.; VALENTE, J. S. Innovative method for hydrocalumite-like compounds' preparation and their evaluation in the transesterification reaction. *Applied Clay Science*, v.114, p.509-516, 2015.
- COSTANTINO, U., AMBROGI, V., NOCCHETTI, M., & PERIOLI, L. (2008). Hydrotalcitelike compounds: versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107, n. 12, p. 149160, 2008. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.005.
- DOS SANTOS, Julia Piedade; GIMENES, Rossano. SÍNTESE DO VIDRO BORO-ALUMÍNIO-SILICATO DE BÁRIO POR MÉTODO SOL-GEL PARA APLICAÇÃO EM ODONTOLOGIA. *Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica*, 2023.
- EVANS, D, G.; SLADE, R C.T.. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In: MINGOS, D. M. P. *Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding*. 1 e. d. Berlin: Springer-Verlag, 2006. V. 119, capítulo 2, p. 3-12.
- F.P. De Sá, B.N. Cunha, L.M. Nunes, Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃), *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 122–127. doi:10.1016/j.cej.2012.11.024.
- FARIAS, Larissa Bello Neves de. Obtenção de compostos lamelares a partir de resíduos industriais. 2020.

FARIAS, Larissa Bello Neves de. Obtenção de compostos lamelares a partir de resíduos industriais. 2020. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2020.

Gevers, B.R.; Labuschagné, F.J.W.J. Green Synthesis of Hydrocalumite (CaAl-OH-LDH) from Ca(OH)₂ and Al(OH)₃ and the Parameters That Influence Its Formation and Speciation. *Crystals* 2020, 10, 672.

HENRIQUE, Diogo Carlos. Produção de CaAl/HDL a partir de resíduo calcinado de concha de Mytella falcata para remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila. 2023. 168 f. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

HOTTES, Emanuel et al. Aplicação de hidróxidos duplos lamelares na adsorção e liberação lenta do herbicida glifosato em meio aquoso. 2021.

J.L. Milagres, C.R. Bellato, R.S. Vieira, S.O. Ferreira, C. Reis, Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5469–5480. doi:10.1016/j.jece.2017.10.013.

Kamble PH & Bhosale SM. (2019). Assessment of Impact of Bauxite Mining on Environment. *i-Manager's Journal on Future Engineering and Technology.* 14(4):14-21.

KOWALIK, P., KONKOL, M., ANTONIAK, K., PRÓCHNIAK, W., & WIERCIOCH, P. The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for low temperature water–gas shift (LTWGS). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 392, p. 127133, 2014..

Linares, C. F.; Joel Moscosso, Victor Alzurutt, Freddy Ocanto, Pablo Bretto, Gema González, Carbonated hydrocalumites synthesized by the microwave method as a possible antacid, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 61, Pages 875-878, 2016.

LINARES, C. F.; OCANTO, F.; BRETTO, P.; MONSALVE, M. Study of as-synthesized and calcined hydrocalumites as possible antacid agents. *Bulletin of Materials Science*, v.37, p.941-944, 2014.

LINS, Pollyanna Vanessa dos Santos. Avaliação da influência dos parâmetros de síntese de hidróxidos duplo lamelares ZnAl para aplicação como adsorventes em tratamento de água. 2023. 91 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

Manuel Sánchez-Cantú, Sebastian Camargo-Martínez, Lydia M. Pérez-Díaz, María E. Hernández-Torres, Efraín Rubio-Rosas, Jaime S. Valente, Innovative method for hydrocalumite-like compounds' preparation and their reevaluation in the transesterification reaction, *Applied Clay Science*, Volume 114, 2015, Pages 509-516.

MARINHO, Kássia Lene Lima. Conversão de rejeitos da indústria mineral da Amazônia em material com propriedades adsorventes de poluentes orgânicos. 2020. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Oeste do Pará.

MARTINS, Polyana Emily. Síntese e caracterização de materiais luminescentes híbridos de composição CaTiO₃: Pr-SiO₂. 2023.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, v. 31, p. 305-311, Agosto 1983.

NAIME FILHO, J. F. Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

P.-H. Chang, Y.-P. Chang, S.-Y. Chen, C.-T. Yu, Y.-P. Chyou, Ca-Rich Ca-Al-Oxide, High-Temperature-Stable Sorbents Prepared from Hydrotalcite Precursors: Synthesis, Characterization, and CO₂ Capture Capacity, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1844–1851. doi:10.1002/cssc.201100357.

PACHECO, Ingrid da Silva et al. Remoção dos contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em batelada. 2019.

PAULINO, Juliana Cristina Pereira Lima et al. Evidências da aplicabilidade dos hidróxidos duplos lamelares como agentes adsorventes em matrizes aquáticas. 2023.

PINNAVAIA, T.J. 1992. Approaches to the Synthesis of Supergallery Pillared Clays, in: *Expanded Clays and Other Microporous Solids*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8866-1_1. Acesso em: julho de 2024.

Prado, G. R.; Correa, A. G. S.; Rodrigues, J. F.; Pasa, V. M. D.; Constantino, V. R. L.; Pinto, F. G.; Tronto, J. Catalysts Derived from Thermal Treatments of Hydrocalumite-Type Compounds: Synthesis and Application in Transesterification Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.* 34, 1-12, 2022.

ROLIM, Odoniel Lisboa et al. Síntese e caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares do sistema Cu, Zn, AlCO₃. 2018.

ROUSSELOT, I.; GUÉHO, C. T.; LEROUX, F.; LÉONE, P.; PALVADEAU, P.; BESSE, J. P. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series Ca₂M³⁺(OH)₆Cl.2H₂O (M³⁺: Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, and Sc³⁺) by X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, v.167, p.137-144, 2002.

ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K.; BESSE, J. P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. *Synthesis of Microporous Materials*. New York: [s.n.], v. 1, 1992. Cap. 7, p. 108-169.

SANTOS, K. J. L. DOS et al. Wodyetia bifurcata biochar for methylene blue removal from aqueous matrix. *Bioresource Technology*, v. 293, 1 dez. 2019.

SILVA, Carolina Xavier de Jesus. Estudo dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL [Co-Al-Cl] em águas. 2019. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SILVA, Társila Santos da et al. Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares a partir de resíduos de alumínio. 2023.

Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos de CuMgAl e CuZnAl como adsorvente para remoção de corante por: Sulkovski, Renata Daiane Publicado em: (2022).

SOUZA, Morgana Fábila Oliveira de et al. Adsorção de corante diazo secundário por ZnAl/hidróxido duplo lamelar. 2022.

TRONTO, J. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. 2006. 242 f. Tese (Doutorado em Química)

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.
Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

V. Tóth, M. Sipiczki, A. Pallagi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, Synthesis and properties of CaAl-layered double hydroxides of hydrocalumitetype, *Chem. Pap.* 68 (2014) 633–637. doi:10.2478/s11696-013-0500-z.

Zhang et al., (2019). AMReX: uma estrutura para refinamento de malha adaptável estruturada em bloco. *Journal of Open Source Software*, 4(37), 1370, <https://doi.org/10.21105/joss.01370>.

ZHANG, W. et al. Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using MgAlCO₃ layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 174, 100–109, 2019.