



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 416

**REAPROVEITAMENTO DE LAMA VERMELHA NA
OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA DO
SISTEMA (Zn-Ni-Cu/Fe-Al)-SO₄**

Dissertação apresentada por:

THIAGO DE ASSIS MARTINS

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

**BELÉM
2013**



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa De Pós Graduação Em Geologia e Geoquímica

**REAPROVEITAMENTO DE LAMA VERMELHA NA
OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA DO
SISTEMA (Zn-Ni-Cu/Fe-Al)-SO₄**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR


THIAGO DE ASSIS MARTINS

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

Data de aprovação: 04 / 06 / 2013

Banca Examinadora:


Prof. José Augusto Martins Corrêa
(Orientador – UFPA)


Prof.ª Elizabeth Maria Soares Rodrigues
(Membro – UFPA)


Prof. Roberto de Freitas Neves
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho aos meus pais Robert e Maria das Graças, que sempre me ensinaram o valor da educação. À minha irmã Fernanda, ao meu sobrinho João Henrique e aos meus amigos pelo apoio, carinho e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, pela alegria de mais uma conquista.

Ao PPGG, à CAPES e ao CNPQ, pela oportunidade de dar prosseguimento e aprofundamento nos estudos e pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, prof. José Augusto M. Correa, pela oportunidade oferecida e por todas as discussões e ensinamentos pertinentes ao tema deste trabalho.

À prof. Elizabeth Rodrigues pelo incentivo e por todos os “puxões de orelha” durante o mestrado.

Agradeço também ao Laboratório de Caracterização Mineral – LCM, na pessoa do prof. Romulo Angélica, e aos colegas estudantes Kelly, André, Pedro e Raquel pelas análises de FRX e DRX realizadas.

Aos professores Heronides Dantas (Laboratório de Química Analítica - PPGQ) e José Otávio Carrera Silva Junior (Laboratório P&D Farmacêutico e Cosméticos - PPGF) pelas análises de FT-IR.

Ao prof. Carlos Emmerson (Laboratório de Catálise e Oleoquímica - PPGQ) pelas análises de TG/DTA e ao prof. Lamarão e à técnica Ana Paula, pelas análises de MEV.

Aproveito para agradecer também aos técnicos dos laboratórios do PPGG, em especial ao Seu Natalino e à Leila, por sempre estarem dispostos a ajudar e esclarecer dúvidas.

Aos meus amigos de sala e curso: Mônia, Claudia, Luciana, Maridalva, Camila, Maués, Diomar, Rogério, Sheila e Milena, por todos os momentos de descontração e amizade.

E a todos que de qualquer maneira contribuíram para o fechamento mais um ciclo que se conclui.

RESUMO

Compostos do tipo hidrotalcita, também conhecidos como hidróxidos duplos lamelares (HDLs), do sistema (Zn-Ni-Cu/Fe-Al)-SO₄ foram obtidos por meio de co-precipitação a pH variável (crescente) utilizando lama vermelha (LV) como material de partida devido a sua elevada porcentagem de Fe³⁺ e Al³⁺. Para tal estudo, a LV, previamente caracterizada por FRX e DRX, foi submetida à abertura ácida com HCl_{conc.} e H₂SO₄ 2N. Para os HDLs obtidos, foram avaliados a influência do tipo de cátion bivalente, da variação do pH de síntese (pH 5, 7, 8, 9, 10 e 12) e da variação de razão molar teórica $r = M^{II}/M^{III}$ (2, 3 e 4) na sua estrutura cristalina mediante as seguintes técnicas de caracterização: DRX, FT-IR, MEV/EDS, TG/ATD. Os resultados FRX revelaram que a LV é composta principalmente por Fe₂O₃ (32,80%), Al₂O₃ (19,83%), SiO₂ (18,14%) e Na₂O (11,55%). DRX corrobora os resultados da análise química, visto que foram identificados os minerais: hematita, goethita, gibbsita, sodalita, calcita, anatásio e quartzo. Zn-HDLs mostraram que a o aumento de pH de síntese colabora para um melhor ordenamento cristalino do material, uma vez que os picos se tornam melhor definidos, culminando com a melhor condição experimental em pH 9 e $r = 3$, cujo HDL foi identificado como o mineral natroglaucocerinita ($d \sim 11 \text{ \AA}$). Nesses valores de pH, a incorporação de SO₄²⁻ no espaçamento interlamelar foi favorecida apesar da competição com o CO₂ presente no ar atmosférico no momento da síntese. FT-IR também indica a presença do sulfato. As análises por MEV revelam a presença de cristais muito finos e pequenos, $> 2 \mu\text{m}$, de forma hexagonal que pela análise via EDS indicaram, em sua composição, os elementos Na, Zn, Fe, Al, S, C e O. TG/ATD evidenciaram quatro etapas de perda de massa: desidratação, desidroxilação, desoxidação e dessulfatação, para os HDLs com melhor ordenamento cristalino. Para os materiais menos cristalinos, as duas primeiras etapas ocorrem simultaneamente. Ni-HDLs apresentaram três picos com posições próximas às do mineral carboydita a partir de pH igual a 7. No entanto, a partir de pH 9, surge hematita como uma fase acessória. Também há disputa entre os ânions SO₄²⁻ e CO₃²⁻ no espaço interlamelar, visto que os valores de espaçamento basal d diminuem (de aproximadamente 9,5 até 7,8 \AA). Tal fato também foi observado pelo FT-IR. As análises por MEV mostraram aglomerados de minerais anédricos menores que $2 \mu\text{m}$ que, via EDS indicaram composição Ni, Fe, Al, S, C e O. As análises de TG/ATD apresentaram o mesmo comportamento do sistema anterior, evidenciaram as etapas de desidratação, desidroxilação, desoxigenação e dessulfatação e, para os materiais menos cristalinos, as duas primeiras etapas também ocorrem simultaneamente. Cu-HDLs, em valores de pH entre 7 e 10, não cristalizaram a fase HDL tal qual verificada

para os sistemas contendo zinco ou níquel. O cobre distorce a estrutura do octaedro causando o chamado Efeito Jahn-Teller: distorção tetraédrica no ambiente octaédrico. As análises por FT-IR apresentaram o mesmo comportamento dos sistemas anteriores, apesar de o material se apresentar amorfo via DRX. O MEV também revela aglomerados amorfos que, de acordo com o EDS, indicaram em sua composição os elementos Cu, Fe, Al, S, C e O. As análises de TG/ATD apresentaram o mesmo comportamento que os materiais menos cristalinos dos dois sistemas anteriores, para os quais as etapas de desidratação e desidroxilação ocorreram simultaneamente. Mt-HDLs (mistura de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), apresentaram comportamento semelhante aos HDLs de níquel, com quatro picos em posições próximas aos da carboydita a partir de pH igual a 7. A disputa entre sulfato e carbonato também se repete, visto que os valores de espaçamento basal d diminuem (de aproximadamente 9,5 até 7,9 Å), o que também pode ser notado nos espectros de FT-IR. O MEV dessas amostras também apresentaram aglomerados com tamanhos menores que $2\mu m$ e, via EDS, indicaram em sua composição os elementos Zn, Cu, Ni, Fe, Al, S, C e O. Aqui também o comportamento das curvas TG/ATD foi semelhante aos materiais pouco cristalinos obtidos anteriormente.

Palavras-chave: Reaproveitamento. Processo Bayer. HDL. Sulfato. Natroglaucocerinita.

ABSTRACT

Hydrotalcite-like compounds, also known as layered double hydroxides (LDH), from system Zn-Ni-Cu/Fe-Al/SO₄²⁻ were obtained by co-precipitation at pH variable (increasing) using red mud (RM) as starting material due high contents of Fe³⁺ and Al³⁺. For this study, RM, previously characterized by XRF and XRD, was subjected to acid digestion with HCl_{conc.} and H₂SO₄ 2N. For the LDHs obtained were evaluated influence of divalent cation, pH range of synthesis (pH 5, 7, 8, 9, 10 and 12) and the theoretical variation of molar ratio $r = M^{II}/M^{III}$ (2, 3 and 4) in the crystal structure using the characterization techniques: XRD, FT-IR, SEM/EDS, TGA/DTA. XRF revealed that RM is mainly composed of Fe₂O₃ (32.80%), Al₂O₃ (19.83%) SiO₂ (18.14%) and Na₂O (11.55%). XRD corroborates the results of chemical analysis, since the minerals were identified: hematite, goethite, gibbsite, sodalite, calcite, quartz and anatase. Zn-LDHs showed that the increase in pH of the synthesis improves the crystalline order of the material, since the well-defined peaks become better culminating with the pH of synthesis set at pH 9, where LDH was identified as the natroglaucocerinite ($d \sim 11 \text{ \AA}$). In these pH values, the incorporation of SO₄²⁻ in the interlayer spacing was favored, despite competition with the CO₂ present in atmospheric air at the synthesis time. FT-IR also indicates the presence of sulfate. Analysis by SEM showed very thin and small crystals, smaller than 2 μ m, that the hexagonal shape. Analysis by EDS showed its composition to the elements Na, Zn, Fe, Al, S, C and O. TGA/DTA analysis revealed the steps of dehydration, dehydroxylation, desoxygenation and desulfation. For the less crystalline materials, the first two occur simultaneously. Ni-LDHs showed three peaks with positions close to the mineral carboydita from pH 7 to pH 12. However, from pH 9 at 12, there hematite as an accessory phase. Also there is dispute between the anions SO₄²⁻ and CO₃²⁻ in the interlayer space, whereas the values of basal spacing d decreases (approximately 9.5 to 7.8 \AA). This fact was also observed by FT-IR. Analysis by SEM showed agglomerates of anhedral minerals smaller than 2 μ m, presented by EDS composition Ni, Fe, Al, S, C and O. The analysis TGA/DTA shows the same previous behavior, showing the steps of dehydration, dehydroxylation, deoxygenation and desulfation and for the less crystalline materials, also the first two steps occur simultaneously. Cu-LDHs at pH values from 7 to 10, do not crystallize such that the LDH phase. Copper distorted octahedron structure causing Jahn-Teller effect: distorted tetrahedral in the octahedral. Analysis by FT-IR showed the same behavior as the previous samples, while the amorphous material is present. The SEM also shows that

amorphous agglomerates according to the ESD, exhibit in their composition the elements Cu, Fe, Al, S, C and O. The analysis TGA/DTA exhibited the same behavior as the less crystalline materials of the two previous systems, for which dehydration and dehydroxylation steps occur simultaneously. Mt-LDHs (mixture of Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), presented a similar behavior to Ni-LDHs, with four peaks at positions close to the carboydita from pH 7 at 12. The dispute between sulphate and carbonate also repeated, since the basal spacing d values decrease (approximately 9.5 to 7.9 Å), which can also be seen in the FT-IR spectra. The SEM samples showed these agglomerates with sizes smaller than 2µm, and EDS present in the composition elements Zn, Cu, Ni, Fe, Al, S, C and O. Here also the behavior of the TGA/DTA was similar to that obtained previously poorly crystalline materials.

Keywords: Reuse. Bayer Process. LDH. Sulfate. Natroglaucocerinite.