



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

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES A PARTIR DA LAMA VERMELHA**

Tese apresentada por

MÁRCIA VALÉRIA PORTO DE OLIVEIRA CUNHA

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

BELÉM

2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

C972s Cunha, Márcia Valéria Porto de Oliveira

Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares a partir da lama vermelha / Márcia Valéria Porto de Oliveira Cunha; Orientador: José Augusto Martins Corrêa – 2011
xviii, 96 f.: il.

Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

1. Adsorção. 2. Síntese. 3. Lama Vermelha. 4. Hidróxidos Duplos Lamelares. 5. Espectroscopia Raman. 6. Estabilidade Térmica. I. Corrêa, José Augusto Martins, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22° ed.: 541.33



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES A PARTIR DA LAMA VERMELHA**

TESE APRESENTADA POR

MÁRCIA VALÉRIA PORTO DE OLIVEIRA CUNHA

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

Data de Aprovação: 30 / 08 / 2011

Banca Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA
(Orientador-UFGPA)

Prof.ª. Dr.ª SIBELE BERENICE CASTELLÃ PERGHER
(Membro- UFRN)

Prof. Dr. JOSÉ MANUEL RIVAS MERCURY
(Membro- IFMA/MA)

Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
(Membro - UFGPA)

Prof. Dr. ROBERTO DE FREITAS NEVES
(Membro-UFGPA)

Dedico este trabalho a meu marido e filhos, pelo apoio incondicional e amor sem igual. Agradeço a Deus por ter colocado em minha vida pessoas tão especiais. Foram dessas pessoas que vieram a força de que precisei para acreditar que no final tudo daria certo. Sem eles nada disto seria possível.

AGRADECIMENTOS

A Deus que, com seu amor incondicional, iluminou e guiou cada passo do meu aprendizado e a Virgem de Nazaré por me amparar nos momentos difíceis.

Ao meu marido Adiel e meus filhos Gabriel, Bruna e Breno pelo amor, companheirismo e compreensão durante todos esses anos. Aos meus pais Lins e Clara, por me inculcaram os valores da educação, lealdade e honestidade e aos meus sogros Adiel e Marilúcia, pelo apoio e força constante.

Ao professor José Augusto, pela orientação, dedicação, compreensão e profissionalismo nesses anos de trabalho.

Ao PPGG, pelo fornecimento de infra-estrutura necessária à realização deste trabalho.

Ao IFPA, incluindo os colegas do curso de Saneamento que incentivaram e permitiram a minha liberação para o doutorado.

A todos os professores do PPGG, especialmente aos professores Thomas Scheller e Rômulo Angélica pelos ensinamentos transmitidos.

Aos técnicos do IG pela disponibilidade e atenção. Agradeço em especial ao seu Natalino e a Vivian (ex-técnica do LCM) por serem profissionais dedicados e prestativos com todos.

À Monaliza e Ana Áurea pela amizade e sugestões ao trabalho.

A Cleida Freitas pela atenção, carinho e disponibilidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física, em especial ao professor Claudio remédios, pela realização das análises de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (ICEN), em especial ao professor Emmerson e ao Luíz, pela realização das medidas de análise térmica.

A prima Adriana, por sempre estar disponível para me ajudar.

Ao Flávio, Fernando e Márcia pela compreensão, paciência e incentivo nesses anos de trabalho.

E a todas as pessoas e amigos que porventura não foram citados aqui, mas que de alguma forma me ajudaram durante esse período, sejam com sugestões, críticas construtivas, conversas, momentos de descontração. Saibam que foram de fundamental importância para que este trabalho fosse possível de ser realizado.

“Limitações são apenas fronteiras criadas apenas pela nossa mente” (Provérbio Chinês).

RESUMO

A adsorção, processo no qual sólidos de origem natural ou sintética são usados na retenção de metais, apresenta-se como um método alternativo ao tratamento de efluentes, pois alia baixo custo com alta capacidade de retenção de metais. O emprego de hidróxidos duplos lamelares, obtidos a partir da lama vermelha, como adsorventes apresenta vantagem de não conduzir a geração de um novo resíduo após a etapa de adsorção. Este estudo foi dividido em quatro partes, sendo que o objetivo de cada uma foi: sintetizar e caracterizar os HDLs formados a partir da lama vermelha; investigar os ânions que fazem parte da estrutura interlamelar; investigar os íons incorporados na estrutura e sua estabilidade térmica; avaliar a capacidade de adsorção através dos HDLs na remoção de íon Cr (VI) em solução aquosa. Para a síntese e caracterização foram realizados seis experimentos, no qual foi variado o tempo de gotejamento (3, 5 e 7 h) e o tempo de banho hidrotérmico (5, 10, 20, 30 e 60 dias); a temperatura do banho hidrotérmico; a razão molar e o pH. Neste estudo observou-se que os HDLs formados apresentaram boa cristalinidade, parâmetros da cela unitária **a** e **c** e valores de espaçamento basal similares aos encontrados na literatura. Para a investigação dos ânions intercalados foram utilizadas razões molares com valores próximos a 1:1 ($M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}$). Para este estudo não foi tomada nenhuma precaução para evitar o contato com CO_2 atmosférico e, conseqüentemente, alguns íons carbonatos foram introduzidos nas amostras. Para o HDL sintetizado na temperatura ambiente (298 K), foi favorecida a intercalação do ânion carbonato no espaço interlamelar, provavelmente pela captura do CO_2 da atmosfera. No caso do HDL sintetizado na temperatura de 330 K, favoreceu o ânion cloreto no espaço interlamelar. Para a investigação dos íons incorporados na estrutura foram estudadas diferentes relações de cátions ($MII/MII+MIII$). Os HDLs com maior razão molar $Mg^{2+}/(Al^{3+} + Fe^{3+})$ apresentaram-se mais cristalinos e com maiores valores de espaçamento basal. A decomposição dos HDLs sintetizados ocorreu em três etapas, sendo que na primeira e na segunda etapa (25-100°C e 100-235°C) ocorre à evaporação da água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Na terceira etapa (235-410°C) ocorre a desidroxilação das lamelas e decomposição dos ânions. Uma quarta fase de decomposição pode ser aqui sugerida, que corresponderia a perda de espécies aniônicas voláteis (Cl^- , CO_3^{2-}) ou espécies não voláteis nas quais os ânions estão incluídos na formação de óxidos de

metais mistos. Os HDLs sintetizados em laboratório e seu sistemático comportamento na adsorção do Cr(IV) foram estudados em experimentos de batelada. Os efeitos dos parâmetros pH, concentração de Cr(VI) e razão molar MII/MII são aqui relatados. As condições ótimas de pH e razão molar para a adsorção máxima foram encontradas na faixa de pH entre 4,0 e 6,0 e entre a razão molar de 3:1 a 4:1 respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção. Síntese. Lama Vermelha. Hidróxidos Duplos Lamelares. Espectroscopia Raman. Estabilidade Térmica.

ABSTRACT

The adsorption is a process in which solids of natural or synthetic origin are used in metal retention, it is an alternative method for wastewater treatment, because combines low cost with high capacity to retain metals. The use of lamellar double hydroxides obtained from the red mud as adsorbent has the advantage of not produce a new generation of residue after the adsorption stage. This study was divided into four parts, with the following goals: synthesize and characterize HDLs formed from the red mud; investigate the anions that are part of the interlayer structure; investigate the ions incorporated into the structure and thermal stability; evaluate the adsorption capacity of HDLs through the removal of ion Cr(VI) in aqueous solution. For the synthesis and characterization of the LDHs, six experiments were performed. The following variables were studied: dripping time (3, 5 and 7h); hydrothermal bath time (5, 10, 20, 30 and 60 days), hydrothermal bath temperature; molar ratio and pH. This study showed that the LDHs formed have good crystallinity, the unit cell parameters a and c and the basal spacing values are similar to those found in the literature. For the investigation of the intercalated anions, molar ratios ($M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$) close to 1:1 were used. No precautions have been taken to avoid contact with atmospheric CO₂, therefore some carbonate ions were introduced into the interlayer space. The LDH synthesized at room temperature (298 K), favored the intercalation of carbonate anion in the interlayer space. It occurs probably due the capture of CO₂ from the atmosphere. The LDH synthesized at a temperature of 330 K, favored the intercalation of the anion chloride in the interlayer space. The intercalated ions in the structure were investigated using different cation ratios ($M^{II} / M^{II} + M^{III}$). The LDH with molar ratio $Mg^{2+} / (Fe^{3+} + Al^{3+})$ higher were more crystalline and shown higher basal spacing values. The decomposition of LDHs occurred in three steps. The first and second step (25-100 °C and 100-235 °C) involve the loss of adsorbed and intercalated water, respectively. In the third step (235-410 °C) occurs dehydroxylation and decomposition of anions in the lamellae. A fourth stage of decomposition can be suggested here. It corresponds to the loss of volatile anionic species (Cl^- , CO_3^{2-}) or non-volatile species in which the anions are included by the formation of mixed metal oxides. For the samples synthesized from red mud, the following order of increasing thermal stability can be proposed: LV1 > LV3 and LV4 > LV2. LDHs were synthesized in the laboratory and its systematic Cr(VI) adsorption

behaviour was studied by means of batch experiments. The effect of the parameters pH, concentration of Cr(VI) and the molar ratio MII/MIII are here reported. The optimum pH and molar ratio required for maximum adsorption were found to be between pH 4.0 – 6.0 and ratio between 3:1 – 4:1, respectively.

Keywords: Adsorption. Synthesis. Red Mud, Layered Double Hydroxides (LDHs), Raman Spectroscopy. Thermal Stability.



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

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de MÁRCIA VALÉRIA PORTO DE OLIVEIRA CUNHA

A banca examinadora da tese de doutorado de MÁRCIA VALÉRIA PORTO DE OLIVEIRA CUNHA intitulada "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES A PARTIR DA LAMA VERMELHA", composta pelos Professores Doutores **José Augusto Martins Corrêa** (Orientador-UFGA), **Sibele Berenice Castellã Pergher** (UFRN), **José Manuel Rivas Mercury** (IFMA), **Rômulo Simões Angélica** (UFGA), **Roberto de Freitas Neves** (UFGA) após a apresentação oral e arguição da candidata, emite o seguinte parecer:

A candidata fez uma apresentação pública clara, bem estruturada e de conteúdo atualizado e relevante. Na arguição, a candidata mostrou segurança, respondendo adequadamente aos questionamentos dos membros da banca examinadora.

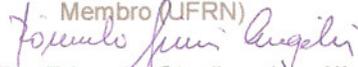
O documento, elaborado na forma de agregação de três artigos científicos, sendo um aceito em revista nacional e dois submetidos (nacional e internacional), constitui uma contribuição para o tema do aproveitamento de resíduos da indústria mineral a partir da síntese de materiais adsorventes para tratamento de contaminantes, com a utilização de diferentes técnicas instrumentais de análises químicas e mineralógicas.

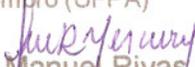
Com base no exposto, a banca examinadora, por unanimidade, considera a candidata aprovada.

Belém, 30 de agosto de 2011


Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Membro (Orientador-UFGA)


Prof.ª Dr.ª Sibele Berenice Castellã Pergher
Membro (UFRN)


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Membro (UFGA)


Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury
Membro (IFMA)


Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
Membro (UFGA)