

Estudo da Adsorção de Cromo (VI) em Hidróxidos Duplos Lamelares do Sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃

CUNHA, Márcia Valéria Porto de Oliveira ^[1], CUNHA JUNIOR, Adiel José Passos da ^[2], CUNHA, Gabriel Porto de Oliveira ^[3]

CUNHA, Márcia Valéria Porto de Oliveira; et.al. **Estudo da Adsorção de Cromo (VI) em Hidróxidos Duplos Lamelares do Sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃**. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano 03, Ed. 03, Vol. 01, pp. 18-45, Março de 2018. ISSN:2448-0959

Resumo

O cromo (VI) quando liberado em corpos receptores é uma fonte responsável pela degradação ambiental. Geralmente a retirada do cromo (VI) de efluentes aquosos é realizada por meio de precipitação. Entretanto, este método geralmente não é capaz de reduzir o teor de cromo aos níveis exigidos na legislação ambiental. 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. Além disso, a lama vermelha, que é um resíduo produzido durante o refino da bauxita, representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição. Este trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de utilizar HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃, obtidos a partir da lama vermelha, como um adsorvente para a remoção de cromo hexavalente de solução aquosa. As variáveis estudadas foram: pH e razão molar. Os resultados mostraram que a remoção de Cr(VI) apresentou melhores resultados para os HDLs sintetizados com razões molares maiores (3:1 e 4:1). A faixa de pH entre 4,0 e 6,0 apresentaram melhores resultados para adsorção de Cr(VI).

Palavras-Chave: Cromo Hexavalente, Adsorção, Lama Vermelha, Hidróxidos Duplos Lamelares.

1. INTRODUÇÃO

Com o advento da Revolução Industrial, os avanços tecnológicos propiciaram o aparecimento de inúmeros métodos de fabricação gerando uma gama de produtos produzidos por meio de processos diferentes. Com o passar do tempo, o homem percebeu que se estava caminhando para uma possibilidade de escassez dos recursos naturais disponíveis.

A evolução tecnológica, e conseqüentemente dos processos de fabricação, gera a busca cada vez maior de uma produção de materiais mais limpa, que agrida menos o meio ambiente, gerando pouco resíduo ou nenhum.

Com as pesquisas desenvolvidas busca-se a utilização de resíduos de um determinado processo industrial, a ser empregado em outro, exemplificando: o emprego da escória de alto forno, produto resultante da produção do ferro gusa em altos fornos, utilizados na fabricação de cimento portland, proporcionando a

estes maior resistência à ataques químicos e redução de calor de hidratação. Esse emprego propicia a diminuição do resíduo gerado pela indústria produtora de ferro gusa e como consequência, menor agressão ao meio ambiente.

O setor industrial percebeu as oportunidades da utilização de resíduos no processo principal, com isso obteve benefícios ambientais, sociais e econômicos. Na atualidade dispomos de vários processos voltados ao controle de impactos ao meio ambiente, sendo sempre considerado a política e os objetivos da organização, como é o caso da Produção Mais Limpa (P+L), processo atual e estratégico para as organizações, pois proporciona a geração de ganhos financeiros por meio da melhor utilização de matérias-primas, água, energia e da não geração de resíduos. Podendo aumentar a competitividade através da redução de custos de produção e melhorar o bem-estar da comunidade local e global.

Trabalhar com a produção mais limpa pode ser uma inovação para as empresas, já que trata de um processo complexo, exigente de mudanças comportamentais, incluindo todos os atores envolvidos no processo. Contudo, trata-se de um convite a todos os dirigentes e colaboradores para que comecem a agir em busca de um desempenho ambientalmente responsável e plenamente sustentável com relação aos recursos do planeta.

A contaminação ambiental por resíduos industriais e por lançamento de esgotos tem alcançado níveis cada vez maiores, sendo que os metais pesados se destacam dos demais contaminantes porque os mesmos tendem a permanecer indefinidamente no ecossistema, fenômeno conhecido como magnificação trófica, onde os metais pesados vão acumulando-se por meio das cadeias alimentares, como, por exemplo, o Cr(VI), capaz de se espalhar por um ecossistema inteiro (PASQUALI, 2009).

Após sua aplicação na metalurgia, curtimento de couro, corantes, tinturas e na galvanização por exemplo, o cromo e os seus compostos são despejados sem tratamento nos afluentes, contaminando toda a fauna e flora em seu caminho. Apesar do Cr(VI) apresentar alta toxicidade e ser um elemento carcinogênico e mutagênico, os efeitos provenientes pelo seu contato variam de acordo com o grau de exposição, em pequenas quantidades ele pode causar mal estar ao ser humano, em grandes quantidades ele pode intoxicar recursos alimentícios por meio da magnificação trófica, tornando-os extremamente prejudiciais para o consumo.

A descarga de Cr(VI) em águas é regulada abaixo de 0,05 mg/L pelo United States Environmental Protection Agency – USEPA (1986) e a União Européia – EC (1998). No Brasil, de acordo com a Resolução Nº 397 CONAMA (2008) os limites máximos de lançamento de Cr(VI) em rios é 0,1 mg/L.

Existem vários métodos para o tratamento de águas contaminadas com Cr(VI), como por exemplo, precipitação eletroquímica, troca iônica, adsorção, co-precipitação e filtração por membranas (SUMATHI *et al.*, 2005). Os métodos citados acima, são aplicados em larga escala, dentre todos esses processos, a adsorção é uma das alternativas mais populares e economicamente viáveis (LAZARIDIS e ASOUHIDOU, 2003).

Nos últimos anos, cresceram o número de pesquisas utilizando diferentes adsorventes, tais como minerais de argila, óxidos de metais, polímeros orgânicos, entre outros (ZHAO, 1998; DENG, 2004; MOR *et al.*, 2007). Os novos adsorventes, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e seus produtos calcinados, recebem uma atenção cada vez maior devido à sua ampla gama de aplicações, como por exemplo:

trocadores aniônicos, carregador de fármacos, adsorventes, condutores iônicos, catalisadores e suporte para catalisador (MANJU *et al.*, 1999; CARRIAZO *et al.*, 2007).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas. São também chamados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas (CREPALDI & VALIM, 1998).

Estes materiais podem ser facilmente sintetizados em laboratório por diversos métodos, com possibilidade de se obter uma grande variedade destes, quanto à composição química. Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, sendo este o motivo que torna este material bastante versátil.

Nas aplicações ambientais os HDLs têm sido muito utilizados como adsorventes e/ou trocadores de ânions para remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas, principalmente no tratamento de efluentes industriais (GOSWAMEE *et al.*, 1998).

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. Além disso, a lama vermelha, que é um resíduo produzido durante o refino da bauxita, representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição.

As propriedades da lama vermelha são aproveitadas no tratamento de efluentes, tendo sido aplicada em processos de adsorção para vários tipos de adsorbatos, em efluentes sintéticos e reais, como metais pesados Cu(II), Pb(II), Cd (II), Cr(VI) e ânions como fosfato (PO₄-3) e pigmentos têxteis (ÇENGELGLU *et al.*, 2001; GUP *et al.*, 2001; GENÇ-FUHRMAN *et al.*, 2005; SILVA FILHO *et al.*, 2005; BRUNORI *et al.*, 2005).

O objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade de utilizar HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃ como um adsorvente para a remoção de cromo hexavalente de solução aquosa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

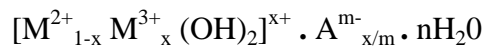
2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos que apresentam dois cátions metálicos na lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas. São também chamados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas.

Estes materiais podem ser facilmente sintetizados em laboratório por diversos métodos, com possibilidade de se obter uma grande variedade destes, quanto à composição química.

Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, sendo este o motivo que torna

este material bastante versátil. Os HDLs podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



Onde:

M^{2+} representa um cátion metálico divalente;

M^{3+} represente um cátion metálico trivalente;

A^{m-} representa um ânion intercalado (encontrado na região interlamelar);

m- carga do ânion;

x razão molar.

2.1.1 Estrutura

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas.

Para se entender a estrutura dos HDLs é necessária primeiramente conhecer a estrutura da brucita. A brucita ($Mg(OH)_2$) apresenta em sua estrutura cátions magnésio localizados no centro de octaedros coordenados por ânion hidroxilas, sendo que estes octaedros compartilham arestas entre si formando camadas neutras e planas que são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas, unidas através de interações do tipo ponte de hidrogênio.

Nos HDLs, com a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica a da lamela da brucita. Para manter a eletroneutralidade do sistema é necessária a presença de ânion que, juntamente com moléculas de água, ocupam os espaços interlamelares, promovendo o empilhamento das lamelas. Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como no caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares. Esta constituição forma um hidróxido duplo lamelar com a estrutura do tipo da hidrotalcita. A hidrotalcita é um mineral natural que contém cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e o ânion carbonato intercalado. A representação esquemática da estrutura dos HDLs é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura dos HDLs. Fonte: CAVANI et al. (1991).

Os ânions e as moléculas de água localizados na região interlamelar são arranjados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem por meio da quebra e formação de ligações com as lamelas (CAVANI *et al.*, 1991). A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução, sendo que um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio (CREPALDI & VALIM, 1998).

Para formar o HDL, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica, o que limita o raio iônico a valores entre 0,50 a 0,74 Å. Cátions maiores podem ser utilizados, mas neste caso o arranjo octaédrico é instável (CAVANI *et al.*, 1991). Os cátions divalentes mais comuns são o Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; enquanto que os cátions trivalentes mais comuns são o Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni (ROY *et al.*, 1992). Muitos autores utilizam várias combinações destes cátions divalentes e trivalentes na síntese de HDLs, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado (REICHLE, 1986; KUMA *et al.*, 1989; MIYATA e KUMURA, 1973). Na Tabela 1 é apresentado o valor do raio iônico de alguns cátions que foram utilizados em sínteses de HDLs.

Tabela 1 - Valores do raio iônico de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
M ²⁺	0,30	0,65	0,69	0,72	0,73	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
M ³⁺	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

A razão entre os cátions metálicos M^{2+}/M^{3+} é muito importante na formação dos HDLs, pois alteração na razão entre os cátions metálicos causa variação na densidade de carga da lamela, pois, a carga é gerada a partir da substituição isomórfica de cátions divalentes por cátions trivalentes. O valor de x (na fórmula geral) deve variar entre 0,14 e 0,50, com a formação de HDLs cuja razão M^{2+}/M^{3+} pode variar entre 1 e 6 (ROY *et al.*, 1992). Para Cavani *et al.* (1991), o valor de x deve ficar entre 0,20 e 0,34, com a razão M^{2+}/M^{3+} variando entre 2 e 4.

A redução da razão entre os cátions metálicos M^{2+}/M^{3+} implica no aumento da densidade de carga na lamela, uma vez que cada cátion trivalente é responsável pela carga positiva. O aumento da densidade de carga resulta no aumento da quantidade de ânion intercalado, sendo que, para cada cátion trivalente deve ser intercalada uma quantidade equivalente de carga aniônica. Assim, uma das propriedades que a redução na densidade de carga na lamela proporciona é a capacidade de troca iônica. De maneira contrária, o aumento da razão resulta na redução da densidade de carga e, conseqüentemente, na redução da quantidade de ânions intercalados (ROY *et al.*, 1992).

Na literatura, são encontrados HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na seqüência de empilhamento das lamelas, sendo um do sistema romboédrico e outro do sistema hexagonal (RIVES e ULIBARRI, 1999). No sistema romboédrico o parâmetro "c" da célula hexagonal é igual a três vezes a distância entre duas lamelas adjacentes, pois uma camada ser deslocada em relação a posterior e a antecessora, de modo que a repetição periódica é obtida pelo empilhamento das lamelas de três em três. Este polítipo é representado pela notação 3R e faz parte do grupo espacial R3m.

No sistema hexagonal o parâmetro "c" da célula hexagonal é igual a duas vezes a distância entre duas lamelas adjacentes, pois neste caso uma camada é deslocada em relação a anterior, sendo a repetição periódica obtida pelo empilhamento das lamelas de duas em duas. A notação do sistema hexagonal é 2H e este pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$. Na Figura 2 é mostrado um esquema que ilustra a diferença entre os polítipos 3R e 2H.

Figura 2 - Esquema representação os polítipos 3R (a) e 2H (b). Fonte: Adaptado de Crepaldi & Valim (1998).

Para o composto ser classificado como HDL, não é necessário que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos, também é possível a síntese de HDLs contendo mais de um cátion divalente e/ou trivalente, o que amplia ainda mais as possibilidades de variação na composição dos HDLs (CAVANI *et al.*, 1991). Na literatura é reportada a síntese de HDL contendo uma mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes, e alumínio como cátion trivalente (INDIRA *et al.*, 1994). Corrêa e Pöllmann (2004) sintetizaram HDLs contendo Cu e Zn como metais divalentes e alumínio como metal trivalente. Cunha *et al.* (2011) sintetizaram HDLs contendo Mg como metal divalente e Al e Fe como metal trivalente. Através da fórmula geral é possível prever infinitas combinações de cátions, que poderiam originar HDLs. Na Tabela 2 são mostradas várias destas combinações, que já foram estudadas e produziram HDLs.

Tabela 2 - Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

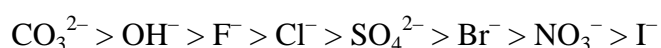
Cátions Trivalentes	Divalentes									
	Mg	Ni	Zn	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Li*	Cd
Al	x	x	x	x	x	X	x	x	x	
Fe	x	x			x		x			
Cr	x	x	x	x						
Co	x	x			x					
Mn	x	x				x				
Ni		x								
Sc	x									
Ga	x					x				
Ti**					x					
La	x	x								
V	x									

Sb	x
Y	x
In	x
Zr**	x

*Monovalente

**Tetravalente

Uma grande variedade de ânions pode fazer parte da estrutura dos HDLs, como, por exemplo, ânions orgânicos, inorgânicos e orgânicos-inorgânicos. O ânion intersticial tem uma grande importância nos HDLs, que é a estabilização da estrutura lamelar, pois quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará (CREPALDI & VALIM, 1998). Miyata (1983), classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilizar as lamelas:



Quando a síntese de HDLs é realizada com ânions diferentes de CO_3^{2-} , é difícil evitar a contaminação da solução com CO_2 que se encontra no ar. O espaçamento interlamelar observado com o carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes e este fato foi relacionado à fortes interações do carbonato com as lamelas. Além disso, o CO_2 é muito abundante, o que explica a maior ocorrência deste ânion nas hidrotalcitas naturais (CAVANI *et al.*, 1991).

A intercalação de mais de um tipo de ânion no domínio interlamelar é um fenômeno muito raro (KOOLI *et al.*, 1993; MORPURGO *et al.*, 1994). A presença de dois ou mais tipos de ânions durante a síntese gera uma competição entre estes dois ânions, de modo que aquele que apresentar maior tendência em estabilizar o sistema e/ou estiver em maior quantidade será intercalado.

Na literatura encontram-se vários exemplos dos ânions intercalados, tais como: haletos (F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^-); oxo-ânions não metálicos (BO_3^{3-} ; CO_3^{2-} ; NO_3^- ; $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$; HPO_4^{2-} ; ClO_4^- ; SO_4^{2-} ; CrO_4^{2-} ; AsO_4^{3-} ; SeO_4^{2-} ; BrO_4^- ; etc.); polioxo-metalatos (VO_4^{3-} ; CrO_4^{2-} ; MnO_4^- ; $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$; etc.); complexos aniônicos de metais de transição ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{NiCl}_4]^{2-}$; etc.); ânions orgânicos (alquil sulfatos, carboxilatos, porfirinas, polímerosaniônicos, etc.).

Os HDLs apresentam moléculas de água, sendo que estas podem estar localizadas no domínio interlamelar (hidratando ânions intercalados), denominadas como moléculas de água intrínsecas. Além dessas, as moléculas de água podem estar adsorvidas na superfície dos cristaltos (água adsorvida do ambiente), sendo designadas moléculas de água extrínsecas. No primeiro caso as moléculas de água fazem parte da estrutura cristalina do HDL e no segundo sua quantidade depende da umidade relativa da atmosfera com a qual o HDL está em contato (ROY *et al.*, 1992; CREPALDI & VALIM, 1998). O estado de hidratação dos HDLs é a soma dos termos: hidratação intrínseca e extrínseca. Na Figura 3 é mostrado uma representação esquemática dos domínios das moléculas de água nos HDLs.

Figura 3 - Visão esquemática dos domínios de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco. Fonte: CREPALDI & VALIM (1998).

2.1.2 Métodos de Síntese

Os HDLs podem ser sintetizados por vários métodos, que podem ser classificados de maneira geral como métodos de síntese direta ou indireta. Os métodos de síntese direta são: método sal-base ou co-precipitação, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel e preparação eletroquímica. Os métodos de síntese indireta utilizados são: método de troca aniônica direta em solução, troca aniônica em meio ácido, troca aniônica por regeneração do precursor calcinado e substituição aniônica em fase dupla.

2.1.3 Propriedades

Os HDLs apresentam um grande número de propriedades devido às diferentes combinações de cátions e ânions e aos diferentes métodos de sínteses com os quais estes compostos são produzidos. A seguir serão detalhadas as propriedades mais interessantes dos HDLs, que são: a porosidade e a elevada área superficial, a capacidade de troca iônica e o efeito memória.

2.1.3.1 Área Superficial e Porosidade

A área superficial e a porosidade são propriedades muito importantes na caracterização dos HDLs, pois as mesmas podem definir as aplicações destes materiais. A área superficial dos HDLs está relacionada com os métodos e condições de síntese. O valor da área superficial específica pode variar bastante, normalmente entre 50 e 100 m²g⁻¹, sendo que o domínio interlamelar não está disponível devido sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água (CAVANI *et al.*, 1991; ROY *et al.*, 1992).

Porém, valores de área superficial maiores que 100 m²g⁻¹ foram reportados na literatura técnica. Reichle (1986), sintetizou HDLs de Mg-Al-CO₃ utilizando tratamento hidrotérmico em várias temperaturas (entre 65°C e 300°C), obtendo um valor de 200 m²g⁻¹ para a amostra tratada na menor temperatura.

Normalmente, a porosidade dos HDLs pode variar bastante na faixa de microporos ($< 20 \text{ \AA}$) a de mesoporos ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$) (CREPALDI & VALIM, 1998; REICHLE, 1986). De acordo com Reiche (1986), nos HDLs do sistema Mg-Al-CO₃ (na forma original e calcinados a 450°C), foi observado um aumento na quantidade de poros e uma diminuição no seu diâmetro (para a faixa de 75 a 300 Å no material original e para a faixa de 20 a 30 Å no material calcinado). Para HDLs calcinados essa quantidade de poros corresponde a 60% da área superficial. Isto significa que a calcinação nos HDLs causa um aumento expressivo em sua área superficial (REICHLE, 1986).

2.1.3.2 Capacidade de Troca Iônica

A capacidade de troca iônica é uma das mais importantes propriedades dos HDLs, pois possibilita a síntese de novos compostos através da troca do ânion interlamelar. Esta propriedade, nos HDLs, depende da razão entre os cátions metálicos, da capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar e da massa molecular dos cátions e ânions envolvidos.

A razão entre os cátions divalentes e trivalentes (M^{2+} / M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 < x < 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica (CAVANI *et al.*, 1991).

2.1.3.3 Efeito Memória

Esta é a propriedade de regeneração da estrutura lamelar, característica apenas em HDLs dos sistemas Mg-Al e Zn-Al intercalados com ânions que se decompõem termicamente (KOOLI, 1997). Quando calcinados a certa temperatura, normalmente entre 673 e 823 K, estes materiais formam oxí-hidróxidos mistos, que são posteriormente colocados em solução aquosa, removendo os ânions presentes na solução.

Assim, esta propriedade é muito utilizada para indicar a capacidade de reconstituição da estrutura lamelar do material a partir da decomposição térmica (calcinação) do HDL precursor (contendo ânions que se decomponham em compostos voláteis, como o carbonato) (CARDOSO, 2002).

2.1.4 Aplicações

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo de sua composição química, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Entre as principais aplicações pode-se citar o uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, como adsorventes e trocadores aniônicos e em aplicações industriais, ambientais e medicinais.

Nas aplicações ambientais os HDLs têm sido muito utilizados como adsorventes e/ou trocadores de ânions para remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas, principalmente no tratamento de efluentes industriais (GOSWAMEE, 1998). Menzies *et al.* (2004) sugerem a síntese de HDLs a partir da lama vermelha, com adição de substâncias ou soluções enriquecidas em metais bivalentes.

2.2 Processo Bayer

O processo Bayer é o principal método utilizado no mundo para a produção de alumina (SMITH, 2009).

As etapas que compõem o processo Bayer são a digestão, clarificação, precipitação e calcinação. A produção de alumina através do processo Bayer pode ser esquematicamente observada nas Figuras 4 e 5.

Figura 4 - Esquema do método de produção da alumina.

Figura 5 - Fluxograma do Processo Bayer.

A etapa inicial do processo Bayer, denominada digestão, envolve num primeiro momento a britagem e moagem da bauxita, seguida pela digestão propriamente dita com uma solução cáustica de hidróxido de sódio (NaOH) sob temperatura e pressão (SILVA *et al.*, 2005). 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 atm, sendo que nestas condições a maioria das espécies contendo alumínio é dissolvida, formando um licor verde. A adição de CaO, na etapa de digestão, tem como principal objetivo promover a diminuição, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio (CONSTANTINO, 2002).

A etapa seguinte, denominada clarificação, é uma das mais importantes do processo, consiste na separação do resíduo sólido insolúvel rico em óxido de ferro (lama vermelha) da solução de aluminato de sódio, Na[Al(OH)₄] (licor verde). Normalmente as técnicas empregadas envolvem espessamento seguido de filtração. O espessamento é um processo de decantação, em que o resíduo proveniente da digestão é encaminhado para unidades denominadas de espessadores. O objetivo destas unidades é adensar o resíduo, aumentando seu teor de sólidos, para recuperar a maior quantidade de NaOH possível e fornecer um "overflow" para a filtragem (Silva *et al.*, 2005). Nesta fase é comum a adição de polímeros (como hidroxamatos e poliacrilamida) para induzir a floculação das partículas nos espessadores ou até mesmo a utilização de processos de separação com membranas poliméricas (GÓIS *et al.*, 2003).

Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando o filtrado é resfriado e o Al(OH)₃ é precipitado pela adição de partículas (germes de cristalização) de hidróxido de alumínio. Após esta etapa, a alumina

cristalizada é encaminhada para a etapa seguinte, denominada calcinação, e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão (HIND *et al.*, 1999).

Na etapa de calcinação, a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e posteriormente seca. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000 °C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco (HIND *et al.*, 1999). O resíduo insolúvel (lama vermelha) sofre uma lavagem, através de um processo de sedimentação com fluxo de água em contracorrente e posterior deságüe para a recuperação do NaOH.

A lama vermelha formada durante a clarificação é composta por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (geralmente presente em traços).

2.3 Lama Vermelha

A composição química da lama vermelha depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (McCONCHIE *et al.*, 2002).

Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb podem estar presentes como elementos-traço (Pradhan *et al.*, 1996). As fases minerais mais comuns são a hematita (γ -Fe₂O₃), a goetita (γ -FeOOH), a magnetita (Fe₃O₄), a boehmita (γ -AlOOH), o quartzo (SiO₂), a sodalita (Na₄Al₃Si₃O₁₂Cl) e a gipsita (CaSO₄.2H₂O?), com menor presença de calcita (CaCO₃) e gibbissita (Al(OH)₃) (BRUNORI *et al.*, 2005; PRADHAN *et al.*, 1996). A lama vermelha é constituída por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44 μ m, i.e. 325 mesh), apresenta uma área superficial de 13-22 m²g⁻¹ e tem como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13) (PRADHAN *et al.*, 1996).

A qualidade da jazida de bauxita utilizada no processo influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos com que esta é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição adotada (SILVA *et al.*, 2005). Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida. Levando-se em consideração estes parâmetros, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada. Na literatura são referenciados valores entre 1 a 2 toneladas de lama vermelha por ton de alumina produzida (McCONCHIE *et al.*, 2002; GENÇ-FUHRMAN *et al.*, 2004; SANTORA *et al.*, 2006; GENÇ *et al.*, 2003).

Segundo Díaz *et al.* (2004), no ano de 2000 foram geradas 84,1 milhões de ton de lama vermelha em todo o mundo, já Pradhan *et al.* (1996), ao considerarem a capacidade das fábricas de alumínio, afirmam que o volume de lama vermelha gerado no mundo dobra a cada década. Assim, observa-se que a quantidade de lama vermelha gerada anualmente em todo o mundo é muito grande e que um resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas representa um sério problema ambiental.

A disposição não adequada da lama vermelha pode acarretar em problemas como: a) contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; b) contato direto

com animais, plantas e seres humanos; c) o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina; d) impacto visual sobre uma extensa área. Alguns casos de acidentes ambientais provocados pela disposição inadequada da lama vermelha em vários países são relatados na literatura, por exemplo, os acidentes na Hungria e no município de Mariana, em Minas Gerais. O vazamento de lama vermelha que ocorreu na Hungria em 2010, o qual foi responsável por 4 mortes, 120 feridos, relocação de 390 moradores e 1,1 milhão de metros cúbicos de lama vermelha, cobriu uma área total de 40 quilômetros quadrados. O caso do rompimento da barragem que continha lama vermelha no município de Mariana em 2015 foi ainda mais grave, 19 pessoas morreram, 200 famílias perderam suas casas e 40 milhões de metros cúbicos percorreram 663 km de rios contaminados e 1.469 hectares de mata atingida pela lama, o maior desastre ambiental do Brasil.

Assim, a crescente preocupação ambiental com a disposição aceitável de resíduos tóxicos, tais como a lama vermelha, gerou um número maior de pesquisas em torno da utilização deste resíduo. As principais aplicações resumem-se em: utilização como matéria-prima na indústria de cimento, fabricação de materiais de construção, fabricação de ladrilhos cerâmicos e recuperação de metais de valor (SUJANA, 1996). Além disso, de acordo com Douglas e Degens (2006), a lama vermelha tem o potencial de diminuir a acidez de águas de drenagem de minas, águas contaminadas e solos contaminados por metais pesados. Isso ocorre pelo fato da lama vermelha ser fortemente alcalina.

Na recuperação de áreas degradadas a lama vermelha é utilizada na remediação de áreas contaminadas e no tratamento de efluentes líquidos, tendo sido utilizada com sucesso no tratamento de águas ácidas de minas (FAHEY *et al.*, 2002; DOYE e DUCHESNE, 2003). A lama vermelha também é utilizada na remediação de solos contaminados por metais pesados (SANTORA *et al.*, 2006). Na indústria química a lama vermelha tem sido utilizada como catalisador em várias aplicações como, por exemplo, na degradação de compostos orgânicos voláteis (COV) (Halász *et al.*, 2005) e na degradação de compostos organoclorados (Ordóñez *et al.*, 2002).

As propriedades da lama vermelha são aproveitadas no tratamento de efluentes, tendo sido aplicada em processos de adsorção para vários tipos de adsorbatos, em efluentes sintéticos e reais, como metais pesados Cu(II), Pb(II), Cd (II), Cr(VI) e ânions como fosfato (PO_4^{3-}) e pigmentos têxteis (AKAY *et al.*; 1998; APAK *et al.*, 1998a; APAK *et al.*, 1998b; ÇENGELÖGLU *et al.*, 2001; GUPTA *et al.*, 2001; GENÇ *et al.*, 2003; GENÇ-FUHRMAN *et al.*, 2004; GENÇ-FUHRMAN *et al.*, 2005; SILVA FILHO *et al.*, 2005; BRUNORI *et al.*, 2005).

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos HDLs (material adsorvente)

Os HDLs foram sintetizados pelo método da co-precipitação a pH constante. Foram utilizadas duas soluções, sendo a primeira composta de uma mistura entre a solução de lama vermelha e cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com valores teóricos de razão molar $\text{Mg}^{2+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$, iguais a 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1; o que corresponde a valores teóricos de $x = (\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})/[\text{Mg}^{2+} + (\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})]$, iguais a 0,5, 0,33, 0,25 e 0,2, respectivamente. No preparo da segunda solução utilizou-se somente NaOH em meio aquoso. O experimento consistiu em adicionar a solução de lama vermelha e cloreto de magnésio na solução de NaOH, sob vigorosa agitação. Após a co-precipitação a pH 9,0, o gel de síntese é submetido a um banho hidrotérmico por um período de 120 h a temperatura de 100 °C e, em seguida, os sólidos

resultantes foram filtrados a vácuo utilizando papel de filtro faixa azul, lavados com grande quantidade de água deionizada até atingir um pH neutro e secos a 100 °C.

3.2 Caracterização

Os materiais preparados, bem como a hidrotalcita de partida, foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difratometria de raios X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

A caracterização mineralógica dos compostos sintetizados foi realizada por difração de raios X, método do pó, em amostra total em um difratômetro de raios X PANalytical X'Pert com goniômetro PW 3050/60 (teta/teta), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60 kV e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Co ($k\alpha_1$ 1,78901 Å). A aquisição de dados foi de 5 a 80° 2 θ .

3.3 Ensaios adsortivos

Adsorção de Cr(IV) foi realizada através da hidratação dos HDL em solução aquosa de K₂Cr₂O₇. No estudo foram analisadas duas variáveis, sendo a primeira a razão molar (1:1-LV1, 2:1-LV2, 3:1-LV3 e 4:1-LV4) com o pH de 6,0. Na segunda foi analisado o pH (2, 4, 6, 8 e 10) somente para a amostra LV3. Para todas as variáveis foi mantido o tempo de contato entre a solução e o adsorvente-HDL (24 horas), a massa do adsorvente (0,5 g), a concentração de dicromato (50 mg L⁻¹) e o volume de solução (20 mL). O efeito do pH sobre a adsorção de Cr foi investigado usando soluções aquosas preparadas por dissolução Cr(VI), com soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 1,0 mol L⁻¹. As concentrações de cromo foi determinado por espectroscopia de absorção atômica utilizando-se um aparelho PERKIN-ELMER, modelo 3300. O comprimento de onda foi de $\lambda = 357,9$ nm para o Cr, utilizando como gás de ionização o acetileno. Em todos os experimentos, a resposta avaliada foi a quantidade de dicromato adsorvida, a qual é obtida de acordo com a Equação 1:

$$Q = [V(L) \times (C_i(\text{ppm}) - C_f(\text{ppm}))] / m(\text{g})$$

Onde:

q = quantidade de dicromato adsorvido por grama de adsorvente (mg g⁻¹);

V: volume de solução;

C_i: concentração inicial de dicromato;

C_f: concentração de equilíbrio;

m: massa de adsorvente (HDL)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difração de raios X

A análise de difração de raios X dos HDLs, com valores teóricos de razões molares de 1:1 (LV1), 2:1 (LV2), 3:1 (LV3) e 4:1 (LV4), mostram difratogramas do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃ (Figura 1). Os valores reais de razões molares foram 1,63 (LV1), 1,68 (LV2), 2,95 (LV3) e 3,14 (LV4). Os espectros de raios X mostram que os HDLs sintetizados possuem boa cristalinidade e que os compostos podem ser caracterizados como lamelares devido à repetição dos picos basais (003, 006, 012, 015, 018, 110 e 113). O espaçamento basal obtido pela média dos valores de d dos picos basais nos difratogramas (003) e (006) foi de 7,85 Å, que concorda com o valor reportado na literatura para este tipo de material (CAVANI *et al.*, 1991; MIYATA, 1983; CREPALDI *et al.*, 2000). As reflexões dhkl observadas nos difratogramas dos HDLs (Figura 6), quando comparados com as fichas PDF, mostram uma enorme similaridade com a ficha Magnesium Iron Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate (00-052-1625).

Figura 6 - Difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados.

4.2 Ensaios adsorptivos com HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃.

4.2.1 Variável razão molar

Foram sintetizados HDLs com variação da razão molar (Tabela 3) a fim de analisar sua influência nas características dos HDLs e sua capacidade de remover Cr(VI).

Tabela 3 - Resultados de adsorção do Cr(VI) para os HDLs do sistema Mg/Al,Fe-Cl-CO₃.

Amostra

Razão Molar