

Tratamento da lama vermelha com CO₂ e ácido acético para aplicação em sistemas Tipo Fenton e Fotocatálise

Red mud treatment with CO₂ and acetic acid for applications on Fenton-like and Photocatalysis systems

Grasielle de Moraes Chagas¹, Eliane Cristina de Resende²,
Mário César Guerreiro³

¹ Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa Postal 3037, CEP: 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil.

² Departamento de Linguagens e Ciências, Instituto Federal de Minas Gerais, CEP: 38900-000, Bambuí, Minas Gerais, Brasil.

³ Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa Postal 3037, CEP: 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil. e-mail: grasimorais6236@hotmail.com, elianeresendec@yahoo.com.br, guerreiro@dqi.ufla.br

RESUMO

A lama vermelha (LV_Nat) foi utilizada como matéria-prima para a preparação de dois materiais modificados com 1% (LV_1%) e 5% (LV_5%) de ácido acético. LV_Nat, LV_1% e LV_5% foram caracterizados (composição mineralógica, área BET específica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectroscopia XANES na borda-K do Fe, infravermelho (FTIR) e espectroscopia Mössbauer) e utilizados em testes catalíticos. Observou-se que o tratamento aumentou a área superficial da LV cerca de quatro vezes. Através de testes oxidativos realizados com azul de metileno (AM), verificou-se que o sistema mais adequado para ambos materiais foi o sistema Foto-Fenton, com 100% de degradação após 3 h de reação para LV_5% e após 4 h para a LV_1%. O ácido acético comportou-se como co-catalizador sendo muito efetivo, apresentando resultados observados com o uso de ácido orgânico equimolar com H₂O₂. A aplicação de lama vermelha modificada nos processos catalíticos oxidativos é uma alternativa atraente, que pode contribuir diretamente para o uso de resíduos orgânicos.

Palavras-chave: Lama Vermelha, Ácido Acético, Fenton, Foto-Fenton, Fotocatálise.

ABSTRACT

Red mud (LV_Nat) as a raw material was used for the preparation of two modified material with 1% (LV_1%) and 5% (LV_5%) of acetic acid. LV_Nat, LV_1% and LV_5% were characterized (mineralogical composition, specific BET area, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray Absorption Near Edge Structure, Infrared (FTIR) and Mössbauer spectroscopy) and used in catalytic tests. It was observed that the treatment enhanced LV's surface area about four times. Through oxidative tests carried out with methylene blue (MB), it was found that the most suitable system for both materials was the Photo-Fenton system, with 100% degraded after 3 h of reaction for LV_5% and after 4 h for LV_1%. Acetic acid behaved as co-catalyst being very effective, presenting results observed with the use of organic acid equimolar to H₂O₂. The application of modified red mud in oxidative catalytic processes is an attractive alternative, which can directly contribute to the use of organic waste.

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

1. INTRODUÇÃO

A lama vermelha (LV_Nat) é o principal resíduo gerado durante o beneficiamento da bauxita para produzir alumina (Al₂O₃) no processo Bayer [1,2]. A indústria da alumina produz mais de 1,2x10⁸ toneladas de LV a cada ano e há um registro total de 3x10⁹ toneladas em todo o mundo. Normalmente, entre 1,9 e 3,6 toneladas de bauxita é necessária para produzir 1 tonelada de alumina [3]. A LV é uma mistura de compostos original-

mente presentes no mineral primário, bauxita e de compostos formados ou introduzidos durante o ciclo de Bayer. É disposto como uma lama com uma concentração sólida por volta de 10-30%, pH na faixa de 13 e alta força iônica [3]. A LV é composta principalmente por uma mistura de óxidos e hidróxidos de tamanho de partícula pequeno (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2O , CaO , MgO), dependendo da origem geográfica do minério de bauxita [1–3].

Devido à sua natureza altamente alcalina, bem como à grande quantidade gerada, apresenta-se como um passivo ambiental, proporcionando elevados riscos para as populações vizinhas e de contaminação do ambiente. Diversas iniciativas interessantes têm sido relatadas e estudadas visando à aplicação da LV no setor produtivo, como utilização na produção de materiais para a construção civil (material de filtro cerâmico, cimento, cerâmica) [4–6], como catalisador na remoção de compostos sulfurados, conversão de glicerol e oxidação de contaminantes orgânicos [7], oxidação bifásica de moléculas hidrofóbicas com H_2O_2 [1], material estrutural de preenchimento de aterro usando biorremediação [8], carbonatação [9] e reações de dessulfurização [1]. Apesar das diferentes possibilidades de aproveitamento da lama vermelha e mesmo a comercialização de alguns produtos derivados do seu uso, nenhuma das aplicações se mostrou tecnológica e economicamente consolidada para o pleno aproveitamento deste rejeito.

Diversos compostos que apresentam óxidos em sua constituição têm sido empregados como catalisadores em reações que envolvem Processos Oxidativos Avançados como Fenton, Foto-Fenton e Fotocatálise para o tratamento de resíduos em efluentes aquosos [10–15]. Estudos interessantes têm sido relatados e estudados visando à utilização de sistemas tipo Fenton aliado a ácidos orgânicos de cadeia curta, ozônio e O_2 [7,16,17]. A utilização desses sistemas sugere que a presença de quantidades equimolares do ácido orgânico com peróxido de hidrogênio na degradação de um contaminante aumenta a formação do radical hidroxila na reação sobre a superfície de um óxido. Sugere-se que a capacidade de degradação nesse sistema pode ser reforçada por dois mecanismos, o aumento de sítios de Fe^{2+} na superfície do óxido de ferro (o que indica que o ataque do reagente Fenton $\bullet\text{OH}$ está ocorrendo), bem como pela formação de perácidos orgânicos [17–19].

Neste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas para o aproveitamento da lama vermelha é de grande interesse. No presente trabalho foram sintetizados materiais baseados em lama vermelha natural, preparados a partir do tratamento com CO_2 modificando o material na tentativa de diminuir a concentração de sódio (Na) pela formação de carbonatos e bicarbonatos solúveis que são eliminados na síntese do catalisador [7]. Diferentes proporções de ácido acético foram utilizadas a fim de promover a limpeza da superfície e, ao mesmo tempo, levar à formação de grupos acetatos. Durante as reações de oxidação, os grupos acetatos possivelmente formados interagem com o H_2O_2 e formam grupos perácidos, aumentando, assim, o poder catalítico do material. Este material foi testado como catalisador em reações de oxidação de compostos orgânicos modelo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A lama vermelha (LV_Nat) utilizada neste trabalho foi cedida pela Alcoa Brasil. O resíduo foi seco, a 60°C , em estufa e, em seguida, foi macerado e peneirado. Utilizando-se 100 g de lama vermelha natural dispersos em 500 mL de água, a suspensão foi primeiramente borbulhada com CO_2 até $\text{pH} = 6,5$, sob um fluxo de 30 mL min^{-1} , proveniente de um cilindro sob pressão e, em seguida, lavada com água. Após a lavagem, a amostra foi seca, por 12 horas, em estufa, a 60°C e macerada. Em seguida, a LV foi submetida a um tratamento com ácido acético. O tratamento foi realizado utilizando-se as proporções (LV: ácido acético) de 99:1 e 95:5 (m/m) e os materiais foram nomeados, respectivamente, de acordo com as proporções de ácido, empregando LV_1% e LV_5%. A LV previamente tratada com CO_2 foi colocada em contato com o ácido acético e 100 mL de água, permanecendo sob agitação por 5 horas, a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Após o tratamento, os materiais foram secos em estufa, por 12 horas, a 60°C e, em seguida, tratados termicamente em forno tubular sob atmosfera inerte de N_2 com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, até a temperatura de 150°C , na qual permaneceu por 1 hora. Após o tratamento térmico, o material foi lavado com 200 mL de água. O pH da solução foi medido e, em seguida, o material foi seco em estufa, a 60°C , por 12 horas.

2.2 Caracterização

Os materiais foram caracterizados quanto à composição mineralógica, área superficial específica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorção de raios X próximo da região da borda (XANES) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A composição mineralógica foi determinada pelo método de digestão por ácido sulfúrico. Os resultados foram

expressos como óxidos (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5). As amostras foram digeridas seguindo o método 3051A, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos [20]. As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências dos Solos da Universidade Federal de Lavras. As amostras foram analisadas, quanto aos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, em um analisador elementar Vario Micro Tube. A área superficial específica foi realizada por meio de medidas de adsorção e dessorção de N_2 , a 77 K, em um aparelho Autosorb-1 Quantachrome. A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com sonda de energia dispersiva (MEV-EDS), utilizando um aparato 118 FEI Inspect 50S, com tensão de 15 kV. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro Phillips PW1830/40, com tubo de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), com faixa angular de 5 a 65° (2θ) com taxa de 1°min^{-1} . O espectro Mössbauer foi obtido em um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. As amostras foram analisadas por espectroscopia XANES na borda-K do Fe, usando pastilhas de nitreto de boro (BN), sendo os experimentos realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os grupos superficiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, empregando um espectrômetro Shimadzu FTIR modelo-8201A com transformada de Fourier (FTIR), em uma faixa espectral de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras, usando pastilhas de KBr.

2.3 Testes Catalíticos

Os materiais preparados foram inicialmente avaliados na decomposição do peróxido de hidrogênio e, em seguida, foram testados para oxidação do composto orgânico modelo, azul de metileno, empregando-se os sistemas Fenton, Foto-Fenton e fotocatalise. A decomposição do peróxido de hidrogênio foi monitorada pela formação do O_2 gasoso em um sistema fechado, medido pelo deslocamento de ar em um sistema de equalização de pressão. O sistema foi mantido sob agitação magnética, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH } 7,0 \pm 1,0$. Os testes catalíticos de oxidação do azul de metileno (AM) seguindo o sistema Fenton foram realizados utilizando-se H_2O_2 como oxidante. A descoloração do AM foi realizada utilizando-se 10 mg do material, deixado em contato, sob agitação, com 9,9 mL da solução do azul de metileno (10 mg L^{-1}) e 0,1 mL de H_2O_2 (50%). Em intervalos pré-determinados, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e a concentração do AM foi monitorada por espectrofotometria na região do UV-VIS, em um equipamento Shimadzu UV 1601 PC, no comprimento de onda (λ) de 665 nm. Os materiais foram testados quanto à capacidade de adsorção para fins de comparação. As reações foto-Fenton foram realizadas utilizando-se 29,7 mL da solução de AM (10 mg L^{-1}), 30 mg de material e 0,3 mL de solução de H_2O_2 (50%) expostas a uma lâmpada UV em 254 nm, com 15 W de potência. Já as reações fotocatalíticas foram realizadas utilizando-se 30 mL da solução de azul de metileno (10 mg L^{-1}) e 30 mg de material, expostos a uma lâmpada UV em 254 nm, com 15 W de potência. Em intervalos pré-determinados, as amostras foram centrifugadas e a concentração remanescente foi determinada por espectroscopia de UV-Visível, em $\lambda = 665 \text{ nm}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, o borbulhamento com CO_2 foi considerado um pré-tratamento, e para efeito de comparação e análise dos resultados tomou-se como referência a LV_Nat.

3.1 Caracterização

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

Os valores encontrados para o teor total de sódio (Na) na LV_Nat e após a neutralização com CO_2 foi de $3,58 \text{ g L}^{-1}$ e $2,42 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Os materiais também foram caracterizados pela sua constituição elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os resultados são apresentados na Tabela 1

Tabela 1: Composição elementar dos materiais.

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

Verifica-se um aumento no teor de carbono após tratamento com ácido acético, quando comparado à LV_Nat. A LV_5% apresentou o maior teor de carbono (1,4%). Os aumentos dos teores de C e de H são in-

dicativos da incorporação de ácido acético no material. Embora a temperatura utilizada no tratamento tenha sido superior a temperatura de ebulição do ácido acético, pode ter sido estabelecidas interações do ácido com a superfície, não sendo arrastado por completo. O tratamento em que se utilizou maior porcentagem de ácido foi aquele que apresentou o maior teor de C e de H.

Observa-se que, após o tratamento, ocorre um aumento da área específica (Figura 1) que pode estar relacionado à eliminação de impurezas minerais, como Na e Ca, dispersos na superfície e desorganização da estrutura, devido ao tratamento com CO_2 . O tratamento com CO_2 aliado ao ácido acético promoveu um aumento de área cerca de quatro vezes para ambos os materiais. A área específica é um fator importante para a catálise e seu aumento, normalmente, é acompanhado de uma melhora da atividade catalítica, uma vez que a superfície do material fica mais exposta para que as reações aconteçam. Alguns autores têm destacado que tratamentos com ácidos, de forma geral, propiciam o aumento da área específica do sólido, devido à desorganização da estrutura, bem como à eliminação de diversas impurezas minerais e à criação de sítios vacantes [20–22].

De acordo com as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 1), os materiais apresentaram pequena adsorção de N_2 em baixas pressões, indicando um comportamento típico para sólidos não porosos ou mesoporos, perfil normalmente observado em óxidos de ferro [23]. De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma dos materiais é do Tipo II. A presença de mesoporos nas amostras pode ser confirmada pela presença de poros com diâmetro interno maior que 20 Å, apresentados pelo gráfico de distribuição de poros (Figura 1) [24]. O elevado aumento na área superficial observado para a LV após os tratamentos com ácido acético, bem como o aumento no volume de poros, sugere mudanças na estrutura da lama vermelha, proporcionadas pelo tratamento com ácido. Os valores de área para a lama vermelha in natura e os materiais obtidos após os tratamentos (LV_1% e LV_5%) foram de $8,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $33,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $35,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente (Figura 1).

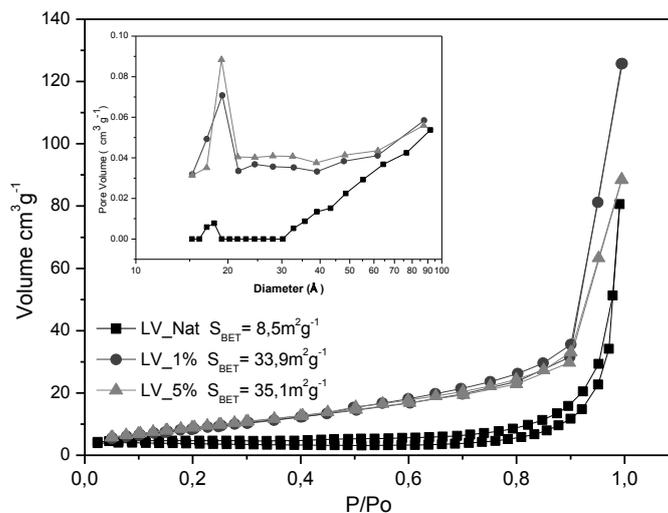


Figura 1: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais usando o método BET a 77K.

A partir dos difratogramas de raios X (Figura 2), podem-se observar difrações referentes a calcita (CaCO_3), silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), fases de óxido de ferro, como hematita (Fe_2O_3) e goethita (FeOOH), perovskita (CaTiO_3), gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cancrinita ($3\text{Na}.\text{Al}.\text{SiO}_4.\text{CaCO}_3$) e aluminossilicatos com bandas largas. Nos materiais tratados, observa-se a diminuição da difração em $2\theta = 29$ da calcita (CaCO_3), acompanhada pelo aumento da intensidade da difração correspondente a silicatos de cálcio e alumínio, $2\theta = 8, 18, 21$ e 26 [2,4,5,8,25].

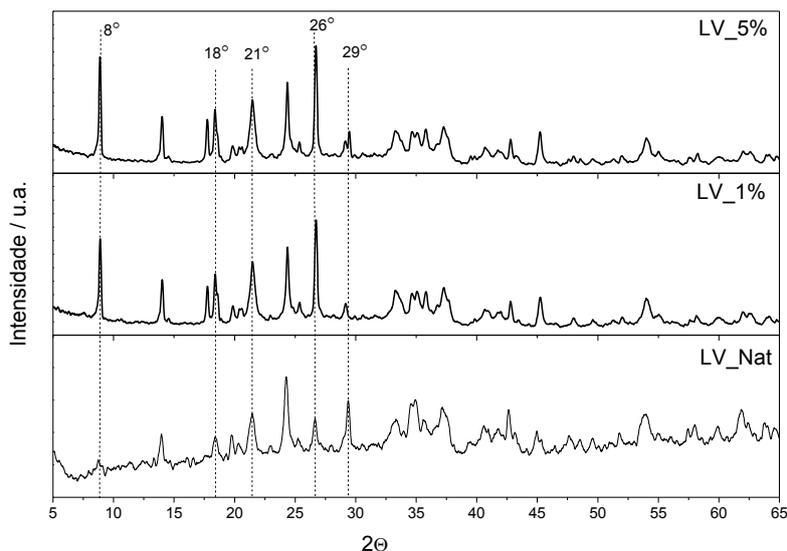


Figura 2: Difratoograma de raios X dos materiais usando radiação $K\alpha Cu$ e varredura de 5 a 65° (2θ) a uma taxa de 1°min^{-1}

Na Figura 3 são mostrados os espectros Mössbauer. A presença de um acentuado duplete central característico é um indicativo de materiais que apresentam predominância de cristais com pequeno tamanho de partícula. Os espectros são formados pela superposição de um duplete bem definido característico de Fe^{+3} paramagnético, estrutura de aluminossilicatos, ou a óxidos de ferro sob relaxação superparamagnética, como hematita e/ou goethita com tamanho médio de partículas muito pequeno [26]. O campo máximo obtido ($B_{hf}(\text{max}) = 50,41 \text{ T}$) é menor que o valor característico para a hematita, 51,8 T, o que, de acordo com Cornell e Schwertmann [27], é característico de materiais que apresentam substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} e devido ao pequeno tamanho de partícula da hematita [28,29].

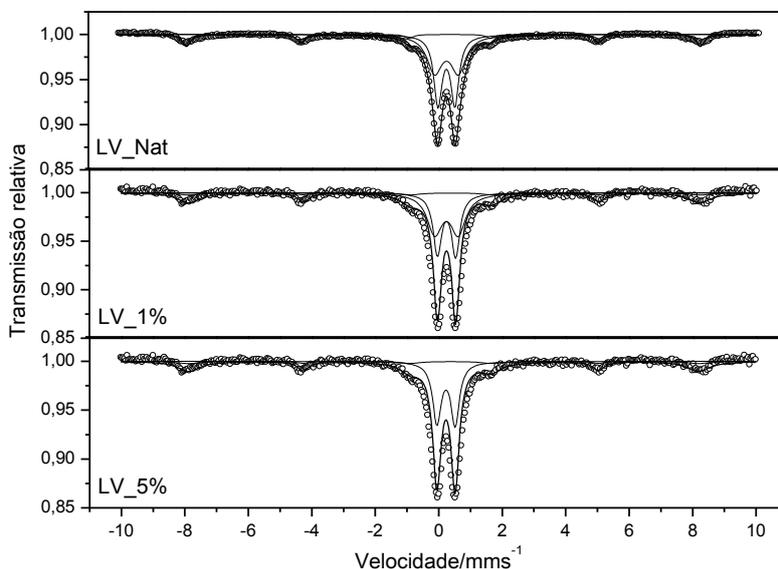


Figura 3: Espectros Mössbauer com fonte de $^{57}Co / Rh$ à temperatura ambiente, usando $\alpha\text{-Fe}$ como referência.

Tabela 2: Parâmetros Mössbauer.

AMOSTRA	DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (δ)	DESLOCAMENTO QUADRUPOLEAR (Δ/ϵ)	CAMPO HIPERFINO (B_{HF})	ÁREA RELATIVA %
LV_Nat	0,33	1,03	50,00	7
	0,35	0,55		76
	0,36	-0,21		17
LV_1%	0,34	0,57	49,82	66,78
	0,38	-0,22		33,22
LV_5%	0,35	0,59	50,41	85,80
	0,37	-0,19		14,20

Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos pelos ajustes do espectro são descritos na Tabela 2. Foram obtidos os valores de campo hiperfino (B_{hf}) de 50; 49,82 e 50,41 tesla, respectivamente para a LV, LV_1% e LV_5%, mostrando a presença de um sexteto característico da fase de ferro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com área relativa de 17%; mudança nesse valor pode ser atribuída a outro sítio de Fe^{3+} com menor tamanho de partículas e baixa cristalinidade ou ser atribuído a outra fase de Fe^{3+} , como goethita e magnetita. O aumento do desdobramento quadrupolar com as maiores áreas relativas nos materiais tratados pode estar relacionado com a perda de simetria pela adição de ácido acético. Pode-se observar pelo ajuste gaussiano, a presença de um segundo sexteto relacionado à presença de goethita e de dois dupletos centrais que remetem à existência de ferro com pequenos tamanhos de partículas. Materiais com dimensões na ordem de 15-20 nm apresentam esse típico comportamento superparamagnético [27]. Nos materiais tratados com ácido acético, houve o desaparecimento de uma fase analisada com área relativa de 7% no material precursor. Isso, provavelmente, se deve ao fato de a fase de ferro estar disposta na superfície e ter sofrido lixiviação com a lavagem do material durante o tratamento.

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

A energia da pré-borda associada ao Fe^{3+} é de 7.113-7.114 eV e para o Fe^{2+} é observada em 7.111,2 e 7.112,2 eV. A intensidade da pré-borda é, principalmente, influenciada pela geometria de coordenação do Fe [30,31]. A partir da Figura 4 é possível observar um valor da pré-borda para energia maior. Na Figura 4 está apresentada uma ampliação da pré-borda com um pico característico de Fe^{3+} (~7.115eV).

O espectro de XANES na borda K do ferro apresenta forte absorção em torno de 7.131 eV para o Fe^{3+} , enquanto o do Fe^{2+} está localizado em 7.127 eV. Nas amostras observou-se esse pico localizado em 7.132 eV, característico de Fe^{3+} de hematita [32,33].

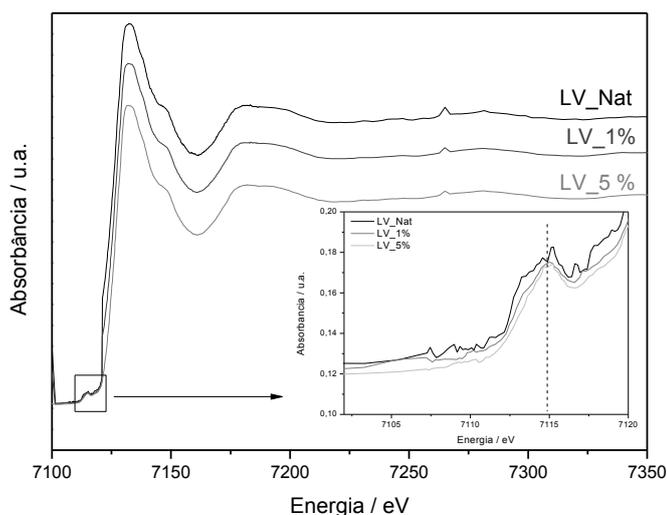


Figura 4: Espectros de absorção de raios X na região da borda K do ferro.

São apresentados, na Figura 5, os espectros de infravermelho (FTIR) dos materiais em estudo. A banda na região de 3.500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional de hidroxilas coordenadas à estrutura dos óxidos de ferro, como a presença de bandas de OH referentes a água adsorvida na superfície. A banda em 3.487 cm^{-1} com menor intensidade é referente a OH interno de goethita e OH não estrutural de hematita [5,27]. Bandas relacionadas ao estiramento vibracional de C-O de carbonato (CO_3^{2-}) são visíveis na faixa de 1.430 e 1.640 cm^{-1} . Houve diminuição dessas bandas nos materiais tratados, corroborando os resultados encontrados na análise DRX, em que o pico de CaCO_3 diminui. Bandas sobrepostas situadas na região de 1.000 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular da ligação Al-O e Si-O. Em 530 e 470 cm^{-1} pode-se observar banda referente à ligação Fe-O de hematita e goethita [5,34–37].

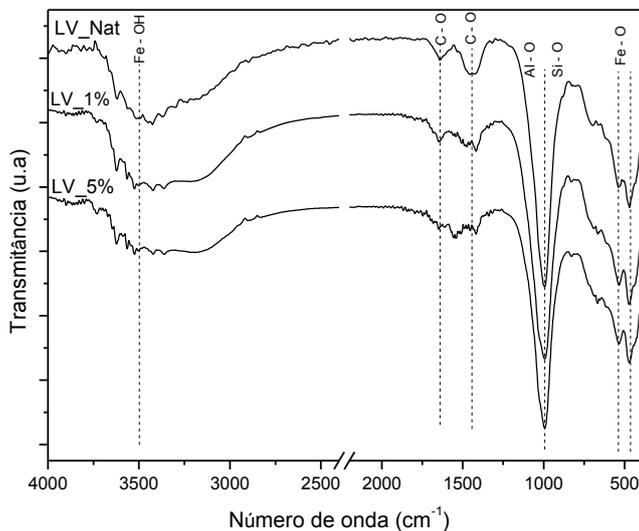


Figura 5: Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais estudados.

No estudo da morfologia dos materiais foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Não houve mudança na morfologia após o tratamento. A análise por EDS é apresentada na Tabela 3.

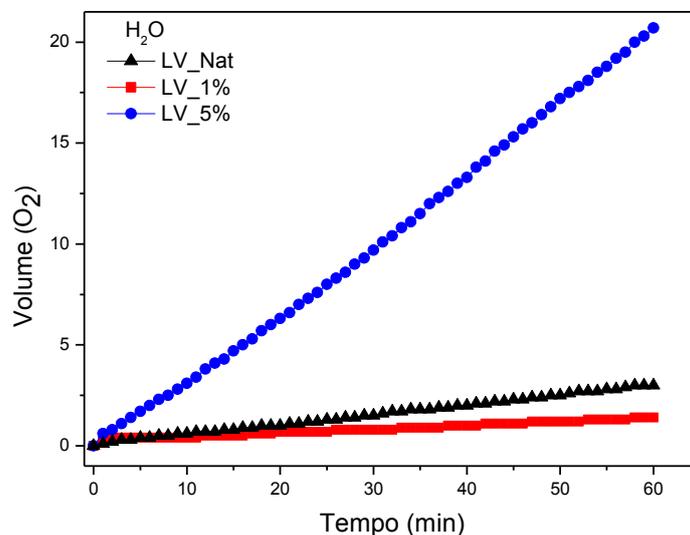
Tabela 3: Análise EDS dos materiais.

ELEMENTO	LV_Nat	LV_1%	LV_5%
Oxigênio	21,95	18,78	19,15
Sódio	5,71	3,73	3,73
Alumínio	10,49	9,58	9,81
Silício	3,68	4,80	5,00
Cálcio	0,93	1,18	0,99
Titânio	2,43	0,84	0,77
Ferro	13,96	7,11	7,18

De acordo com a análise por EDS, pode-se observar a presença de Fe, Al, Si, O, Na, Ti e Ca como constituintes da estrutura da LV_Nat e após o tratamento. A diminuição de sódio provavelmente está associada ao tratamento com CO₂ e de ferro devido a lixiviação durante o preparo dos materiais. A diminuição nos valores encontrados para o titânio está relacionada ao fato de que ele, provavelmente, encontra-se na forma de óxido e sofre lixiviação pelo ataque ácido.

3.2 Testes Catalíticos

Na Figura 6 são apresentados os resultados dos testes de decomposição de peróxido de hidrogênio. Os testes foram realizados a fim de avaliar a atividade catalítica dos materiais na decomposição de H₂O₂, por meio da formação de O₂ (H₂O_{2(aq)} → H₂O_(aq) + 1/2O_{2(g)}). De acordo com os dados apresentados, observa-se que os materiais apresentaram-se ativos. Contudo, a lama tratada com 5% de ácido acético mostrou-se muito superior, com capacidade de decomposição de, aproximadamente, 20 mL de O₂, após 60 minutos.


Figura 6: Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de água.

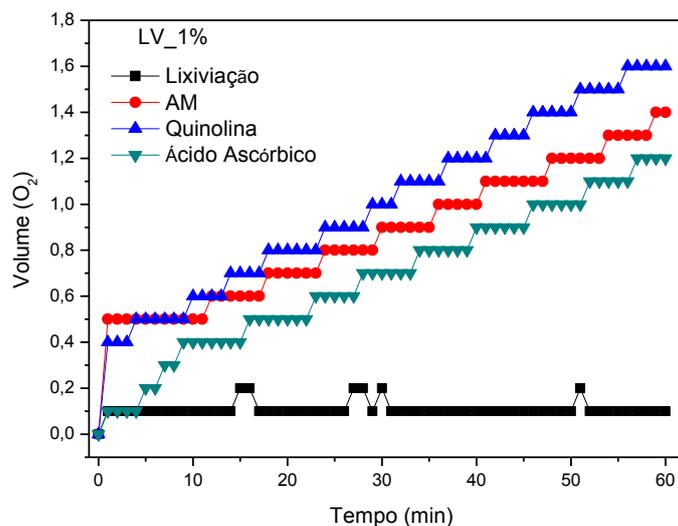
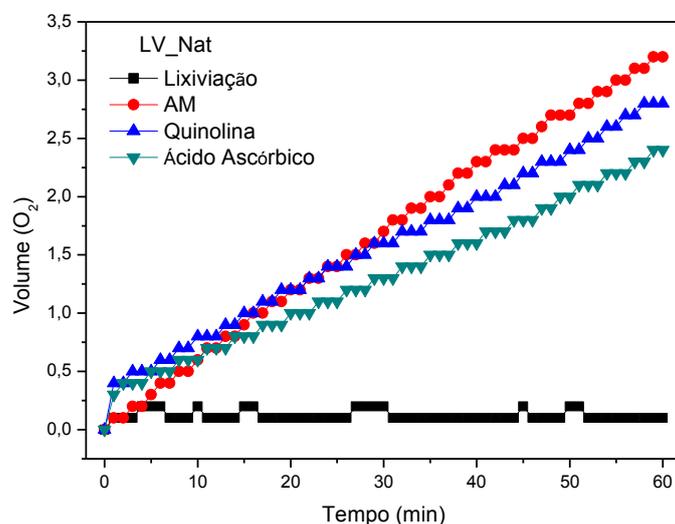
Os testes de decomposição também foram realizados na presença de composto orgânico, a fim de se inferir sobre o mecanismo de decomposição. De acordo com a literatura, os mecanismos de decomposição de peróxido mais relatados são o via radicalar e o do tipo vacância [38].

No mecanismo via radicalar, a decomposição de H₂O₂ depende da formação do radical hidroxila (HO•), que pode atuar como oxidante. Dessa forma, pode haver uma competição entre a geração de O₂ e a oxidação do composto orgânico, diminuindo, assim, a formação de O₂, quando na presença desta espécie. No mecanismo via radicalar, o catalisador será oxidado doando um elétron para o H₂O₂ que, então, se decompõe e forma o íon e o radical hidroxila. Uma vez formado o radical, ele pode, então, interagir com outra molécula

de H_2O_2 , produzindo o radical hidroperóxido ($HOO\bullet$), que é capaz de regenerar o catalisador, levando à formação H^+ e O_2 molecular, seguindo, assim, o sistema Fenton tradicional. A decomposição de H_2O_2 também pode ocorrer na superfície do catalisador, sendo o mecanismo chamado vacante. Nesse sistema, o sítio vacante adsorve um átomo de oxigênio da molécula de H_2O_2 . Esse oxigênio pode interagir com outro oxigênio adsorvido ou com uma molécula de H_2O_2 e levar à formação de $O_{2(g)}$. Assim, a presença do composto orgânico não interfere de forma significativa na evolução de O_2 que acontece na superfície do catalisador [38].

Pelos resultados mostrados na Figura 7, a reação segue o mecanismo do tipo vacância, em que não há inibição do volume de O_2 formado. Na decomposição de peróxido de hidrogênio em presença dos compostos orgânicos, a LV_Nat apresentou melhor evolução, comparada ao tratamento com 1% de ácido acético, sendo o tratamento com 5% de ácido acético responsável por uma evolução sete vezes maior que o material precursor.

A diferença na eficiência catalítica entre LV_1% e LV_5%, pode estar relacionada à proporção de ácido orgânico utilizado no tratamento, que foi responsável por melhorar algumas características como área superficial e quantidade de grupos de peroxiácidos. Foram realizados testes de lixiviação nos materiais, não observando atividade catalítica.



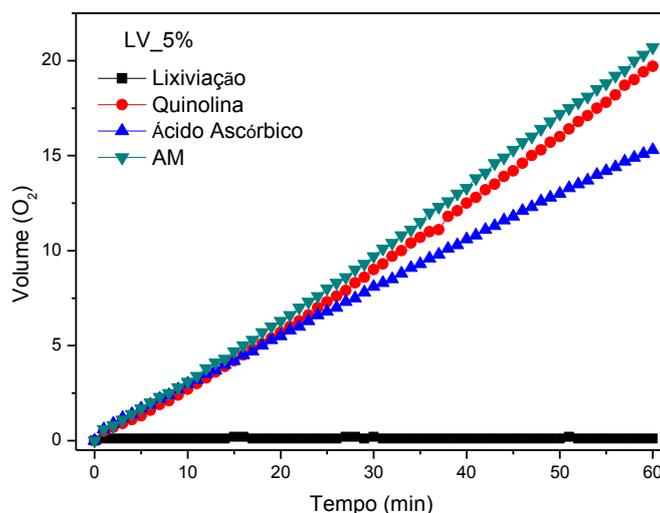


Figura 7: Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio dos materiais LV_Nat, LV_1% e LV_5%.

Os testes de oxidação feitos com o composto orgânico modelo azul de metileno (AM) são mostrados na Figura 8. Pode-se observar que o tratamento com ácido acético promoveu melhora na atividade do catalisador comparado ao seu precursor. A remoção da coloração pelo material (LV_5%) foi feita em 3 horas de contato enquanto o material precursor (LV_Nat) realizou a remoção em 6 horas, obtendo uma eficiência catalítica (reduzindo pela metade o tempo de contato) para oxidação do composto orgânico. Obteve-se com o material um ganho de ~30% na remoção ao final da descoloração. A partir da cinética de oxidação pelos sistemas Fenton e Foto-Fenton (Figura 9), na primeira hora de reação, os materiais apresentavam-se altamente ativos. O processo de Foto-Fenton é mais eficiente, comparado ao processo de Fotocatálise e Fenton heterogêneo. Após 3 horas de reação, no processo Foto-Fenton, foram removidos 100% da coloração para o material com 5% de ácido acético e, após 4 horas, para o material tratado com 1% de ácido acético. O aumento da atividade catalítica pode estar relacionado ao uso de ácido orgânico na preparação dos materiais, promovendo a limpeza da superfície e, ao mesmo tempo, levando à formação de grupos acetato. Durante as reações de oxidação, os grupos de acetato possivelmente formados interagem com H₂O₂ e formam grupos perácidos, aumentando assim a atividade catalítica do material.

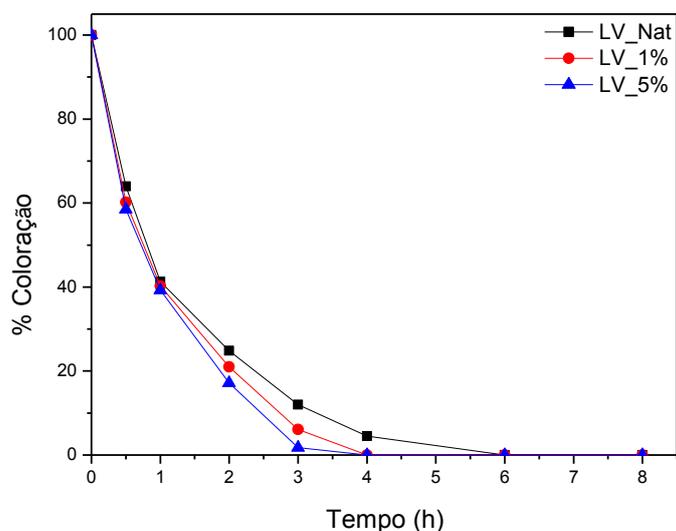


Figura 8: Cinética de oxidação da molécula modelo de AM (10 mg L⁻¹) no sistema Foto-Fenton.

Para a Fotocatálise, o valor de descoloração máxima foi em média 10% após 8 horas de reação para os materiais tratados com ácido acético e para o precursor (LV_Nat), resultado muito similar ao processo de adsorção. Pelos testes de degradação Tipo Fenton observou-se que os tratamentos com ácido acético promoveram uma remoção média de 35% após 8 horas de reação. Estes resultados demonstram que os materiais são eficientes na fotodegradação do composto orgânico modelo.

Os materiais também tiveram sua capacidade de adsorção testada e os resultados podem ser observados na Figura 9. Todos os materiais apresentaram baixa capacidade de adsorção após 4 horas de contato. Contudo, o processo de adsorção pode ter uma contribuição importante para o processo de oxidação. A literatura menciona alguns materiais utilizados em processos oxidativos, cuja oxidação é potencializada por uma pré-etapa de adsorção, em que o contaminante fica aderido à superfície do material catalítico e favorece o mecanismo tipo vacância [39].

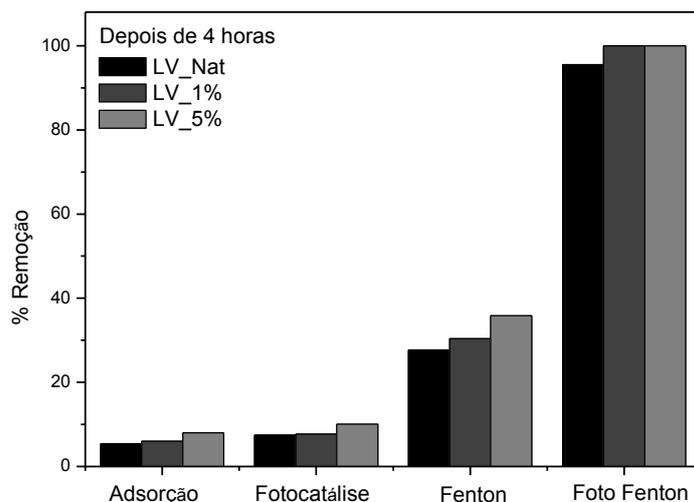


Figura 9: Comparação dos diferentes sistemas de remoção da molécula modelo de AM (10 mg L^{-1}).

4. CONCLUSÕES

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

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPQ-UFLA, UFJF, FAPEMIG, CNPq, Finep CAPES, RMQ e Laboratório Brasileiro de Luz de Sincrotron (LNLS) pelo apoio financeiro e condução das análises na realização desses experimentos.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] PRADO, N. T., HEITMANN, A.P., MANSUR, H.S., *et al*, “PET-modified red mud as catalysts for oxidative desulfurization reactions”, *Journal of Environmental Sciences*, v. 57, pp. 312–320, Julho, 2017.
- [2] OLIVEIRA, A.A.S., *et al*, “Red mud based gold catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen”, *Catalysis Today*, v. 289, pp. 89–95, Julho, 2017.

- [3] RM PROJECT-RED MUD PROJECT, PRODUCTION, <http://redmud.org/redmud/production/>. Acessado em setembro de 2017.
- [4] DODOO-ARHIN, D., *et al.*, “Awaso bauxite red mud-cement based composites: characterisation for pavement applications”, *Case Studies in Construction Materials*, v. 7, pp. 45–55, Dezembro, 2017.
- [5] LEMOUGNA, P. N., KAI-TUO, W., QING, T., *et al.*, “Synthesis and characterization of low temperature (<800 °c) ceramics from red mud geopolymer precursor”, *Construction and Building Materials*, v. 131, pp. 564–573, Janeiro, 2017.
- [6] MAN, K., ZHU, Q., LI, L., *et al.*, “Preparation and performance of ceramic filter material by recovered silicon dioxide as major leached component from red mud”, *Ceramics International*, v. 43, n. 10, pp. 7565–7572, Julho, 2017.
- [7] RESENDE, E. C., *Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos / redutivos*, Tese de D.Sc., DQI/UFLA, Lavras, MG, Brasil, 2013.
- [8] PANDA, I., SURABHI, J., SARAT, K., *et al.*, “Characterization of red mud as a structural fill and embankment material using bioremediation”, *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 119, pp. 368–376, Abril, 2017.
- [9] LI, RUIBING., ZHANG, T., LIU, Y., *et al.*, “Characteristics of red mud slurry flow in carbonation reactor”, *Powder Technology*, v. 311, pp. 66–76, Abril, 2017.
- [10] NIDHEESH, P.V., GANDHIMATHI, R., “Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An Overview”, *Desalination*, v. 299, pp. 1–15, Agosto, 2012.
- [11] ORTEGA MÉNDEZ, J.A., HERRERA, J.A., ARAÑA, J., “Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 163, pp. 63–73, Fevereiro, 2015.
- [12] HOFFMANN, M.R., MARTIN, S., WONYONG, C., *et al.*, “Environmental applications of semiconductor photocatalysis”, *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, pp. 69–96, Janeiro, 1995.
- [13] GARRIDO-RAMÍREZ, E. G., THENG, B. K. G., MORA, M. L. “Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in fenton-like reactions - A Review”, *Applied Clay Science*, v. 47, n. 3–4, pp. 182–192, Fevereiro, 2010.
- [14] SANCHEZ-SANCHEZ, C. M., EXPÓSITO, E., CASADO, J., *et al.*, “Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-fenton process”, *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 1, pp. 19–24, Janeiro, 2007.
- [15] RIBEIRO, A. R., OLGA, C. N., PEREIRA, M.F.R., *et al.*, “An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched directive 2013/39/EU”, *Environment international*, v. 75, pp. 33–51, Fevereiro, 2015.
- [16] KWAN, W. P., “Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of iron and iron oxides”, *Environmental Science e Technology*, v. 36, n. 7, pp. 1467–1476, Fevereiro, 2002.
- [17] FERRAZ, W., OLIVEIRA, L.C.A., DALLAGO, R., *et al.*, “Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences.” *Catalysis Communications*, v. 8, n. 2, pp. 131–34, Fevereiro, 2007.
- [18] VALENTINE, R. L., ANN WANG, H.C., “Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide”, *Journal of Environmental Engineering*, v. 124, n. 1, pp. 31–38, Janeiro, 1998.
- [19] DUARTE, F. A., MELLO, P.A., BIZZI, C.A., *et al.*, “Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process”, *Fuel*, v. 90, n. 6, pp. 2158–2164, Junho 2011.
- [20] USEPA, “Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods”, *Office of Solid Waste and Emergency*, Washington, 1998.
- [21] PRADO, C. M. R., ALVES, M.I.R., LELES, M.I.G., *et al.*, “Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em minas gerais, brasil (Study of acid activation and thermal treatment of bauxite)”, *Cerâmica*, v. 58, n. 345, pp. 111–117, Março, 2012.
- [22] TEIXEIRA-NETO, É., TEIXEIRA-NETO, Â. A., “Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado”, *Química Nova*, v. 32, n. 3, pp. 809–817, Março, 2009.

- [23] LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., *et al.*, “Surface area and pore texture of catalysts”, *Catalysis Today*, v. 41, n. 1–3, pp. 207–219, Maio, 1998.
- [24] INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY, “*Commission on Colloid and Surface Chemistry*”, Handbook, Columbus, 1982.
- [25] BORRA, C. R., PONTIKES, Y., BINNEMANS, K., *et al.*, “Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)”, *Minerals Engineering*, v. 76, pp. 20–27, Maio, 2015.
- [26] SAMUDIO PÉREZ, C. A., ARDISSON, J. D., BONATTO, D., “Caracterização de caulim do município de Quatro Irmãos, RS”, *Revista CIATEC-UPF*, v. 3, n. 1, pp. 35–43, 2013.
- [27] CORNELL, W. R. M., SCHWERTMANN, U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*, 2^a ed., Wiley-VCH, 2003.
- [28] CURI, N., MOTTA, P. E. F., FABRIS, J. D., *et al.*, “Espectroscopia Mossbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo”, *Química Nova*, v. 31, n. 6, pp. 1467–1471, Fevereiro, 2008.
- [29] LEMOS, B. R. S., *et al.*, “Magnetic amphiphilic composites applied for the treatment of biodiesel wastewaters”, *Applied Sciences*, v. 2, n. 4, pp. 513–524, Maio, 2012.
- [30] GALOISY, L., CALAS, G., ARRIO, M. A., “High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region”, *Chemical Geology*, v. 174, n. 1–3, pp. 307–319, Abril, 2001.
- [31] WILKE, M., GEORG, M., PARTZSCH, R. B., *et al.*, “Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-Edge”, *Chemical Geology*, v. 220, n. 1–2, pp. 143–161, Julho, 2005.
- [32] BARBOSA, C. A. S., *Imobilização de ftalocianinas metaladas em hidróxidos duplos lamelares: preparação, caracterização e atividade catalítica*, Tese de D.Sc., Instituto de Química/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2004.
- [33] LIU, F., HE, H., LIAN, Z., *et al.*, “Highly dispersed iron vanadate catalyst supported on TiO₂ for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃”, *Journal of Catalysis*, v. 307, pp. 340–351, Novembro, 2013.
- [34] NATH, H., PRANATI, S., ABANTI, S., “Characterization of red mud treated under high temperature fluidization”, *Powder Technology*, v. 269, pp. 233–239, Janeiro, 2015.
- [35] SAHU, R. C., RAJ, K. P., BANKIM, C. R., “Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1–3, pp. 28–34, Julho, 2010.
- [36] DAREZERESHKI, E., “One-step synthesis of hematite (Alfa-Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite”, *Materials Letters*, v. 65, n. 4, pp. 642–645, Fevereiro, 2011.
- [37] SMICIKLAS, I., SMILJANIĆ, C., GRUJIĆ, P., *et al.*, “Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni (II) sorption and stability”, *Chemical Engineering Journal*, v. 242, pp. 27–35, Abril, 2014.
- [38] COSTA, R. C. C., LELIS, M. F. F., OLIVEIRA, L. C. A., *et al.*, “Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃-xM_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂”, *Catalysis Communications*, v. 4, n. 10, pp. 525–529, Outubro, 2003.
- [39] BALAKRISHNAN, M., BATRA, V. S., HARGREAVES, J. S. J., *et al.*, “Waste materials – catalytic opportunities: an overview of the application of large scale waste materials as resources for catalytic applications”, *Green Chemistry*, v. 13, n. 1, pp. 16–24, Dezembro, 2010.

ORCID

Grasielle de Morais Chagas <https://orcid.org/0000-0002-0198-2021>
Eliane Cristina de Resende <https://orcid.org/0000-0003-0746-7386>
Mário Cesar Guerreiro <https://orcid.org/0000-0001-6896-5894>