



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO N°656

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PIROAURITA E
HIDROTALCITA A PARTIR DO HORIZONTE LATERÍTICO
DA MINA DE BAUXITA DE JURUTI (PA)**

Dissertação será apresentada por:

**BRUNO EDUARDO OLIVEIRA DE ARAÚJO
Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)**

**BELÉM-PARÁ
2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A658s Araujo, Bruno Eduardo Oliveira de.

Síntese e caracterização da piroaurita e hidroalcita a partir do horizonte laterítico da mina de bauxita de Juruti (PA). / Bruno Eduardo Oliveira de Araujo. — 2024.

xvii, 52 f.: il. color.

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

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2024.

1. Argilas aniônicas. 2. HDL. 3. Laterito. 4. Coprecipitação. 5. Rejeito de mineração. I. Título.

CDD 549.133



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PIROAURITA E
HIDROTALCITA A PARTIR DO HORIZONTE LATERÍTICO
DA MINA DE BAUXITA DE JURUTI (PA)**

Dissertação apresentada por

BRUNO EDUARDO OLIVEIRA DE ARAUJO

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA e GEOQUÍMICA, linha de pesquisa de MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA.**

Data da Aprovação: 01/10/2024

Banca Examinadora:

**Prof. Dr. José Augusto M. Corrêa
(Orientador – PPGG-UFPA)**

**Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
(Membro - UFPA – Campus Ananindeua)**

**Prof. Dr. Ana Aurea Barreto Maia
(Membro – PPGPatri-UFPA)**

Aos meus pais Maria Ribeiro de Oliveira e José Gilberto de Araújo (*in memoriam*),
e amigos Khau Paiva (*in memoriam*) e Jean Cardoso (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que sempre ajudou e nunca me deixou desamparado para a finalização dessa dissertação de mestrado.

Agradeço a minha família, mãe e irmãs, principalmente, que foram a força motriz durante todo esse processo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. José Augusto M. Corrêa pelos ensinamentos, pela oportunidade de ser seu mestrando e pelas discussões acadêmicas e científicas.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), por todo conhecimento adquirido, pela infraestrutura, pelo corpo docente, corpo técnico e coordenação do PPGG, em especial a secretária Cleida Freitas e à Joalice Lopes, pelo auxílio e suporte durante o mestrado.

Agradeço ao Laboratório de Microanálises, coordenado pelo Prof. Dr. Claudio N. Lamarão e da técnica Me. Gisele Tavares Marques pela disposição na obtenção das micrografias no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Agradeço ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), especialmente ao prof. Dr. Rômulo Angélica e Profa. Dra. Simone Patrícia, além do técnico Me. Aldemir Sotero.

Agradeço ao Laboratório de Hidroquímica e Análises Químicas, em especial a técnica Natália Oliveira e ao Dr. Clayton Malheiros Souza pelas contribuições expressivas no desenvolvimento da dissertação.

Agradeço a empresa Alcoa, em especial à Katiane de Jesus (Líder de Comunicação) e ao Engenheiro de Processos e Gestão de Rejeitos Me. Leonardo Sobral.

Agradeço aos amigos que colaboraram direta e indiretamente no desenvolvimento da dissertação: Renan Amanajás, João Calandrini, Jamyle Trindade, Lesley Glenda, Andrea Oliveira, Wagner Santos, Camila Santos, Alan Albuquerque, Everaldo Cunha, Alexandre Ribeiro, Igor Rocha, João Paulo Nobre e em especial Me. Renato Cantão.

Agradeço aos amigos da vida, em especial Me. André Assunção, Esp. Fabrício Lopes, Dr. David Reis, estes que se fizeram presentes em momentos ímpares durante toda formação.

Agradeço aos amigos Adriano Ribeiro, Walmir Corrêa, Rangel Cruz, Jânio Reis, Aubélia Tavares, Felipe Martins, Luana Stefany e Me. Marcos Aurélio.

Agradeço aos meus amigos e Família Barbosa, jurutiense, em especial à Jamyle Barbosa e Sebastião Júnior que sempre estiveram apoiando incondicionalmente meus projetos.

Agradeço à Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) por proporcionar a licença qualificação com ônus, em especial as Assistentes Administrativas Neidiana Rosário e Gisele Moreira, além de colegas professores, técnicos e colaboradores do Campus Juruti.

"Feels like I'm waiting
Like I'm watching
Watching you for love
Dreams, Where I'm fading
Fading
So free my mind, all the talking
Wasting all your time
I'm giving all
That I've got
Feels like I'm dreaming
Like I'm walking
Walking by your side
Keeps on repeating
Repeating ...

‘Innerbloom - Rūfūs Du Sol.’

RESUMO

As argilas aniônicas, também chamadas de HDL são nanomateriais com aplicações tecnológicas diversas, além de nanocompósitos versáteis com propriedades como trocadores iônicos, adsorventes, catalisadores e capacidade de combinações de cátions e ânions na sua estrutura lamelar, o que amplia suas aplicações como remediadores ambientais. As atividades de mineração na Amazônia têm seu crescimento exponencial, dessa forma, é necessário encontrar formas sustentáveis e eficazes de minimizar os passivos ambientais. Outra possibilidade é o reaproveitamento de resíduos da mineração, com aplicações específicas na recuperação de elementos químicos por processos de concentração em pilhas de rejeitos ou tratamento de drenagem ácida de mina. Em Juruti (PA), os depósitos bauxíticos são explorados há 15 anos e fazem parte de reservas de escala mundial, com teores elevados de óxido de alumínio (Al_2O_3). A exploração e o beneficiamento do minério de alumínio geram grandes lagoas onde ocorre a disposição de rejeitos. Existem diversas pesquisas que objetivam o uso do resíduo de bauxita como material de partida para a síntese de HDL, entretanto esse trabalho tem seu foco na síntese de HDL a partir do horizonte laterítico, que compõe um dos seis horizontes do perfil laterítico-bauxítico de Juruti, estado do Pará. Os teores elevados de Fe^{3+} e Al^{3+} observados no laterito, permitem utilizá-lo como material de partida, acrescido de cloreto de magnésio e hidróxido de sódio para criar as condições ótimas de síntese do HDL pelo método de coprecipitação em pH variável. Para a caracterização do HDL sintetizado foram utilizadas técnicas de difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TG-DSC) e análise de área superficial (BET). As fases cristalinas incluem piroaurita ($\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), além de brucita, espinélio (óxido misto) e hematita como fases secundárias. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou morfologias características de HDL, com pequenos cristais com hábitos hexagonais, estruturas mais rugosas e em formas de placas que agrupadas assemelham-se a favos de mel. Os espectros de infravermelho (FTIR) indicaram a presença do íon carbonato no espaço interlamelar nos dois tipos de HDL, através das bandas fracas de absorção características em torno de $1373,51 - 1394,67 \text{ cm}^{-1}$. As curvas conjugadas TG/DSC indicaram três eventos endotérmicos para o HDL do tipo piroaurita, além de evento exotérmico em temperatura mais elevada, formando o espinélio, enquanto os HDL do tipo hidrotalcita mostraram quatro eventos endotérmicos. A perda de massa total das hidrotalcita são de 15% enquanto as piroauritas chegam até 50% aproximadamente. Quanto a análise superficial e de porosidade (BET) obteve-

se área superficial específica (ASE_{BET}) de $74,397 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de poros (VP_{BJH}) de $0,173 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros foi de $18,64 \text{ \AA}$, os valores de ASE_{BET} do HDL tipo hidrotalcita são consideravelmente maiores, com valores de VP_{BJH} e raio de poros similares. A isoterma de fisiossorção é do tipo IV com curva de histerese H3 que está associada a estruturas mesoporosas como algumas argilas e agregados de partículas tipo placas com poros estreitos do tipo fenda. Dessa forma, a partir das rotas sintéticas definidas e tendo o horizonte laterítico como material de partida de baixo custo é possível dar continuidade em testes de adsorção tendo a piroaurita e hidrotalcita, sintetizadas e caracterizadas nesse trabalho, com potencial eficiente para mitigar contaminações de metais em recursos hídricos.

Palavras-chave: argilas aniônicas; coprecipitação; laterito; rejeito de mineração.

ABSTRACT

Anionic clays, also known as LDH, are nanomaterials with diverse technological applications, as well as versatile nanocomposites with properties such as ion exchangers, adsorbents, catalysers, and the ability to simulate cations and anions in their lamellar structure, which expands their applications as environmental remediators. Mining activities in the Amazon are growing exponentially, so it is necessary to find sustainable and practical ways to minimize environmental charges. Another possibility is the reuse of mining waste with specific applications in the recovery of chemical elements through concentration processes in tailings piles or treatment of acid mining drainage. Bauxite deposits have been explored for 15 years in the Juruti city, Pará state, and are part of the world's largest reserves, with high levels of aluminium oxide (Al_2O_3). The exploration and processing of aluminium mining leave large lakes where the disposal of tailings occurs. There are several studies that aim to use bauxite dispersion as a starting material for the synthesis of LDH, however this work focuses on the synthesis of LDH from the lateritic horizon, which makes up one of the six horizons of the lateritic-bauxitic profile of Juruti mines. The high levels of Fe^{3+} and Al^{3+} observed in the lateritic horizon allow its use as a starting material, together with magnesium chloride and sodium hydroxide to create optimized conditions for the synthesis of LDH by the coprecipitation method at variable pH. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), spectrometry (FTIR), thermal analysis (TG-DSC) and surface area analysis (BET) techniques were used to characterize the synthesized LDH. The crystalline phases include pyroaurite ($\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), in addition to brucite, spinel (mixed oxide) and hematite as secondary phases. Scanning electron microscopy (SEM) showed characteristic LDH morphologies, with small crystals with hexagonal habits, rougher structures and plate-like shapes that resemble honeycombs, when grouped, Infrared spectra (FTIR) indicated the presence of carbonate ions in the interlayer space in both types of LDH, through the characteristic weak absorption bands around $1373.51 - 1394.67 \text{ cm}^{-1}$. The conjugate TG/DSC curves indicated three endothermic events for the pyroaurite-type LDH, in addition to an exothermic event at a higher temperature, forming spinel, while the hydrotalcite-type LDH presented four endothermic events. The total mass loss of hydrotalcites is 15%, while that of pyroaurites reaches approximately 50%. Regarding the surface and porosity analysis (BET), a specific surface area (ASE_{BET}) of $74.397 \text{ m}^2/\text{g}$ and a pore volume (VP_{BJH}) of $0.173 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ were obtained, and the average pore diameter was 18.64 \AA . The ASE_{BET} values of the hydrotalcite-type LDH are considerably higher, with similar VP_{BJH}

and pore radius values. The physisorption isotherm is type IV with hysteresis curve H3 that is associated with mesoporous structures as some clays and particle aggregates, such as plates with narrow slit-type pores. Thus, from the defined synthetic routes and having the lateritic horizon as a low-cost starting material, it is possible to continue adsorption tests using pyroaurite and hydrotalcite, synthesized and characterized in this work, with efficient potential to mitigate metal contamination in water resources.

keywords: anionic clays; LDH; coprecipitation, mining tailings, bauxite.