



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

TESE DE DOUTORADO Nº 176

**TRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DE LAVAGEM DE
BAUXITA EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E
ÓXIDOS MISTOS PARA APLICAÇÕES EM REMEDIAÇÃO
AMBIENTAL**

Tese apresentada por:

RENATA DE SOUSA NASCIMENTO

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Correa

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira

**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)**

N244t Nascimento, Renata de Sousa.
Transformação de rejeitos de lavagem de bauxita em hidróxidos
duplos lamelares e óxidos mistos para aplicações em remediação
ambiental / Renata de Sousa Nascimento. — 2024.
xiii, 98 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Coorientador(a): Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2024.

1. Rejeito de lavagem de bauxita. 2. Hidróxido duplo
lamelar. 3. Óxidos metálicos mistos. 4. Remediação
ambiental. 5. Adsorção. I. Título.

CDD 333.85492614



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

**TRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DE LAVAGEM DE
BAUXITA EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E
ÓXIDOS MISTOS PARA APLICAÇÕES EM REMEDIAÇÃO
AMBIENTAL**

Dissertação apresentada por:

RENATA DE SOUSA NASCIMENTO

**Como requisito à obtenção de Grau de Doutor em Geociências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA e Linha de Pesquisa em MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA**

Data a Aprovação: 05 / 08 / 2024

Banca Examinadora:

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

Prof.ª Dr.ª Ana Aurea Barreto Maia
(Membro - UFPA)

Prof.ª Dr.ª Patrícia Teresa S. Luz
(Membro - UFPA)

Prof. Dr. Mário Godinho Junior
(Membro - UFSCAR)

Prof. Dr. Alan Rodrigo Leal Albuquerque
(Membro - UFPA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço prioritariamente a Deus, pelo dom da vida, por ter me permitir chegar ao fim de mais um ciclo e por tê-lo completado de maneira gloriosa.

Meus sinceros agradecimentos a todas as instituições e pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e minha formação acadêmica. Em especial a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), código de financiamento 001, pela concessão da bolsa e financiamento do projeto, a qual contribuiu para a realização e conclusão deste trabalho.

À UFPA e em especial ao Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica - PPGG pelo suporte necessário a realização desta tese.

À Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA pela oportunidade de exercer a docência, cuja experiência foi maravilhosamente incrível.

Aos meus pais pelo grande incentivo e investimento aos meus estudos e por ter me mostrado que a educação é sempre a melhor escolha. Em especial a minha mãe que abriu mão de sonhos para que os meus fossem realizados.

Ao meu orientador que através de uma “carta de aceite” em 2020, me concedeu a oportunidade de desenvolver esta pesquisa e conseqüentemente me possibilitou a dar mais um passo em minha carreira.

Ao meu co-orientador por ter acompanhado meu crescimento ao longo de 7 anos (mestrado e doutorado), por todas as exigências, cobranças, críticas e orientações que foram fundamentais para o meu amadurecimento acadêmico.

Aos meus amigos da UFPA e da UNIFESSPA que muitas e muitas vezes me acolheram nos dias angustiantes e me cercaram de conselhos e palavras de incentivo. Em especial ao Igor Alexandre Barreto e Paulo Victor Campos que se fizeram presentes em momentos cruciais da minha vida.

*“Se envelhecer a sua raiz na terra, e no chão
morrer o seu tronco, ao cheiro das águas
brotará e dará ramos como a planta nova.”*

(Jó 14:8)

RESUMO

Na presente tese os resíduos de lavagem de bauxita foram explorados como precursor de baixo custo para a preparação de um nanoadsorvente formado de hidróxido duplo em camada (HDL) semelhante à piroaurita (Mg-Fe-Al-NO₃). Posteriormente esse HDL precursor foi calcinado para se obter óxidos metálicos mistos (MMO) e codificado como CLDH-X, onde X representa a temperatura de calcinação. O HDL foi sintetizado pelo método clássico de co-precipitação a partir de uma solução rica em cátions trivalentes Fe³⁺ e Al³⁺ obtida após a digestão ácida do rejeito de lavagem de bauxita. Os materiais sintéticos HDL e CLDH-X foram caracterizados estrutural e morfológicamente por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e medidas de área superficial específica (método BET). O primeiro material foi testado para remoção de eritrosina B (EB) de soluções aquosas, enquanto o segundo foi aplicado na adsorção de ponceau 4R (P4R). O efeito da temperatura, da dosagem do adsorvente, pH, tempo de contato, e concentração inicial foram investigados. O HDL provou ser adequado para remoção rápida e eficiente de EB. Na verdade, quase a adsorção completa do corante na piroaurita nanoestruturada ocorreu nos primeiros 20 min levando a uma capacidade de adsorção (q_e) igual a 94,25 mg/g para uma área superficial específica de 81 m²/g. Sua taxa de remoção de corante (porcentagem) aumentou de 89% para 93% à medida que a temperatura aumentou de 308 K para 328 K. Paralelo aos experimentos de adsorção, usando CLDH-X, se investigou o efeito memória sofrido por esses óxidos mistos e como essa regeneração estrutural afeta diretamente na remoção do P4R. Ambos os CLDH-X apresentaram excelente desempenho na adsorção do P4R. O CLDH-400 obteve taxa de remoção de 99% em apenas 30 min de tempo de contato, enquanto que o CLDH-600 obteve taxa de remoção de 98% em 240 min. Esse tempo de contato mais logo foi drasticamente reduzido quando a solução do corante foi aquecida 313 K; em apenas 60 min a taxa de remoção chegou a 99,5%. A excelente capacidade de adsorção do CLDH-400 foi influenciada principalmente pelo efeito memória. Por outro lado, os MMOs quando expostos a condições atmosférica também regeneram suas estruturas e esse mesmo fenômeno interferiu de forma negativa nos experimentos de adsorção, fazendo com que a eficiência na remoção caísse aproximadamente 40%. Os resultados sugerem que tanto o HDL como os óxidos metálicos mistos são adsorventes promissores e materiais úteis no tratamento de águas contaminadas por corantes sintéticos.

Palavras-chave: HDL; MMO; rejeito de bauxita; efeito memória; adsorção; EB; P4R.

ABSTRACT

In the present thesis, bauxite washing waste were explored as a low-cost precursor for the preparation of a layered double hydroxide (LDH) nanoadsorbent similar to pyroaurite (Mg-Fe-Al-NO₃). Subsequently, this LDH precursor was calcined to obtain the so-called mixed metal oxides (MMO) and encoded as CLDH-X, where X represents the calcination temperature. The LDH was synthesized by the classical co-precipitation method from a solution rich in trivalent cations Fe³⁺ and Al³⁺ obtained after acid digestion of the bauxite wash tailings. The synthetic materials HDL and CLDH-X were characterized structurally and morphologically by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and Raman, scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and specific surface area measurements (BET method). The first material was tested for removal of erythrosine B (EB) from aqueous solutions, while the second was applied to the adsorption of ponceau 4R (P4R). Effect of temperature, adsorbent dosage, pH, contact time, and initial concentration were investigated. LDH has proven to be suitable for rapid and efficient removal of EB. In fact, almost complete adsorption of the dye onto the nanostructured pyroaurite occurred within the first 20 min leading to an adsorption capacity (q_e) equal to 94.25 mg/g for a specific surface area of 81 m²/g. Its dye removal rate (percentage) increased from 89% to 93% as the temperature increased from 308 K to 328 K. Parallel to the adsorption experiments, using CLDH-X, the so-called memory effect suffered by these mixed oxides was investigated and how this structural regeneration directly affects the removal of P4R. Both CLDH-X showed excellent performance in P4R adsorption, CLDH-400 achieved a removal rate of 99% in just 30 min of contact time, while CLDH-600 achieved a removal rate of 98% in 240 min. This contact time was drastically reduced when the dye solution was heated to 313 K, in just 60 min the removal rate reached 99.5%. It could be inferred that the excellent adsorption capacity of CLDH-400 was mainly influenced by the memory effect. On the other hand, this same phenomenon negatively interfered in the adsorption experiments, causing the removal efficiency to drop by approximately 40%. The results suggest that both LDH and mixed metal oxides are promising adsorbents and useful materials in the treatment of water contaminated by synthetic dyes.

Keywords: LDH; MMO; bauxite waste; memory effect; adsorption; EB; P4R.