



## Síntese e caracterização de nano-hidrocalumita obtida de rejeitos da mineração da Amazonia

Sousa, M. da Luz<sup>1</sup>; NASCIMENTO, R. S. <sup>2</sup>; da Silva, R. C. <sup>1</sup>, DOS SANTOS, A. J. C. <sup>3</sup>; CAMPOS, A. G. .; DOS SANTOS, G. R. <sup>1</sup>; BARRETO, I. A. R. <sup>2</sup>; FIGUEIRA, B. A. M. <sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Química, Universidade Federal do Pará, Campus Ananindeua, Pará

<sup>2</sup>Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, Pará.

<sup>3</sup>Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, Pará.

**Palavras-Chave:** Amazônia, rejeitos, nanomaterial.

### Introdução

Hidrocalumita é um mineral que faz parte de uma classe de compostos inorgânicos estruturados em camadas similares aos argilominerais também conhecido como hidróxidos duplo lamelar. Sua fórmula geral é  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{Cl}, \text{CO}_3, \text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , em que cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  estão presentes em folhas octaédricas que geram um acúmulo de carga positiva compensado pela presença de ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  no espaço interlamelar (Gevers e Labuschagné, 2020).

Devido as suas propriedades físico-química, sua aplicação pode ser feita em áreas como cimento, catalise e adsorventes de poluentes de origem anionica (cloretos, nitratos, carbonatos, boratos, sulfatos, cromatos e arsenatos), catiônica ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ), corantes e outros poluentes orgânicos (Sanches-Cantú *et al.*, 2015).

Vale ressaltar que as propriedades de hidrocalumita estão diretamente ligadas à sua rota de síntese, que pode ser a partir de método hidrotermal, radiação por microondas, ultrassom e em sua grande maioria por reagentes comerciais (Linares et al., 2016). Neste trabalho, descreve-se pela primeira vez a síntese e caracterização de nanomaterial com estrutura em camada tipo hidrocalumita a partir de rejeitos de lavagem de bauxita da Amazonia.

### Material e Métodos

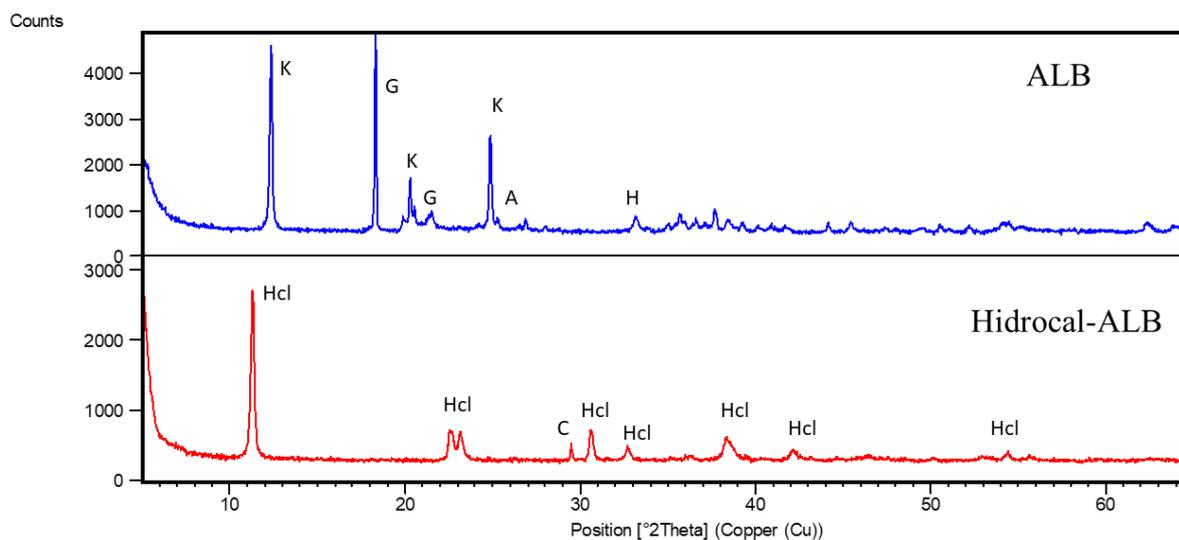
**a) Rota sintética:** para a síntese de hidrocalumita, em torno de 10 g de rejeitos de lavagem de bauxita (ALB) foi adicionada para uma solução de 100 mL de HCl e deixada a 75° C por 24 h. O liquor obtido, que é rico em cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , foi separado e adicionado a 0,75 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a fim de se obter uma razão estequiométrica de 2:1 ( $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ ). A solução obtida foi agitada vigorosamente e deixada sob gotejamento de uma solução de 3 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH até pH > 10, que em seguida foi tratada hidrotermalmente a 80° C por 24 h. O precipitado resultante foi separado, lavado com água deionizada, secado a temperatura ambiente e codificado como hidrocal-ALB.

**b) Caracterização:** uma caracterização inicial do rejeito de lavagem de bauxita (ALB) e de hidro-ALB foi feita por difratometria de raios-X em um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker). Este equipamento possui um goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre (CuKα = 1.5406 Å) de 400 W de potência, com uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de 0,25° /min, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye. A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente. A composição química de ALB foi obtida através da leitura de pastilha prensada da amostra com tetraborato

de lítio em equipamento de fluorescência de raios da Bruker. Para a caracterização dos produtos finais, utilizou-se uma análise por microscopia eletrônica de transmissão através de um microscópio TECNAI G2–20-FEI equipado com filamento LaB6 e uma voltagem de 200 kV. As curvas TG-DSC de hidrocalumita obtidas foram registradas no termoanalisador da NETZSCH (STA 449 F5 Júpiter), com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador e um fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml/s.

## Resultados e Discussão

Os padrões DRX do material de partida (ALB) e do produto sintético HCL-ALB são mostrados na Fig. 1. Para ALB, foi possível identificar através dos picos DRX mais intensos, uma composição formada pelos minerais caulinita, hematita, anatásio e gibbsita. Considerando-se a composição química de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>), verificou-se que os rejeitos eram adequados como fonte de Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup> para a síntese de hidrocalumita. De acordo com o padrão DRX de hidrocal-ALB, foi possível verificar picos basais diagnósticos da estrutura em camada em torno de 11,4 e 22,75° (2 theta), que foram bem relacionados aos planos (002) e (004) de hidrocalumita (PDF 01-078-2050). A presença de um pico em 29,9° (2 theta) revelou a presença de uma pequena impureza de calcita (CaCO<sub>3</sub>), proveniente do excesso cálcio na solução. Vale ressaltar que esse resultado pode ser interessante para futuras aplicações deste material como catalisador para processos de transesterificação e produção de biodiesel.



K-caulinita; G-gibbsita; A-anatásio; H-hematita; C-calcita; Hcl-hidrocalumita

Fig. 1: Padrões DRX das amostras ALB e Hidrocal-ALB.

Uma caracterização complementar por microscopia eletrônica de transmissão com análise química por EDS (TEM-EDS) foi realizada para a amostra Hidrocal-ALB e os resultados mostrados na Fig. 2. Os resultados mostraram cristallitos sobrepostos entre si e com tamanho médio de 15 a 30 nm (Fig. 2a e 2b), com padrão de eletro difração típico de material cristalino (Fig. 2c) e a presença dos elementos característicos de hidrocalumita tais como Ca, Fe, Al e O (Fig 2d) (Gevers e Labuschagné, 2020).

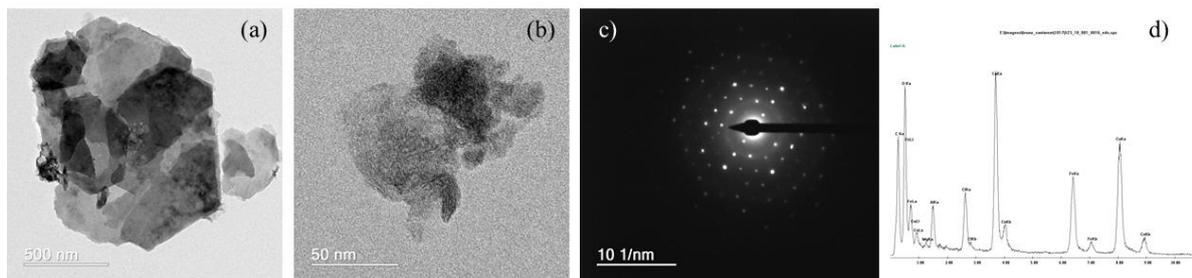


Fig. 2: Micrografias de Hidrocal-ALB (a e b), eletro-difração (c) e EDS (d).

O comportamento termal de nano-hidrocalumita (Hidrocal-ALB) foi investigado por análise termal (TG-DSC) e mostrado na Fig. 3. Conforme observado, há a presença de três grandes eventos termais exotérmicos que indicaram uma estabilidade termal da estrutura em camada acima de 300° C. O primeiro evento exotérmico com perda de massa de 6,5 % foi bem correlacionado a perda de água tanto adsorvida na superfície do material lamelar, quanto presente entre as suas camadas. Já a segunda perda de massa em torno de 10 % deveu-se a quebra da estrutura e formação de material amorfo de Al, Fe e Ca, que recristalizou em óxidos destes elementos em 715°C, conforme evidenciado pelo terceiro pico exotérmico (Prado et al., 2022).

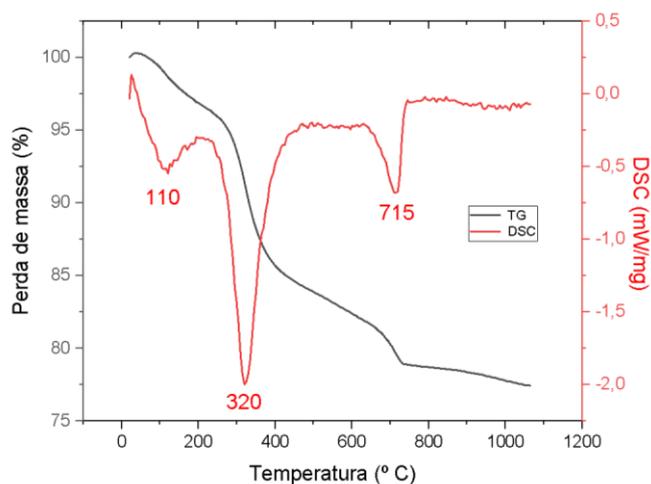


Fig. 3: Curvas TG-DSC de hidrocalumita (Hidrocal-ALB).

## Conclusões

Os rejeitos de bauxita da Amazonia constituídos por hematita, gibbsita, caulinita e anatásio foram transformados com sucesso em nanomaterial com estrutura em camada tipo hidrocalumita com tamanho médio de 15 nm e estabilidade térmica acima de 300°C, demonstrando assim que um sub-produto da mineração pode ser convertido em material de grande relevância tecnológica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a mineradora Hydro pelo apoio técnico e ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises de TEM-EDS.

## Referências



Gevers, B.R.; Labuschagné, F.J.W.J. Green Synthesis of Hydrocalumite (CaAl-OH-LDH) from Ca(OH)<sub>2</sub> and Al(OH)<sub>3</sub> and the Parameters That Influence Its Formation and Speciation. **Crystals** 2020, 10, 672.

Linares, C. F.; Joel Moscoso, Victor Alzurutt, Freddy Ocanto, Pablo Bretto, Gema González, Carbonated hydrocalumite synthesized by the microwave method as a possible antacid, **Materials Science and Engineering: C**, Volume 61, Pages 875-878, 2016.

Manuel Sánchez-Cantú, Sebastian Camargo-Martínez, Lydia M. Pérez-Díaz, María E. Hernández-Torres, Efraín Rubio-Rosas, Jaime S. Valente, Innovative method for hydrocalumite-like compounds' preparation and their evaluation in the transesterification reaction, **Applied Clay Science**, Volume 114, 2015, Pages 509-516.

Prado, G. R.; Correa, A. G. S.; Rodrigues, J. F.; Pasa, V. M. D.; Constantino, V. R. L.; Pinto, F. G.; Tronto, J. Catalysts Derived from Thermal Treatments of Hydrocalumite-Type Compounds: Synthesis and Application in Transesterification Reactions.. **J Braz. Chem. Soc.** 34, 1-12, 2022.