



GRASIELLE DE MORAIS CHAGAS

**USO DE LAMA VERMELHA E GLICEROL
COMO PRECURSORES DE MATERIAIS COM
PROPRIEDADES REDOX**

LAVRAS-MG

2018

GRASIELLE DE MORAIS CHAGAS

**USO DE LAMA VERMELHA E GLICEROL COMO PRECURSORES
DE MATERIAIS COM PROPRIEDADES REDOX**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS - MG

2018

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Chagas, Grasielle de Moraes.

Uso de lama vermelha e glicerol como precursores de materiais
com propriedades redox / Grasielle de Moraes Chagas. - 2018.

87 p.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Lama Vermelha. 2. Glicerol. 3. Resíduos. I. Guerreiro, Mário
César. II. Título.

GRASIELLE DE MORAIS CHAGAS

**USO DE LAMA VERMELHA E GLICEROL COMO PRECURSORES
DE MATERIAIS COM PROPRIEDADES REDOX
USE OF RED MUD AND GLYCEROL AS PRECURSORS OF
MATERIALS WITH REDOX PROPERTIES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 6 de abril de 2018.

Dr. Jonas Leal Neto

UFLA

Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho

UFLA

Dr. Juliano Elvis de Oliveira

UFLA

Dra. Eliane Cristina de Resende

IFMG

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS - MG

2018

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da minha vida, por ter me guiado com sabedoria, ter me dado discernimento nos momentos difíceis e por ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais que me ajudaram a chegar até aqui.

Aos meus pais, fonte de amor e inspiração; meu irmão e minha cunhada, obrigada por todo apoio; minhas avós, tios, padrinhos e primos, meu marido, pelo companheirismo, amor, conselhos e paciência.

Aos meus grandes amigos de Campo Belo e de Lavras, que viveram e dividiram tantos momentos comigo, me aconselharam e me apoiaram sempre.

Ao meu orientador, pela oportunidade única de fazer parte de sua equipe de pesquisa e pela confiança; aos professores do Departamento de Química, aos membros da banca e aos funcionários. Toda contribuição e ensinamentos foram de grande valia. A todos os amigos e colegas do Laboratório de Catálise Ambiental, por tornarem os momentos mais agradáveis e o trabalho mais satisfatório.

Ao Departamento de Ciências do Solo da UFLA e da UFMG, pelas análises de FRX e raios X, obrigada pela parceria.

Aos órgãos de fomento FAPEMIG E CNPq e à CAPES, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A lama vermelha (LV) é o principal resíduo gerado durante o beneficiamento da bauxita para produzir alumina (Al_2O_3) no processo Bayer. Devido à sua natureza altamente alcalina, bem como à grande quantidade gerada, apresenta-se como um passivo ambiental, representando elevados riscos para as populações vizinhas e de contaminação do ambiente. A indústria do biodiesel também enfrenta alguns desafios devido à geração de uma grande quantidade de glicerol como subproduto. Embora o glicerol seja amplamente utilizado como matéria-prima em várias aplicações industriais, o material é, no entanto, gerado em quantidades superiores à demanda. Neste trabalho foi feita a preparação de materiais baseados em LV e glicerol, que foram testados como catalisadores em diferentes aplicações. A LV foi previamente submetida a um processo de neutralização utilizando-se CO_2 (LV_ CO_2) e submetida à impregnação com 5% em massa de Fe e 5% em massa de glicerol bruto (LV_FG). Após a impregnação foram feitos tratamentos térmicos em atmosfera oxidante (LV_ O_2) e em atmosfera inerte (LV_ N_2). A fim de realizar comparações e análise de potencial catalítico foram utilizados os precursores LV_ CO_2 , LV_Fe, LV_Gli e LV_FG. Por meio dos resultados obtidos pelas caracterizações, verificou-se a presença de fases de óxidos de ferro, como hematita, magnetita e goethita, além de aluminossilicatos. Os resultados dos testes de degradação mostraram que o material LV_ O_2 mostrou-se superior na capacidade de adsorção/degradação da molécula orgânica AM, enquanto o material LV_ N_2 mostrou-se superior em relação à molécula de fenol. Os precursores demonstraram atividade inferior em todos os testes realizados. Não houve lixiviação do material e estes apresentaram propriedades magnéticas e anfílicas. Os materiais produzidos também foram estudados como catalisadores na conversão de álcoois, utilizando-se, como moléculas modelo, o isopropanol, o 1-butanol e o etanol. A LV mostrou-se atraente na conversão de álcoois, a LV_ O_2 apresentou conversão de 87% de isopropanol, 59% de 1-butanol e 61% de etanol, com formação de 44% de acetona, 22% de butanal e 29% de acetaldeído, respectivamente. A LV_ N_2 converteu 98% de isopropanol, 83% de 1-butanol e 53% de etanol, formando 57% de acetona, 5% de butanal e 10% de acetaldeído, respectivamente. Também foram feitos testes de estabilidade, mostrando que os materiais se mantêm ativos por mais de 36 horas contínuas de reação, sem perda da atividade. Os resultados mostram o potencial na utilização de rejeitos, como a LV e o glicerol, no desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados com catalisadores em diversas reações de interesse industrial e ambiental.

Palavras-chave: Lama Vermelha. Glicerol. Resíduos. Remediação Ambiental. Reações Redox.

ABSTRACT

The red mud (RM) is the main residue generated during bauxite processing to produce alumina (Al_2O_3) in the Bayer process. Due to its highly alkaline nature, as well as to the large amount generated, it presents itself as an environmental liability, providing high risks to neighboring populations and environmental contamination. The biodiesel industry also faces some challenges due to the generation of a large amount of glycerol as a byproduct. Although glycerol is widely used as a feedstock in various industrial applications, the material is, however, generated in quantities greater than the demand. In this work the preparation of materials based on RM and glycerol were done that were tested as catalysts in different applications. The RM was previously submitted to a neutralization process using CO_2 (RM_ CO_2) and submitted to impregnation with 5% by mass of Fe and 5% by mass of crude glycerol (RM_FG). After impregnation, thermal treatments were carried out in an oxidizing atmosphere (RM_ O_2) and in an inert atmosphere (RM_ N_2). In order to compare and analyze catalytic potential were used the precursors: RM_ CO_2 , RM_Fe, RM_Gli and RM_FG. Through the results obtained by the characterizations, it was verified the presence of phases of iron oxides like hematite, magnetite and goethite, also aluminosilicates. The results of the degradation tests showed that the material RM_ O_2 showed to be superior in the capacity of adsorption / degradation of the organic molecule AM, whereas the material RM_ N_2 showed superior against the molecule of Phenol. Precursors showed lower activity in all tests performed. There was no leaching of the material and these showed magnetic and amphiphilic properties. The materials produced were also studied as catalysts in the conversion of alcohols, using isopropanol, 1-butanol and ethanol as the model molecules. RM was attractive in the conversion of alcohols, RM_ O_2 showed conversion of 87% of isopropanol, 59% of 1-butanol and 61% of ethanol; with formation of 44% acetone, 22% butanal and 29% acetaldehyde, respectively. The RM_ N_2 converted 98% of isopropanol, 83% of 1-butanol and 53% ethanol, forming 57% acetone, 5% butanal and 10% acetaldehyde, respectively. Stability tests were also performed, showing that the materials remain active for more than 36 continuous hours of reaction without loss of activity. The results show the potential in the use of waste, such as RM and glycerol, in the development of new materials that can be used with catalysts in various reactions of industrial and environmental interest.

Keywords: Red Mud. Glycerol. Residue. Environmental Remediation. Redox Reactions.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	10
2.1	Indústria do alumínio	11
2.2	Lama vermelha.....	11
2.3	Glicerol	18
2.4	Processos de oxidação.....	21
2.5	Contaminantes orgânicos	22
2.6	Conversão de álcoois	24
3	OBJETIVOS	27
3.1	Objetivo geral.....	27
3.2	Objetivos específicos	27
4	EXPERIMENTAL	28
4.1	Materiais	28
4.2	Caracterização dos materiais.....	30
4.3	Testes catalíticos	31
4.3.1	<i>Decomposição de H₂O₂</i>	31
4.3.2	<i>Avaliação da lixiviação dos catalisadores</i>	32
4.3.3	<i>Adsorção e degradação de compostos orgânicos</i>	32
4.3.4	<i>Conversão de álcool</i>	33
4.3.5	<i>Estabilidade dos catalisadores</i>	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Caracterização dos materiais.....	35
5.1.1	<i>Termogravimetria</i>	36
5.1.2	<i>Fluorescência de raios X</i>	39
5.1.3	<i>Difração de raios X</i>	40
5.1.4	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	42

5.1.5	<i>Teste de hidrofobicidade</i>	44
5.1.6	<i>Teste da evidência de magnetização</i>	45
5.2	Testes catalíticos	45
5.2.1	<i>Decomposição de H₂O₂ e lixiviação</i>	45
5.2.2	<i>Adsorção e degradação de compostos orgânicos</i>	48
5.2.3	<i>Conversão de álcool</i>	52
5.2.4	<i>Estabilidade dos catalisadores</i>	74
6	CONCLUSÃO	77
	<u>REFERÊNCIAS</u>	78

1 INTRODUÇÃO

A exploração de minerais experimentou um crescimento significativo, ao longo da última década, resultando no aumento de impactos ambientais e sociais. Os danos ambientais graves e a degradação ecológica, como poluição do ar, acidificação da água, erosão do solo, perda de biodiversidade, desertificação e destruição da paisagem, são muito comuns nas áreas de mineração. Além disso, grandes quantidades de resíduos sólidos são produzidas e depositadas no ambiente circundante (CARON; DURAND; ASSELIN, 2016; LEI; PAN; LIN, 2016). Investimentos em pesquisas e em desenvolvimento tecnológico podem transformar problemas em soluções, com o desenvolvimento de materiais úteis para a sociedade a partir de resíduos. A lama vermelha (LV) é um resíduo altamente alcalino e com alto teor de óxido de ferro, gerado em grandes quantidades pela indústria do alumínio. O descarte de LV geralmente ocorre em lagoas de disposição, representando altos riscos e com grande impacto ambiental.

O setor industrial também enfrenta alguns desafios quanto à produção e à liberação de resíduos. A indústria do biodiesel gera uma grande quantidade de glicerol como subproduto, cerca de 10% (m/m). Embora o glicerol seja amplamente utilizado como matéria-prima em várias aplicações industriais, o material é, no entanto, gerado em quantidades muito maiores do que é necessário (ALGOUFI; KABIR; HAMEED, 2017; BARTOCCI et al., 2017; OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2016; WANG, C. et al., 2017).

Neste contexto, a utilização de rejeitos da mineração e do setor industrial, como a LV e o glicerol, além de materiais de baixo custo, como os óxidos de ferro, têm despertado bastante interesse para o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados como catalisadores, visto o elevado potencial deles em diversas reações de interesse industrial e ambiental. Neste

trabalho, a LV foi caracterizada e estudada como catalisador para degradação de contaminantes orgânicos e conversão de álcool.

Foram produzidos seis materiais, sendo a LV previamente submetida a um processo de neutralização utilizando CO_2 (LV_ CO_2), na tentativa de diminuir a concentração de sódio (Na) pela formação de carbonatos e bicarbonatos solúveis que são eliminados durante o processo de lavagem. Após a neutralização, a LV_ CO_2 foi submetida à impregnação com Fe (LV_Fe). O interesse em elevar o teor de ferro do resíduo baseia-se na reconhecida atividade catalítica dos compostos contendo ferro em reações Fenton e tipo Fenton, bem como na intenção de reduzir o teor de sódio do material. Durante o processo de digestão da bauxita, que leva à formação da lama vermelha, os sítios ocupados pelo alumínio na bauxita passam a ser ocupados pelo sódio. O processo de impregnação tem como objetivo trocar os sítios que eram de alumínio por sítios de ferro, fazendo troca catiônica e regenerando sítios 3^+ (CHAGAS; RESENDE; GUERREIRO, 2018). A LV_ CO_2 também foi submetida à impregnação com glicerol, com o objetivo de produzir um material possivelmente magnético e anfifílico (LV_Gli). Também foi feita a impregnação concomitante de 5% em massa de ferro e 5% em massa de glicerol bruto na LV_ CO_2 (LV_FG). As condições de produção deste último material variaram quanto ao tratamento térmico, obtendo-se um material em atmosfera oxidante (LV_ O_2), composto por óxidos distribuídos na superfície da LV, e um material em atmosfera inerte (LV_ N_2), no intuito de obter características anfifílicas (produção de uma parte apolar devido à dispersão de glicerol na superfície). Foram realizados testes de caracterização e avaliação da atividade catalítica dos materiais produzidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Aspectos ambientais têm sido uma das preocupações das empresas, sobretudo em função da escassez dos recursos naturais e da imposição de legislação reguladora. Os resíduos industriais, quando não gerenciados adequadamente, são os grandes responsáveis pela contaminação e a degradação ambiental. Todavia, a formação de resíduos é inerente à maioria dos processos industriais (BSBIOS ENERGIA RENOVÁVEL, 2018).

2.1 Indústria do alumínio

O Brasil é o 11º produtor de alumínio primário, precedido pela China, Rússia, Canadá, Emirados Árabes, Índia, Austrália, Estados Unidos, Noruega, Bahrein e Arábia Saudita; o 3º produtor de bauxita, atrás da Austrália e China e o 3º produtor de alumina, atrás de China e Austrália (“ABAL-Associação Brasileira do Alumínio”, 2018, “MCA Alumínio”, 2018).

O alumínio é obtido a partir da bauxita, um minério que deve apresentar, no mínimo, 30% de óxido de alumínio (Al_2O_3) para que a produção seja economicamente viável. As reservas brasileiras de bauxita, além da ótima qualidade do minério, também estão entre as maiores do mundo. O refinamento da bauxita leva à obtenção da alumina (produto intermediário da produção de alumínio). O Processo Bayer é o meio mais econômico para a obtenção de alumina a partir da bauxita (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL, 2018; MCA ALUMÍNIO, 2018).

2.2 Lama vermelha

A lama vermelha (LV) é o principal resíduo gerado durante o beneficiamento da bauxita para produzir alumina no processo Bayer (BOLANZ et al., 2018). Quase 100% da LV total produzida em todo o mundo, desde 1890

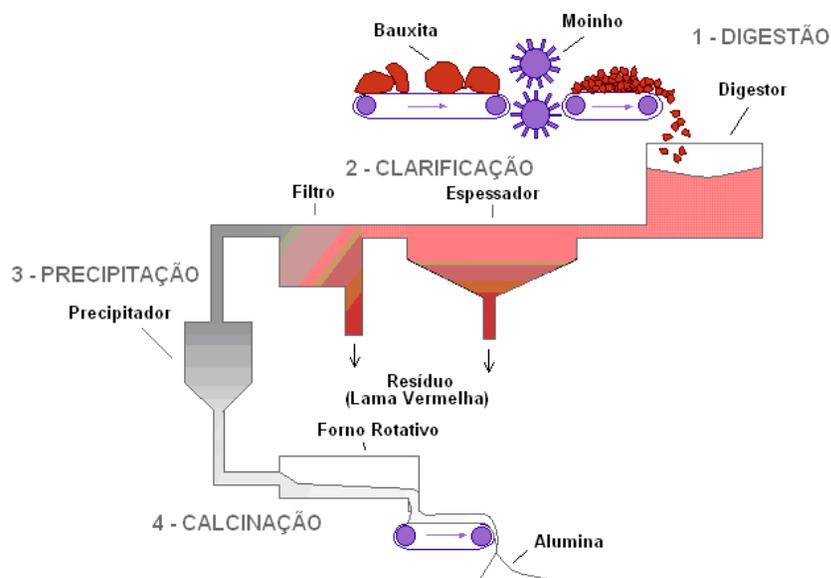
(quando o processo da Bayer começou industrialmente), foram armazenados em instalações especiais conhecidas como áreas de eliminação de resíduos de bauxita, acumulando mais de 3 bilhões de toneladas (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, BAUXITE AND ALUMINA - IAI, 2018; OLIVEIRA et al., 2017; PRADO et al., 2017).

A LV é uma mistura de compostos originalmente presentes no mineral primário, bauxita e de outros formados ou introduzidos durante o ciclo de Bayer. É disposta como uma lama com uma concentração sólida por volta de 10%-30% (m/m), pH na faixa de 13 e alta força iônica (RED MUD PROJECT, 2018). 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.

Nas refinarias, o processo Bayer é composto por quatro passos principais que são: digestão da bauxita, clarificação (no qual a LV é formada), precipitação e calcinação. Antes do início do processo, a bauxita é lavada e esmagada, reduzindo-se o tamanho das partículas e aumentando a superfície disponível para a fase de digestão. As porções de bauxita que apresentam altos níveis de sílica (SiO_2) passam por um processo para remover esta impureza, que pode causar problemas na qualidade do produto final (IAI, 2018).

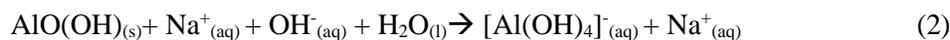
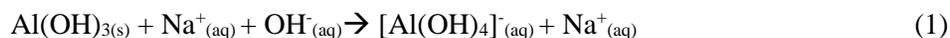
Os estágios do processo Bayer para a produção de alumina estão esquematicamente representados na Figura 1.

Figura 1 Fluxograma e esquema do Processo Bayer.



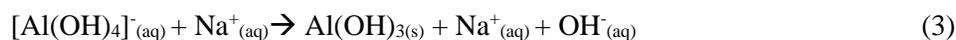
Fonte: Adaptado de International Aluminium Institute (WAO, 2014).

O primeiro estágio é a digestão, que tem como objetivo dissolver os minerais contendo alumínio (gibbsite, boemita e diásporo), enquanto minimiza a dissolução de outras fases minerais com a adição de uma solução de soda cáustica quente (NaOH). As condições dentro do digestor (concentração, temperatura e pressão) são definidas de acordo com as propriedades do minério de bauxita. Geralmente, as temperaturas de operação da digestão estão entre 200 e 240 °C e pressão em torno de 30 bar. A pressão não é importante para o processo como tal, mas é definida pela pressão de saturação de vapor do processo. A dissolução dos minerais, como gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), resulta numa solução supersaturada de íons aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, formando um licor verde (Equações 1 e 2) (IAI, 2018).



O segundo estágio é denominado clarificação, no qual ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor rico em alumínio). Aditivos químicos (floculantes) são adicionados para auxiliar o processo de sedimentação. O resíduo de bauxita é, então, separado e lavado para recuperar sódio e alumínio (que são reutilizados no processo de digestão). Após a lavagem é gerado um resíduo, denominado LV, composto por óxidos metálicos insolúveis que são drenados para áreas de disposição externas à indústria (IAI, 2018).

No terceiro estágio, ocorre a precipitação e, nesta fase, a alumina é recuperada por cristalização. Em seguida, é feita a adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, (inverso da reação de dissolução dos minerais no estágio de digestão). A natureza dos precipitados depende do método e das condições de precipitação, mas, geralmente, inclui Al(OH)_3 e/ou AlOOH (Equação 3) (IAI, 2018).



A alumina cristalizada é encaminhada para a calcinação e o licor residual é recirculado para a etapa de digestão (IAI, 2018).

A calcinação é a etapa final do processo. Nela, a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e, posteriormente, seca. A alumina é calcinada a, aproximadamente, 1.100 °C, para eliminar umidade e água quimicamente ligada, formando cristais de alumina puros (Equação 4) (IAI, 2018).



A alumina, um pó branco, é o produto final do processo Bayer, pronto para embarcar para fundições de alumínio ou para a indústria química (IAI, 2018).

A indústria da alumina produz mais de $1,2 \times 10^8$ toneladas de LV a cada ano e há um registro total de 3×10^9 toneladas em todo o mundo (ZHU; ZHU; WANG, 2017). Normalmente, entre 1,9 e 3,6 toneladas de bauxita são necessárias para produzir uma tonelada de alumina (RED MUD PROJECT, 2018). Todo o restante é descartado como resíduo (LV).

As barreiras mais importantes para a remediação, o uso e a sustentabilidade a longo prazo do gerenciamento de resíduos da bauxita são sua alta alcalinidade e o grande volume gerado e, assim, sua disposição é um grande problema. O tipo de disposição empregada pelas refinarias de alumina varia em todo o mundo, dependendo de fatores como disponibilidade de terra, tecnologia, condições climáticas e geográficas, logística e requisitos regulatórios. As empresas são obrigadas a assegurar que as áreas de eliminação de resíduos de bauxita cumpram os respectivos padrões ambientais. Um dos métodos utilizados é a eliminação a seco, em que, depois de ser lavado, o resíduo é filtrado para produzir um bolo seco (> 65% de sólidos). O resíduo seco é transportado por caminhão para o local em que será armazenado sem tratamento adicional. Este método minimiza a área de terra necessária para armazenamento e o risco de vazamento nas águas subterrâneas. Para os locais com espaço restrito, essa abordagem, geralmente, pode representar a melhor opção. O método mais comum é chamado lagoa de disposição, em que o resíduo é tipicamente depositado como uma pasta diluída e as águas superficiais são coletadas para retornar ao processo de refinação. O projeto, a construção e a operação dessas barragens de armazenamento seguem as diretrizes estabelecidas em cada país e passam por verificações de manutenção. A Virotec International Ltd. (Austrália) patenteou um processo de tratamento para LV que se baseia no uso da água do

mar, que permite a conversão de hidróxido de sódio essencialmente em hidróxidos, carbonatos e hidrocarbonetos de Ca e Mg, sendo o pH da LV reduzido até $\text{pH} < 9$ (RED MUD PROJECT, 2018).

A variação na composição química entre LVs diferentes em todo o mundo é alta. A LV é composta, principalmente, da fração insolúvel do minério de bauxita que permanece após a extração dos componentes contendo alumínio. Óxido de ferro (10-30%), dióxido de titânio (2-15%), óxido de silício (5-20%) e alumina não dissolvida (0-20%) compõem o resíduo, juntamente com uma ampla gama de outros óxidos (Na_2O , CaO , MgO), que variam de acordo com a origem geográfica do minério de bauxita (OLIVEIRA et al., 2017; PRADO et al., 2017; RED MUD PROJECT, 2018). A alta concentração de compostos de ferro na bauxita dá ao subproduto a sua cor vermelha característica e, portanto, seu nome comum, lama vermelha (RESENDE, 2013).

Diversas fases mineralógicas têm sido identificadas na constituição da LV, dentre elas hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita (FeOOH), hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), magnetita (Fe_3O_4), rutilo (TiO_2), anatásio (TiO_2), bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), boemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), perovskita (CaTiO_3), cancrinita sódica ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}].2\text{CaCO}_3.\text{H}_2\text{O}$), katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{12}$) e gesso ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), dentre outras (RED MUD PROJECT, 2018).

De acordo com a literatura, diversas iniciativas interessantes têm sido relatadas e estudadas visando à aplicação da LV no setor produtivo, como matéria-prima em diferentes processos. Dentre essas iniciativas está a sua utilização na produção de materiais para a construção civil (material de filtro cerâmico, cimento, cerâmica) (DODOO-ARHIN et al., 2017; LEMOUGNA et al., 2017; MAN et al., 2017), como catalisador na remoção de compostos sulfurados, conversão de glicerol e degradação de contaminantes orgânicos

(KARIMI et al., 2014; RESENDE et al., 2014), oxidação bifásica de moléculas hidrofóbicas com H_2O_2 (PRADO et al., 2017), material estrutural de preenchimento de aterro usando biorremediação (PANDA et al., 2017), carbonatação (LI et al., 2017) e reações de dessulfurização (PRADO et al., 2017).

Estima-se que entre 2,5 e 5 milhões de toneladas sejam recicladas, anualmente, para a produção de cimento, refratários, melhoria do solo e cobertura de aterros sanitários, sendo todo o restante estocado em lagoas de disposição (IAI, 2018). Apesar das diferentes possibilidades de aproveitamento da LV 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.

Diante do exposto, pode-se considerar que a LV representa um passivo ambiental problemático para a indústria de beneficiamento da bauxita, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição. A conversão de LV em um produto de valor agregado, como um catalisador heterogêneo, visto apresentar óxidos metálicos com reconhecida atividade catalítica, pode ser considerada uma tecnologia promissora e viável para o aproveitamento do resíduo.

A utilização de óxidos de ferro como catalisadores tem sido extensivamente investigada e relatada (ALMEIDA et al., 2017; LIU et al., 2015; LØDENG et al., 2018; MIKENIN et al., 2016; SILVA et al., 2017; ZHU; WACHS, 2017).

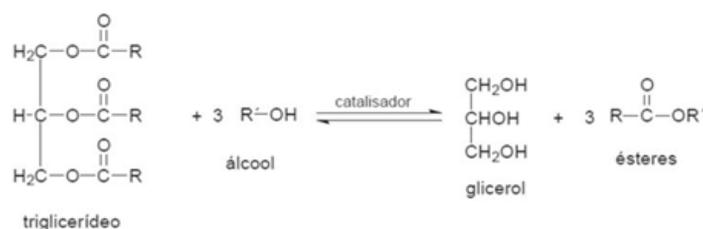
Considerando-se os materiais constituintes da LV, principalmente a presença de fases de óxido de ferro, a realização de estudos utilizando esse resíduo em reações catalíticas de importância tecnológica e ambiental, a fim de minimizar contaminantes e desenvolver tecnologias sustentáveis que sejam

ambientalmente corretas e economicamente viáveis, mostra-se altamente pertinente.

2.3 Glicerol

O biodiesel é um recurso de energia renovável que continua sendo um foco das políticas globais de sustentabilidade ambiental e energética. Com a demanda de energia crescendo continuamente, o biodiesel foi desenvolvido rapidamente. Ao substituir o óleo diesel parcialmente, ele é empregado como combustível complementar, que ajuda a reduzir as emissões de gases poluentes. O biodiesel é considerado um combustível renovável e biodegradável, obtido por meio de um processo de transesterificação no qual óleos de origem vegetal e/ou gorduras animais reagem na presença de um catalisador (usualmente uma base), com um álcool (metanol ou etílico) para produzir os alquil ésteres correspondentes da mistura de glicerídeos que é encontrada no óleo vegetal ou na gordura animal (Figura 2) (PINHEIRO; CÉSAR; BATALHA, 2010).

Figura 2 Reação de transesterificação.



Fonte: Costa Neto et al. (2000).

Atualmente, a adição no diesel mineral é de 8% de biodiesel (B8), conforme determina a Lei nº 13.263/2016 (BRASIL, 2016). A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove), principal entidade

representativa do setor de biodiesel, prevê uma produção de 5,3 bilhões de litros, em 2018, aumento de 25% em relação a 2017, caso seja antecipada para março a mistura de 10% no diesel comercial, o chamado B10. Essa antecipação se vê como mais uma etapa rumo ao emprego intensivo de combustíveis renováveis. Em 2018, o setor trabalhará também pela definição do cronograma de expansão gradual da mistura até B15, para os próximos anos. A atual legislação prevê que a mistura possa chegar até 15%, mediante decisão do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS - ABIOVE, 2018).

A substituição de diesel fóssil por biodiesel pode reduzir a emissão dos principais causadores da poluição atmosférica e gases de efeito estufa em mais de 70% em relação ao diesel mineral, com ganhos expressivos para a saúde humana e o meio ambiente. Desde o início do uso do biodiesel no Brasil, em 2005, 50 milhões de toneladas de CO₂ deixaram de ser lançadas na atmosfera. A legislação define que os biocombustíveis para transportes são variáveis-chave para a melhoria da qualidade do ar e o combate ao efeito estufa (ABIOVE, 2018).

O principal coproduto do processo produtivo do biodiesel é o glicerol, um composto orgânico pertencente à função álcool. Seu nome oficial, atribuído pela IUPAC, é propano-1,2,3-triol e é uma das substâncias químicas que têm recebido atenção dos pesquisadores nos últimos anos (KONAR et al., 2018; OLIVEIRA; SOUZA; MOTA, 2016; SCHUBERT; MU, 2014; YANG et al., 2018).

A composição química do glicerol bruto varia, principalmente, com o tipo de catalisador utilizado para produzir biodiesel, a eficiência do processo e a presença de outras impurezas na matéria-prima. A fração de glicerol é uma mistura que contém sabão, metanol, ésteres, resíduos de óleo, catalisador e água

(ALGOUFI; KABIR; HAMEED, 2017; BARTOCCI et al., 2017; OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2016).

Durante o processo de produção do biodiesel, aproximadamente 10% do volume total gerado são de glicerol. Com a demanda crescente por fontes energéticas renováveis, a produção de biodiesel e, conseqüentemente, de glicerol tem aumentado intensamente. O glicerol é pouco solúvel e, assim, em contato com rios e lagos, se precipita e dificulta a oxigenação dos animais aquáticos; se simplesmente queimado, pode resultar em emissão de acroleína, um composto químico bastante tóxico. Uma grande preocupação do segmento de biodiesel é encontrar soluções que mais bem aproveitem o glicerol do biodiesel. Esses problemas e a quantidade de glicerol gerado mostram a necessidade de produzir materiais economicamente viáveis a partir do glicerol residual (PINHEIRO; CÉSAR; BATALHA, 2010).

O glicerol de alta pureza tem muitas aplicações nas indústrias de alimentos, cosméticos e medicamentos, mas o processo de purificação a partir da mistura bruta é difícil e oneroso, além de ser gerado em quantidades muito maiores do que é necessário (ALGOUFI; KABIR; HAMEED, 2017; BARTOCCI et al., 2017; OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2016; WANG, S. et al., 2017).

A produção de biodiesel em escala global atinge centenas de milhões de litros. Uma estratégia alternativa é a conversão de glicerol em produtos químicos e intermediários importantes (ALGOUFI; KABIR; HAMEED, 2017; BARTOCCI et al., 2017; OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2016). O glicerol pode estar sujeito a uma série de reações químicas, como oxidação, cloração ou desidratação, levando à produção de substâncias novas, que podem ser empregadas em uma variedade de indústrias (Tabela 1).

Tabela 1 Aplicações do glicerol.

Indústrias	Aplicações
Farmacêutica	Anestésicos, xaropes, antibióticos
Cosméticos	Cremses, loções pós-barba, batons
Alimentícia	Adoçantes, conservantes
Tabaco	Composição de filtros de cigarros
Têxteis	Amaciante de fibras
Outras	Lubrificante, tintas, resinas

Fonte: Pinheiro, César e Batalha (2010).

Com isso, o desenvolvimento de novas tecnologias e oportunidades que façam uso direto do glicerol bruto torna-se essencialmente importante para o setor, devido às grandes quantidades de resíduo geradas.

2.4 Processos de oxidação

A contaminação dos recursos hídricos sempre foi um grande problema. Em termos de contaminantes orgânicos nas águas residuais, os processos avançados de oxidação (POAs) baseados em radicais altamente reativos foram amplamente reconhecidos como uma das tecnologias mais excelentes e poderosas, uma vez que podem fornecer degradação quase total (GUO et al., 2018; SARAVANAKUMAR; MUTHURAJ; JEYARAJ, 2018). Eles se baseiam na geração de radicais hidroxila (HO•) poderosos e reativos com potencial de oxidação de 2,8 eV que irão atacar os poluentes orgânicos. O radical hidroxila é um oxidante forte e a sua produção pode ocorrer por muitas vias, ou seja, por diferentes POAs (fotocatálise, ozonólise, processo Fenton (homogêneo), tipo Fenton (heterogêneo) e foto-Fenton), o que permite a escolha do POA apropriado de acordo com as características específicas das necessidades de

tratamento. Durante o tratamento de águas residuais, o HO[•] gerado ataca poluentes orgânicos, podendo convertê-los em CO₂, H₂O e, eventualmente, sais inorgânicos. Os POAs são muito eficazes na degradação de poluentes recalcitrantes e têm muitas vantagens em relação aos processos convencionais, como não seletividade, mineralização de poluentes e facilidade de operação (BELLO; RAMAN, 2017). Diferentes materiais baseados em óxidos de ferros têm sido utilizados em estudos catalíticos envolvendo diversas reações baseadas nos POAs (FONTECHA-CÁMARA et al., 2016; GIANNAKIS et al., 2017; MARTINS et al., 2017; TIAN et al., 2017).

2.5 Contaminantes orgânicos

O rápido desenvolvimento industrial e o crescimento da população contribuíram para a elevada descarga de vários elementos tóxicos, compostos e/ou materiais descartados no meio ambiente, acima da capacidade de degradação natural pelo ecossistema. Muitos novos produtos químicos foram introduzidos para uso sem avaliação adequada de seus riscos ambientais e impactos na saúde humana. A descarga de efluentes industriais não tratados na água e no solo, o uso indiscriminado de pesticidas e fertilizantes na agricultura, o uso não regulamentado de produtos químicos prejudiciais nos produtos de consumo, a falta de sistemas públicos adequados de saneamento nos países em desenvolvimento, o uso de combustíveis fósseis e a extração excessiva de águas subterrâneas são algumas das principais causas de contaminação de água, solo e ar. Embora o crescimento industrial e agrícola e o uso de novos produtos químicos sejam necessários para manter a civilização humana, a comunidade científica enfrenta grandes desafios na tentativa de desenvolver tecnologias verdes para remediação ambiental. A busca de materiais eficazes e de baixo custo, que podem ajudar no tratamento de resíduos liberados no meio ambiente,

é uma questão científica e tecnológica de extrema importância (GUO et al., 2018; SARKAR et al., 2018).

A poluição ambiental é um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade. Os corantes sintéticos são amplamente utilizados em vários ramos da indústria, como a têxtil e a de couro, de papel, de cosméticos, de plásticos e farmacêutica, dentre outras. O setor têxtil, por si só, consome cerca de 60% dos corantes totais produzidos para pintar vários tecidos, mas cerca de 10%-15% dos corantes utilizados para este propósito saem pelos efluentes. Os efluentes dessas indústrias são altamente coloridos e a descarga desses resíduos nas águas receptoras causa graves danos ao meio ambiente. A presença desses corantes nos ecossistemas aquáticos retarda a penetração da luz e, assim, afeta as atividades fotossintéticas da flora aquática, afetando gravemente a fonte de alimento de organismos aquáticos. Além disso, muitos corantes têm efeitos tóxicos, como cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos na vida humana e aquática. Além disso, as águas residuais de corantes são, geralmente, caracterizadas por baixa biodegradabilidade e alto teor de sal, resultando em dificuldades crescentes de tratamento. Portanto, a remoção desses corantes de efluentes industriais se torna um desafio significativo e importante para o meio ambiente e para a sociedade (ABD EL SALAM; ZAKI, 2018; KONICKI et al., 2017, 2018; TIAN et al., 2018; YANG et al., 2018).

Moléculas modelo são, normalmente, empregadas nos estudos envolvendo novos métodos de remoção de contaminantes orgânicos. O azul de metileno está dentre as várias moléculas utilizadas como modelo. Trata-se de é um corante catiônico solúvel em água, pouco tóxico, composto químico aromático heterocíclico com a fórmula molecular de $C_{16}H_{18}ClN_3S$, que tem muitos usos em diferentes campos, como biologia e química. O azul de metileno é facilmente monitorado por espectroscopia na região UV-visível pela forte absorção na região $\lambda_{máx} = 665$ nm e apresenta propriedades semelhantes às dos

corantes têxteis, sendo de difícil degradação; é frequentemente utilizado como modelo de poluente referência por sua facilidade operacional no monitoramento da oxidação, a baixa adsorção em óxidos de ferro e pela natureza da molécula de difícil degradação (ABD EL SALAM; ZAKI, 2018).

Os fenóis são potenciais contaminantes no meio ambiente. Eles são encontrados em águas residuais de vários ramos da indústria, como refinarias, processamento de carvão, produtos farmacêuticos, plásticos e madeira. Os fenóis também são aplicados na formulação de pesticidas, explosivos, drogas e corantes em várias indústrias. Devido à alta toxicidade, difícil degradação e persistência no meio ambiente, eles foram listados como poluentes prioritários, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (CHONG et al., 2018; LI et al., 2018).

2.6 Conversão de álcoois

O isopropanol é um composto orgânico volátil, de fórmula química C_3H_7OH e é amplamente utilizado como solvente em muitas indústrias; em aplicações domésticas, como fluido de limpeza; aplicações médicas, como desinfetantes e na dissolução de contaminantes lipofílicos, na limpeza de dispositivos eletrônicos, também em plásticos, perfumes e cosméticos, além de ser um importante solvente orgânico (HAN et al., 2018). O processo de oxidação catalítica do isopropanol requer o aquecimento de grandes quantidades de gás contendo baixas concentrações de poluente para a temperatura de oxidação (geralmente, 250 a 350 °C para o álcool). Portanto, são necessários catalisadores altamente ativos que funcionem a temperaturas mais baixas (ALI et al., 2014; CHUA; RANGAIAH; HIDAJAT, 2017; WANG; ZHANG; YAN, 2017). A decomposição catalítica do isopropanol tem sido utilizada como uma reação química modelo para a identificação da presença de sítios ácidos e/ou básicos.

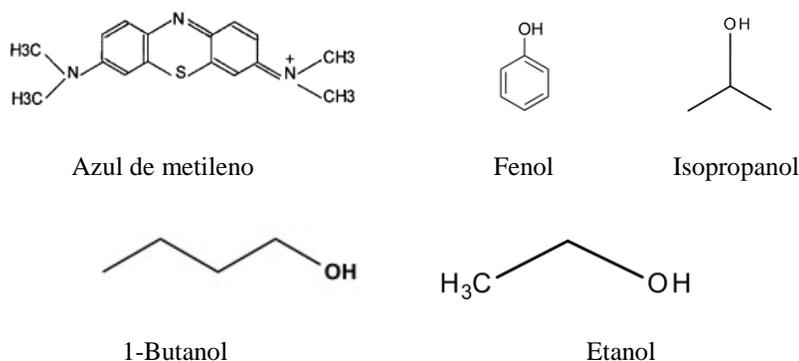
Nela, os sítios ácidos superficiais levam à desidratação do isopropanol (formação de propeno e éter) e os sítios básicos promovem a desidrogenação (formação de acetona) (HASAN; ZAKI; PASUPULETY, 2002). A acetona é um reagente de extrema utilidade. Suas principais aplicações industriais são na síntese do bisfenol A (matéria-prima importante para a obtenção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi, que estão presentes na constituição desde garrafas plásticas até automóveis), síntese do metacrilato de metila (utilizado em produção de televisores de tela plana e monitores de cristal líquido), obtenção de derivados da dibenzilidenoacetona (eficazes como agentes de imagem para o diagnóstico da doença de Alzheimer), como solvente na fabricação de tintas e vernizes, na produção de esmaltes e como principal constituinte de produtos removedores de esmaltes, e como solvente para gases, óleos, etc.) (VELLASCO JÚNIOR, 2011).

O 1-butanol também é um composto orgânico volátil, de fórmula química C_4H_9OH , que se apresenta como um líquido inflamável, com odor característico, que está amplamente presente em águas residuais de indústrias. Ele pode ser liberado para a atmosfera quando empregado como solvente para tintas, revestimentos, vernizes, resinas, etc., representando um risco para a saúde humana (FINOL et al., 2012; ZHAO et al., 2018). O aldeído butírico, de fórmula molecular C_4H_8O , é produto da desidrogenação do 1-butanol. Ele é utilizado na produção de resinas, plastificantes e aceleradores, bem como na fabricação de aromas sintéticos.

O etanol, ou álcool etílico, é um álcool cuja fórmula molecular é C_2H_5OH , líquido, incolor, polar, tóxico em altas concentrações, altamente inflamável e de odor peculiar. No Brasil, a maior parte de etanol é utilizada como combustível, mas também como matéria-prima de tintas e solventes. Há também o etanol hidratado, que tem 5% de água, utilizado na fabricação de alimentos e bebidas, produtos de limpeza, medicamentos, perfumes e

combustível. A desidrogenação catalítica do etanol leva à formação do acetaldeído, utilizado na produção de ácido acético, aldeídos insaturados, piridina, etc. O acetaldeído pode ser obtido comercialmente por meio da oxidação do etileno, porém, envolve o uso de matérias-primas derivadas do petróleo e catalisadores prejudiciais ao meio ambiente. Portanto, esforços significativos têm sido feitos para desenvolver novos processos, mais limpos e sustentáveis (BOLDOG et al., 2018; SAD et al., 2018).

Figura 3 Estruturas dos compostos orgânicos utilizados no trabalho.



Fonte: Gomes (2016), Guillarduci et al. (2006), Merchant et al. (2013), Merck (2018) e Pizzutti et al. (1997).

Neste trabalho são propostas algumas formas para o aproveitamento do resíduo da indústria de alumínio. A LV foi caracterizada e estudada como catalisador em reações de adsorção/degradação de moléculas modelo, como azul de metileno e fenol, e desidrogenação oxidativa de álcoois, como isopropanol, 1-butanol e etanol, além de terem sido realizados testes de estabilidade dos materiais produzidos.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral, na realização deste trabalho, foi utilizar a lama vermelha (LV), resíduo oriundo do processo de extração da bauxita, no desenvolvimento de novos materiais modificados, para serem testados como catalisadores.

3.2 Objetivos específicos

Especificamente, os objetivos foram:

- preparar um material modificado pelo tratamento da LV com CO₂ (LV_CO₂);
- utilizar a LV_CO₂ no preparo de materiais modificados com (FeNO₃)₃.9H₂O (precursor para incorporação de Fe na estrutura da LV a fim de aumentar a atividade catalítica) e glicerol (LV_FG);
- submeter os materiais preparados a tratamentos térmicos em atmosfera oxidante (LV_O₂) e inerte (LV_N₂);
- caracterizar os materiais por diferentes técnicas (TG/DTA, DSC, FRX, FTIR, DRX);
- empregar os materiais preparados como catalisadores em reações de conversão de álcoois, testes de estabilidade e degradação de compostos orgânicos modelo, bem como realizar testes de decomposição de H₂O₂, lixiviação e hidrofobicidade.

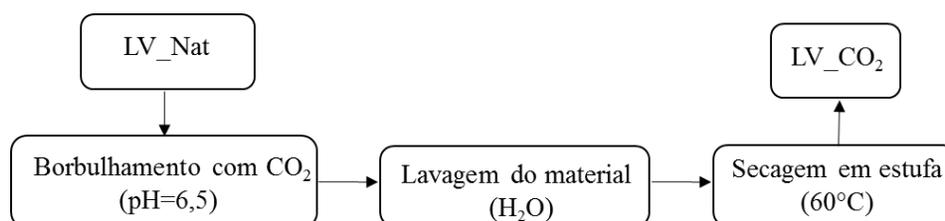
4 EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

A amostra de LV utilizada neste trabalho foi cedida pela Alcoa, posto de operação de Poços de Caldas, Minas Gerais, tendo sido previamente seca em estufa, a 110 °C e, em seguida, macerada em gral de ágata e passada em peneira.

A LV utilizada no preparo dos materiais modificados foi primeiramente neutralizada utilizando-se CO₂. Neste processo, a LV *in natura* foi colocada em uma suspensão aquosa e borbulhada com CO₂ até pH = 6,5, sob um fluxo de 30 mL min⁻¹, proveniente de um cilindro sob pressão e, em seguida, lavada com água. Após este período, o material foi lavado sucessivamente com água; posteriormente foi seca em estufa, a 60 °C, removendo-se o excesso de umidade (LV_CO₂) (Figura 4) O tratamento foi realizado na tentativa de diminuir a concentração de sódio (Na) pela formação de carbonatos e bicarbonatos solúveis que são eliminados durante o processo de lavagem.

Figura 4 Etapas de preparação do material LV_CO₂.

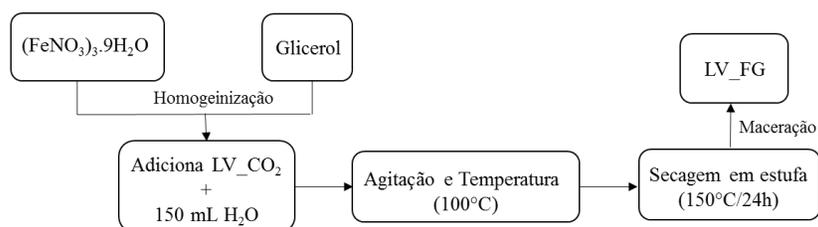


Fonte: Da autora (2018).

O novo material foi preparado utilizando-se a LV_CO₂, 5% de Fe e 5% de glicerina bruta. A glicerina utilizada foi cedida pelo Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais, Gorduras e Biocombustíveis (G-Óleo/UFLA). Colocaram-se 3,61 g de (FeNO₃)₃.9H₂O e 0,4 mL do glicerol em

contato com 50 mL de água e deixou-se sob agitação até homogeneização da solução. Transferiu-se a solução para um béquer contendo 10 g da LV_CO₂ e 150 mL de água. O sistema foi mantido sob agitação e temperatura de 100 °C, até a evaporação da água. O material foi levado à estufa, a 150 °C, por 24 horas. Após a secagem, macerou-se o material em um moinho de bolas (LV_FG) (Figura 5).

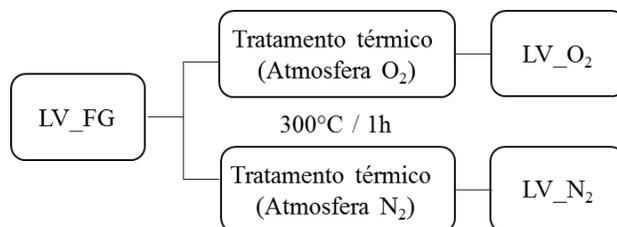
Figura 5 Etapas de preparação do material LV_FG.



Fonte: Da autora (2018).

O material foi tratado termicamente em atmosfera oxidante (LV_O₂) e inerte (LV_N₂), em um forno com ventilação forçada e controlador de temperatura, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 300 °C, na qual permaneceu por 1 hora. O glicerol foi empregado como dispersante para a formação de óxidos na superfície e gerar carbono no material, sendo a LV o suporte (Figura 6).

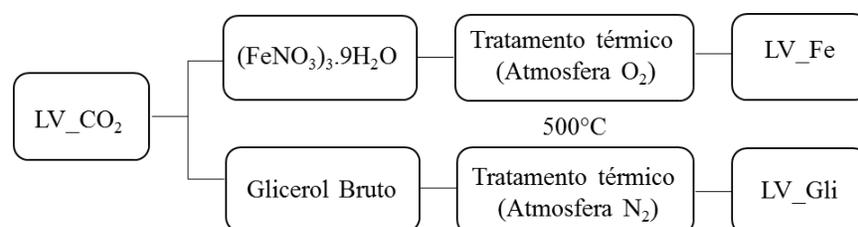
Figura 6 Etapas de preparação dos materiais LV_O₂ e LV_N₂.



Fonte: Da autora (2018).

Para a realização de comparações foram utilizados os materiais tratados com 5% de Fe (LV_Fe), tratados termicamente em atmosfera de ar sintético a 500 °C e o material com 5% de glicerol (LV_Gli), tratado termicamente em atmosfera de N₂, até a temperatura de 500 °C (Figura 7).

Figura 7 Etapas de preparação dos materiais LV_O₂ e LV_N₂.



Fonte: Da autora (2018).

4.2 Caracterização dos materiais

Os materiais de partida para a produção dos catalisadores estudados neste trabalho foram caracterizados quanto à composição mineralógica, determinada pelo método de digestão por ácido sulfúrico. Os resultados foram expressos como óxidos (Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅) (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 1997; RESENDE, 2013). As amostras foram analisadas, quanto ao perfil termogravimétrico, em um analisador termomecânico Shimadzu DTG 60-AH, sob atmosfera de N₂ e de ar sintético, de 25 a 900 °C, com rampa de 10 °C.min⁻¹, a fim de obter o perfil de perda de massa e mudanças de fase dos óxidos. As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram determinadas utilizando-se o equipamento DSC-60A Shimadzu, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 600 °C, sob um fluxo de N₂ e O₂. A análise de fluorescência de raios X para a identificação da composição química dos materiais foi realizada no Departamento de Ciências do Solo da

Universidade Federal de Lavras, em um analisador portátil S1 TITAN LE da marca Bruker, com excitação por tubo de raios X de 50 kV, detector por deriva de silício (DDS). As análises foram realizadas em triplicata.

Os padrões de difração foram obtidos utilizando-se um difratômetro Shimadzu, XRD-7000 com tubo de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas com faixa angular de 10 a 70° em 2θ , utilizando-se passo em $2\theta \cdot \text{min}^{-1}$. A natureza química superficial dos materiais, identificando-se as fases presentes, foram estudadas por infravermelho empregando-se um espectrômetro Fourier Transform Infrared Spectrophotometer IRAffinity-1 (Shimadzu) com faixa espectral de $400\text{-}4.000 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras, usando pastilhas de KBr e análise por ATR. Os materiais obtidos foram colocados em contato com uma mistura de água e hexano, a fim de inferir sobre a presença de grupos anfífilos na superfície do material. Em dois béqueres de 25 mL foram colocados 5 mL de H_2O destilada e 5 mL de hexano. Foram adicionados 20 mg dos materiais em cada béquer e o sistema foi agitado por 1 minuto. Após agitação, deixou-se em repouso por 15 minutos. A fim de evidenciar características magnéticas nos materiais, contou-se com a utilização de um ímã.

4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Decomposição de H_2O_2

A decomposição do H_2O_2 foi medida, pelo volume de O_2 formado (Equação 5), em um sistema fechado com equalizador de pressão, contendo 1 mL de solução 50% de H_2O_2 , 2,5 mL de água destilada e 15,0 mg dos materiais, sob agitação magnética a 25°C e pH 6,0.



O experimento também foi realizado na presença do composto orgânico modelo azul de metileno, na concentração de 50 mg.L⁻¹.

4.3.2 Avaliação da lixiviação dos catalisadores

O material sobrenadante obtido após o teste de decomposição de H₂O₂, tanto em presença de água destilada quanto de azul de metileno, foi centrifugado e filtrado. Em seguida, foi transferido para o sistema fechado com equalizador de pressão contendo 1 mL de solução 50% de H₂O₂, sob agitação magnética a 25 °C e a quantidade volumétrica de O₂ formada foi monitorada.

4.3.3 Adsorção e degradação de compostos orgânicos

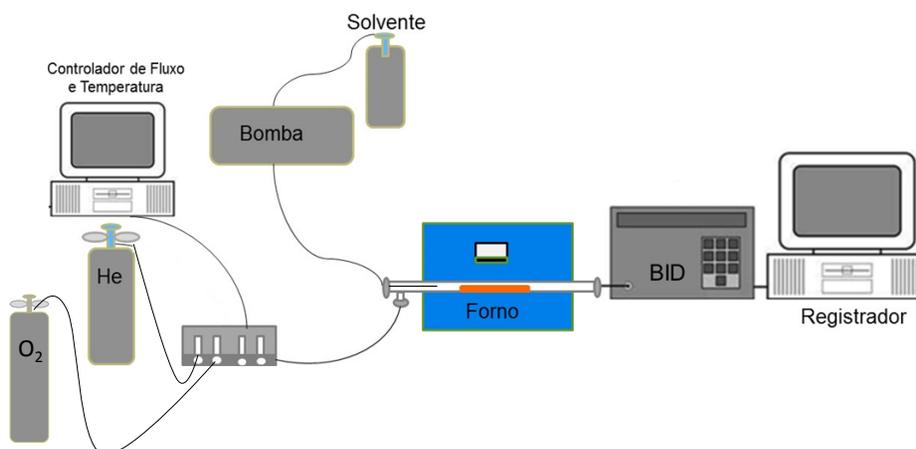
Os materiais preparados foram testados quanto à capacidade de adsorção das moléculas modelo (AM e fenol). Para a obtenção da cinética de adsorção foram utilizados 10 mg dos materiais adsorventes, que foram colocados em contato com 10 mL da solução de AM e fenol 50 mg L⁻¹ e mantidos sob agitação, por 5 horas, à temperatura ambiente (25±1 °C). Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente monitorada por UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC) no comprimento de onda característico de cada molécula utilizada. Todas as soluções tiveram o pH monitorado (pH = 6,0).

As propriedades catalíticas dos materiais também foram testadas por meio da degradação dos compostos azul de metileno e fenol. Os testes foram realizados utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da de AM e fenol 50 mg.L⁻¹ e 0,1 mL de H₂O₂ 50%. Os testes de degradação foram monitorados por medidas espectrofotométricas UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em λ característico de cada molécula orgânica utilizada. Todas as soluções tiveram o pH monitorado (pH = 6,0).

4.3.4 Conversão de álcool

Para analisar a capacidade de conversão de álcoois dos catalisadores foram preparados dois sistemas. Para o primeiro, foram pesados 30 mg do material e inserido em um tubo de quartzo de 0,635 mm de diâmetro interno ($\frac{1}{4}$ "), acomodado em lã de quartzo. O tubo com o material foi inserido em um reator de fluxo contínuo com controlador de temperatura e conectado a uma bomba de reagente. Os álcoois isopropanol, 1-butanol e etanol, como os reagentes a serem convertidos, foram injetados com uma vazão de $0,6 \mu\text{Lmin}^{-1}$ e diluídos em gás He, na vazão de 80 mL min^{-1} . As temperaturas de análise foram ambiente ($27 \text{ }^\circ\text{C}$), $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $300 \text{ }^\circ\text{C}$. As reações também foram realizadas utilizando-se uma mistura de He em uma vazão de 76 mLmin^{-1} e 4 mLmin^{-1} de O_2 . Os produtos formados foram direcionados ao sistema do cromatógrafo em fase gasosa GC-2010 Plus equipado com uma válvula automática de amostragem de gás e com detector de ionização por plasma BID-2010 Plus, coluna RTX – Wax, 30 m, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. (Figura 8).

Figura 8 Ilustração do sistema reacional utilizado para a conversão de álcoois.



Fonte: Da autora (2018).

A formação dos produtos da reação entre o catalisador e os reagentes 1-butanol e etanol foram monitorados pela área do pico dos cromatogramas. Os produtos de reação foram identificados por cromatografia em fase gasosa associada com espectrometria de massas. Os produtos foram coletados em uma seringa tipo gás tight e injetados manualmente no GC-MS. As condições utilizadas foram coluna SLB-TM, programa de aquecimento $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura do injetor $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, razão split 200.

A finalidade do reator foi testar a atividade dos materiais como catalisadores na transformação dos reagentes, visando elevada conversão do álcool e seletividade na formação de produto. Um parâmetro que se usa comumente como medida de capacidade do reator é o tempo médio de reação, ou o tempo espacial (τ), que mede o tempo em que o reagente fica em contato com o catalisador.

$$\tau = \frac{V_{\text{leitocatalítico}}}{V_{\text{azãovolumétrica}}}$$

em que $V_{\text{leitocatalítico}}$ é o volume ocupado por 30 mg de catalisador e $V_{\text{azãovolumétrica}}$ expressa a soma dos volumes do gás de arraste e do reagente utilizado.

O inverso do tempo espacial denomina-se velocidade espacial (ν), que expressa o número de vezes que o reagente passa pela superfície do catalisador.

$$\nu = \frac{1}{\tau}$$

A taxa de reação (Λ) mostra a quantidade de mol de reagente convertido por grama de catalisador a cada minuto ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).

$$\Lambda = \frac{F_{\text{ISO}} \times X_{\text{ISO}}}{M} \times 10$$

em que F_{ISO} expressa o fluxo de reagente na entrada do reator, X_{ISO} expressa a porcentagem de conversão do reagente e M expressa a massa de catalisador utilizado.

A conversão dos reagentes e o rendimento na formação dos produtos foram calculados da seguinte forma

$$\% \text{CONVERSÃO}(X) = 100 \times \left(\frac{A_{\text{ALCOOL}} - A_{\text{FINAL}}}{A_{\text{ALCOOL}}} \right)$$

$$\% \text{RENDIMENTO} = 100 \times \left(\frac{A_{\text{PRODUTO}}}{A_{\text{ALCOOL}} - A_{\text{FINAL}}} \right)$$

em que A é área do sinal no cromatograma.

4.3.5 Estabilidade dos catalisadores

Para os testes de estabilidade dos materiais foram utilizadas as mesmas condições de fluxo de He, O₂ e reagente descritas acima. As análises foram realizadas na temperatura de reação fixa em 300 °C, durante um período de 36 horas e as taxas de conversão e formação de produto foram calculadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

A análise da composição mineralógica dos materiais LV_Nat e LV_CO₂ foi realizada em trabalhos já publicados pelo grupo de pesquisa e são expressos em porcentagem de óxidos (Tabela 2).

Tabela 2 Composição mineralógica da LV_Nat e LV_CO₂.

Materiais	Fe₂O₃%	SiO₂%	Al₂O₃%	TiO₂%
LV_Nat	19,4	20,4	28,0	3,6
LV_CO ₂	20,4	20,6	27,0	2,9

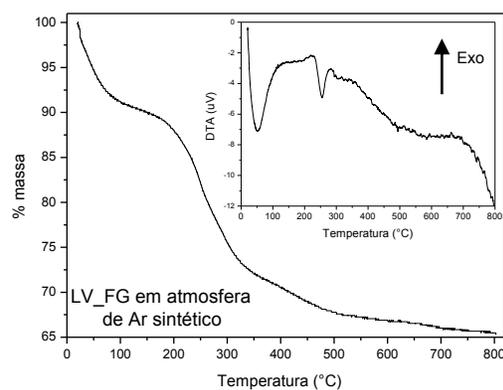
Fonte: Resende (2013).

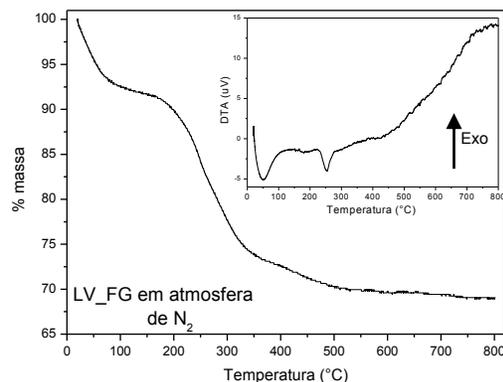
A neutralização da LV_Nat com CO₂ já foi estudada pelo grupo e os resultados mostram a diminuição de cerca de 35% no teor de sódio do material em decorrência do tratamento (CHAGAS; RESENDE; GUERREIRO, 2018; RESENDE, 2013).

5.1.1 Termogravimetria

A termogravimetria do material sintetizado (LV_FG) foi realizada a fim de determinar as melhores condições a serem utilizadas na etapa de calcinação. As análises foram realizadas em atmosfera de N₂ e de ar sintético e apresentaram etapas de perda de massa que estão apresentadas na Figura 9.

Figura 9 Termogramas dos materiais.





Fonte: Resende (2013).

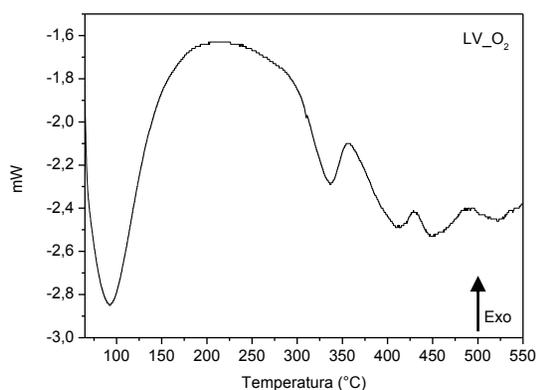
A primeira etapa ocorreu até cerca de 200 °C, atribuída à perda de água de adsorção e desidratação da amostra. Para a análise realizada em atmosfera de ar sintético, a primeira etapa apresentou perda de 11% em massa, enquanto a análise realizada em atmosfera de N₂ apresentou perda de 8% em massa, o que pode ser atribuído à presença de grupos hidrofóbicos no material submetido à atmosfera de N₂, diminuindo a perda de massa em relação à atmosfera oxidante (LUCAS, 2013). Em seguida, houve uma perda de massa no intervalo de temperatura entre 200 °C e 400 °C, com eliminação de 10% e 11% de massa, para as atmosferas de ar sintético e N₂, respectivamente. Essa perda sugere a decomposição da gibsitá em uma alumina de transição (Equação 6) e desidroxilação da goethita (Equação 7), com a formação de hematita (MERCURY; GALDINO; CABRAL, 2010; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

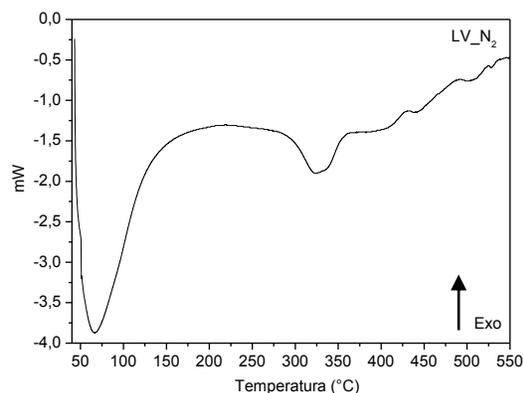


No intervalo de, aproximadamente, 350 °C a 450 °C, a perda de massa pode ser atribuída à remoção da água quimicamente adsorvida e resquícios de matéria orgânica oriunda da síntese do material (CHEN, 2013; DAREZERESHKI, 2011; JEZINI, 2015). Observa-se, no perfil DTA, um evento endotérmico próximo a 100 °C que, possivelmente, é devido à dessorção de água. O segundo evento, por volta de 250 °C, pode estar relacionado à desidroxilação de grupos Fe-OH localizados na superfície dos materiais.

As curvas de DSC para os materiais demonstram eventos característicos de reações endotérmicas (Figura 10).

Figura 10 Termogramas DSC dos materiais.





Fonte: Da autora (2018).

O primeiro, em cerca de 100 °C, refere-se à desidratação do material. O segundo, evento localizado na faixa de 300-350 °C, está relacionado à desidroxilação da fase goethita para a formação de hematita. Entre 400 °C e 550 °C, o perfil endotérmico pode corresponder à transição da fase cristalina da magnetita para hematita.

5.1.2 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica semiquantitativa que fornece a proporção dos elementos presentes na amostra. Na Tabela 3 são apresentados os principais elementos e óxidos detectados e suas respectivas porcentagens. Os resultados da FRX mostrados na Tabela 3 indicam que o material LV_O₂ apresentou maior proporção dos óxidos, o material LV_N₂ pode apresentar parte de sua superfície recoberta de material carbonáceo, provocando uma diminuição na detecção dos óxidos presentes.

Tabela 3 Dados obtidos na análise FRX.

Amostra	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	TiO ₂
LV_O ₂	9,53%	1,14%	31,94%	17,37%	9,35%	2,32%
LV_N ₂	8,99%	1,09%	28,54%	14,33%	8,46%	2,15%

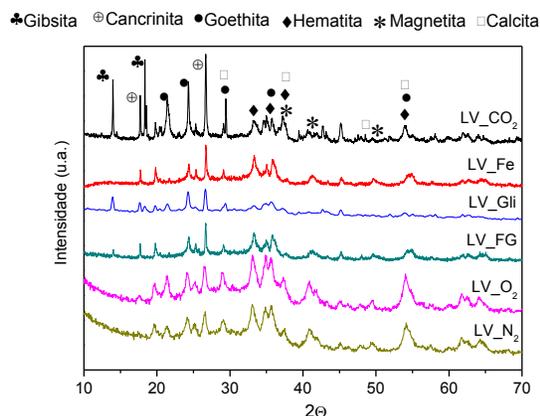
As análises foram realizadas em triplicata e os valores apresentados foram calculados utilizando-se a média aritmética.

Fonte: Resende (2013).

5.1.3 Difração de raios X

Na Figura 11 são mostradas as análises de raios X dos materiais. Utilizando-se a base de dados JCPDS identificaram-se perfis correspondentes a calcita (CaCO₃), fases de óxido de ferro hematita (Fe₂O₃), goethita (FeOOH) e magnetita (Fe₃O₄), gibsita (Al(OH)₃), cancrinita (3Na.Al.SiO₄.CaCO₃) e aluminossilicatos com bandas largas.

Figura 11 Difratograma de raios X dos materiais (K α Cu, 10 a 70°, 2 θ .min⁻¹).



Fonte: Resende (2013).

A difração em $2\theta = 14$ e 18 diminui nos difratogramas dos materiais, o que é explicado pelo fato de que o tratamento térmico em temperaturas por volta

de 250 e 280 °C decompõe a gibbsita (JCPDS 07-0324) e dá lugar a uma fase de alumina. A diminuição das difrações em $2\theta = 21$ a $2\theta = 30$ pode estar associada à decomposição da fase de ferro goethita (JCPDS 29-0713) para a fase hematita (JCPDS 33-0664). Difrações em $2\theta = 17$ e 27 podem ser associadas a cancrinita (JCPDS 34-0176); $2\theta = 33, 35, 36, 41, 49, 54$ e 64 são correspondentes as fases hematita, goethita e magnetita. Nos materiais tratados com matéria orgânica houve o aparecimento de difrações em $2\theta = 41$ e 50 , que podem estar relacionadas à fase de ferro magnetita (JCPDS 88-0315). Difrações menos intensas nas amostras podem sugerir menor cristalinidade e tamanho de partículas (BORRA et al., 2015; DODOO-ARHIN et al., 2017; LEMOUGNA et al., 2017; NI et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2017; PANDA et al., 2017).

Utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 8) e os valores de largura meia altura (w) dos picos mais intensos em 2θ foi possível calcular o tamanho de cristalito para os materiais (Tabela 4).

$$I = \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Equação 8})$$

Tabela 4 Ajuste Gauss para as fases Gt e Hm dos materiais.

Material	Goethita		Hematita	
	Cristalito / nm	W	Cristalito / nm	w
LV_CO ₂	32,19	0,27	26,6	0,39
LV_Fe	32,22	0,22	9,94	0,84
LV_Gli	22,09	0,34	23,94	0,38
LV_N ₂	11,65	0,62	6,36	1,25
LV_O ₂	11,25	0,64	5,84	1,41

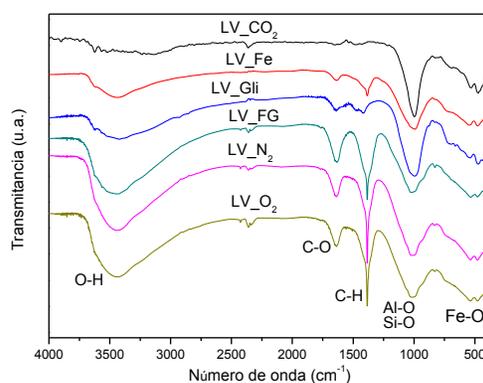
Fonte: Da autora (2018).

Os valores apresentados na Tabela 4 mostram que o tratamento com Fe e glicerol feito nos materiais levou à amorfização dos mesmos, apresentando alargamento do ângulo das difrações (maior valor de w) e menor cristalinidade. Pode-se inferir, desse modo, que a matéria orgânica levou à diminuição da cristalinidade, pela quebra dos cristais já presentes nos materiais. Por meio dos difratogramas obtidos, o material LV_Fe apresentou maior cristalinidade das fases analisadas frente ao precursor de glicerol

5.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 12 são apresentados os espectros de infravermelho de transmitância (FTIR) feitos com pastilha de KBr dos materiais.

Figura 12 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais utilizando pastilhas de KBr.



Fonte: Resende (2013).

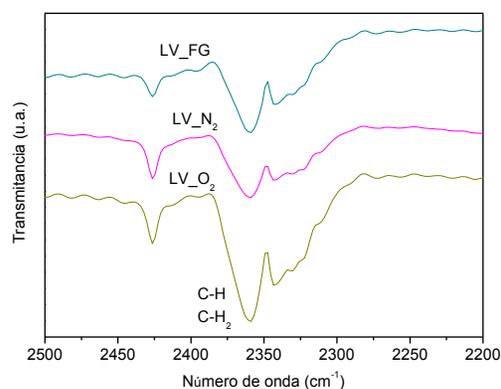
O estiramento vibracional de hidroxilas coordenadas à estrutura dos óxidos de ferro goethita e hematita, como a presença de água adsorvida, é

atribuída à banda na região de 3.500 cm^{-1} . Em materiais contendo glicerol são observadas bandas características de ligações OH de álcool entre $3.000\text{-}3.500\text{ cm}^{-1}$. 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} . A ligação característica C=C em estruturas de carbonila ou grupos carboxila normalmente aparece na região de 1.696 a 1.575 cm^{-1} . A forte intensidade da banda por volta de 1.400 cm^{-1} nos espectros dos materiais sintetizados com glicerol está associada ao grupo CH. Bandas sobrepostas situadas na região de 1.000 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular da ligação Al-O e Si-O, e também podem ser características do estiramento C-O da molécula do glicerol. Nos espectros são observadas bandas de absorção típicas dos óxidos presentes na lama vermelha. Em 530 e 470 cm^{-1} , pode-se observar banda referente à ligação Fe-O de hematita e goethita (ARAÚJO et al., 2016; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; DAREZERESHKI, 2011; HAZIMAH; OOI; SALMIAH, 2003; LEMOUGNA et al., 2017; NATH; SAHOO; SAHOO, 2015; SAHU et al., 2013; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 2005; SMICIKLAS et al., 2014; VEGA; VALDÉS, 2018; ZELENT; NUCCI; VANDERKOOI, 2004).

A análise por ATR mostrou perfil similar ao do resultado obtido com pastilhas de KBr, com a ressalva da banda na região de 3.500 cm^{-1} menos pronunciada, atribuída à presença de água adsorvida, o que pode ser explicado pela umidade adquirida na pastilha de KBr.

Nos espectros dos materiais sintetizados (Figura 13) observou-se uma banda na região de 2.425 cm^{-1} , característica de grupos CH e CH_2 associados à incorporação de matéria orgânica na estrutura deles (IONASHIRO, 2004).

Figura 13 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais utilizando pastilhas de KBr.

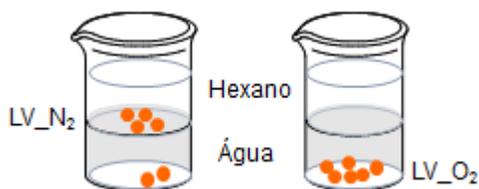


Fonte: Da autora (2018).

5.1.5 Teste de hidrofobicidade

A fim de inferir sobre a natureza anfifílica dos materiais foi realizado um teste com água e hexano, como mostrado na Figura 14.

Figura 14 Ilustração do teste de hidrofobicidade.



Fonte: Da autora (2018).

Devido à diferença de densidade, a porção de hexano ficou na parte superior e a água, na parte inferior do béquer. Ao colocar o material LV_N₂ em contato com a mistura heterogênea (água + hexano), agitou-se com um bastão de

vidro e deixou-se em repouso por 15 minutos. Depois desse tempo, parte do material ficou na interface e algumas partículas foram para o fundo do béquer. Ao colocar a mesma quantidade do material LV_O₂ utilizando-se as mesmas condições, toda a massa foi para o fundo do béquer. Pode-se inferir que o material LV_N₂ apresenta características hidrofóbicas, enquanto o material LV_O₂ apresenta características hidrofílicas.

5.1.6 Teste da evidência de magnetização

Para avaliar a presença de propriedades magnéticas no material tratado com matéria orgânica foi utilizado um ímã. Ao colocá-lo em contato com o material, foi perceptível a atração do pó pelo ímã. O material não calcinado não apresentou nenhuma atração na presença do ímã (Figura 15).

Figura 15 Ilustração da evidência de magnetização dos materiais.



Fonte: Da autora (2018).

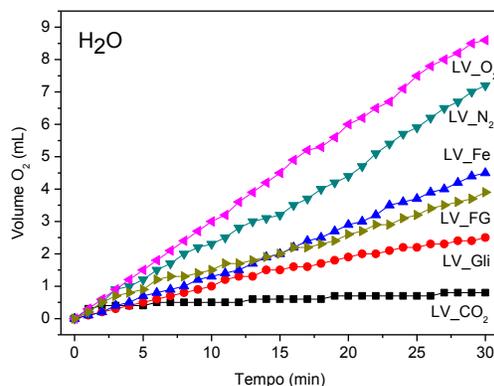
5.2 Testes catalíticos

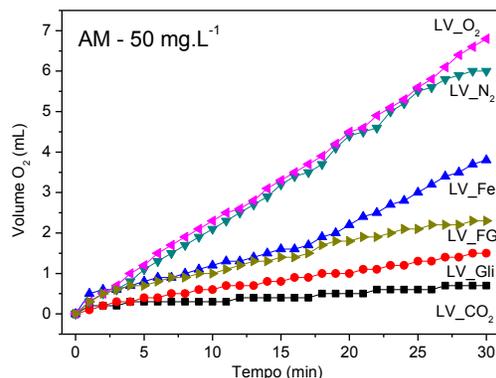
5.2.1 Decomposição de H₂O₂ e lixiviação

Na Figura 16 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 H_2O_2 , por meio da formação de O_2 .

Os materiais produzidos mostraram-se muito superiores em relação aos seus precursores, com capacidade de decomposição de, aproximadamente, 7,2 mL de O_2 para a LV_ N_2 e 8,6 mL para a LV_ O_2 , após 30 minutos. O precursor LV_FG mostrou-se menos ativo com capacidade de decomposição de, aproximadamente, 3,9 mL de O_2 . O material LV_Fe mostrou atividade de ~4,5 mL e o precursor somente com glicerol (~2,5 mL), evidenciando que a presença dos íons ferro contribui positivamente para o aumento da atividade do catalisador. Os testes de decomposição também foram realizados na presença de composto orgânico, a fim de se inferir sobre o mecanismo de decomposição.

Figura 16 Decomposição de H_2O_2 na presença de água e AM.





Fonte: Da autora (2018).

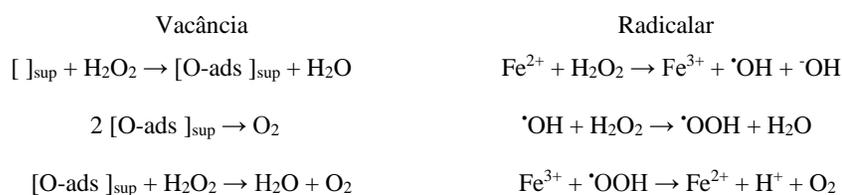
Na decomposição de peróxido de hidrogênio em presença do composto orgânico, o perfil de evolução foi o mesmo observado na presença de água, sendo os materiais produzidos LV_O₂ e LV_N₂ com maior poder catalítico, comparados aos seus precursores. Pelos resultados mostrados na Figura 16, a reação segue o mecanismo do tipo vacância, em que não há inibição do volume de O₂ formado. Os mecanismos mais relatados são o via radicalar e o tipo vacância.

No mecanismo tipo vacância, a decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre na superfície do catalisador, em que um átomo de oxigênio da molécula de H₂O₂ é adsorvido em um sítio vacante. Esse oxigênio pode interagir com outro oxigênio adsorvido ou com uma molécula de H₂O₂, levando à formação de O_{2(g)}. A presença do composto orgânico não interfere de forma significativa na formação de O₂, que acontece na superfície do catalisador (RESENDE, 2013).

No mecanismo via radicalar (Figura 18), a formação de O₂ é inibida na presença de compostos orgânicos, pois o radical hidroxila pode atuar como oxidante, levando a uma competição entre a geração de O₂ e à oxidação do

composto orgânico, provocando diminuição na formação de O₂. Neste sistema, o catalisador é oxidado, doando um elétron para H₂O₂, que se decompõe formando o íon (OH⁻) e o radical hidroxila (OH[•]). Esse radical pode reagir com outra molécula de H₂O₂, produzindo o radical hidroperóxido, que é capaz de regenerar o catalisador, levando à formação H⁺ e O₂ molecular (RESENDE, 2013). (Figura 17).

Figura 17 Representação da decomposição de H₂O₂ nos mecanismos do tipo vacância e via radicalar



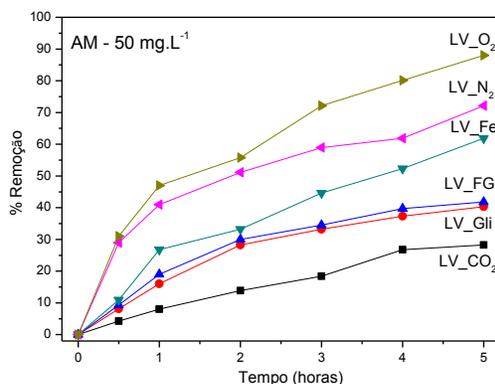
Fonte: Adaptado de Costa et al. (2010) e Resende (2013).

O teste de lixiviação foi realizado utilizando-se todos os materiais. Eles foram conduzidos utilizando-se o sobrenadante e H₂O₂. Não foi observada nenhuma atividade na evolução de O₂, tanto na presença de água quanto na presença de AM.

5.2.2 Adsorção e degradação de compostos orgânicos

Os testes de adsorção (ADS) e degradação (DEG) feitos com o composto orgânico modelo azul de metileno são mostrados na Figura 18.

Figura 18 Degradação da molécula modelo azul de metileno (50 mg L^{-1}) dos materiais.



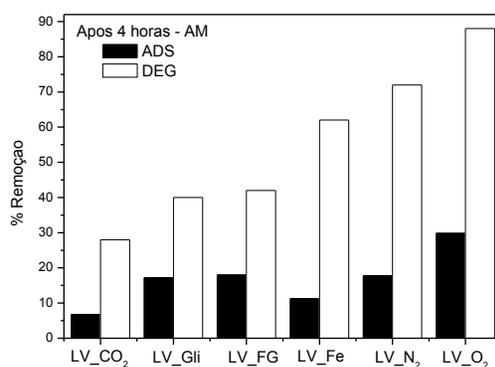
Fonte: Da autora (2018).

Pode-se observar que o tratamento com ferro e glicerol promoveu um aumento na atividade do catalisador, corroborando os resultados de decomposição de peróxido de hidrogênio. Após 5 horas de reação, o material LV_N₂ foi capaz de remover ~72% da coloração da solução na presença de H₂O₂, enquanto o material LV_O₂ apresentou remoção de 88%. Para a degradação do orgânico catiônico azul de metileno, o material LV_O₂ apresentou o melhor desempenho. Os precursores apresentaram capacidade de degradação de 28%, 40%, 42% e 62% para LV_CO₂, LV_Gli, LV_FG e LV_Fe, respectivamente.

Todos os materiais apresentaram alguma capacidade de adsorção (Figura 19), podendo-se inferir que ambos os processos (adsorção e degradação) contribuem para a remoção do composto orgânico, em que o processo de degradação seria favorecido por uma etapa de adsorção, fato já relatado na literatura (BENTO et al., 2016; RESENDE, 2013). Assim, sugere-se que aconteça o efeito da concentração; a degradação é favorecida pela concentração

de corante na superfície do material, por meio da etapa de adsorção. Foram realizados testes de branco, contendo somente AM e H_2O_2 , durante as mesmas 5 horas de reação, não havendo mudança significativa na descoloração da solução.

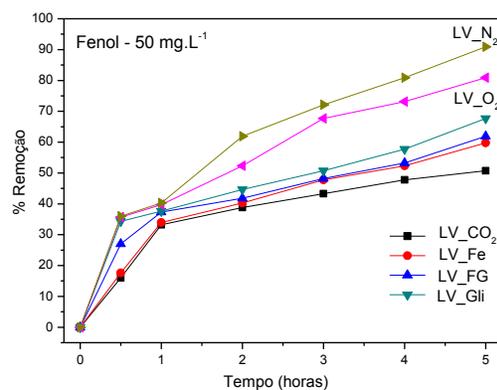
Figura 19 Adsorção e degradação da molécula modelo AM (50 mg L^{-1}) dos materiais.



Fonte: Da autora (2018).

Os testes catalíticos também foram realizados na presença do composto orgânico fenol. Ao se utilizar um composto mais apolar (fenol), se comparado ao AM, o material LV_N₂ apresentou a melhor atividade catalítica (remoção de 91% da concentração da solução), o que pode ser associado à presença de material carbonáceo na superfície, que a deixa mais apolar; assim, uma molécula com tais características teria uma melhor interação com a superfície do catalisador. O material LV_O₂ apresentou remoção de 81% da coloração. Os precursores foram menos ativos removendo-se 51%, 68%, 62% e 60%, para LV_CO₂, LV_Gli, LV_FG e LV_Fe, respectivamente (Figura 20).

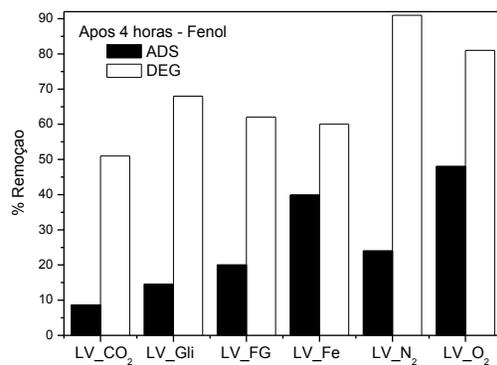
Figura 20 Degradação da molécula de fenol (50 mg L^{-1}) dos materiais.



Fonte: Da autora (2018).

Todos os materiais apresentaram alguma capacidade de adsorção da molécula de fenol (Figura 21).

Figura 21 Adsorção e degradação da molécula de fenol (50 mg L^{-1}) dos materiais.



Fonte: Da autora (2018).

O mesmo perfil do composto AM foi observado, sugerindo que há uma concentração do fenol na superfície do material para posterior degradação. Dessa forma, a composição química superficial é de grande importância, por isso a interação dos grupos apolares do material LV_N₂ com o fenol contribui para a sua melhor atividade.

O fenol adsorve mais do que o azul de metileno. Isto também pode ser relacionado com o tipo de carga presente na superfície dos materiais e dos compostos orgânicos no pH da reação. O corante catiônico AM adsorve menos na superfície dos óxidos, devido à presença de cargas positivas (MAGALHÃES, 2008).

5.2.3 Conversão de álcool

A configuração dos parâmetros de um reator é essencial para obter um grau de conversão eficiente. Tempo e velocidade espacial foram calculados conforme descrito no subitem 4.3.4 e são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Dados de tempo e velocidade espacial para os materiais em relação aos álcoois utilizados.

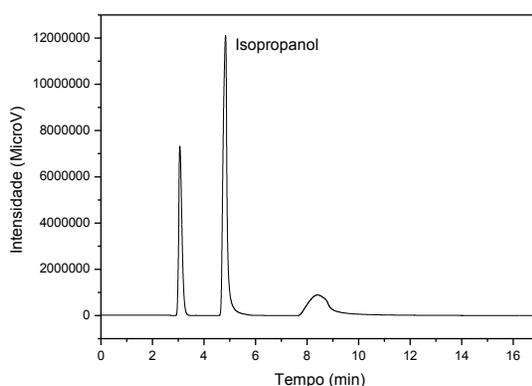
Isopropanol		
Material	τ (min)	ν (min ⁻¹)
LV_O ₂	4,59x10 ⁻⁴	2.178,6
LV_N ₂	3,68x10 ⁻⁴	2.717,3
1-Butanol		
Material	τ (min)	ν (min ⁻¹)
LV_O ₂	4,59x10 ⁻⁴	2.178,6
LV_N ₂	3,68x10 ⁻⁴	2.717,3

Etanol		
Material	τ (min)	ν (min ⁻¹)
LV_O ₂	4,58x10 ⁻⁴	2.183,4
LV_N ₂	3,67x10 ⁻⁴	2.724,7

Fonte: Da autora (2018).

A fim de obter o perfil de retenção dos reagentes utilizados foram realizadas medidas cromatográficas dos padrões. Na Figura 22 observa-se o cromatograma do álcool isopropanol.

Figura 22 Cromatograma do padrão de isopropanol.



Fonte: Da autora (2018).

O tempo de retenção observado para o isopropanol foi de 4,97 minutos. Os tempos de retenção correspondentes a impurezas do gás He foram observados em 3,0 e 9,0 minutos. A análise foi realizada com uma vazão de 0,6 uLmin⁻¹ do reagente diluído em gás He na vazão de 80 mLmin⁻¹ em temperatura ambiente, no tempo de 17 minutos.

Após a análise do padrão, as análises contendo os materiais foram realizadas utilizando-se variações de temperatura entre a ambiente (27 °C) e 300 °C, temperatura esta em que foram realizados os tratamentos térmicos nas amostras. Foram realizadas análises utilizando-se somente He como gás de arraste e utilizando-se uma mistura de He + O₂. A adição do O₂ no meio reacional tem a finalidade de aumentar a atividade do catalisador na degradação do álcool.

As taxas de conversão do álcool foram calculadas de acordo com as equações descritas no subitem 4.3.4 e apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 Conversão do isopropanol para os catalisadores em diferentes temperaturas.

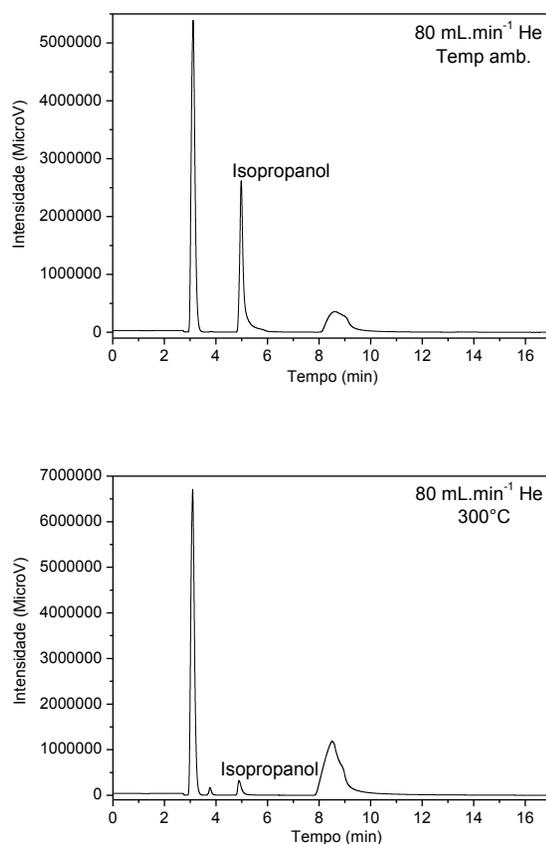
Material LV_O ₂ com o reagente isopropanol						
Fluxo	80 mLmin ⁻¹ He			76 mLmin ⁻¹ He + 4 mLmin ⁻¹ O ₂		
Temperatura	100 °C	200 °C	300 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Conversão	5%	22%	83%	10%	37%	87%
Material LV_N ₂ com o reagente isopropanol						
Fluxo	80 mLmin ⁻¹ He			76 mLmin ⁻¹ He + 4 mLmin ⁻¹ O ₂		
Temperatura	100 °C	200 °C	300 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Conversão	5%	13%	88%	14%	26%	98%

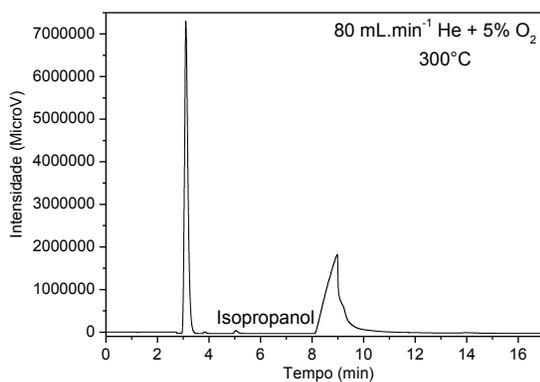
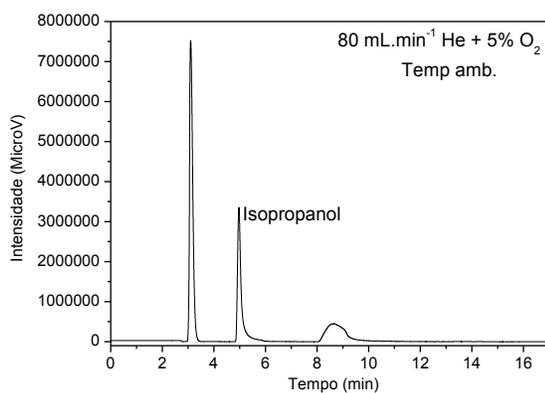
Fonte: Da autora (2018).

Para ambos os materiais, a conversão do reagente foi mais eficiente com o aumento da temperatura de reação, obtendo-se o melhor percentual de conversão em 300 °C. Outro fator observado foi que a presença de um fluxo de 5% de O₂ em relação ao He no meio reacional proporcionou melhores taxas de conversão do álcool. A presença do O₂ estaria ativando a superfície do material e, conseqüentemente, melhorando sua atividade. A melhor conversão de

isopropanol foi obtida pelo material LV_N₂, em que a presença de grupos carbônicos na superfície pode retardar a sua oxidação e, assim, a atividade catalítica ser mais pronunciada. Os cromatogramas de conversão do isopropanol com o material LV_N₂ na ausência e na presença de um fluxo de 5% O₂ obtido à temperatura ambiente e a 300 °C são apresentados na Figura 23.

Figura 23 Cromatogramas de conversão de isopropanol para o catalisador LV_N₂

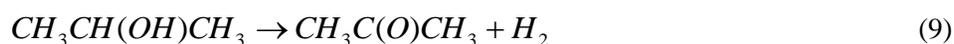




Fonte: Da autora (2018).

A formação de produto obtido para a conversão do isopropanol foi fortemente influenciada pela temperatura; somente em 300 °C foram observados sinais referentes a algum produto da reação. Assim como na conversão do álcool, a presença de oxigênio no meio reacional propiciou uma maior formação de produto, exceto para o material LV_N₂ com o reagente, fato que pode ser associado à oxidação exaustiva do álcool a ácido carboxílico ou à oxidação completa do álcool.

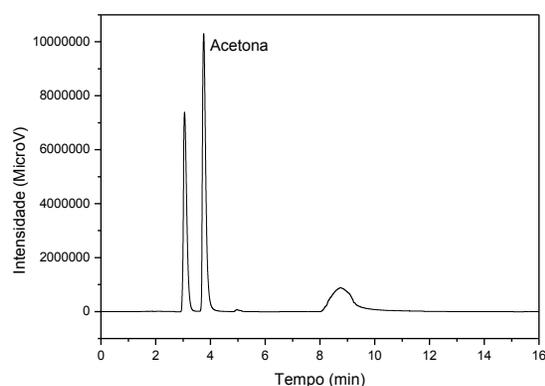
Já é relatado que a decomposição do isopropanol pode ocorrer por duas vias. a desidratação ou a desidrogenação. O produto da reação de desidrogenação do isopropanol é a acetona (Equação 9) (HASAN; ZAKI; PASUPULETY, 2002; KIRPSZA et al., 2018).



Essa reação é endotérmica, portanto, sua conversão é favorecida pelo aumento da temperatura, fato observado nos cromatogramas obtidos (BALLERINI, 2008).

Foi realizada uma análise cromatográfica do padrão de acetona, a fim de obter o tempo de retenção da molécula e comprovar a sua formação na presença dos materiais (Figura 24).

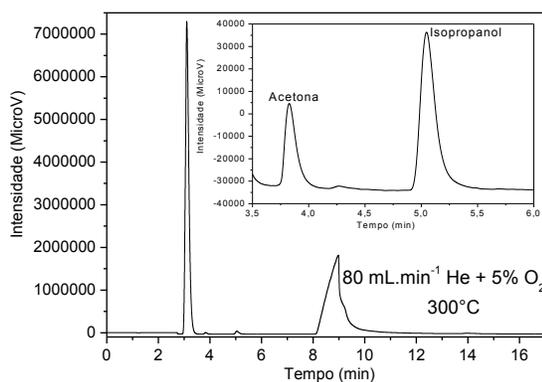
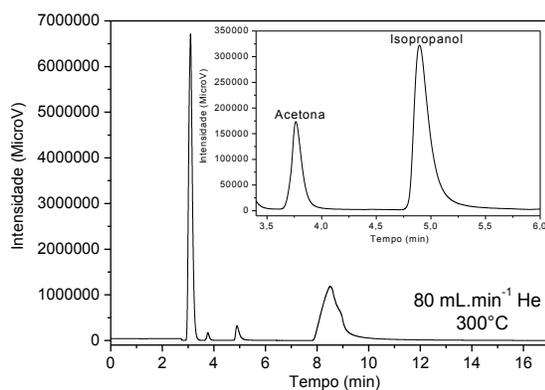
Figura 24 Cromatogramas de acetona.



Fonte: Da autora (2018).

Na Figura 25 são apresentados os cromatogramas da formação de acetona utilizando o material LV_N₂ na ausência e na presença de um fluxo de 5% O₂ obtido na temperatura de 300 °C.

Figura 25 Cromatogramas da formação de acetona.



Fonte: Da autora (2018).

Na Tabela 7 mostram-se os valores correspondentes para a formação de acetona na presença dos materiais, com fluxo de He e He+5% O₂.

Tabela 7 Percentual de formação de acetona para a conversão do isopropanol.

Sinais	T retenção=3,8	
	Acetona	
Fluxo	He	He + O ₂
LV_O ₂	24%	44%
LV_N ₂	72%	57%

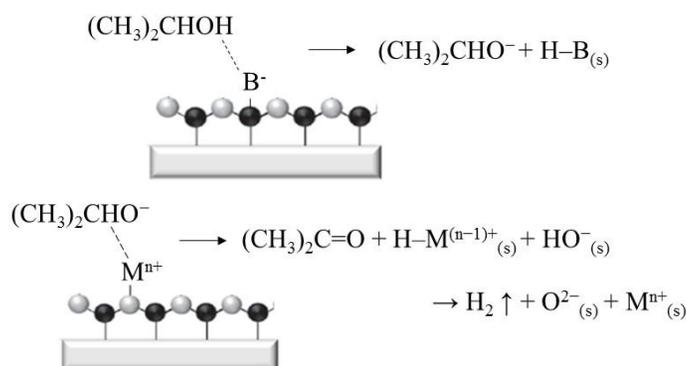
*Percentuais em relação às áreas.

Fonte: Da autora (2018).

A seletividade quanto à formação de acetona pode estar ligada ao tipo de sítios presentes na superfície do material. A desidratação de isopropanol seria conduzida pelos sítios ácidos e a desidrogenação atribuída a ambos, sítios ácidos e básicos. Em vista disso, de maneira geral, pode-se inferir que os materiais apresentam sítios ácidos e básicos, evidenciado pela formação de acetona como único produto (BALLERINI, 2008; HASAN; ZAKI; PASUPULETY, 2002; WUÓ, 2010).

Como observado na análise DRX, o tratamento com Fe e glicerol levou à amorfização dos materiais, o que pode propiciar o aumento do número de sítios básicos no catalisador, levando à alta seletividade na formação de acetona (FAJARDO, 2004). A disponibilidade de sítios redox na superfície ($M^{n+}/M^{(n-1)+}$) também pode aumentar a taxa de desidrogenação do álcool. O processo começaria com a abstração de hidrogênio do grupo OH sob a forma de próton H^+ por um sítio básico de Lewis (O^{2-}) ou Brønsted (OH^-), seguido da abstração de um íon hidreto (H^-) do átomo de carbono terciário por um local de sítio ácido de Lewis redutível (M^{n+}) (Figura 26) (HASAN; ZAKI; PASUPULETY, 2002).

Figura 26 Esquema representativo da desidrogenação de isopropanol e formação de acetona por sítios ácidos e básicos.



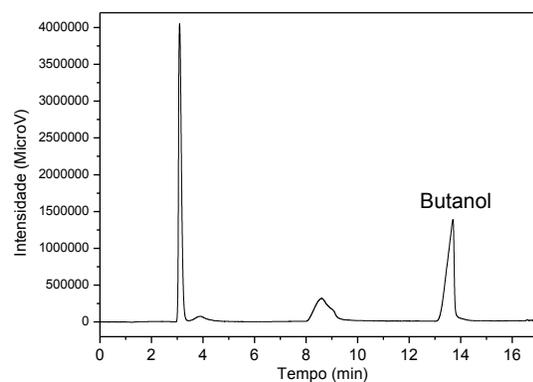
Fonte: Adaptado de Hasan, Zaki e Pasupulety (2002).

Para liberar H_2 e acetona na reação, em algum momento, é susceptível envolver um sítio básico para aceitar H^+ do grupo OH e um sítio ácido para aceitar H^- do átomo de carbono terciário. Os dois sítios devem coexistir, preferencialmente (HUSSEIN et al., 1989).

Os materiais precursores também foram avaliados quanto à capacidade de conversão de isopropanol e formação de acetona. O material LV_Fe apresentou conversão de isopropanol de ~40% a 300 °C. Já o material LV_Gli teve maior capacidade de conversão de isopropanol em relação ao precursor com ferro, convertendo ~75% a 300 °C.

Outro álcool utilizado no trabalho foi o 1-butanol. O tempo de retenção observado para o 1-butanol foi de 13,67 minutos. Os tempos de retenção correspondentes a impurezas do gás He foram observados em 3,0 e 9,0 minutos. A análise foi realizada com uma vazão de $0,6 \text{ uLmin}^{-1}$ do reagente diluído em gás He na vazão de 80 mLmin^{-1} , em temperatura ambiente, no tempo de 17 minutos. O cromatograma do padrão do álcool pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 Cromatograma do padrão de 1-butanol.



Fonte: Da autora (2018).

Para as conversões obtidas com os materiais, na presença do álcool 1-butanol, os valores são apresentados na Tabela 8.

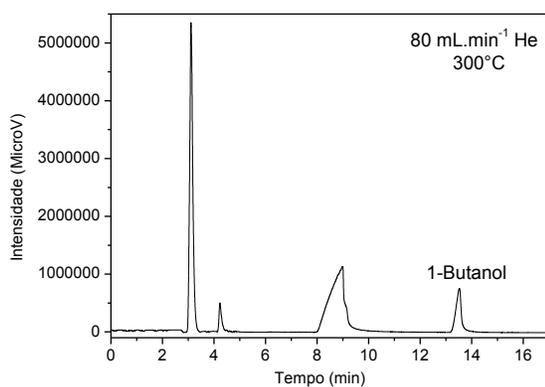
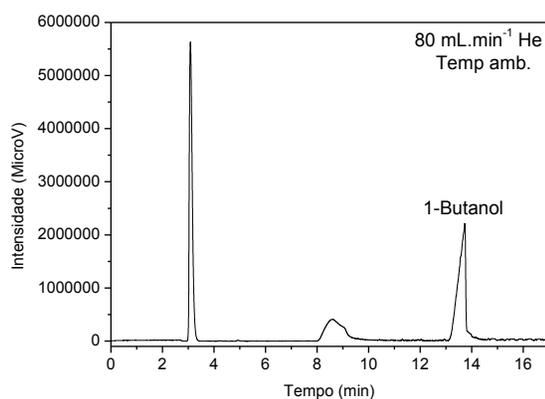
Tabela 8 Conversão do 1-butanol para os catalisadores em diferentes temperaturas.

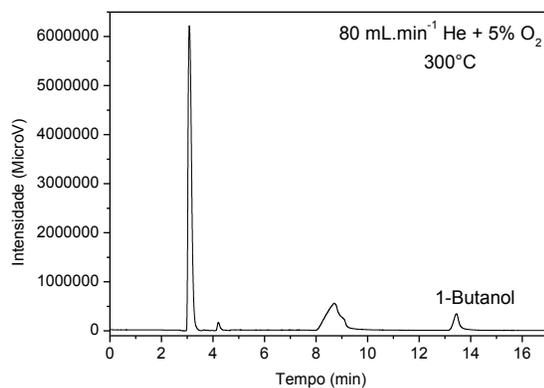
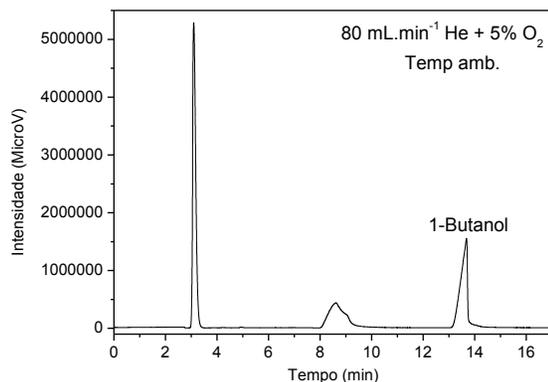
Material LV_O ₂ com o reagente 1-butanol						
Fluxo	80 mLmin ⁻¹ He			76 mLmin ⁻¹ He + 4 mLmin ⁻¹ O ₂		
Temperatura	100 °C	200 °C	300 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Conversão	2%	12%	27%	18%	54%	59%
Material LV_N ₂ com o reagente 1-butanol						
Fluxo	80 mLmin ⁻¹ He			76 mLmin ⁻¹ He + 4 mLmin ⁻¹ O ₂		
Temperatura	100 °C	200 °C	300 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Conversão	28%	29%	74%	8%	15%	83%

Fonte: Da autora (2018).

Para ambos os materiais, o perfil de conversão dos reagentes foi o mesmo observado com o isopropanol. Com o aumento da temperatura de reação, maiores taxas de conversão são observadas, assim como a presença do fluxo de 5% de O₂ em relação ao He proporciona melhores resultados. A superfície do material LV_N₂ também foi a mais ativa na presença do 1-butanol. Seus cromatogramas na ausência e na presença de um fluxo de 5% O₂ obtido à temperatura ambiente e a 300 °C são apresentados na Figura 28.

Figura 28 Cromatogramas de conversão de 1-butanol para o catalisador LV_N₂.



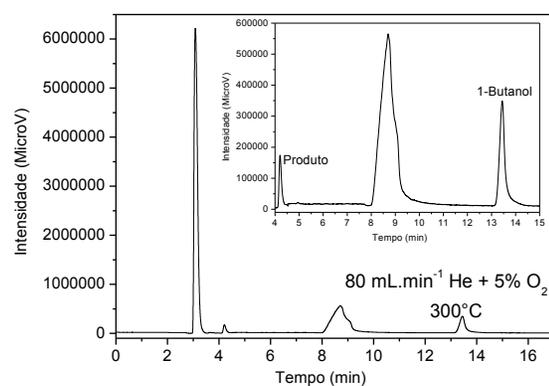
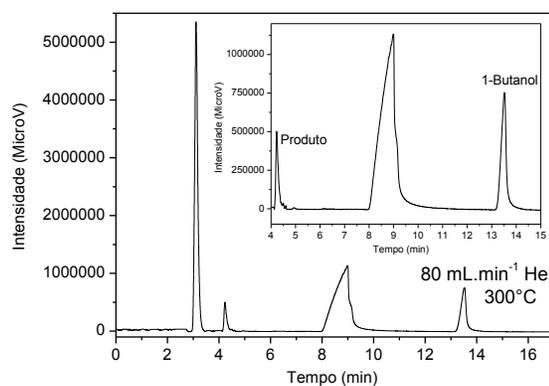


Fonte: Da autora (2018).

Assim como na conversão do álcool na presença de oxigênio no meio reacional, a formação de produto foi mais pronunciada para o material LV_O₂. Já para o material LV_N₂, a formação do aldeído diminuiu na presença de O₂, fato que pode ser associado à oxidação exaustiva do álcool a outros produtos, como ácido carboxílico. A literatura traz resultados da oxidação do 1-butanol, tendo o mesmo comportamento sido observado devido à presença de O₂ para catalisadores à base de Mn suportados (PRABU et al., 2016). Os cromatogramas

na ausência e na presença de um fluxo de 5%O₂ obtido a 300 °C são apresentados na Figura 29.

Figura 29 Cromatogramas do produto obtido com o álcool 1-butanol para o material LV_N₂.

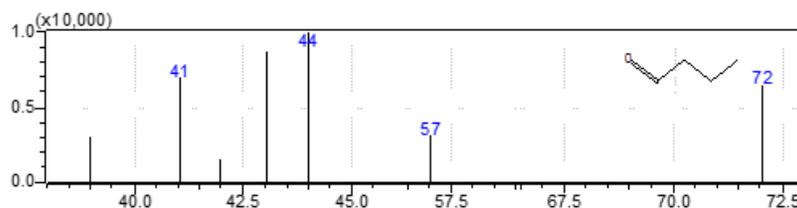


Fonte: Da autora (2018).

A fim de identificar a molécula correspondente ao sinal formado, a mistura gasosa foi coletada na saída do reator e injetada no GC-MS, com a ajuda

de uma seringa. O mesmo produto foi obtido para ambos os materiais. para a apresentação dos espectrômetros foi escolhido o material LV_O₂ (Figura 30).

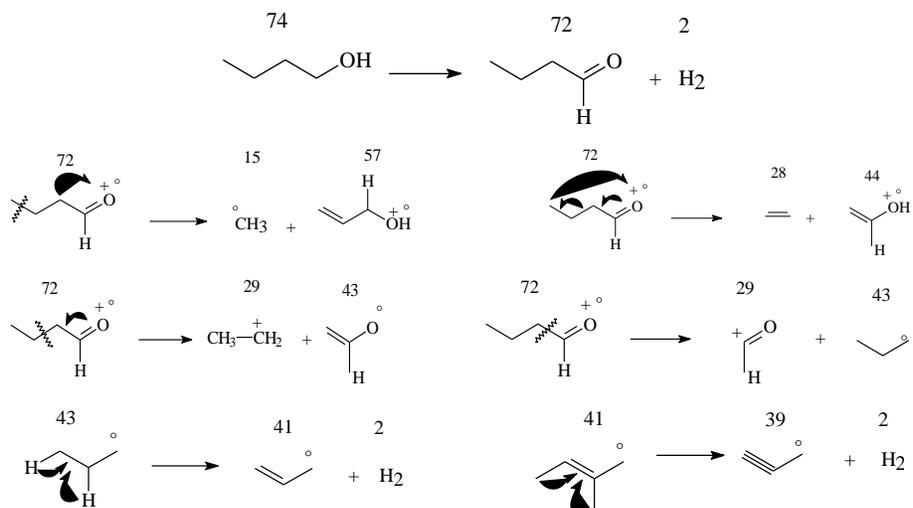
Figura 30 Espectro de massas do produto da conversão de 1-butanol, a 300 °C, utilizando a LV_O₂.



Fonte: Da autora (2018).

A presença do sinal em $m/z = 72$ é indicativo da molécula de butanal, produto da desidrogenação do 1-butanol. As estruturas propostas para a sua fragmentação são apresentadas na Figura 31.

Figura 31 Estruturas propostas das fragmentações do butanal.



Fonte: Azevedo (2004), Bruice (2004) e Pavia et al. (2010).

Os valores correspondentes para a formação do butanal para os materiais, com fluxo de He e He+5% O₂, são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 Percentual de formação de butanal para conversão do 1-butanol.

Sinais	T retenção=4,22	
	Butanal	
Fluxo	He	He + O ₂
LV_O ₂	10%	22%
LV_N ₂	11%	5%

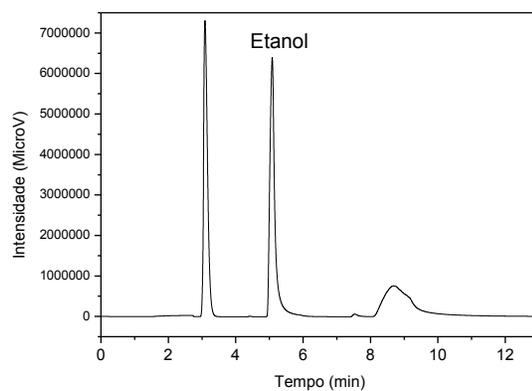
*Percentuais em relação às áreas.

Fonte: Da autora (2018).

A desidrogenação de um álcool primário no correspondente aldeído requer pares de sítios ácidos de Lewis fracos e sítios básicos fortes de Brønsted, a fim de formar e estabilizar intermediários de alcóxidos (R-O⁻) (SIMÕES, 2016). Isso reforça a hipótese da presença de sítios ácidos e básicos nos catalisadores que foram sugeridos na reação do isopropanol.

Os testes catalíticos também foram realizados com o álcool etanol. O tempo de retenção observado para o etanol foi de 5,1 minutos. Os tempos de retenção correspondentes a impurezas do gás He foram observados em 3,0 e 9,0 minutos. A análise foi realizada com uma vazão de 0,6 uLmin⁻¹ do reagente diluído em gás He, na vazão de 80 mLmin⁻¹, em temperatura ambiente, no tempo de 13 minutos. Na Figura 32 observa-se o cromatograma do padrão do álcool.

Figura 32 Cromatograma do padrão de 1-butanol.



Fonte: Da autora (2018).

As taxas de conversão do álcool etanol na presença dos materiais são apresentadas na Tabela 10.

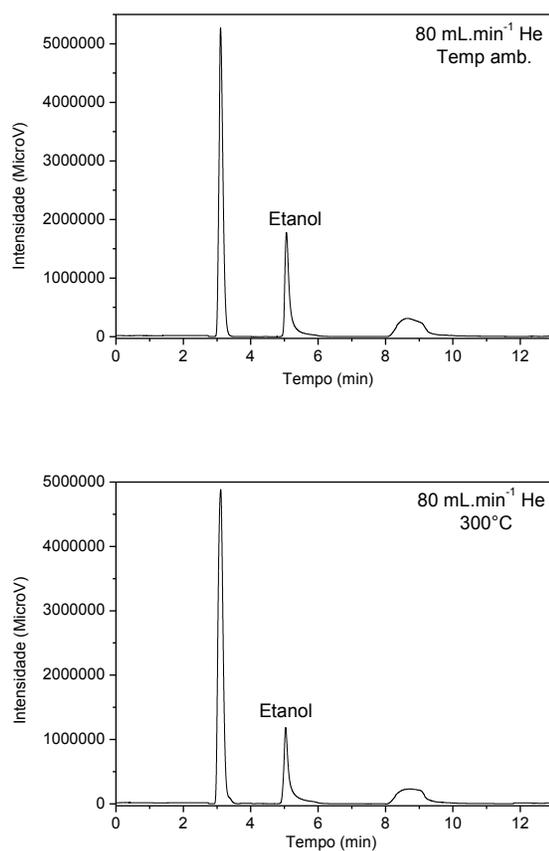
Tabela 10 Conversão do etanol para os catalisadores em diferentes temperaturas.

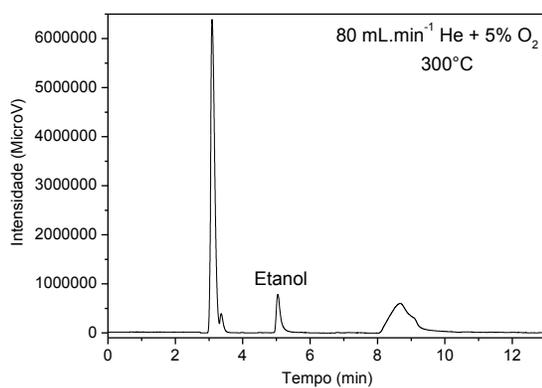
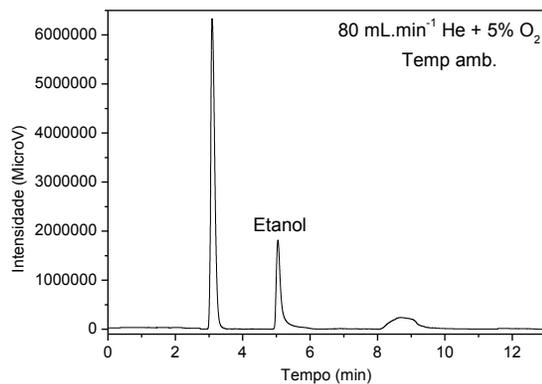
Material LV_O ₂ com o reagente etanol						
Fluxo	80 mLmin ⁻¹ He			76 mLmin ⁻¹ He + 4 mLmin ⁻¹ O ₂		
Temperatura	100 °C	200 °C	300 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Conversão	8%	12%	38%	9%	22%	61%
Material LV_N ₂ com o reagente etanol						
Fluxo	80 mLmin ⁻¹ He			76 mLmin ⁻¹ He + 4 mLmin ⁻¹ O ₂		
Temperatura	100 °C	200 °C	300 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Conversão	3%	21%	33%	<1%	19%	53%

Fonte: Da autora (2018).

Para a conversão de etanol, o material LV_O₂ mostrou-se mais ativo que o material LV_N₂; a diferença na polaridade da superfície afetou diretamente a interação com o reagente. A polaridade do LV_O₂ se assemelha com a polaridade do etanol, fazendo com que a sua interação propicie maior taxa de conversão. Os cromatogramas dessa conversão na ausência e na presença de um fluxo de 5% O₂ obtido à temperatura ambiente e a 300 °C são apresentados na Figura 33.

Figura 33 Cromatogramas de conversão de álcool etanol para o catalisador LV_O₂.

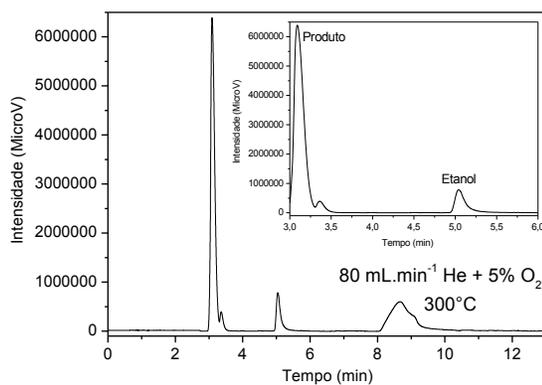
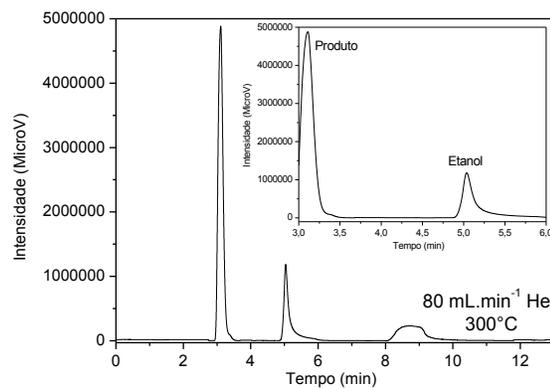




Fonte: Da autora (2018).

O material LV_O₂ também apresentou melhor desempenho na formação de produto a partir do álcool etanol. Seus cromatogramas na ausência e na presença de um fluxo de 5% O₂ obtido a 300 °C são apresentados na Figura 34.

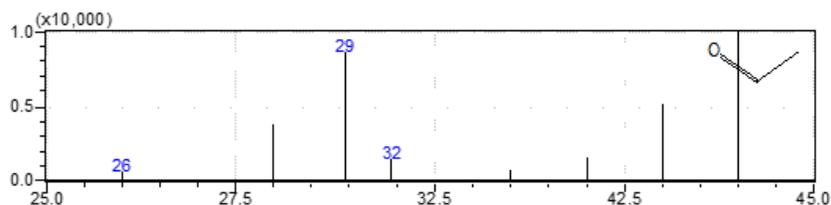
Figura 34 Cromatogramas do produto obtido com o álcool etanol.



Fonte: Da autora (2018).

Na Figura 35 observa-se o espectro de massas obtido para o produto da conversão do álcool etanol utilizando o material LV_O₂.

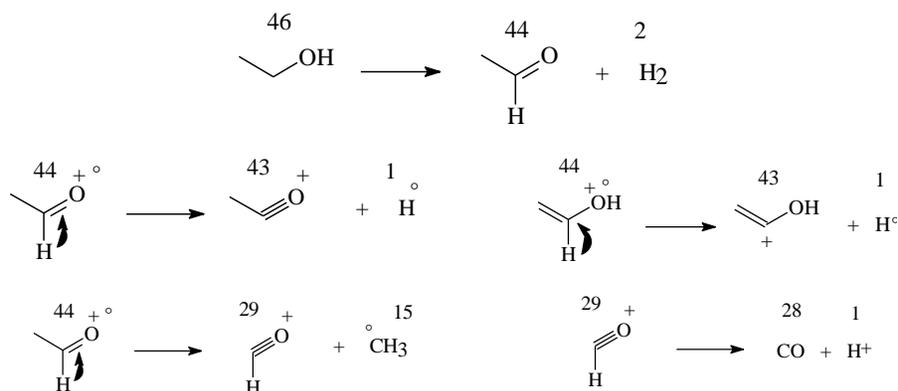
Figura 35 Espectro de massas do produto da conversão de etanol, a 300 °C, utilizando a LV_O₂.



Fonte: Da autora (2018).

A presença do sinal em $m/z = 44$ está relacionada à molécula de acetaldeído (etanal), produto da desidrogenação do etanol. As estruturas propostas para a sua fragmentação são apresentadas na Figura 36.

Figura 36 Estruturas propostas das fragmentações do etanal



Fonte: Azevedo (2004), Bruice (2004) e Pavia et al. (2010).

Os resultados calculados para a taxa de rendimento da formação do acetaldeído obtido na conversão de etanol na presença dos materiais, com fluxo de He e He+5%O₂, são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 Percentual de formação de acetaldeído para conversão do etanol.

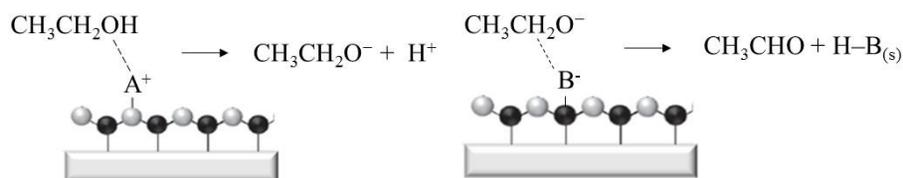
Sinais	T retenção=3,3	
	Álcool	Etanol
Fluxo	He	He + O ₂
LV_O ₂	17%	29%
LV_N ₂	5%	10%

*Percentuais em relação às áreas.

Fonte: Da autora (2018).

O acetaldeído é um produto primário quando ocorre a desidrogenação de etanol. A sua formação ocorre em pares de sítios ácidos e sítios básicos fortes. O sítio ácido seria responsável pela adsorção do etanol, que provoca a quebra da ligação O-H formando uma superfície etóxi intermediária. O sítio básico seria responsável pela captação do α -hidrogênio no grupo etóxi (Figura 37) (KOZLOWSKI; DAVIS, 2013).

Figura 37 Esquema representativo da desidrogenação de etanol e formação de acetaldeído por sítios ácidos e básicos.



Fonte: Adaptado de Kozłowski e Davis (2013).

Uma vez que também são necessários sítios ácidos fracos para a formação de acetaldeído, conclui-se que os materiais testados têm estes sítios, ao passo que os sítios básicos observados correspondem aos locais mais fortes (KOZLOWSKI; DAVIS, 2013).

Comparando-se os materiais pode-se inferir que a capacidade oxidativa foi potencializada com os tratamentos propostos, levando a uma maior taxa de conversão.

As taxas de reação para os catalisadores foram calculadas conforme descrito no subitem 4.3.4 e são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 Taxa de reação para os materiais frente aos álcoois utilizados.

Isopropanol	
Material	Λ (mmol.min ⁻¹ .g ⁻¹)
LV_O ₂	0,23
LV_N ₂	0,25
1-butanol	
Material	Λ (mmol.min ⁻¹ .g ⁻¹)
LV_O ₂	0,13
LV_N ₂	0,18
Etanol	
Material	Λ (mmol.min ⁻¹ .g ⁻¹)
LV_O ₂	0,21
LV_N ₂	0,18

Fonte: Da autora (2018).

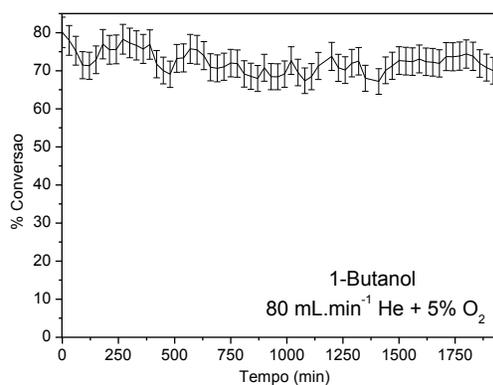
Comparando-se os materiais utilizados constata-se que a LV_N₂ apresenta menor tempo e maior velocidade espacial, o que foi demonstrado pela sua melhor atividade frente os álcoois isopropanol e 1-butanol. Os valores calculados demonstram que os materiais são eficientes na conversão utilizando os parâmetros determinados no início do trabalho. Na literatura são encontradas conversões comparáveis às obtidas neste trabalho utilizando fluxos de gases superiores e massa de catalisador três vezes maior, o que permite inferir que as

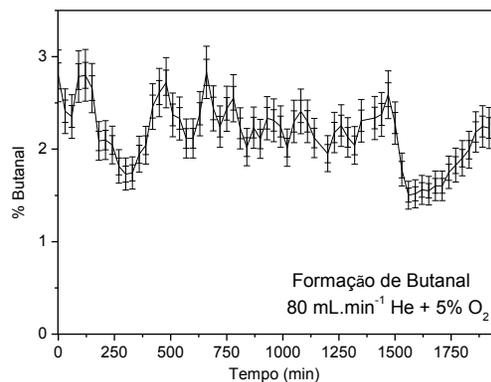
condições utilizadas, aliadas à capacidade catalítica do material proposto, são eficientes para reações de desidrogenação de álcoois.

5.2.4 Estabilidade dos catalisadores

Foram realizados testes para avaliar a estabilidade do material LV_N₂ no processo de conversão do álcool 1-butanol. Não foi observada a desativação do catalisador durante o período do teste de estabilidade na temperatura de reação de 300 °C. De acordo com os resultados encontrados na presença de um fluxo de 5% O₂, o material mostrou-se ativo durante as 36 horas de reação (com taxa média de conversão de 72%). A formação de butanal reduziu-se em 2 pontos percentuais (com taxa média de formação de ~2,5%). O perfil de conversão de 1-butanol e formação de butanal, durante 36 horas, na presença do material LV_N₂ com um fluxo de 5% O₂, é apresentado na Figura 38.

Figura 38 Conversão de 1-butanol na presença do material LV_N₂ e fluxo de O₂, durante 36 horas, a 300 °C.



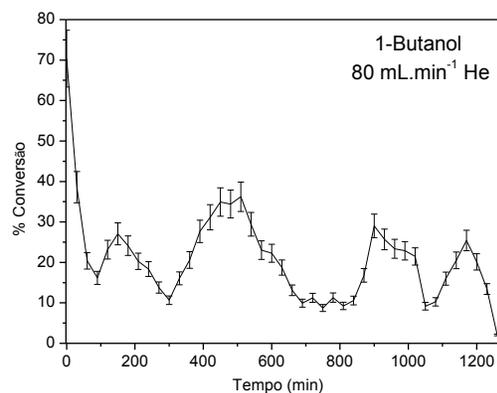


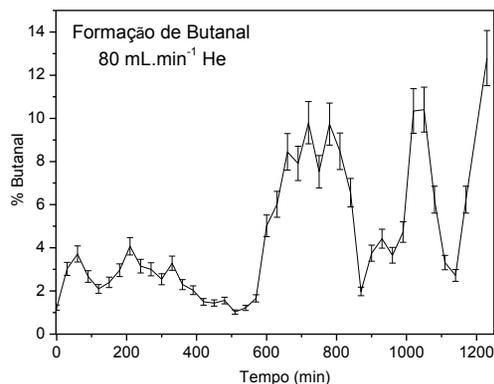
Fonte: Da autora (2018).

Assim como observado nas conversões, o fluxo de O₂ reativa a superfície, reestabelecendo o processo catalítico. Os resultados mostram que o material pode ser reutilizado em novos ciclos de reação.

O perfil de conversão de 1-butanol e formação de butanal na ausência de O₂ é apresentado na Figura 39.

Figura 39 Conversão de 1-butanol na presença do material LV_N₂, durante 36 horas, a 300 °C.





Fonte: Da autora (2018).

Após sucessivas injeções na ausência de O₂, a atividade do catalisador cai em ~30 pontos percentuais, com taxa média de conversão de apenas 19%. A superfície pode estar sendo oxidada e perdendo a sua atividade com o tempo.

Com base nos resultados, acredita-se que o processo de conversão de álcoois aconteça na superfície da LV, em que a presença de vacâncias esteja contribuindo diretamente com o mecanismo, assim como observado nos testes de adsorção e degradação dos orgânicos AM e fenol.

Como pode ocorrer uma oxidação exaustiva do álcool a ácido carboxílico ou oxidação completa, foi realizado um teste, a fim de determinar o teor de ácidos gerados no processo. Durante as 36 horas de reação acompanhadas no CG-BID, foi borbulhado o gás resultante em uma solução de KOH 0,093 mol.L⁻¹ (e). Após as 36 horas, a solução foi titulada com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ (e), gastando 8,5 mL e a porcentagem de ácido carboxílico liberada foi calculada. A análise foi realizada utilizando-se o material LV_N₂, presença do fluxo de 5% O₂, álcool 1-butanol e temperatura de 300 °C. Considerando-se que foram gerados apenas ácidos monocarboxílicos, o número de mol de ácido liberado foi calculado da seguinte forma:

$$n_{\text{KOHINICIAL}} = \mu(\text{mol.L}^{-1}) \times v(\text{L})$$

$$n_{\text{KOHINICIAL}} = 0,093 \times 0,025 = 2,325 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{KOHEXCESSO}} = 0,1 \times 0,0085 = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{ÁCIDO}} = n_{\text{KOHINICIAL}} - n_{\text{KOHEXCESSO}} = 1,475 \times 10^{-3} \text{ mol} / 36 \text{ horas}$$

A porcentagem de ácido liberado na reação foi, então, calculada a partir da relação de mol de ácido liberado e de 1-butanol convertido, conforme a Equação 10.

Número de mol de 1-butanol convertido a 300 °C:

$$n_{\text{BUTANOL}} = 5,44 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} = 11,75 \times 10^{-3} \text{ mol} / 36 \text{ horas}$$

$$\% \text{ ácido} = \frac{n_{\text{ácido}}}{n_{\text{butanol}}} = \frac{1,475 \times 10^{-3}}{11,75 \times 10^{-3}} = 12\% \text{ ácido} \quad (\text{Equação 10})$$

6 CONCLUSÃO

Os materiais apresentaram características interessantes, como propriedades magnéticas e anfífilas que contribuem diretamente para o aumento da sua atividade catalítica. A análise DRX mostrou a mudança na cristalinidade dos materiais com os tratamentos. De acordo com os testes de adsorção e degradação realizados, a interação entre o composto orgânico e a superfície do material é de extrema importância, uma vez que uma pré- etapa de adsorção é proposta para que a degradação do composto seja efetivada. Os testes de conversão de álcoois mostraram o alto potencial dos materiais, além de sua seletividade e possibilidade de utilização em vários ciclos, sem perder a sua atividade frente à conversão dos reagentes.

A lama vermelha utilizada neste trabalho pode contribuir com a busca por materiais que sejam capazes de ajudar na remediação ambiental com baixo custo e alta disponibilidade, além de fácil manuseio.

REFERÊNCIAS

ABD EL SALAM, H. M.; ZAKI, T. Removal of hazardous cationic organic dyes from water using nickel-based metal-organic frameworks. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 471, p. 203-210, 2018.

ALGOUFI, Y. T.; KABIR, G.; HAMEED, B. H. Synthesis of glycerol carbonate from biodiesel by-product glycerol over calcined dolomite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taipei, v. 70, p. 179-187, 2017.

ALI, I. O. et al. Synthesis and characterization of metal oxides loaded-HZSM-5 and their implication for selective conversion of isopropanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 197, p. 48-57, 2014.

ALMEIDA, T. S. et al. Addition of iron oxide to Pt-based catalyst to enhance the catalytic activity of ethanol electrooxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 796, p. 49-56, 2017.

ARAÚJO, T. C. et al. Hybrid heterostructures based on hematite and highly hydrophilic carbon dots with photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 182, p. 204-212, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Abiove contata André Nassar como presidente**: o engenheiro agrônomo André Nassar assume hoje a presidência executiva da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove). Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Disponível em: <<http://abal.org.br/>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

AZEVEDO, D. de A. **Espectrometria de massas**. 2004. Disponível em: <<http://cebime.propesq.ufsc.br/files/2012/07/Apostila-Espectrometria-de-Massas-Déboras-Azevedo.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2018.

BALLERINI, B. S. **Síntese e caracterização de catalisadores VOx/Nb₂O₅/Al₂O₃ para reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares**. 2008. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BARTOCCI, P. et al. Batch pyrolysis of pellet made of biomass and crude glycerol: mass and energy balances. **Renewable Energy**, Oxford, v. 30, p. 1-8,

2017.

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A. Trend and current practices of palm oil mill effluent polishing: application of advanced oxidation processes and their future perspectives. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 198, p. 170-182, 2017.

BENTO, N. I. et al. Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam v. 314, p. 304-311, 2016.

BOLANZ, R. M. et al. Hematite (α -Fe₂O₃) - A potential Ce⁴⁺ carrier in red mud. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, n. 622/623, p. 849-860, 2018.

BOLDOG, I. et al. Surfactant templated synthesis of porous VO_x-ZrO₂ catalysts for ethanol conversion to acetaldehyde. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 304, p. 64-71, Apr. 2018.

BORRA, C. R. et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). **Minerals Engineering**, Oxford, v. 76, p. 20-27, 2015.

BRASIL. **Lei nº 13.263**, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Brasília, DF, 2016. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm. Acesso em: 10 mar. 2017.

BRUCE, P. Y. **Química orgânica**. São Paulo: Prentice Hall, 2004.

BSBIOS ENERGIA RENOVÁVEL. **O que é o biodiesel?** Disponível em: <http://www.bsbios.com/pages/biodiesel/>. Acesso em: 10 jan. 2018.

CARON, J.; DURAND, S.; ASSELIN, H. Principles and criteria of sustainable development for the mineral exploration industry. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 119, p. 215-222, 2016.

CHAGAS, G. de M.; RESENDE, E. C. de; GUERREIRO, M. C. Preparation of material from red mud impregnated with Fe (III) and application in advanced oxidative processes. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 10, n. 1, p. 37-49, 2018.

CHEN, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and

maghemite. **Journal of Alloys and Compounds**, Beijing, v. 553, p. 194-198, 2013.

CHONG, Y. T. et al. A green solvent holder in electro-mediated microextraction for the extraction of phenols in water. **Talanta**, London, v. 176, p. 558-564, 2018.

CHUA, W. J.; RANGAIAH, G. P.; HIDAJAT, K. Design and optimization of isopropanol process based on two alternatives for reactive distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Lausanne, v. 118, p. 108-116, 2017.

CORNELL, W. R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 664 p.

COSTA, R. C. C. et al. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). **Chemosphere**, Oxford, v. 78, n. 9, p. 1116-1120, 2010.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de miocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DAREZERESHKI, E. One-step synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by direct thermal-decomposition of maghemite. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 65, n. 4, p. 642-645, 2011.

DODOO-ARHIN, D. et al. Awaso bauxite red mud-cement based composites: characterisation for pavement applications. **Case Studies in Construction Materials**, New York, v. 7, p. 45-55, 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997.

FAJARDO, H. V. **Síntese seletiva da metil vinil cetona usando catalisadores nanoparticulados de SnO₂ e MgO**. 2004. 100 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FINOL, M. F. et al. Additional effects of Pt and Nb on hierarchically porous titania in the catalytic removal of n-butanol. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 192, n. 1, p. 154-159, 2012.

FONTECHA-CÁMARA, M. A. et al. Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Novosibirsk, v. 196, p. 207-215, 2016.

GIANNAKIS, S. et al. Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater: impact of the oxide particle size. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 339, p. 223-231, 2017.

GOMES, G. C. C. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos isopropanol. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 8, n. 6, p. 2138-2146, 2016.

GUILARDUCI, V. V. da S. et al. Adsorção de Fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUO, Y. et al. Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene. **Applied Catalysis B: Environmental**, Novosibirsk, v. 220, p. 635-644, 2018.

HAN, C. et al. Study on the components of isopropanol aqueous solution. **Optik**, Amsterdam, v. 155, p. 307-314, 2018.

HASAN, M. A.; ZAKI, M. I.; PASUPULETY, L. A spectroscopic investigation of isopropanol and methylbutynol as infrared reactive probes for base sites on polycrystalline metal oxide surfaces. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 178, n. 1/2, p. 125-137, 2002.

HAZIMAH, A. H.; OOI, T. L.; SALMIAH, A. Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch. **Journal of Oil Palm Research**, Benin City, v. 15, p. 1-5, 2003.

HUSSEIN, G. A. M. et al. Infrared spectroscopic studies of the reactions of alcohols over group IVB metal oxide catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, London, v. 85, n. 7, p. 1723-1742, 1989.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, BAUXITE AND ALUMINA.

Disponível em: <<http://bauxite.world-aluminium.org/index.php?id=230>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

JEZINI, V. S. **Síntese e caracterização de óxido de ferro e do composto óxido de ferro/óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores**. 2015. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.

KARIMI, E. et al. Synergistic co-processing of an acidic hardwood derived pyrolysis bio-oil with alkaline Red Mud bauxite mining waste as a sacrificial upgrading catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Novosibirsk, v. 145, p. 187-196, 2014.

KIRPSZA, A. et al. Catalytic properties of carbon nanotubes-supported heteropolyacids in isopropanol conversion. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 549, p. 254-262, 2018.

KONAR, L. J. et al. Lignosulfonate-based macro/mesoporous solid protonic acids for acetalization of glycerol to bio-additives. **Applied Catalysis B: Environmental**, Novosibirsk, v. 220, p. 314-323, 2018.

KONICKI, W. et al. Adsorption of cationic dyes onto Fe-graphite core-shell magnetic nanocomposite: Equilibrium, Kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Research and Design**, Elmsford, v. 129, p. 259-270, 2018.

KONICKI, W. et al. Removal of anionic dyes using magnetic Fe-graphite core-shell nanocomposite as an adsorbent from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 497, p. 155-164, 2017.

KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS, R. J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. **ACS Catalysis**, Washington, v. 3, n. 7, p. 1588-1600, 2013.

LEI, K.; PAN, H.; LIN, C. A landscape approach towards ecological restoration and sustainable development of mining areas. **Ecological Engineering**, New York, v. 90, p. 320-325, 2016.

LEMOUGNA, P. N. et al. Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor. **Construction and**

Building Materials, Guildford, v. 131, p. 564-573, 2017.

LI, D. et al. Recycling of phenol from aqueous solutions by pervaporation with ZSM-5 / PDMS / PVDF hollow fiber composite membrane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 427, p. 288-297, 2018.

LI, R. et al. Characteristics of red mud slurry flow in carbonation reactor. **Powder Technology**, Lausanne, v. 311, p. 66-76, 2017.

LIU, R. et al. Factors influencing the Fischer-Tropsch synthesis performance of iron-based catalyst: iron oxide dispersion, distribution and reducibility. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 139, p. 25-32, 2015.

LØDENG, R. et al. Synthesis of light olefins and alkanes on supported iron oxide catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 299, p. 47-59, Jan. 2018.

LUCAS, G. H. **Hidrofobização, caracterização e aplicação da vermiculita para remoção de óleo insolúvel em água**. 2013. 74 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 190 p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MAN, K. et al. Preparation and performance of ceramic filter material by recovered silicon dioxide as major leached component from red mud. **Ceramics International**, Faenza, v. 43, n. 10, p. 7565-7572, 2017.

MARTINS, P. J. M. et al. Iron recovery from the Fenton's treatment of winery effluent using an ion-exchange resin. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 242, p. 505-511, 2017.

MCA ALUMÍNIO. Disponível em: <<http://mcaaluminio.com.br/>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

MERCHANT, S. S. et al. Combustion and pyrolysis of iso-butanol: experimental and chemical kinetic modeling study. **Combustion and Flame**, New York, v. 160, n. 10, p. 1907-1929, 2013.

MERCK. Disponível em: <<http://www.merckmillipore.com/BR/pt>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

MERCURY, J. M. R.; GALDINO, L. G.; CABRAL, A. A. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 445-460, 2010.

MIKENIN, P. et al. Iron oxide catalyst at the modified glass fiber support for selective oxidation of H₂S. **Catalysis Communications**, New York, v. 87, p. 36-40, 2016.

NATH, H.; SAHOO, P.; SAHOO, A. Characterization of Red Mud treated under high temperature fluidization. **Powder Technology**, Lausanne, v. 269, p. 233-239, 2015.

NI, F. et al. Preparation and characterization of a cost-effective red mud/polyaluminum chloride composite coagulant for enhanced phosphate removal from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, New York, v. 6, p. 158-165, 2015.

OLIVEIRA, A. A. S. et al. Red mud based gold catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 289, p. 89-95, 2017.

OLIVEIRA, H. S.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Nb and V-modified silicate for conversion of glycerol: Comparison between the waste and commercial product. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 289, p. 258-263, 2016.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, P. A.; SOUZA, R. O. M. A.; MOTA, C. J. A. Atmospheric pressure continuous production of solketal from the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 27, n. 10, p. 1832-1837, 2016.

PANDA, I. et al. Characterization of red mud as a structural fill and embankment material using bioremediation. **International Biodeterioration and Biodegradation**, Birmingham, v. 119, p. 368-376, 2017.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Rio de Janeiro: Cengage Learning, 2010.

PINHEIRO, R. S.; CÉSAR, A. da S.; BATALHA, M. O. Impactos da produção

de glicerina derivada de biodiesel em outros setores: um estudo multi-casos. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 30, 2010, São Carlos. **Anais**. São Carlos, 2010. 1 CD-ROM.

PIZZUTTI, I. R. et al. Estudo da determinação dos grupos silanóis (-Si-OH) em sílica: aplicação a materiais de recheio utilizados em cromatografia gasosa. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 267-269, 1997.

PRABU, K. et al. Effective and selective oxidation of 2-butanol over Mn supported catalyst systems. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 525, p. 237-246, 2016.

PRADO, N. T. do et al. PET-modified red mud as catalysts for oxidative desulfurization reactions. **Journal of Environmental Sciences**, New York, v. 57, p. 312-320, 2017.

RED MUD PROJECT. **Production**. Disponível em: <<http://redmud.org/redmud/production/>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

RESENDE, E. C. de. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/reduativos**. 2013. 145 p. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

RESENDE, E. C. de et al. Red Mud waste from the Bayer process as a catalyst for the desulfurization of hydrocarbon fuels. **RSC Advances**, Kalpakkam, v. 4, n. 88, p. 47287-47296, 2014.

SAD, M. E. et al. Selective synthesis of acetaldehyde from lactic acid on acid zeolites. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 302, p. 203-209, Mar. 2018.

SAHU, M. K. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, New York, v. 1, n. 4, p. 1315-1324, Dec. 2013.

SARAVANAKUMAR, K.; MUTHURAJ, V.; JEYARAJ, M. The design of novel visible light driven Ag/CdO as smart nanocomposite for photodegradation of different dye contaminants. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, London, v. 188, p. 291-300, 2018.

SARKAR, B. et al. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: a critical review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 612, p. 561-581, 2018.

SCHUBERT, M.; MU, J. B. Continuous hydrothermal gasification of glycerol mixtures: autothermal operation, simultaneous salt recovery, and the Effect of K_3PO_4 on the catalytic gasification. **The Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 95, p. 4-15, Apr. 2014.

SILVA, L. A. D. et al. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 289, p. 237-248, 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 17th ed. New York: J. Wiley, 2005. 502 p.

SIMÕES, J. M. **Produção de butanol a partir de etanol utilizando óxidos mistos de Mg e Al**. 2016. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

SMICIKLAS, I. et al. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni (II) sorption and stability. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 242, p. 27-35, 2014.

TIAN, H. et al. Preparation and performance study of $MgFe_2O_4$ /metal-organic framework composite for rapid removal of organic dyes from water. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego. v. 257, p. 40-48, 2018.

TIAN, X. et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of ofloxacin over a wide pH range of 3.6-10.0 over modified mesoporous iron oxide. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 328, p. 397-405, 2017.

VEGA, E.; VALDÉS, H. New evidence of the effect of the chemical structure of activated carbon on the activity to promote radical generation in an advanced oxidation process using hydrogen peroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 259, p. 1-8, 2018.

VELLASCO JÚNIOR, W. T. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: acetona. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, n. 4, p. 1-5, 2011.

WANG, C. et al. Improved hydrogen production from glycerol photoreforming over sol-gel derived TiO_2 coupled with metal oxides. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 317, p. 522-532, 2017.

WANG, S. et al. General Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by calcined silicates. **Applied Catalysis A**, Amsterdam, v. 542, p. 174-181, 2017.

WANG, T.; ZHANG, H.; YAN, Y. High efficiency of isopropanol combustion over cobalt oxides modified ZSM-5 zeolite membrane catalysts on paper-like stainless steel fibers. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 251, p. 55-60, 2017.

WUÓ, R. de P. S. **Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação de decomposição do isopropanol**. 2010. 136 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

YANG, R. et al. Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 151, p. 20-28, 2018.

YANG, X. et al. Synergy effect between hierarchical structured and Sn-modified H[Sn, Al]ZSM-5 zeolites on the catalysts for glycerol aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 257, p. 154-161, 2018.

ZELENT, B.; NUCCI, N. V.; VANDERKOOI, J. M. Liquid and ice water and glycerol/water glasses compared by infrared spectroscopy from 295 to 12 K. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 108, n. 50, p. 11141-11150, 2004.

ZHAO, R. et al. Gas-sensing performances of Cd-doped ZnO nanoparticles synthesized by a surfactant-mediated method for n-butanol gas. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 112, p. 43-49, 2018.

ZHU, M.; WACHS, I. E. A perspective on chromium-free iron oxide-based catalysts for high temperature water-gas shift reaction. **Catalysis Today**, Amsterdam, Aug. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117305643>>. Acesso em: 10 dez. 2017.

ZHU, S.; ZHU, D.; WANG, X. Electrochimica acta removal of fluoride from red mud (bauxite residue) by electrokinetics. **Electrochimica Acta**, New York, v. 242, p. 300-306, 2017.