

Artigo

Preparo de Material a partir de Lama Vermelha Impregnada com Fe(III) e Aplicação em Processos Oxidativos Avançados**Chagas, G. M.; Resende, E. C.; Guerreiro, M. C.****Rev. Virtual Quim.*, 2018, 10 (1), 37-49. Data de publicação na Web: 15 de janeiro de 2018<http://rvq.sbq.org.br>**Preparation of Material from Red Mud Impregnated with Fe (III) and application in Advanced Oxidative Processes**

Abstract: In this work, we prepared a material based on natural red mud subjected to the neutralization process with CO₂ and enriched with Fe. The catalytic activity of the materials was evaluated based on the hydrogen peroxide decomposition test and the adsorption and oxidation reactions of the organic compound model methylene blue (MB). According to the results, it was observed that the material enriched with Fe was more active compared to the precursor material. The material showed potential to be used as a catalyst. Researches involving the application of waste processes contribute directly to minimizing the impacts caused by its disposal, and at the same time leads to the production of materials with added value.

Keywords: Residue; Red Mud; Oxidation; Adsorption; Methylene Blue.

Resumo

Neste trabalho, preparamos um material à base de lama vermelha natural submetida ao processo de neutralização com CO₂ e enriquecida com Fe. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada com base no teste de decomposição de peróxido de hidrogênio e as reações de adsorção e oxidação do composto orgânico modelo azul de metileno (AM). De acordo com os resultados dos testes, observou-se que o material enriquecido com Fe era mais ativo em comparação com o material precursor. O material mostrou potencial para ser usado como catalisador. As pesquisas envolvendo a aplicação de processos de resíduos contribuem diretamente para minimizar os impactos causados pela sua eliminação e, ao mesmo tempo, levam à produção de materiais com valor agregado.

Palavras-chave: Resíduo; Lama Vermelha; Oxidação; Adsorção; Azul de metileno.

* Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Caixa Postal 3017, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

✉ guerreiro@dqi.ufla.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180005](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180005)

Preparo de Material a partir de Lama Vermelha Impregnada com Fe(III) e Aplicação em Processos Oxidativos Avançados

Grasielle de M. Chagas,* Eliane C. de Resende, Mário C. Guerreiro

^a Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Caixa Postal 3017, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

^b Instituto Federal de Minas Gerais, Departamento de Linguagens e Ciências, Bambuí, Km 05, CEP 38900-000, Bambuí-MG, Brasil.

* guerreiro@dqi.ufla.br

Recebido em 4 de agosto de 2017. Aceito para publicação em 10 de janeiro de 2017

1. Introdução

2. Experimental

2.1. Materiais

2.2. Caracterização dos materiais

2.3. Testes catalíticos

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos materiais

3.2. Testes catalíticos

4. Conclusões

1. Introdução

O resultado da atividade de algumas indústrias do setor primário vem acompanhado da geração de uma grande quantidade de resíduos sólidos, em sua maioria, depositados em ambientes próximos às fábricas, devido ao elevado custo que representam seu transporte, tratamento e gestão adequada.

O metal alumínio é produzido comercialmente a partir do minério de bauxita. A alumina, precursora na produção do alumínio metálico, é obtida pelo processo

Bayer, em que há a formação de um resíduo denominado lama vermelha. Este resíduo é altamente alcalino e contém, na sua natureza, óxidos e sais de Fe, Al, Ti, Si, Na e Ca, e uma variedade de elementos vestigiais. A composição mineralógica da lama vermelha varia de acordo com a região, devido a diferenças na constituição dos minérios de bauxita, bem como devido aos processos de refino empregados. Dependendo da qualidade da bauxita, a quantidade de lama vermelha gerada varia de 55 a 65% da bauxita processada. O risco associado com resíduos é, principalmente, devido à contaminação cumulativa de terra e às habitações circundantes e pela sua elevada

alcalinidade (pH > 11).¹⁻³

Estima-se que, para cada tonelada de alumina (Al_2O_3) produzida, de 0,5 a 2 toneladas (com base no peso seco) de lama vermelha sejam geradas, levando a uma produção global de cerca de 120 milhões de toneladas de lama vermelha por ano. Grandes impactos no ambiente têm sido relatados, decorrentes da elevada quantidade de lama vermelha gerada. Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias que permitam dar a lama vermelha um destino adequado é de grande interesse. A lama vermelha está sendo estudada em diferentes áreas, especialmente na catálise, em que tem recebido grande destaque. As suas propriedades redox advindas dos metais de transição, tais como ferro, principalmente, como óxido (Fe_2O_3) e pelo baixo custo, tornam a lama vermelha um potencial catalisador atraente.¹⁻³ Os catalisadores à base de óxidos de ferro são largamente empregados em diversos processos industriais.⁴⁻⁸

O tratamento proposto foi realizar a impregnação de ferro na estrutura do resíduo, a fim de aumentar a atividade catalítica da lama vermelha. 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^+ . Neste trabalho, o objetivo foi o preparo de um material baseado na lama vermelha *in natura* (LV_Nat) modificado com CO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para incorporação de Fe na estrutura da LV (LV_Nat_ CO_2 _6%Fe). Os materiais foram avaliados como catalisadores em reações de oxidação do composto orgânico modelo azul de metileno e na decomposição de H_2O_2 .

2. Experimental

2.1. Materiais

A lama vermelha utilizada neste trabalho foi cedida pela Alcoa Brasil. O resíduo foi seco, a 60 °C, em estufa e, em seguida, foi macerado e peneirado. A LV_Nat foi submetida a tratamento com CO_2 e impregnação com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ela foi colocada em uma suspensão aquosa e em contato com 4,21 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 200 mL de água e borbulhada com CO_2 sob um fluxo de 30 mL min^{-1} , deixada sob agitação por 7 horas e, em seguida, mantida em repouso por 17 horas. Este processo foi realizado durante 5 dias consecutivos, a 25 ± 1 °C. Após este período, o material foi seco em estufa, a 60 °C, por 12 horas, removendo-se o excesso de umidade. O tratamento foi realizado utilizando-se 6% de Fe (m/m). O material foi nomeado como LV_Nat_ CO_2 _6%Fe.

O tratamento com CO_2 foi realizado na tentativa de diminuir a concentração de Na (sódio) pela formação de carbonatos e bicarbonatos solúveis que são eliminados durante o processo de lavagem. O material preparado foi submetido a um tratamento térmico em um forno horizontal sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL min^{-1} , rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , temperatura variando de 25 a 500 °C, permanecendo, por 30 minutos, na temperatura final. A calcinação foi realizada a fim de estabilizar o ferro possivelmente incorporado à estrutura da lama vermelha.

2.2. Caracterização dos materiais

A quantidade de sódio, antes e após o tratamento com CO_2 , foi determinada por espectrometria de chama. As amostras foram digeridas seguindo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.⁹ A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se o aparelho DTG-60AH, com controlador de fluxo FC-60^a, da Shimadzu. As amostras foram aquecidas com temperatura variando de 25 a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de ar. A composição mineralógica foi determinada pelo método de digestão por ácido sulfúrico. Os resultados foram

expressos como óxidos (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5). As amostras foram digeridas seguindo o método 3051A, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.⁹ A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, com sonda de energia dispersiva (MEV-EDS), utilizando um aparato 118 FEI Inspect 50S, com tensão de 15 kV. As amostras foram analisadas por energia dispersiva de raios X, em um equipamento EDS/INCA 350 e os elementos foram mapeados. Os padrões de difração foram obtidos utilizando-se um difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci, com tubo de cobre ($K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), filtro de Ni, detector Lynxeye e geometria de Bragg-Brentano. A fenda de incidência utilizada em todas as medidas foi a de 0,6 mm. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente, de 40 mA. As medidas foram realizadas com faixa angular de 10 a 70° em 2θ , passo de 0,02 e tempo por passo de 0,5 segundos. O espectro Mössbauer foi obtido em um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. A análise Raman foi feita em um instrumento microscópio SENTERRA, operando a 633 nm, equipado com detector de carga acoplada arrefecida com o feixe de laser incidente na amostra centrada com uma objetiva de 50x. Os espectros foram obtidos utilizando-se uma potência do laser de 2,0 mW, 5 acumulações por 10 s, com uma resolução espectral de 3-5 cm^{-1} . Os grupos superficiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, empregando um espectrômetro Shimadzu FTIR modelo-8201A, com transformada de Fourier (FTIR) com faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras, usando pastilhas de KBr.

2.3. Testes catalíticos

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi medida pela quantidade volumétrica de O_2 formada, em um sistema fechado, contendo 2 mL de solução 50% de

H_2O_2 , 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg dos materiais, sob agitação magnética em temperatura ambiente. O volume de O_2 liberado na reação foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida. O experimento foi realizado na presença da molécula modelo azul de metileno, na concentração de 50 mg L^{-1} .

As propriedades catalíticas dos materiais foram testadas por meio da degradação do composto modelo azul de metileno, utilizando-se H_2O_2 como oxidante. Os testes catalíticos de degradação do azul de metileno foram realizados utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da solução de corante 10 mg.L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50%. Os testes de oxidação dos corantes foram monitorados por medidas espectrofotométricas na região do UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em λ característico da molécula modelo utilizada de 665 nm.

O materiais foram testados quanto à capacidade de adsorção da molécula modelo. 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 corante 10 mg L^{-1} e mantidas sob agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente monitorada por UV-Visível (SP-2000) no comprimento de onda característico da molécula modelo utilizada de 665 nm.

Também foram realizados testes de lixiviação do material na presença de H_2O_2 .

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos materiais

Em decorrência do tratamento com CO_2 , houve uma diminuição de ~35% no teor de sódio ao comparar a lama vermelha *in natura* e após neutralização com CO_2 . Quando é feita a impregnação com Fe, o teor de sódio no

sobrenadante é de 4,1 g L⁻¹; esse valor para a LV_CO₂ é de 3,72 g L⁻¹. Considerando que o sódio presente na solução lixiviou do material, então, houve a saída ~10% de sódio (Na), ao tempo em que foi feita a impregnação com Fe.

Na Figura 1 é apresentada a análise termogravimétrica das amostras. É possível

observar perdas de massa que sugerem a perda de água livre presente no material em temperaturas próximas a 100 °C. Decomposição da gibsita em uma alumina de transição (Equação 1) e desidroxilação da goethita (Equação 2) com a formação de hematita no intervalo de temperatura entre 250 e 350 °C também são observadas.^{10,11}



As perdas de massa na faixa de temperatura entre 388 e 850 °C são atribuídas a eventos térmicos superpostos, os quais podem ser interpretados como

descarbonatação da calcita (Equação 3), da sodalita (Equação 4) e desidroxilação da chantalita (Equação 5).^{12,13}

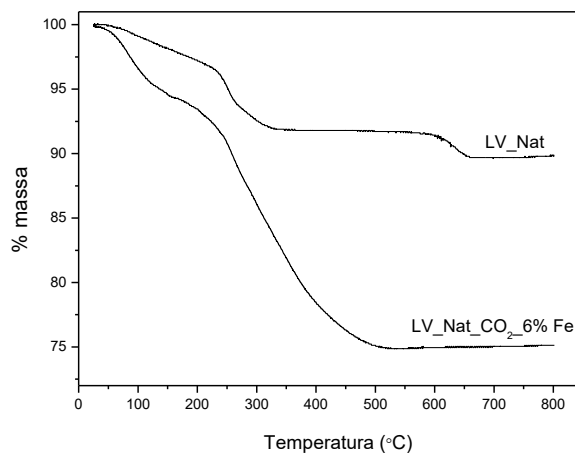
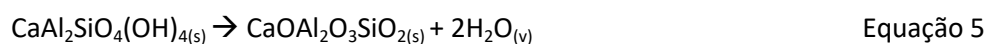
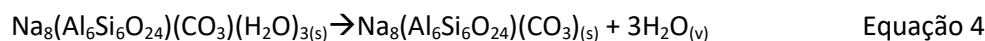


Figura 1. Análise termogravimétrica dos materiais LV_Nat e LV_Nat_CO₂_6%Fe, em atmosfera de ar sintético, antes da calcinação

Por meio das imagens feitas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar que a LV_Nat (Figura 2a) apresenta partículas heterogêneas. Já o

material tratado com Fe e submetido ao processo de calcinação (2b) apresentou-se mais homogêneo e com partículas de tamanhos irregulares.

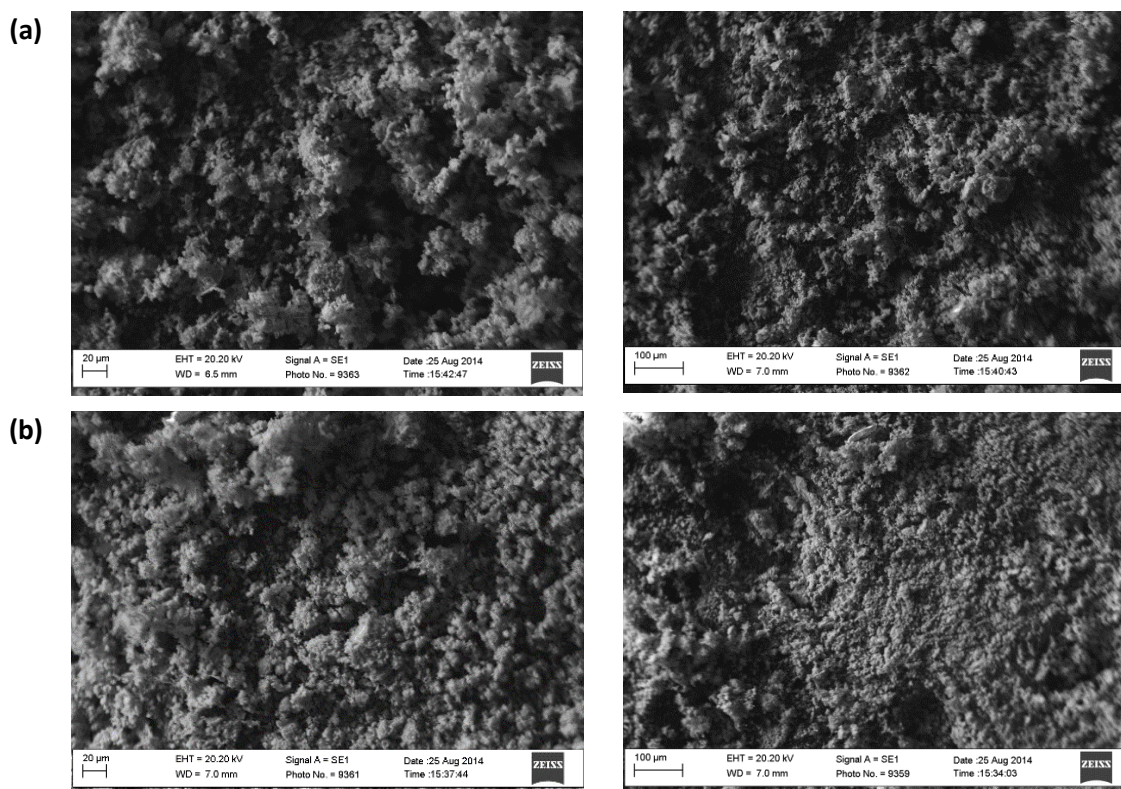


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais (a) LV_Nat, (b) LV_Nat_CO₂_6%Fe

Na Figura 3 são mostradas as análises de raios X na qual podendo-se identificar calcita (CaCO₃), silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), fases de óxido de ferro hematita (Fe₂O₃) e goethita (FeOOH), perovskita (CaTiO₃), gibsita (Al(OH)₃), cancrinita (3Na.Al.SiO₄.CaCO₃) e aluminossilicatos com bandas largas. A difração em 2θ = 14 e 18 desaparece nos materiais tratados, corroborando a análise TGA, em que foi possível observar que o tratamento térmico em temperaturas por volta de 250 e 280 °C decompõe a gibsita e dá lugar a uma fase de alumina. A diminuição de picos 2θ = 17, 21, 24, 26, 29, 37 e 45, que podem estar associados à fase de ferro goethita, está de acordo com a análise TGA, em que se vê possível decomposição para a

fase hematita. Difrações menos intensas na amostra preparada podem sugerir menor cristalinidade e tamanho de partículas.¹⁴⁻¹⁹

As fases goethita (α-FeOOH) e hematita (α-Fe₂O₃), identificadas pela análise de difração de raios X, também são observadas no espectro Mössbauer (Figura 4), como partículas extremamente pequenas, dando origem ao duplete central, formado pela relaxação de materiais superparamagnéticos com partículas menores que 20 nm. Alguns autores relatam, ainda, que a formação de dupletos é favorecida em goethitas contendo vacância de oxigênio e a quantidade de vacância tende a aumentar com a diminuição do tamanho de partícula.^{20,21}

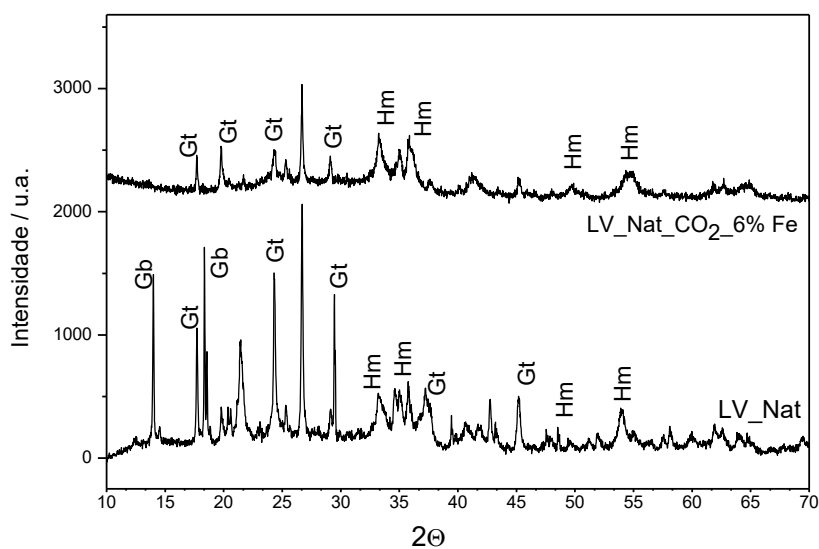


Figura 3. Padrão de difração de raios X dos materiais ($K\alpha Cu$, 10 a 70°)

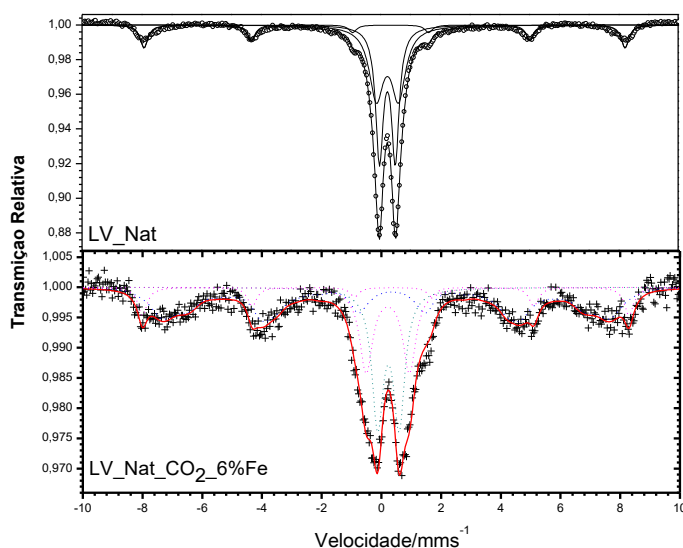


Figura 4. Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os materiais

Tabela 1. Parâmetros Mössbauer

Amostra	Parâmetros Hiperfinos / $mm.s^{-1}$			AR / %	Sítio de Ferro	Fase Cristalina
	δ	ϵ ou Δ	Bhf			
LV_Nat	0,33	1,03		7		
	0,35	0,55		76		
	0,36	-0,21	50	17	Fe ³⁺	Hematita
LV_Nat_CO ₂ _6%Fe	0,35	-0,19	46,39	23,64	Fe ³⁺	Goethita
	0,34	0,72	-	15,26	Fe ³⁺	-
	0,31	1,45	-	11,04	Fe ³⁺	Fe-silicato
	0,36	-0,24	50,52	50,04	Fe ³⁺	Hematita

Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos pelos ajustes do espectro são descritos na Tabela 1, sugerindo a presença de um sexteto característico da fase de ferro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com área relativa de 17% e 50,04% para LV_Nat e LV_Nat_CO₂_6%Fe, respectivamente, sendo a fase dominante dos materiais. Pode-se observar, pelo ajuste gaussiano, a presença de um duplete central característico de Fe³⁺ paramagnético, estrutura de aluminossilicatos, ou a óxidos de ferro sob relaxação superparamagnética,

como hematita e/ou goethita, com tamanho médio de partículas muito pequeno.²²

A análise do espectro Raman (Figura 5) apresenta bandas características das fases hematita e goethita.²³⁻²⁵ Larguras de banda maior indicam menor grau de cristalinidade. A seguir estão relacionadas as bandas mais significativas observadas nos espectros Raman da hematita e da goethita:²⁴ hematita 227 (F), 246 (f), 293 (F), 412 (s), 498 (f), 610 (m), 1322 (F) e goethita 243 (f), 299 (F), 385 (F), 479 (f), 550 (f) sendo f: intensidade fraca, F: forte e m: média.

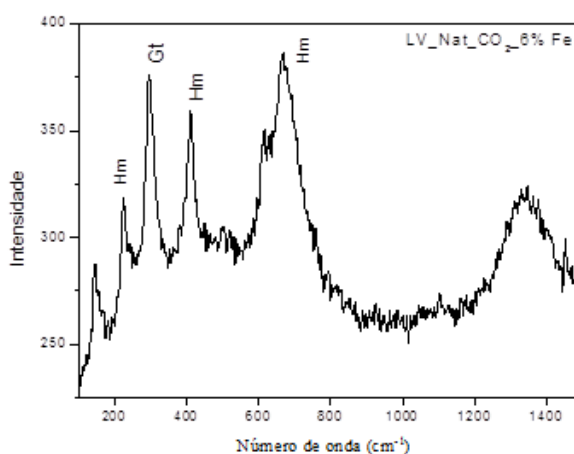


Figura 5. Espectro Raman dos materiais

Na Figura 6 são apresentados os espectros de infravermelho de transmitância (FTIR) dos materiais. 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 3500 cm⁻¹. Bandas relacionadas ao estiramento vibracional de C-O de carbonato (CO₃²⁻) são visíveis na faixa de 1430 e 1640 cm⁻¹ na LV_Nat. No material tratado houve desaparecimento de uma dessas bandas, corroborando com os resultados encontrados na análise DRX, em que o pico de CaCO₃ diminui, o que pode ser atribuído ao borbulhamento de CO₂ no

material, a fim de eliminar carbonato. Bandas sobrepostas situadas na região de 1000 cm⁻¹ são atribuídas à deformação angular da ligação Al-O e Si-O. Nos espectros são também observadas bandas de absorção típicas dos óxidos presentes na lama vermelha. Em 530 e 470 cm⁻¹, pode-se observar uma banda referente à ligação Fe-O de hematita e goethita. No material tratado com Fe(NO₃)₃ podia-se esperar o aparecimento da banda situada em 1380 cm⁻¹, referente a nitrato (NO₃⁻), mas, com a calcinação, sugere-se a oxidação do material e a liberação do ânion, justificando o não aparecimento da banda.^{15,26-31}

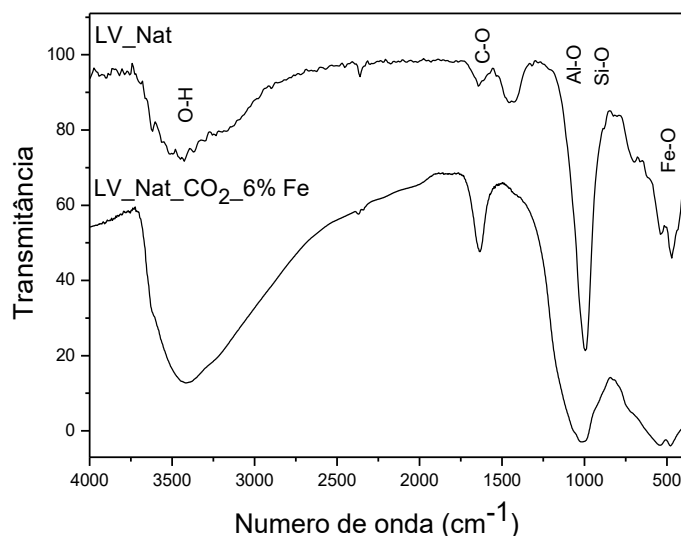


Figura 6. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais estudados

3.2. Testes Catalíticos

Decomposição de H₂O₂

A decomposição do peróxido de hidrogênio é uma reação versátil para investigar a atividade dos sistemas heterogêneos em relação à química Fenton.

Observa-se, na Figura 7, que os materiais apresentaram-se ativos, sendo a LV tratada mais eficiente, com capacidade de decomposição de aproximadamente 6 mL de O₂, após 60 minutos, enquanto o material precursor apresentou capacidade de apenas 3,2 mL de O₂, após os mesmos 60 minutos na presença de água. Os testes de decomposição também foram realizados na presença de composto orgânico, a fim de se inferir sobre o mecanismo de decomposição. Pelos resultados obtidos na decomposição de peróxido de hidrogênio em presença do composto orgânico, a LV_Nat_CO₂_6%Fe apresentou melhor evolução, comparada à LV_Nat, sendo o tratamento responsável por uma evolução duas vezes maior que o material precursor.

Com base nos resultados encontrados, pode-se afirmar que o mecanismo de

decomposição de H₂O₂ é do tipo vacância. De acordo com dados encontrados na literatura, no mecanismo do tipo vacância não é observada a inibição da formação de O₂ na presença de compostos orgânicos. A decomposição de H₂O₂ ocorre na superfície do catalisador, sendo o mecanismo chamado vacante. Nesse sistema, o sítio vacante contém um átomo de oxigênio adsorvido da molécula de H₂O₂. Esse oxigênio pode interagir com outro oxigênio adsorvido ou com uma molécula de H₂O₂ e levar à formação de O₂(g). Assim, a presença do composto orgânico não interfere de forma significativa na evolução de O₂ que acontece na superfície do catalisador.³²

Testes de lixiviação foram conduzidos utilizando o sobrenadante e H₂O₂, não apresentando atividade catalítica, mostrando que não houve lixiviação de Fe durante os testes realizados.

Testes de oxidação

As medidas apresentadas referem-se a descoloração da solução. Os testes de oxidação feitos com o composto orgânico modelo azul de metileno (AM) são mostrados

na Figura 9. A partir da cinética de oxidação para a LV_Nat e LV_Nat_CO₂_6%Fe pelo sistema Fenton, pode-se verificar que, nas primeiras 16 horas de reação, os materiais apresentavam-se altamente ativos. No entanto, a partir desse tempo, a remoção de

cor da solução torna-se constante, sugerindo a perda da atividade pelo material ou consumo do agente oxidante. Em 24 horas, foram removidos 82% da coloração para a LV_Nat_CO₂_6%Fe e 48% para a LV_Nat.

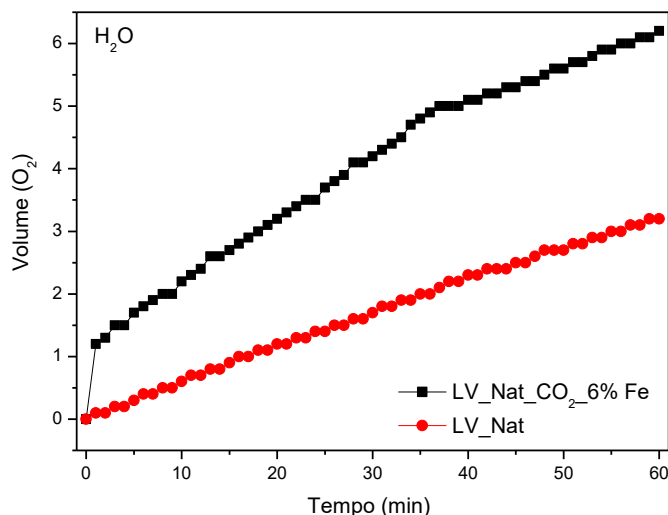


Figura 7. Decomposição de H₂O₂ na presença de água

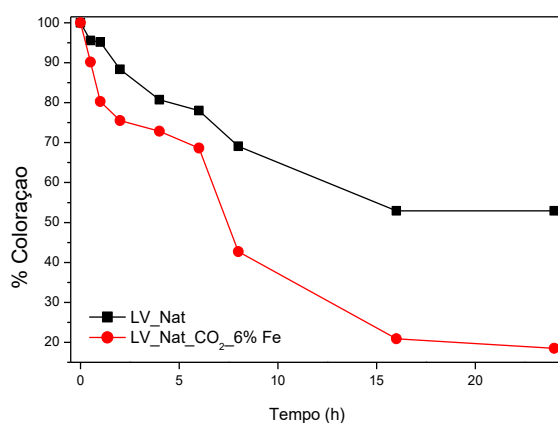


Figura 8. Cinética de oxidação da molécula modelo de AM (10 mg L⁻¹) em presença H₂O₂ (50%)

Os materiais também tiveram sua capacidade de adsorção testada e os resultados podem ser observados na Figura 9. O material precursor apresentou baixa

capacidade de adsorção, sendo de 27% para a LV_Nat. O processo de calcinação pode justificar o aumento da adsorção no material tratado, já que os poros e as cavidades são

influenciados pelo tratamento térmico, causando uma limpeza na área superficial do catalisador e, assim, promovendo melhor a adsorção, obtendo-se o valor de 47% para

LV_Nat_CO₂_6%Fe. A remoção de cor observada é um processo combinado entre a adsorção e a oxidação.

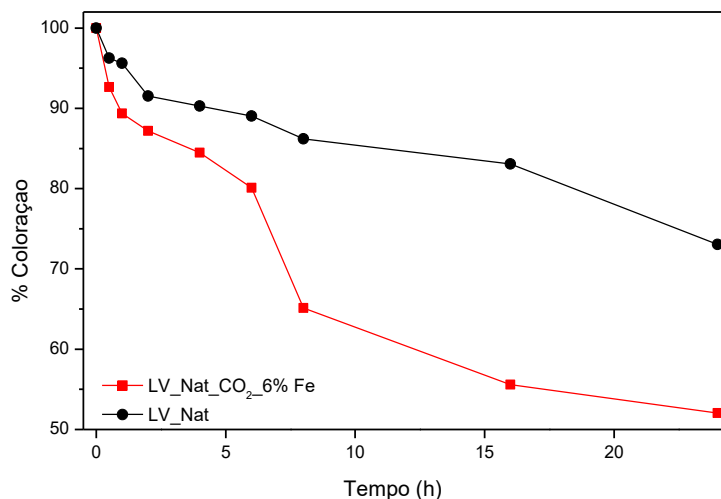


Figura 9. Cinética de adsorção da molécula modelo de AM (10 mg L⁻¹)

4. Conclusões

A lama vermelha mostrou-se um material com potencial para aplicação como catalisador, como demonstrado nas caracterizações. Os testes realizados apontam a eficiência do material produzido com borbulhamento de CO₂, concomitante à adição de Fe(NO₃)₃, em que a decomposição de H₂O₂ e os testes de oxidação apresentaram um significativo aumento na atividade catalítica.

Referências Bibliográficas

¹ Samal, S.; Ray, A. K.; Bandopadhyay, A. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review. *International Journal of Mineral Processing* **2013**, *118*, 43. [CrossRef]

² Kumar, S.; Kumar, R.; Bandopadhyay, A. Innovative methodologies for the utilisation

of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources, Conservation and Recycling* **2006**, *48*, 301. [CrossRef]

³ Oliveira, L. C. A. De; Heitmann, A. P.; Almeida, L. D.; Herman, S.; Mansur, A. A.; Castro, C. S. De; Alfenas, U. F. De Red mud as catalysts for oxidative desulfurization reactions. *Journal of Environmental Sciences* **2015**, *57*, 3. [CrossRef]

⁴ Almeida, T. S.; Garbim, C.; Silva, R. G.; De Andrade, A. R. Addition of iron oxide to Pt-based catalyst to enhance the catalytic activity of ethanol electrooxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *796*, 49. [CrossRef]

⁵ Liu, R.; Xu, Y.; Qiao, Y.; Li, Z.; Ma, X. Factors in influencing the Fischer – Tropsch synthesis performance of iron-based catalyst: Iron oxide dispersion, distribution and reducibility. *Fuel Processing Technology* **2015**, *139*, 25. [CrossRef]

⁶ Lødeng, R.; Lunder, O.; Lein, J. E.; Dahl, P. I.; Svenum, I. H. Synthesis of light olefins and alkanes on supported iron oxide catalysts. *Catalysis Today* **2017**. [CrossRef]

- ⁷ Mikenin, P.; Zazhigalov, S.; Elyshev, A.; Lopatin, S.; Larina, T.; Cherepanova, S.; Pisarev, D.; Baranov, D.; Zagoruiko, A. Iron oxide catalyst at the modified glass fiber support for selective oxidation of H₂S. *Catalysis Communications* **2016**, *87*, 36. [CrossRef]
- ⁸ Silva, L. A. D.; Borges, S. M. S.; Paulino, P. N.; Fraga, M. A.; Oliva, S. T. D.; Marchetti, S. G.; Rangel, M. D. C. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. *Catalysis Today* **2017**, *289*, 237. [CrossRef]
- ⁹ USEPA Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. *USEPA Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington*, **1998**. Disponível em: < <https://www.epa.gov/hw-sw846/abstract-test-methods-evaluating-solid-waste-physicalchemical-methods-compendium-sw-846>>. Acesso em: 13 janeiro 2018.
- ¹⁰ Mercury, J. M. R.; Galdino, L. G.; Cabral, A. A. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. *Revista Matéria* **2010**, *15*, 445. [Link]
- ¹¹ Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova* **2013**, *36*, 123. [CrossRef]
- ¹² Chen, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *553*, 194. [CrossRef]
- ¹³ Jezini, V. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Amazonas, 2015. Link
- ¹⁴ Dodoo-Arhin, D.; Nuamah, R. A.; Agyei-Tuffour, B.; Obada, D. O.; Yaya, A. Awaso bauxite red mud-cement based composites: Characterisation for pavement applications. *Case Studies in Construction Materials* **2017**, *7*, 45. [CrossRef]
- ¹⁵ Lemougna, P. N.; Wang, K.; Tang, Q.; Cui, X. Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor. *Construction and Building Materials* **2017**, *131*, 564. [CrossRef]
- ¹⁶ Panda, I.; Jain, S.; Das, S. K.; Jayabalan, R. Characterization of red mud as a structural fill and embankment material using bioremediation. *International Biodeterioration and Biodegradation* **2017**, *119*, 368. [CrossRef]
- ¹⁷ Oliveira, A. A. S.; Costa, D. S.; Teixeira, I. F.; Parreira, L. A.; Menini, L.; Gusevskaya, E. V.; Moura, F. C. C. Red mud based gold catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen. *Catalysis Today* **2016**, *289*, 89. [CrossRef]
- ¹⁸ Ni, F.; He, J.; Wang, Y.; Luan, Z. 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* **2015**, *6*, 158. [CrossRef]
- ¹⁹ Borra, C. R.; Pontikes, Y.; Binnemans, K.; Van Gerven, T. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering* **2015**, *76*, 20. [CrossRef]
- ²⁰ Fabris, J. D.; Michael, J.; Coey, D. Espectroscopia Mössbauer do 57 Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. In: Tópicos em Ciências do Solo. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002, 47. [CrossRef]
- ²¹ Bocquet, S.; Kennedy, S. J. The Neel temperature of fine particle goethite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1992**, *109*, 260. [CrossRef]
- ²² Samudio Pérez, C. A.; Ardisson, J. D.; Bonatto, D. Caracterização De Caulim Do Município De Quatro Irmãos, Rs. *Revista CIATEC-UPF* **2013**, *5*, 35. [CrossRef]
- ²³ Faulstich, F. R. L.; Castro, H. V.; de Oliveira, L. F. C.; Neumann, R. Raman spectroscopic analysis of real samples: Brazilian bauxite mineralogy. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, *80*, 102. [CrossRef]
- ²⁴ de Faria, D. L. A.; Lopes, F. N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *45*, 117. [CrossRef]
- ²⁵ Faria, D. L. A.; Silva, S. V.; Oliveira, M. T. de Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* **1997**, *28*, 873. [CrossRef]
- ²⁶ Sahu, M. K.; Mandal, S.; Dash, S. S.; Badhai,

- P.; Patel, R. K. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, *1*, 1315. [CrossRef]
- ²⁷ Smiljanic, S.; Peric, A.; Antonovic, D. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni (II) sorption and stability. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *242*, 27. [CrossRef]
- ²⁸ Prado, C. M. R.; Alves, M. I. R.; Leles, M. I. G.; Medeiros, R. I.; Otto, C. R. N.; Damasceno, F. C.; Brait, C. H. H.; Franco, P. I. B. M.; Filho, N. R. A. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais , Brasil (Study of acid activation and thermal treatment of bauxite. *Cerâmica* **2012**, *58*, 111. [CrossRef]
- ²⁹ Zhang, N.; Liu, X.; Sun, H.; Li, L. Evaluation of blends bauxite-calcination-method red mud with other industrial wastes as a cementitious material: properties and hydration characteristics. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 329. [CrossRef]
- ³⁰ Darezereshki, E. One-step synthesis of hematite (alfa-Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters* **2011**, *65*, 642. [CrossRef]
- ³¹ Nath, H.; Sahoo, P.; Sahoo, A. Characterization of Red Mud treated under high temperature fluidization. *Powder Technology* **2015**, *269*, 233. [CrossRef]
- ³² Costa, R. C. C.; Lelis, M. D. F. F.; Oliveira, L. C. a.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. V. a.; Silva, C. N.; Lago, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃-xMxO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. *Catalysis Communications* **2003**, *4*, 525. [CrossRef]