

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG/MG

Departamento de Química

Química tecnológica

PROJETO DE PESQUISA

**Catalisadores baseados em carvão de PET e lama vermelha
para a remoção de contaminantes orgânicos em água: estudos
em batelada e reatores de fluxo contínuo**

Cinthia Soares de Castro

BELO HORIZONTE-MG

MAIO/2016

Catalisadores baseados em carvão de PET e lama vermelha para a remoção de contaminantes orgânicos em água: estudos em batelada e reatores de fluxo contínuo

RESUMO

Muitos esforços têm direcionado a busca por tecnologias que possam ser utilizadas em aplicações ambientais, destacando-se o desenvolvimento de novos materiais voltados para o aproveitamento de resíduos. A produção de alumina a partir da bauxita (Processo Bayer) e a indústria de PET (politereftalato de etileno) geram, ambos, grande quantidade de resíduos. Dessa forma, a transformação dos resíduos lama vermelha e PET em pó em produtos de maior valor agregado é de grande interesse em muitos países. A integração desses dois resíduos no desenvolvimento de tecnologias que utilizam materiais de baixo custo poderia contribuir para o desenvolvimento econômico, sustentabilidade e minimizar problemas ambientais causados por essas indústrias. Dessa forma, esse trabalho propõe o processamento simultâneo desses resíduos, de grande importância, na produção de materiais compósitos baseados em carvão/óxido de ferro que serão avaliados como catalisadores para a oxidação de compostos orgânicos modelo (azul de metileno e fenol), em meio aquoso. Os compósitos serão preparados pela mistura física dos resíduos sólidos em diferentes proporções em massa, sem nenhum tratamento prévio, seguido de calcinação em forno tubular sob atmosfera controlada de N_2 . Serão avaliados diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico. Esses materiais serão caracterizados e testados quanto à capacidade de oxidação de contaminantes orgânicos em água na presença de H_2O_2 em processos do tipo Fenton heterogêneo com o intuito de avaliar o potencial de aplicação dos compósitos para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: oxidação; contaminantes orgânicos; catalisadores; compósitos; aproveitamento de resíduos; PET; lama vermelha.

1 – CARACTERIZAÇÃO DA PROPOSTA E JUSTIFICATIVA

A crescente preocupação com a preservação ambiental tem atraído a atenção da comunidade científica e da sociedade para os diversos riscos das atividades industriais ao ambiente e à saúde humana. Apesar da reconhecida importância das indústrias produtoras de alumínio e das indústrias produtoras de PET (politereftalato de etileno), essas indústrias têm sido associadas à geração de grande quantidade de resíduos. A indústria produtora de alumínio gera grande quantidade de resíduo, conhecido como lama vermelha, que é um resíduo insolúvel gerado no processo de beneficiamento da bauxita para a produção da alumina (Al_2O_3) durante a etapa de clarificação do processo Bayer. Além disso, a crescente utilização cotidiana de PET gera um aumento considerável na produção de resíduos. Em especial, destaca-se o resíduo PET em pó gerado durante a etapa de moagem das garrafas para a reciclagem, na produção dos chamados flakes (garrafas picadas). O objetivo principal do trabalho é a utilização de ambos resíduos de grande importância no Brasil (lama vermelha e PET em pó) para a produção de novos materiais compósitos que possam ser utilizados como catalisadores na oxidação de contaminantes orgânicos para aplicação em processos de descontaminação de recursos hídricos. A utilização de resíduos industriais para o tratamento de outros resíduos pode gerar muitos benefícios econômicos e ambientais.

2- ESTADO DA ARTE

2.1- Lama vermelha

Lama vermelha é a denominação genérica para o resíduo sólido de coloração avermelhada gerado no processo de produção da alumina (Al_2O_3) a partir da bauxita, através do Processo Bayer.

A composição química da lama vermelha pode variar extensamente dependendo da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. A lama vermelha é composta, principalmente, por óxidos e hidróxidos (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 e $Al(OH)_3$), podendo estar presentes também, em menor quantidade, Na, K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, e Zn (MANGRULKAR et al., 2010; SAMAL et al., 2013; WANG, et al., 2008).

A quantidade de resíduo gerado e a composição química dependem fortemente do tipo de minério usado e da eficiência de extração da alumina (LIU et al., 2011; SAMAL et al., 2013). A cada ano são geradas cerca de 90 milhões de toneladas de lama vermelha no mundo (KUMAR et al., 2006). Atualmente, a maioria desse resíduo é armazenado em represas projetadas especificamente para esse fim ou despejada no mar (KUMAR et al., 2006; WANG et al., 2008). A disposição de grandes quantidades de material tem um alto custo para a indústria (US\$ 3/ tonelada de alumina) (AMRITPHALE et al., 2007), o que representa, aproximadamente, 5% dos custos de produção da alumina (KUMAR et al., 2006; WANG et al., 2008).

Além de ocupar uma grande área, o resíduo armazenado também possui um elevado potencial poluidor em função da sua alta alcalinidade (pH = 10-13) e capacidade de lixiviação de partículas muito finas, com diâmetro de partícula médio < 10 μm (WANG et al., 2008).

Portanto, a lama vermelha representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição. Em função da alcalinidade e propriedades químicas e mineralógicas, a lama vermelha é classificada como um resíduo industrial tóxico, que precisa ser tratado antes do descarte (LIU et al., 2011).

A disposição inadequada desse resíduo pode ocasionar problemas como:

- i) a lixiviação gerada durante o armazenamento pode causar contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico;
- ii) alterações nas propriedades físicas e químicas dos solos;
- iii) contato direto com animais, plantas e seres humanos;
- iv) o vento pode carrear sólidos dos depósitos de lama vermelha durante as estações secas, formando nuvens de poeira alcalina;
- v) impacto visual negativo sobre uma extensa área.

Os custos e riscos ambientais associados à disposição inadequada da lama vermelha têm motivado empresas e pesquisadores na busca por alternativas ambientalmente mais seguras, que possibilitem a redução do volume de resíduo encaminhado para a disposição final.

Diversas aplicações para a lama vermelha têm sido estudadas intensivamente nos últimos anos. Algumas técnicas propostas para minimizar seu impacto ambiental são: recuperação de solos contaminados, paisagismo e aterro convencional (HIND et al.,

1999; WANG et al., 2008). Porém, ainda não foram encontradas soluções economicamente viáveis e que possam ser aplicadas em larga escala.

Uma das maiores limitações das tecnologias disponíveis é a falta de análises de custo/benefício e os altos custos de transporte associados à transferência do resíduo do seu local de disposição final até o ponto de sua aplicação (LIU et al., 2011). Outras aplicações envolvem a recuperação de metais (Fe, Al, Ti, Ca) (CENGELÖGLU et al., 2003), produção de material cimentício (TSAKIRIDIS et al., 2004; ZHANG et al., 2011), produção de materiais cerâmicos (ver LiuREF) e de materiais radiopacos (AMRITPHALE et al., 2007).

A Figura 1 apresenta as potenciais aplicações atuais da lama vermelha.

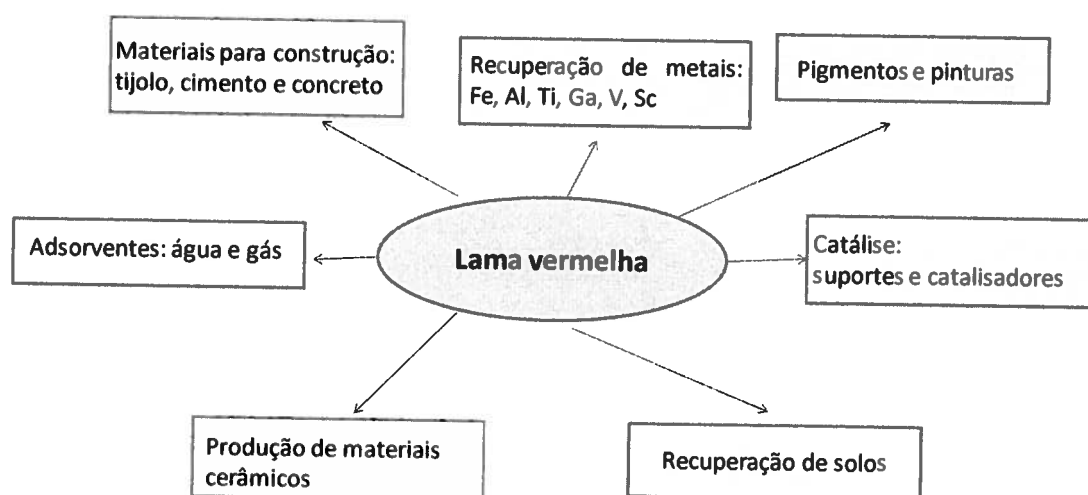


FIGURA 1. Aplicações potenciais da lama vermelha. Adaptado de Wang et al., (2008).

Recentemente, a utilização da lama vermelha como catalisador tem sido apontada como uma boa alternativa para os catalisadores comerciais existentes (SAMAL et al., 2013). Além de ser amplamente disponível e de baixo custo, esse resíduo é composto por uma mistura de óxidos e hidróxidos de pequeno tamanho que partícula (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) (MANGRULKAR, 2010), com área superficial de $10\text{-}25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (WANG et al., 2008), elevada resistência à sinterização e ao envenenamento, que são propriedades bastante interessantes para aplicação em catálise (SAMAL et al., 2013).

A síntese de catalisadores a partir de lama vermelha tem sido reportada para muitas reações, como por exemplo: hidrocraqueamento (NGUYEN-HUYA et al., 2012;

NGUYEN-HUYA et al., 2013); hidrogenação (ÁLVAREZ et al., 1998; ÁLVAREZ et al., 1999); pirólise (LÓPEZ et al., 2011); oxidação (OLIVEIRA et al., 2014), evolução de hidrogênio (MANGRULKAR et al., 2010); ozonização (LI et al., 2014), melhoramento de bio-óleo (KARIMI et al., 2014), entre outros (SUSHIL et al., 2008).

Dessa forma, a transformação da lama vermelha em um produto com maior valor agregado como, por exemplo, a produção de catalisadores heterogêneos pode se tornar uma alternativa viável para a destinação desse resíduo.

Vale ressaltar que poucos trabalhos investigam a produção de compósitos de lama vermelha como catalisadores (OLIVEIRA et al., 2014; RESENDE et al., 2013) e, em revisão bibliográfica realizada sobre o assunto, não foram encontrados trabalhos relacionados com a produção de compósitos de lama vermelha e resíduos de PET.

2.2- Politereftalato de etileno (PET)

O politereftalato de etileno (PET) é um polímero termoplástico, com estrutura parcialmente alifática e aromática, semicristalino, da família dos poliésteres (Fig. 2). Esse polímero foi descoberto em 1946, por John Rex Whinfield e James Tennant Dickson.

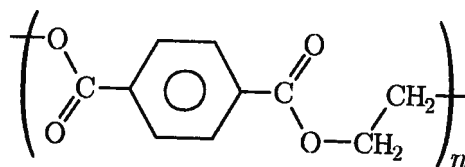


FIGURA 2. Estrutura química do PET.

Os polímeros termoplásticos (e.g. PET) são moldáveis a quente, possuem baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmico e elétrico, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo sendo, por isso, empregados em um grande número de aplicações.

O PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo e seu consumo vem crescendo continuamente (SPINACÉ; PAOLI, 2005). Segundo a Associação brasileira da indústria do PET (ABIPET), a produção de PET no Brasil atingiu 572 mil toneladas em 2011 (ABIPET, 2014).

As principais aplicações do PET são: fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%) sendo que, no Brasil, sua principal aplicação é na indústria de embalagens (71%) (ROMÃO et al., 2009).

Apesar de ser um material de grande utilidade em vários setores industriais, o PET é um dos polímeros mais presentes nos resíduos sólidos urbanos, possuindo uma longa vida útil (ROMÃO et al., 2009; SPINACÉ; PAOLI, 2005).

As formas mais comumente utilizadas para se eliminar os resíduos de PET são a incineração e a reciclagem. A reciclagem de PET passa pelos seguintes etapas: 1) separação do resíduo polimérico, 2) moagem, 3) lavagem, 4) secagem, 5) reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado (SPINACÉ; PAOLI, 2005). Podem existir variações nestas etapas devido à procedência e o tipo de polímero, além das diferenças de investimentos e equipamentos utilizados nas plantas de processamento industriais (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Na etapa de separação (Etapa 1), os polímeros de PET são selecionados, manualmente ou de forma automatizada, com o objetivo de eliminar as impurezas como vidro, papel, metal ou outros polímeros. Depois da separação, os resíduos poliméricos devem ser moídos em moinhos de facas rotativas e peneirados na forma aproximada de “flakes” antes do reprocessamento. Isto permite acomodar melhor o material no equipamento de processamento, como a extrusora ou a injetora. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão ocorra uniformemente. Importante comentar que a presença de pó proveniente da moagem é inconveniente pois este pó se funde mais rapidamente que os flakes de garrafas e atrapalha o escoamento do material nos equipamentos do processo.

A Figura 3 apresenta fotos dos flakes (ou flocos) e dos resíduos de PET na forma de pó gerados na etapa de moagem das garrafas.

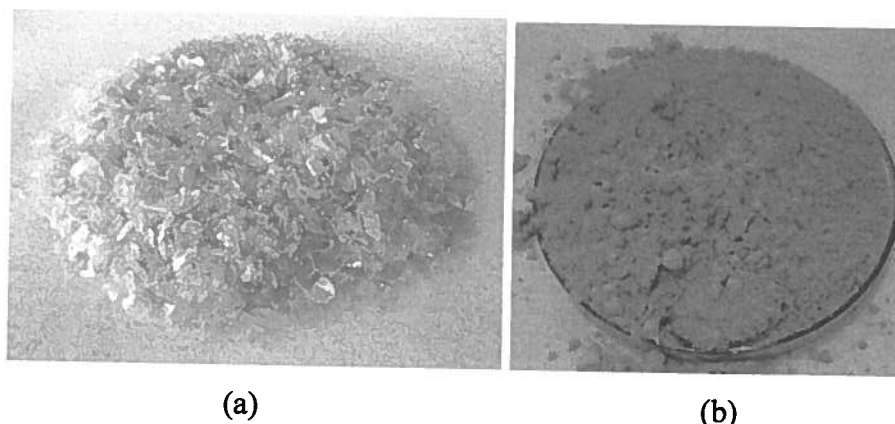


FIGURA 3. Flakes de garrafas (a) e resíduo de PET em pó (b) gerado durante a trituração de garrafas para reciclagem. Fonte: Do autor.

O polímero depois de moído (na forma de flakes) é submetido ao processo de lavagem (Etapa 3) em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido e o material lavado passa por um processo de secagem (Etapa 4) que pode ser feita por processo mecânico e/ou térmico. Após a secagem, os polímeros são formulados, ou seja, dependendo da aplicação final, são colocados aditivos como antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço, agentes de acoplamento, etc. Após a formulação, o polímero pode ser reprocessado e finalmente obtido um novo produto (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Vale ressaltar que, nas indústrias produtoras de PET, o resíduo em pó mostrado na Fig. 3-b é formado em grande quantidade, gerando despesas associadas com o descarte visto que, até o momento, ainda não foram encontradas soluções economicamente viáveis para a destinação desse resíduo. Dessa forma, a busca por alternativas para a destinação adequada desse tipo de resíduo constitui um grande desafio.

Considerando que o polímero PET possui alto teor de carbono, em torno de 62,5% em massa (LASZLO et al., 2001), a produção de carvão a partir de resíduo de PET em pó pode ser uma alternativa tanto ambientalmente como economicamente viável (ESFANDIARI, 2012). Alguns trabalhos na literatura demonstram a viabilidade de produção de carvão ativado a partir de resíduos de PET (ESFANDIARI et al., 2012; BRATEK et al., 2013).

Nesse projeto, propõe-se a síntese de compósitos baseados em carvão/lama vermelha. O carvão na forma de “clusters” seria obtido pela calcinação em atmosfera

inerte dos resíduos de PET em pó, dispersos em uma matriz de óxidos presentes na lama vermelha.

2.3- Processos de tratamento de efluentes

Para a remoção de poluentes orgânicos da água, diversos métodos de tratamento têm sido propostos e podem ser classificados como processos físicos, químicos e biológicos.

O processo de tratamento biológico é o método mais amplamente empregado no tratamento de efluentes domésticos e utiliza microrganismos capazes de metabolizar os contaminantes orgânicos. Esse sistema é utilizado em efluentes que apresentam alta carga orgânica de compostos biodegradáveis. Contudo, apresenta o inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente, não sendo capaz de degradar compostos recalcitrantes como pesticidas e corantes (KUNZ et al., 2002).

Processos físicos de tratamento de efluentes, como, por exemplo, coagulação, sedimentação, filtração e adsorção, também têm sido bastante utilizados. Dentre esses métodos, a adsorção é considerada um processo eficiente e econômico, amplamente empregado na remoção de contaminantes orgânicos em água (NAMANE et al., 2005). Entretanto, a adsorção é classificada como um processo físico de tratamento de efluentes, não destrutivo, que apenas transfere os contaminantes de uma fase para outra. Frequentemente, o adsorvente usado tem que ser tratado como um resíduo, antes de ser descartado ou ser regenerado. Nesse contexto, a combinação da adsorção com a oxidação dos contaminantes por meio de processos químicos de tratamento pode ser uma alternativa interessante e capaz de aumentar consideravelmente a eficiência do tratamento (GEORGI et al., 2005).

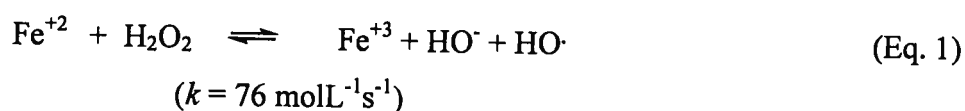
2.3.1- Processos oxidativos avançados (POA)

Os POA são processos químicos de tratamento de efluentes que se caracterizam como sendo capazes de destruir os contaminantes orgânicos presentes em solução. São aplicáveis a sistemas cuja concentração do poluente não é muito elevada (<5,0 g/L), aos quais outros processos de abatimento são inviáveis técnica ou economicamente. Os POA são definidos como processos que geram radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de agentes

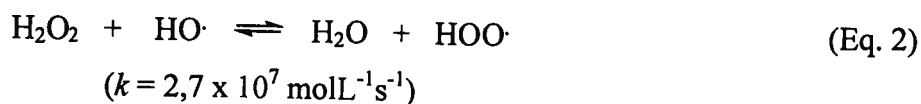
oxidantes, como H₂O₂, O₃, O₂ e fontes de radiação ultravioleta, visível e ultrassom. O radical ·OH é uma espécie que possui elevado potencial de oxirredução (2,8V), capaz de reagir com as moléculas orgânicas rápida e indiscriminadamente, seja por adição à dupla ligação, transferência de elétrons ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (BRITTO et al., 2008).

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados e, dentre os principais, estão a fotocatalise, a ozonólise e o processo Fenton, além dos sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores (BRITTO et al., 2008).

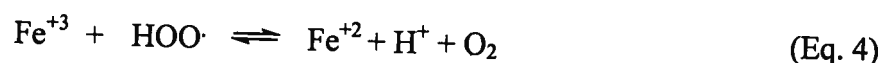
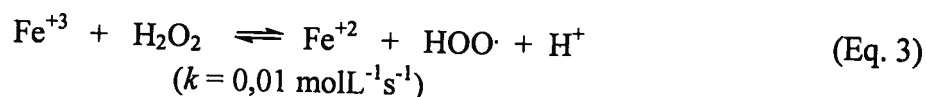
Os POA têm recebido grande interesse no tratamento de compostos não biodegradáveis de diversas classes de orgânicos (BENITEZ et al., 2005; BENITEZ et al., 2006; LIN et al., 2008; TIBURTIUS et al., 2005). Um dos POA mais promissores consiste na reação entre Fe²⁺ e H₂O₂. A reatividade deste sistema foi inicialmente observada, em 1894, pelo pesquisador Fenton e ficou conhecida como reação de Fenton. O sistema Fenton homogêneo clássico constitui-se de íons Fe²⁺ em solução aquosa contendo peróxido de hidrogênio, sendo um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água (Equação 1).



Os radicais HO· podem reagir com o H₂O₂, formando o radical hidroperóxido (HOO·), de acordo com a Equação 2:



Os íons férricos (Fe³⁺) formados na Equação 1 podem também reagir com H₂O₂ e intermediários em reações conhecidas com “tipo Fenton” (Equações 3-5), regenerando os íons ferrosos (Fe²⁺) e fechando, assim, o ciclo catalítico.



Porém, o sistema Fenton homogêneo apresenta algumas desvantagens, como: *(i)* a necessidade de etapas de acidificação (para pH=3) para a solubilização do ferro; *(ii)* posterior neutralização do efluente para pH entre 6,0 e 9,0 (BRASIL, 2005) antes do descarte, gerando, assim, uma grande quantidade de lodo (resíduo sólido gerado pela precipitação do ferro) e *(iii)* necessidade de remoção do ferro dissolvido após o tratamento, até o valor máximo determinado pelo CONAMA, de 15 mg L⁻¹ (BRASIL, 2008).

Por isso, atualmente, os catalisadores homogêneos estão sendo substituídos por sistemas heterogêneos constituídos por óxidos metálicos. Esses sistemas baseiam-se em óxidos de ferro puros ou substituídos (MUTHUVEL et al., 2008; HUANG et al., 2008; COSTA et al., 2006) e compósitos de Fe⁰/Fe₃O₄ (MOURA et al., 2005; COSTA et al., 2008) que são também bastante eficientes para a oxidação de poluentes orgânicos em efluentes aquosos utilizando H₂O₂, O₃ ou O₂.

O sistema Fenton heterogêneo possui diversas características favoráveis quando comparado com o sistema homogêneo: *(i)* opera em pH neutro, diminuindo o custo da acidificação/neutralização do efluente, além de não levar à formação de lodo; *(ii)* o catalisador sólido está presente em uma fase distinta do contaminante orgânico, facilitando a sua separação após o tratamento do efluente e *(iii)* o sistema pode ser reciclado/regenerado e, em alguns casos, o catalisador pode ser reutilizado em vários ciclos catalíticos (NEYENS;BAEYENS, 2003).

Nesse trabalho, foram selecionados 2 compostos modelo para os ensaios de oxidação através do sistema Fenton heterogêneo: fenol e azul de metileno, que representam uma variada classe de poluentes encontrados em água.

2.4 Contaminantes orgânicos: azul de metileno e fenol

O azul de metileno (Fig. 4) é um corante básico catiônico que tem sido largamente utilizado como molécula modelo em reações de oxidação (SOUZA ET AL., 2007).

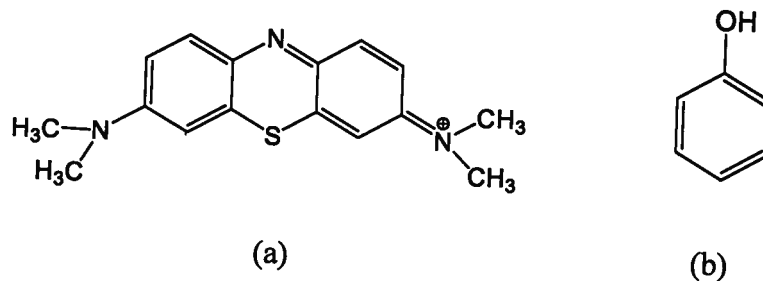


FIGURA 4. Representação estrutural do azul de metileno (a) e do fenol (b).

O fenol (Fig. 4-b) é considerado um importante contaminante de efluentes líquidos gerados em atividades industriais, tais como plantas petroquímicas, refinarias de óleo, gaseificadores de coque, produção de plásticos, papel e celulose, entre outros. Compostos fenólicos conferem gosto e odor desagradável às águas, mesmo presentes em concentrações da ordem de partes por bilhão. O limite máximo permitido de fenóis totais presentes em efluentes é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2008). Outra característica indesejável deste contaminante é o fato de que, no processo de cloração da água potável, a sua reação com cloro produz clorofenóis e policlorofenóis que são carcinogênicos (BRITTO ET AL., 2008).

3- OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é a síntese, caracterização e avaliação catalítica de materiais compósitos baseados em carvão de PET/lama vermelha. Dessa maneira, propõe-se a utilização de resíduos de grande importância no Brasil para a produção de novos materiais que possam ser empregados como catalisadores heterogêneos de reações de oxidação de contaminantes orgânicos em processos de descontaminação de água em reatores em batelada e em reatores de fluxo contínuo.

Os objetivos específicos são:

- Obtenção de compósitos de carvão de PET/lama vermelha pela mistura física dos resíduos sólidos utilizando diferentes proporções em massa.
- Avaliação de diferentes condições de calcinação dos materiais (tempo e temperatura de tratamento térmico) em forno tubular com atmosfera de N₂.
- Caracterização dos compósitos produzidos utilizando diferentes técnicas físico-químicas como: DRX, Fisissorção de N₂, TGA e MEV.
- Avaliação da capacidade de oxidação de contaminantes orgânicos modelo (azul de metileno e fenol) em meio aquoso, na presença de H₂O₂ através de processo Fenton heterogêneo em reatores em batelada e fluxo contínuo.

4- METAS A SEREM ALCANÇADAS

As principais metas a serem alcançadas são a transformação de resíduos em materiais que possam ser utilizados em aplicações tecnológicas e ambientais como, por exemplo, em processos de descontaminação de água. Portanto, pela transformação desses resíduos em catalisadores pretende-se dar uma destinação nobre a esses resíduos sólidos, minimizando problemas ambientais e gerando novos produtos com maior valor agregado.

5- MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 – Produção de compósitos de carvão de PET/lama vermelha.

Os resíduos de PET e lama vermelha serão utilizados na síntese dos catalisadores tais como gerados nas indústrias, sem nenhum tratamento prévio. Os compósitos serão preparados pelo coprocessamento dos resíduos através da mistura física dos sólidos em proporções definidas em massa (1/1 em massa de PET em pó/lama

vermelha). As condições de ativação dos materiais obtidos serão otimizadas avaliando-se diferentes tempos e temperaturas de calcinação em forno tubular com atmosfera controlada inerte de N_2 . Os catalisadores serão ativados com CO_2 com o objetivo de aumentar a porosidade dos materiais. Além disso, como o CO_2 é uma molécula com propriedades levemente ácidas, pode auxiliar na neutralização dos grupos básicos do resíduo de lama vermelha.

5.2 - Caracterização dos catalisadores.

Os materiais serão caracterizados por Difractometria de raios-X (DRX) para identificação das fases cristalinas, usando a base de dados JCPDS (International Centre for Diffraction Data - ICDD). A técnica de Fisissorção de $N_{2(g)}$ a 77 K será empregada na determinação da área específica dos materiais usando o método BET (Brunauer–Emmett–Teller) e distribuição de tamanho de poros dos catalisadores. A Análise Termogravimétrica (TGA) será empregada para estabelecer as transformações que ocorrem por efeito do aumento da temperatura nos resíduos precursores, permitindo definir a temperatura adequada para calcinação. A morfologia e tamanho de cristalito dos materiais serão estudados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

5.3 – Avaliação catalítica.

5.3.1 Decomposição de H_2O_2 .

O potencial catalítico dos materiais será analisado através de decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para tal, será utilizado 30 mg de catalisador, 5 mL de água destilada e 2 mL de H_2O_2 (CASTRO et al., 2009). A degradação do H_2O_2 será avaliada pela evolução de O_2 utilizando-se uma bureta invertida mergulhada em um reservatório de água (Fig. 5).

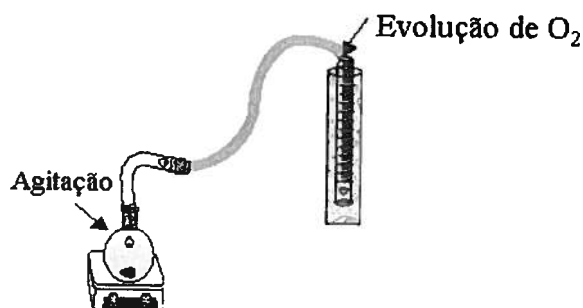


FIGURA 5. Representação esquemática do aparato que será construído para a avaliação catalítica dos materiais sintetizados para a decomposição de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$).

5.3.2 Testes de oxidação.

Os testes de oxidação serão realizados através da reação de oxidação dos compostos orgânicos modelo azul de metileno (AM) e fenol.

Os testes de oxidação serão realizados de acordo com metodologia descrita em Castro et al. (2009). Os ensaios serão realizados em reatores em batelada (frascos de vidro de 20 mL de capacidade volumétrica), utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL de solução de azul de metileno ou fenol, de concentração conhecida, e 0,1 mL de solução de H_2O_2 (35%, v/v). Os ensaios em reatores de fluxo contínuo serão realizados em condições a serem otimizadas no projeto.

A eficiência da oxidação será analisada por Espectroscopia de UV-visível, nos comprimentos de onda de 665 nm para o azul de metileno e em 270 nm para o fenol.

5.4 - Testes de estabilidade.

A investigação da estabilidade de catalisadores heterogêneos no meio reacional será feita através da determinação da contribuição homogênea por possíveis espécies lixiviadas do sólido para a solução além do reuso do catalisador em diferentes bateladas.

O reuso dos catalisadores será feito usando as mesmas condições descritas para os testes catalíticos. Após a reação, a mistura será centrifugada, o sobrenadante será removido do reator e uma nova mistura reacional será colocada em contato com o catalisador usado para um novo ciclo de reação.

A determinação da contribuição homogênea será investigada pela remoção do catalisador no meio da reação e avaliação da composição do filtrado, segundo metodologia proposta por Sheldon et al. (1998). Os catalisadores serão filtrados no meio da reação (cerca de 50% de conversão) e a solução remanescente será mantida sob as mesmas condições reacionais tendo sua composição monitorada em intervalos regulares de tempo.

6- PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS E TECNOLÓGICAS DA PROPOSTA: ORIGINALIDADE DA PROPOSTA

A ideia principal do projeto consiste na obtenção de materiais compósitos contendo “ilhas” de carvão dispersas sobre a lama vermelha. O carvão tem a função de pré-concentrar os contaminantes orgânicos presentes na solução aquosa através do processo de adsorção. Uma vez adsorvido no sólido, esse contaminante seria mais facilmente atacado pelos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) formados na reação do tipo Fenton com H_2O_2 e catalisada pelo óxido de ferro, constituinte majoritário do resíduo lama vermelha. Dessa forma, a adsorção do contaminante no carvão facilitaria a sua oxidação pela proximidade dos sítios ativos distribuídos em sua superfície.

Em levantamento bibliográfico realizado sobre o tema, não foram encontrados trabalhos relacionados com a produção de compósitos de lama vermelha e resíduos de PET para aplicações catalíticas.

É importante salientar a importância da realização de pesquisas envolvendo a valorização de lama vermelha e resíduos de PET largamente gerados em empresas como, por exemplo, a Votorantim Metais (VM), Alcoa Alumínio S.A. e M&G Poliéster S.A. Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias envolvendo a integração desses dois resíduos de baixo custo poderia contribuir para o desenvolvimento econômico, sustentabilidade e minimizar problemas ambientais causados por indústrias no Brasil assim como em qualquer outro país que possua indústrias produtoras de alumínio e de polímeros PET.

9- CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DAS ATIVIDADES.

TABELA 3 – Cronograma de atividades para um período de 36 meses. As atividades relacionadas ao cronograma estão divididas em semestres.

Atividade	1	2	3	4	5	6
Revisão bibliográfica	X	X	X	X	X	X
Síntese dos compósitos de carvão de PET/lama vermelha	X	X	X	X		
Caracterização dos catalisadores			X	X	X	
Avaliação catalítica (decomposição de H_2O_2 e oxidação de AM e fenol)			X	X	X	X
Avaliação da estabilidade dos catalisadores.					X	X
Redação de trabalhos para apresentação em congressos científicos e redação de artigos para submissão em revistas científicas.					X	X

10- REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET (ABIPET). Disponível em:<<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=36>>. Acesso em: 26/03/2014.
- ÁLVAREZ, J.; ORDÓNEZ, S.; ROSAL, R.; SASTRE, H.; DÍEZ, F.V. A new method for enhancing the performance of red mud as a hydrogenation catalyst. **Applied Catalysis A: General** 180 (1999) 399-409.
- ÁLVAREZ, J.; ROSAL, R. SASTRE, H.; DÍEZ, F.V. Characterization and deactivation studies of an activated sulfided red mud used as hydrogenation catalyst. **Applied Catalysis A: General** 167 (1998) 215-223.
- AMRITPHALE, S.S.; ANSHUL A.; CHANDRA, N.; RAMAKRISHNAN, N. A novel process for making radiopaque materials using bauxite—Red mud. **Journal of the European Ceramic Society** 27 (2007) 1945-1951.
- BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; LEAL, A. I.; GARCIA, C. Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H₂O₂ treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Journal of Hazardous Materials** 126 (2005) 31-39.
- BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; GARCIA, C. Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters. **Journal of Hazardous Materials** 138 (2006) 278-287.
- BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology** 99 (2008) 8441-8444.
- BRASIL. Ministério do Meio ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 357, 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 26 março 2014.
- BRASIL. Ministério do Meio ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 397, 3 de abril de 2008**. Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res07/res39007.pdf>> Acesso em: 26 março 2014.

- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. do. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova** 31 (2008) 114-122.
- CASTRO, C.S.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; ANASTÁCIO, A.S.; NAZZARRO, M. Iron oxide dispersed over activated carbon: support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. **Applied Catalysis A: General** 367 (2009) 53-58.
- CENGELOGLU, Y.; KIR, E.; ERSOZ, M.; BUYUKERKEK, T.; GEZGIN, S. Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 223 (2003) 95-101.
- COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials** 129 (2006) 171-178.
- COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe^0/Fe_3O_4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental** 83 (2008) 131-139.
- GEORGI, A.; KOPINKE, F. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental** 58 (2005).
- HINDA, A.R.; BHARGAVA, S.K.; GROCCOTT, S.C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 146 (1999) 359 - 374.
- HUANG, C. P.; HUANG, Y. H. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides. **Applied Catalysis A: General** 346 (2008) 140-148.
- KARIMI, E. TEIXEIRA, I.F.; GOMEZC, A.; RESENDE, E.; GISSANEA, C.; LEITCH, J.; JOLLET, V.; AIGNER, I.; BERRUTI, F.; BRIENS, C.; FRANSHAM, P.; HOFFG, B. SCHRIER, N.; LAGO, R.M.; KYCIA, S.W.; HECKH, R.; SCHLAF, M. 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** 145 (2014) 187- 196.
- KUMAR, S.; KUMAR, R.; BANDOPADHYAY, A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling** 48 (2006) 301-314.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova** 25 (2002) 78-82.
- LI, H.; XU, B.; QIA, F.; SUN, D. CHEN, Z. Degradation of bezafibrate in wastewater by catalytic ozonation with cobalt doped red mud: Efficiency, intermediates and toxicity. **Applied Catalysis B: Environmental** 152-153 (2014) 342-351.
- LIN, J.; ZHAO, X.; LIU, D.; YU, Z.; ZHANG, Y.; XU H. The decoloration and mineralization of azo dye C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials** 157 (2008) 541-546.

- LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma* 163 (2011) 1–12.
- LÓPEZ, A.; MARCO, I.; CABALLERO, B.M.; LARESGOITI, M.F.; ADRADOS, A.; ARANZABAL, A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 211–219.
- MANGRULKAR, P. A.; JOSHI, M. V.; KAMBLE, S. P.; LABHSETWAR, N. K.; RAYALU, S. S. Hydrogen evolution by a low cost photocatalyst: Bauxite residue. *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 10859–10866.
- MOURA, F.C.C.; ARAUJO, M.H.; COSTA, R.C.C.; FABRIS, J.D.; RDISSON, J.D.; MACEDO, W.A.A.; LAGO, R.M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere* 60 (2005) 1118–1123.
- MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. Highly solar active Fe(III) immobilised alumina for the degradation of Acid Violet 7. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 857–863.
- NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. *Journal of Hazardous Materials* 119 (2005) 189–194.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98 (2003) 33–503.
- NGUYEN-HUYA, C.; PHAMA, V.H.; KIMB, D.K.; KIMB, D. OHB, S.H.; CHUNGA, J.S.; KIMC, W.; SHIN, E.W. Role of macroporosity in macro-mesoporous red mud catalysts for slurry-phase hydrocracking of vacuum residue. *Applied Catalysis A: General* 468 (2013) 305–312.
- NGUYEN-HUYA, C.; KWEONA, H.; KIMA, H.; KIMB, D.K.; KIMB, D.; OHB, S.H.; SHIN, E. W. Slurry-phase hydrocracking of vacuum residue with a disposable red mud catalyst. *Applied Catalysis A: General* 447–448 (2012) 186–192.
- OLIVEIRA, A.A.S.; TEIXEIRA I.F.; CHRISTOFANI, T.; TRISTÃO, J.C.; GUIMARÃES, I.R.; MOURA, F.C.C. Biphasic oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts based on red mud residue. *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 144–151.
- RESENDE, E.C.; GISSANE, C.; NICOL, R.; HECK, R.J.; GUERREIRO, M.C.; COELHO, J.V.; OLIVEIRA, L.C.A.; PIETRO PALMISANO, BERRUTI, F.; BRIENS, C.; SCHLAF, M. Synergistic co-processing of Red Mud waste from the Bayer process and a crude untreated waste stream from bio-diesel production. *Green Chem.* 15 (2013) 496.
- ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; PAOLI, M.A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 19 (2009) 121–132.
- 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* 118 (2013) 43–55.
- SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; ARENDS, I. W. C. E.; SCHUCHARDT, U.

Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses? **Accounts of Chemical Research** 31 (1998) 485-493.

SOUZA, W. F.; GUIMARÃES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; GUARIEIRO, A. L. N.; CARVALHO, K. T. G. Natural and H₂-reduced limonite for organic oxidation by a Fenton-like system: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 278 (2007) 145-151.

SPINACÉ, M.A.S.; PAOLI, M.A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova** 28 (2005) 65-72.

SUSHIL, S.; BATRA, V.S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. **Applied Catalysis B: Environmental** 81 (2008) 64-77.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials** 126 (2005) 86-90.

TSAKIRIDIS, P.E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials** 116 (2004) 103-110.

WANG, S.; ANG, H.M.; TADÉ, M.O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere** 72 (2008) 1621-1635.

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. **Journal of Hazardous Materials** 185 (2011) 329-335.



Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water



Natália I. Bento^a, Patrícia S.C. Santos^a, Talita E. de Souza^b, Luiz C.A. Oliveira^b,
Cíntia S. Castro^{a,*}

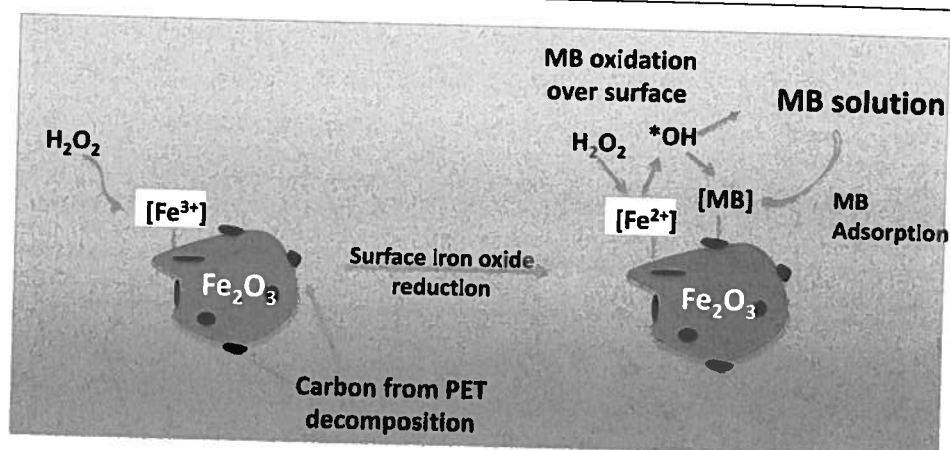
^a Science and Technology Institute, Federal University of Alfenas, Rodovia José Aurélio Vilela, 11999, BR 267, Km 533, CEP 37715-400 Poços de Caldas, MG, Brazil

^b Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

HIGHLIGHTS

- Composite based on carbon/iron oxide from PET and red mud wastes for organic contaminants oxidation.
- Composites are mainly composed of hematite and a carbon matrix from PET decomposition.
- RM/PET-15 presents the highest methylene blue (MB) removal from water, by combined adsorption and oxidation processes.
- The dye oxidation was confirmed by ESI-MS studies.
- The RM/PET catalysts can be reused for at least four batch runs.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 October 2015

Received in revised form 14 April 2016

Accepted 26 April 2016

Available online 27 April 2016

Keywords:

PET

Red mud

Composites

Fenton process

Dye oxidation

ABSTRACT

In this study, we obtained a composite based on carbon/iron oxide from red mud and PET (poly(ethylene terephthalate)) wastes by mechanical mixture (10, 15 and 20 wt.% of PET powder/red mud) followed by a controlled thermal treatment at 400 °C under air. XRD analyses revealed that the α -Fe₂O₃ is the main phase formed from red mud. TPR analyses showed that the iron oxide present in the composites undergoes reduction at lower temperature to form Fe²⁺ species present in Fe₃O₄, indicating that the iron oxide in the composite can exhibit greater reactivity in the catalytic processes compared to the original red mud. In fact, catalytic tests showed that the composites presented higher capacity to remove methylene blue dye (MB), presenting about 90% of removal after 24 h of reaction. The MB removal was also monitored by mass spectrometer with ionization via electrospray (ESI-MS), which demonstrated the occurrence of the oxidation process, showing the formation of MB oxidation products. The stability of the composites was confirmed after four reuse cycles. The results seem to indicate that PET carbon deposited over the iron oxide from red mud promotes adsorption of the contaminant allowing its contact with the iron atoms and their consequent reaction.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The polyethylene terephthalate (PET) and aluminum industries both generate a large amount of residue. The aluminum industry

* Corresponding author.

E-mail address: cynthia.soares,castro@gmail.com (C.S. Castro).

is recognized to produce an important residue known as red mud, which is a highly alkaline, insoluble residue generated during the bauxite beneficiation to produce alumina (Al_2O_3) in the Bayer process. The red mud is mainly composed of a mixture of oxides and hydroxides such as Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$ and very small amounts of other metal oxides, depending on the geographical origin of the bauxite ore [1–4]. Moreover, the significant growth of PET utilization in soft drink bottles and containers leads to a considerable increase in residue generation [5,6]. Part of the post-consumer PET is collected and recycled. According to Brazilian PET industry association [7], 57.1% of the used PET was recycled in 2011 in Brazil. During recycling, the grinding of the bottles produces PET fragments or “PET flakes” and also generates a large amount of undesired PET powder residue that hinders the processing of the flake to produce PET resin [6]. Therefore, the integration of these two wastes (red mud and PET powder) to produce value added materials such as catalysts and adsorbents are of great industrial interest. The valorization of low-cost materials could contribute to economic development and reduce the environmental impact from these industries. There are several works describing the development and modification of industrial residues in order to remove contaminants from aqueous medium [8–10]. Many papers have shown that untreated, activated and reduced red mud can be used as catalyst for environmental applications, wastewater treatment, and biofuel production [1,3,11–15]. In addition, few works have revealed that activated carbons with high surface area could be produced from PET residues, showing high adsorption capacity of contaminants from water [16–18]. Therefore, the catalytic potential of the oxides present in the red mud and the adsorptive properties of the PET carbon, associated with the high availability of these residues have motivated this study. Here, we investigate the co-processing and transformation of both residues into a composite material that can be used for environmental application. The composites based on PET carbon/red mud can be potentially applied as catalysts during water treatment for organic contaminant oxidation. The composites were produced via mechanical mixture and thermal treatment that constitutes a low cost process and environmental friendly rout without use of solvent. The materials were characterized and evaluated as catalysts in the degradation of methylene blue dye in the presence of hydrogen peroxide.

2. Material and methods

2.1. Composites synthesis

The red mud-PET composites (RM-PET) were prepared by the mechanical mixture of the residues in different weight proportions (10, 15 and 20 wt.% of PET). The materials were calcined at 400°C for 1 h in an oven under air atmosphere. The red mud (RM) was also calcined, under the same conditions. It is important to highlight that the residues were used as generated in the industries, without additional treatment or use of solvent.

2.2. Composites characterization

The materials were characterized by powder X-ray diffractometry (XRD) in a Shimadzu spectrometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The crystalline phases were identified using the Powder Diffraction File (PDF) database (JCPDS, International Centre for Diffraction Data). The thermal stability of the precursors and catalysts was studied by thermogravimetric analysis (TGA, Shimadzu DTG-60AH) under N_2 atmosphere (gas flow of $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) with a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. TPR experiments were performed in a CHEMBET 3000 equipment under 80 mL min^{-1} of a mixture of

H_2 (5%)/ N_2 with heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. The surface area was determined with the BET method using N_2 adsorption/desorption at 77 K in an Autosorb iQ2 Quantachrome 2.0 instrument. The catalyst morphology was studied by scanning electron microscopy and the elemental composition by energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) on a Philips XL-30 FEG microscope.

2.3. Catalytic oxidation tests

The methylene blue dye (MB) oxidation experiments were performed according to the procedure described in [19]. Briefly, the reaction occurred in batch reactors of 20 mL volumetric capacity, using the oxidant agent H_2O_2 (0.1 mL, 50% v/v) added into 9.9 mL of MB solution (10 mg L^{-1}). The MB removal from water was monitored by UV–vis spectroscopy at 665 nm (Edutec – 752/752 N). In order to identify the intermediate species formed during the oxidation of MB a mass spectrometer with ionization via electrospray was used, (heated capillary temperature of 275°C , dry gas (N_2) at a flow rate of $10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, spray voltage of 4 kV, capillary voltage of 25 V, and tube lens offset voltage of 25 V).

2.4. Stability tests

The stability of the catalysts was studied through reuse cycles. The reactions were performed in a batch reactor of 30 mL of volumetric capacity under the same conditions described for the oxidation experiments but using a large amount of the reaction mixture. After 24 h reaction, the MB solution was analyzed by UV–vis spectroscopy and the catalyst was recovered by filtration, oven dried and used in a following cycle, keeping the same proportions of catalyst, MB solution and H_2O_2 .

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the materials

The BET surface area of the red mud was $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and for the PET powder was lower than $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The thermal stability of the residues was investigated by TGA analysis under air atmosphere (Fig. 1). For red mud (Fig. 1a), a total weight loss of about 28% occurred and it is possible to observe two defined regions of weight loss. The first at a temperature lower than 100°C , can be attributed to physically adsorbed water and the second, in the range of $250\text{--}300^\circ\text{C}$, can be attributed to the gibbsite decomposition to produce alumina [$2 \text{ Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$] [20]. In this last range of temperature, the loss of the chemically adsorbed water or the goethite decomposition to produce hematite [$2 \text{ FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$] is also possible [21].

In the case of PET powder (Fig. 1b), the TGA profile showed an abrupt weight loss after 350°C . As expected, this sample was totally decomposed at high temperature ($>500^\circ\text{C}$) and the ash content was quite low (about 1.0%), since the PET polymer is essentially composed of organic matter.

For red mud (Fig. 1a), we also observed that at temperatures higher than 400°C , a negligible weight loss occurs ($\approx 1\%$), and this is the initial decomposition temperature of PET (Fig. 1b). Thus, 400°C was selected as the calcination temperature of the RM/PET materials in order to obtain composites containing the oxides present in red mud and a carbonaceous material from PET.

The thermal stability of the calcined RM and RM-PET composites was also investigated by TGA/DTG. The results are presented in Fig. 2.

From TGA (Fig. 2a) it is possible to observe that the weight loss is under 10% for all the composites. This indicates that during the composites calcination at 400°C , a significant weight loss occurred.

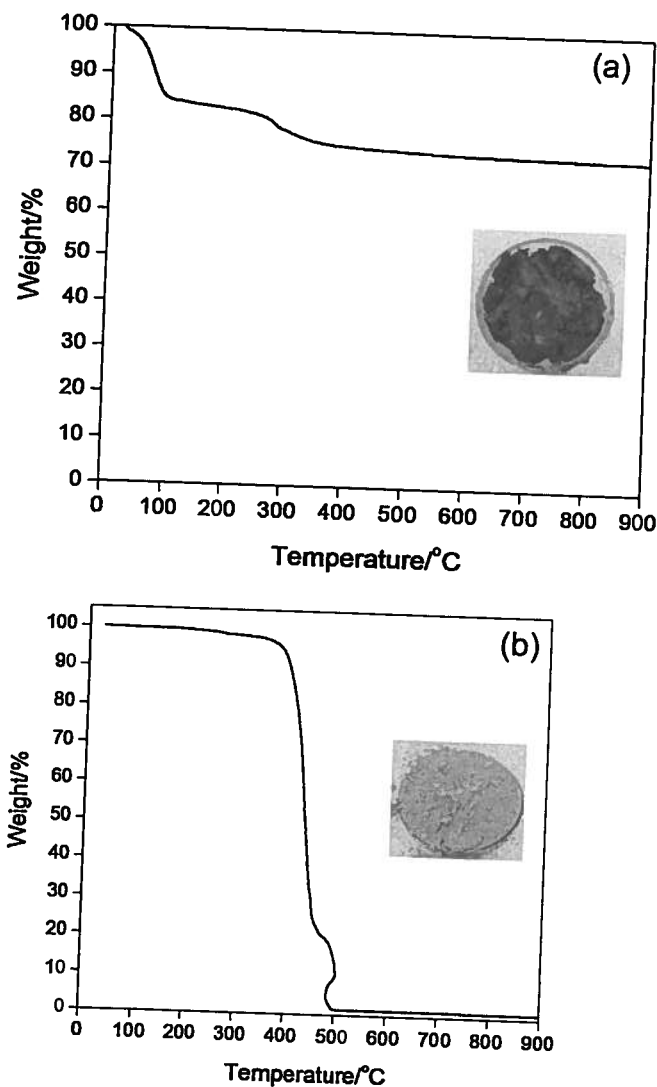


Fig. 1. TGA analyses of the red mud (a) and PET powder (b) under air atmosphere.

The weight loss attributed to adsorbed water (temperature below 200 °C) is small. Moreover, the PET addition to the red mud clearly affected the thermal stability of the composites. All the composites showed a higher weight loss than the pure red mud (Fig. 2a) and this is probably caused by the PET carbon decomposition. As expected, the total weight loss increased gradually as the amount of PET increased in the composites.

A derivative weight loss curve can be used to reveal the point at which the weight loss is most apparent in TGA. The DTG curves (Fig. 2b) revealed that a number of steps occur during the composites thermal decomposition. The DTG curves show that, even after calcinations at 400 °C/1 h, the materials still contain a certain amount of gibbsite [Al(OH)₃] and/or goethite [FeO(OH)], evidenced by the peak at near 250 °C clearly observed for RM. This peak was less evident in the case of the composites (RM/PET-10, RM/PET-15 and RM/PET-20), possibly due to the partial coverage of the red mud by the PET carbon. The PET carbon decomposition probably occurred at about 520 °C for the composites. The PET carbon decomposition on the RM/PET composites (Fig. 2b) occurred at a higher temperature than that of pure PET (Fig. 1b, ≈450 °C) and this indicates a strong interaction between the PET carbon and red mud in the composites.

The XRD pattern of the calcined red mud is presented in Fig. 3 and revealed that it is composed of a complex mixture of phases

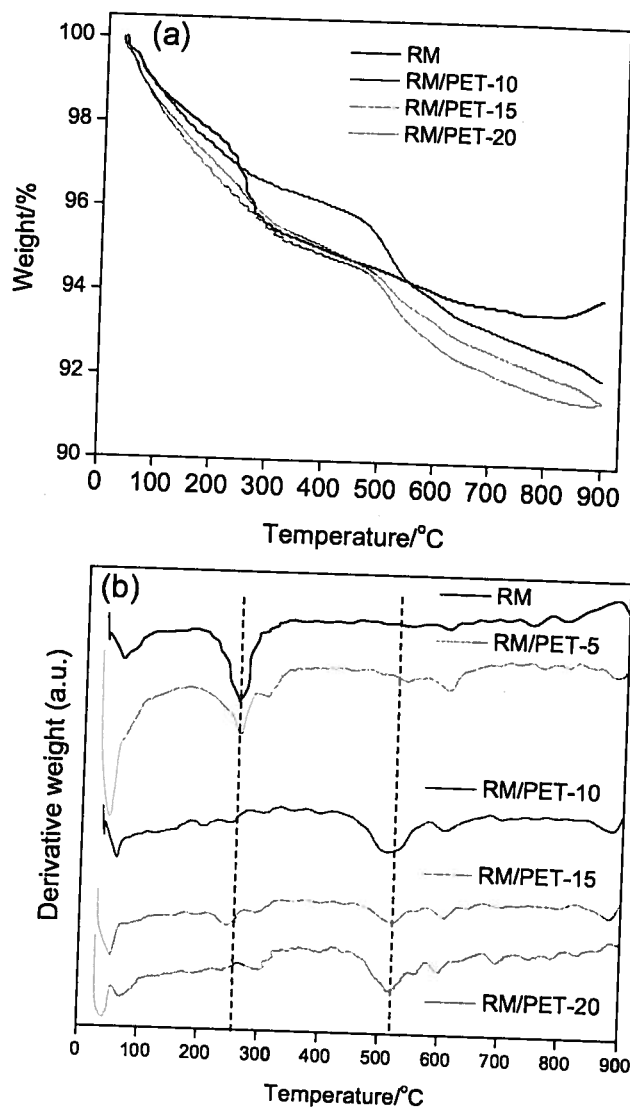


Fig. 2. TGA analyses (a) and DTG profiles of the calcined red mud and RM/PET composites under air atmosphere (b).

mainly containing Fe₂O₃ [85-0599], SiO₂ [81-0065], sodium titanium oxide [Na₄Ti₅O₁₂, 37-0273], gibbsite [Al(OH)₃, 29-0041], sodalite [Sodium aluminum silicate chlorate hydroxide, 85-2065]. It is worth mentioning that the goethite (FeOOH), usually present in red mud [20,22], was not detected in the calcined red mud, probably due to the thermal decomposition of the goethite to produce hematite. The composites contain the same oxides except that the gibbsite was not detected which is consistent with the TGA. These results are in agreement with data in the literature [20,22] although the red mud composition can be slightly different, depending on the geographical location of the bauxite from which it was obtained.

In addition, the PET decomposition probably led to the formation of an amorphous carbon matrix on composites, a matrix that was not detected by XRD but evidenced by TGA.

The reducibility of the different samples was studied by TPR. Fig. 4 provides the reduction profiles of the materials.

The TPR results revealed that all materials are mainly composed of Fe³⁺, since the TPR profiles showed a peak in the temperature range of 400–600 °C which corresponds to the hematite reduction to produce magnetite (Eq. (1)). At a higher temperature,

600–900 °C, the magnetite is continually reduced to metallic iron (Eqs. (2) and (3)) [11,13].



It is important to mention that the oxidation state of iron species (Fe^{3+} or Fe^{2+}) considerably affects the catalytic activity for the Fenton reaction [23,24]. Moreover, the addition of PET to red mud influenced the TPR profiles by reducing the reduction temperatures when compared to pure red mud. Interestingly, the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} (400–600 °C) underwent the greatest influence of the PET presence, probably due to the better adsorption of H_2 molecules, facilitating of Fe^{3+} reduction. The H_2 activation by car-

bonaceous structures has been reported by Oliveira et al. [25]. As the decomposition of hydrogen peroxide involves the electron transfers from the iron oxide, the iron reduction in the composites may be easier, improving the catalytic process in Fenton system.

The elemental analysis of the catalysts was performed by EDS. The results obtained for calcined red mud (Fig. 5a) and RM/PET-15 (Fig. 5b) revealed that they are mainly composed of Fe, Al, Si, Ca, Ti, Na, C and O, as expected for the composition of red mud [1,2,4,13,26]. It is worth mention that the composition of the red mud depends strongly on the original ore and the efficiency of the alumina extraction [4,27]. The signal observed for the Au specimen is due to the sample being coated with gold for the EDS analysis. For the RM/PET-15 composite, the carbon signal increased due to the addition of PET to the red mud. The Fe content in any RM/PET composites should be lower than that in pure RM because of the PET carbon formation in the composites, which possibly covers the RM surface. However, the Fe signal increased for RM/PET-15 (Fig. 5b). This is probably related to the semi quantitative EDS microanalysis of a specific composite micro region in which the iron was more exposed. In fact, analysis by atomic absorption revealed that the samples presented the iron contents of 18.5 and 17.7% to RM samples and RM/PET-15, respectively. The chemical mapping for RM/PET-15 is presented in Fig. 5e–g and reveals that the PET carbon dispersion occurred efficiently with a good distribution of the agglomerates on the entire composite (Fig. 5e). Interestingly, the carbon does not fully cover the red mud (grey regions are still noted). Thus, iron atoms remain exposed (Fig. 5g) for reaction with the hydrogen peroxide and MB dye.

The catalyst morphologies were studied by SEM. Fig. 5 compares the micrographs for calcined red mud (Fig. 5c) and RM/PET-15 (Fig. 5d) showing of irregularly shaped particles of different sizes, for both catalysts. No relevant effect was observed in the RM/PET-15 morphology by the PET addition compared to calcined red mud.

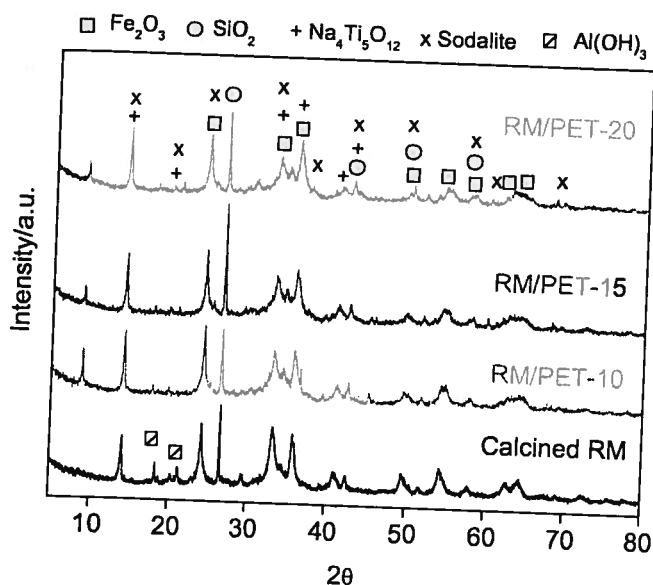


Fig. 3. XRD patterns of the calcined red mud and RM/PET composites.

3.2. Catalytic oxidation tests

The RM/PET composites were evaluated as catalysts in the oxidation of the model organic compound methylene blue dye (MB).

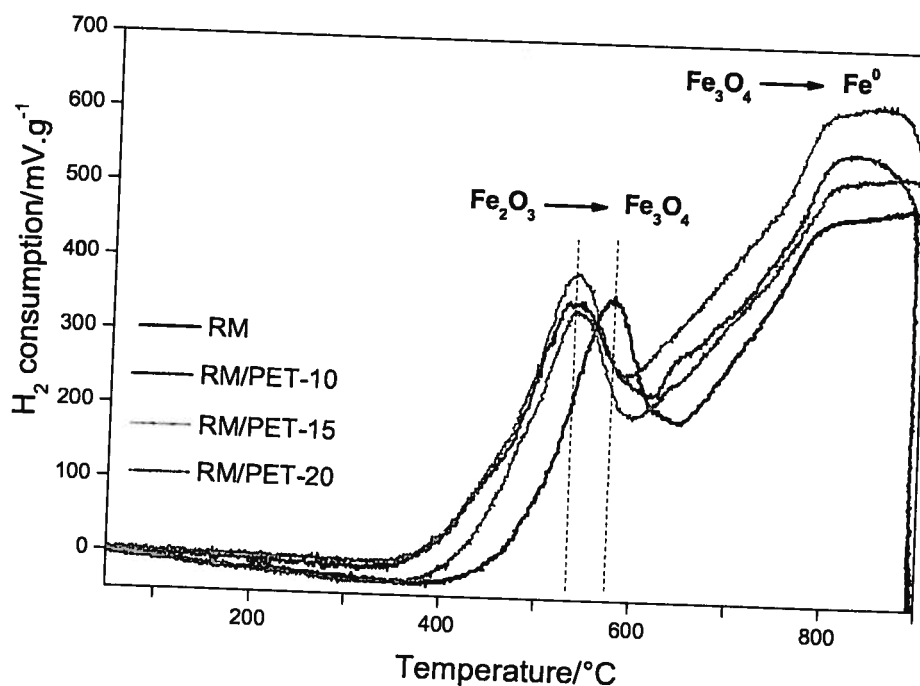


Fig. 4. Temperature programmed reduction (TPR) profiles for calcined red mud and for the RM/PET composites.

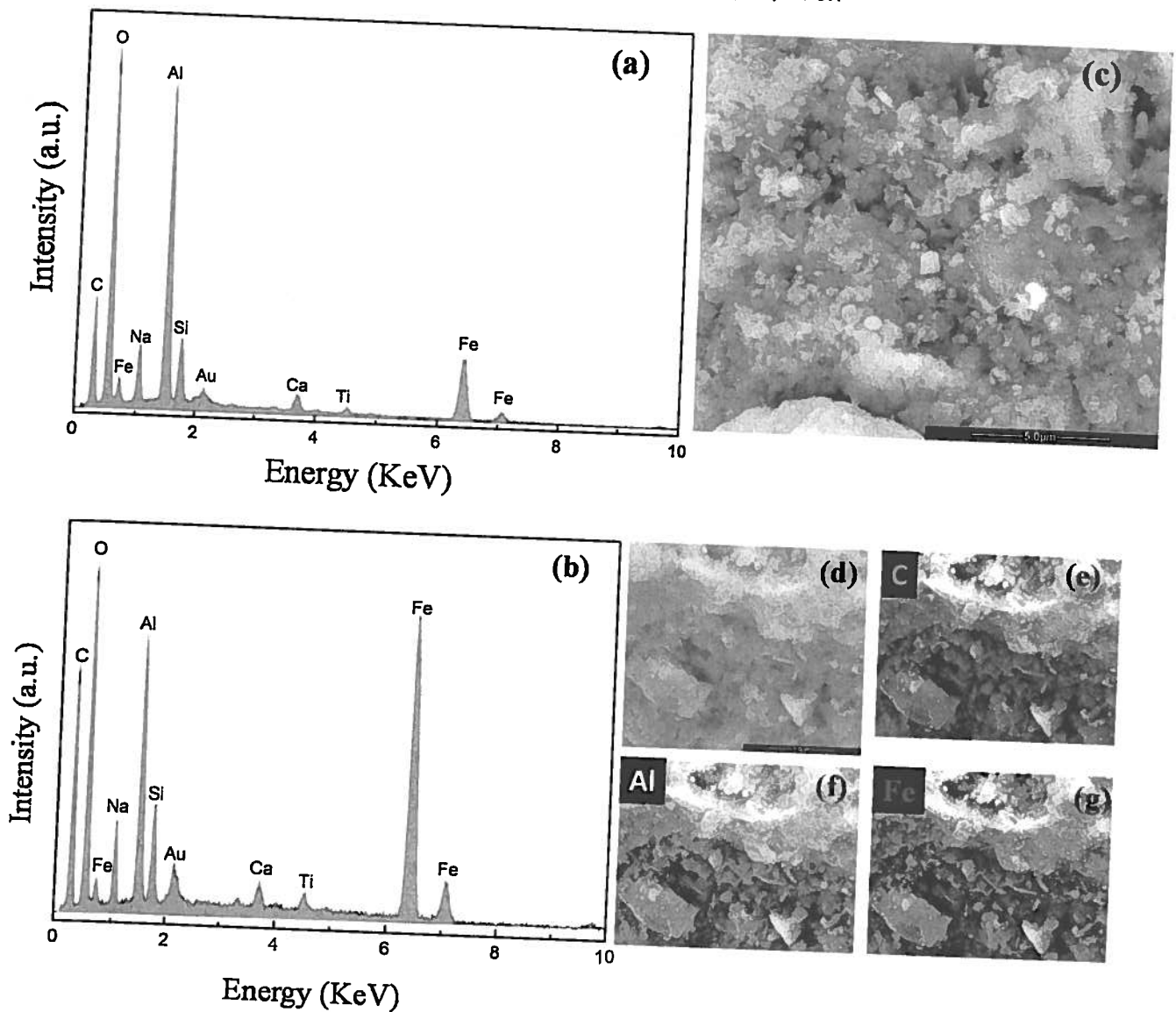


Fig. 5. EDS spectra of the red mud (a) and RM/PET-15 (b) and SEM micrographs of the images on the left (c–g).

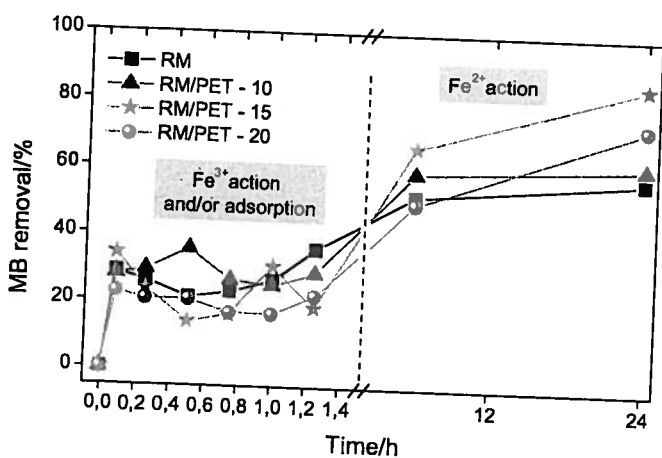
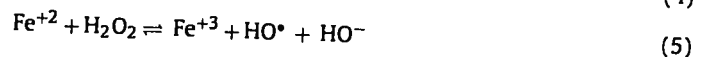
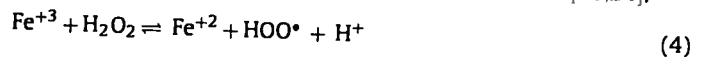


Fig. 6. Catalytic tests for MB oxidation in the presence of RM/PET composites (10 mg of catalyst; 0.1 mL of H_2O_2 ; 25 °C; pH = 7.0).

Fig. 6 displays the profile of MB removal from water in the presence of calcined red mud (RM) and the RM/PET composites.

In a short reaction time (until 1.4 h), all the catalysts presented low MB removal (<40%). The calcined red mud was also able to remove MB from solution. The low activity observed in the short reaction time for all catalysts could be explained by the low amount of reduced iron species present on red mud. The iron species in the red mud are mainly Fe^{3+} , which are substantially less active for the Fenton-like process compared to Fe^{2+} species [23,24]. The reaction of Fe^{3+} with H_2O_2 is slow and generates the $^{\bullet}OOH$ radical that presents low activity for oxidation reactions (Eq. (4)). On the other hand, the produced Fe^{2+} in Eq. (4) decomposes H_2O_2 generating the hydroxyl radical ($^{\bullet}OH$), which is a highly oxidizing species (Eq. (5)), able to attack the MB organic contaminant in solution [23,24].



The produced Fe^{2+} species are significantly more active for Fenton-like process [23,24]. Therefore, at longer reaction times (e.g. 24 h reaction), the catalytic activity markedly increased for all catalysts (Fig. 6). In fact, the TPR analysis (Fig. 7) for RM/PET-15 before and after its use as catalyst (recovered after 24 h of reaction) support this hypothesis of iron reduction during reaction. TPR

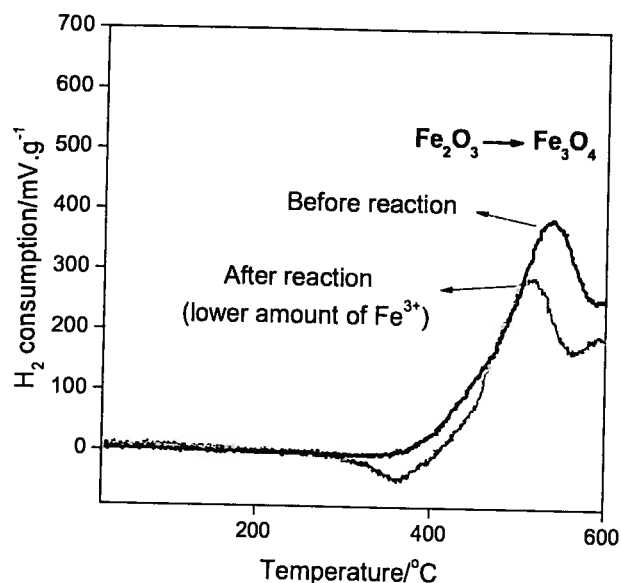


Fig. 7. Temperature programmed reduction (TPR) profile for RM/PET-15 before and after MB oxidation reaction.

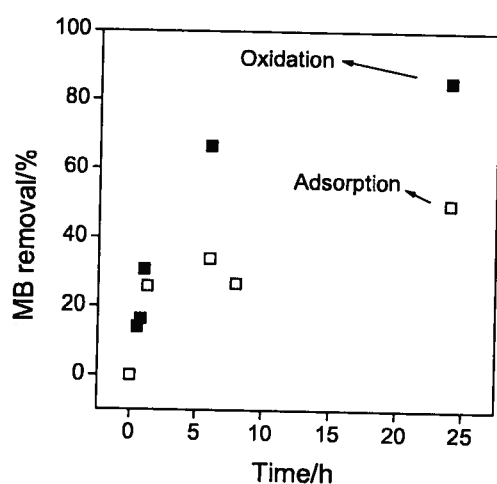


Fig. 8. Methylene blue removal by adsorption and oxidation processes in the presence of RM/PET-15.

results showed that, after reaction, a lower amount of Fe^{3+} species are present in the used catalyst, due to the iron reduction during reaction with H_2O_2 in the Fenton process (Fig. 7).

Moreover, it can be clearly observed from Fig. 6 that, after 24 h reaction, the RM/PET-15 showed the highest MB removal. This result is probably related to the fact that this catalyst presents the highest amount of reducible Fe^{3+} species and is reduced easier than RM, showing a lower reduction temperature in TPR analysis (Fig. 4). Thus, this sample probably reacted with H_2O_2 to produce a larger amount of the highly active Fe^{2+} species than the other catalysts, leading to the highest activity.

In addition, it is well known from the literature that red mud is able to adsorb organic and inorganic compounds from water [1,12,22,26,28,29]. Thus, it is important to investigate if the MB removal from water in the presence of the RM/PET composites occurs only by adsorption, oxidation or involves both processes. From Fig. 8, it is possible to observe that both processes contribute to the MB removal. However, the addition of H_2O_2 to the solution considerably increases the MB removal, which indicates that MB is being oxidized.

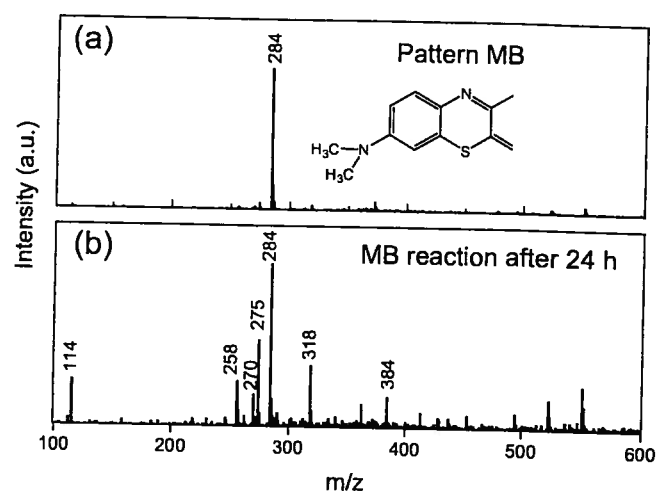


Fig. 9. ESI mass spectra in the positive mode for monitoring the oxidation of methylene blue in water in the presence of the RM/PET-15.

In order to testify the occurrence of MB oxidation, the reactions were also monitored by ESI-MS (Fig. 9).

For the methylene blue dye solution, only an intense signal at $m/z = 284$ can be observed corresponding to the MB structure (Fig. 9a). After 24 h reaction, new signals appear at $m/z = 270$, 258, 114, 318 and 384, likely related to MB oxidation intermediates (Fig. 9b). These results indicate that the RM/PET-15 has a high ability to oxidize organic molecules in water. This process must take place via the Fenton process, since reaction intermediates with m/z values greater than 284 were observed, thus indicating successive hydroxylation of the dye structure. These data are consistent with those presented by other catalysts reported in the literature [30].

Fig. 10 shows proposed structures observed in the ESI analysis. The structure corresponding to $m/z = 270$ should be relative to demethylation of methylene blue dye structure. The other structures refer to successive hydroxylation of the dye, indicating its oxidation. In addition, a structure suggesting a more advanced stage of oxidation of the molecule is represented by the signal $m/z = 114$. These molecules even in lower oxidation stage not contribute more to the coloring of the solution.

Therefore, the obtained results suggest that the dye undergoes a pre-concentration on the catalyst surface through adsorption process. Additional MB adsorption experiments performed in the presence of PET carbon (prepared under the same conditions as the composites; 400°C for 1 h in an oven under air atmosphere) and the RM (Fig. 11) revealed that the MB adsorption can occur on both RM and PET carbon.

The pre-concentration of the MB by adsorption on the catalyst could facilitate the oxidation process in the presence of the oxidizing agent [19]. However, additional *in situ* characterization of the catalysts surface during reaction and kinetic studies should be performed to testify this hypothesis.

Fig. 12 shows, illustratively, the two steps of the dye oxidation reaction over RM/PET composite.

3.3. Catalyst stability

The stability of the catalysts was investigated through reuse cycles. Fig. 13 presents the reuse batch cycles for RM/PET-15 and revealed that the activity is maintained after at least four cycles.

The increase in the MB removal efficiency in the 3rd and 4th reaction cycles compared with the first two cycles is possibly caused by the Fe^{3+} reduction during reaction in the presence of H_2O_2 (Eq. (4)). Thus, the reuse experiments also support the

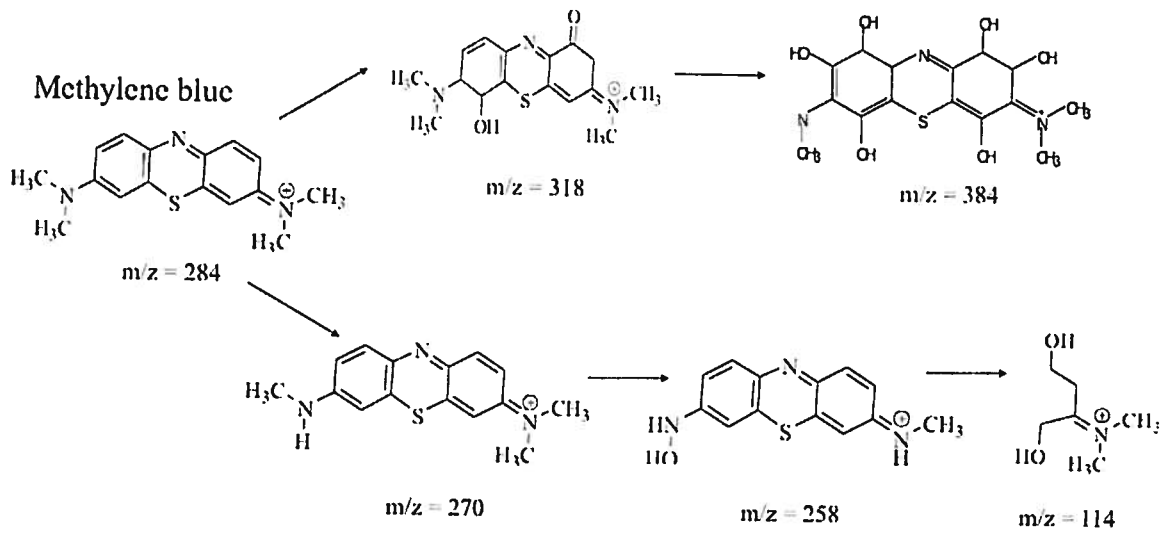


Fig. 10. Proposed scheme for intermediate structures of methylene blue oxidation using RM/PET-15.

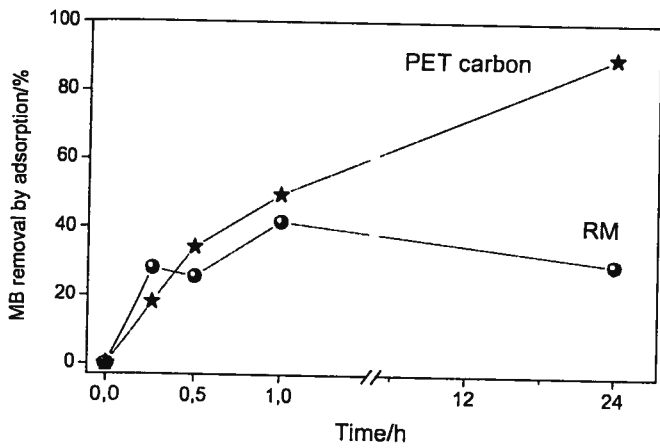


Fig. 11. Methylene blue removal by adsorption in the presence of the RM and PET carbon (prepared at 400 °C for 1 h under air atmosphere).

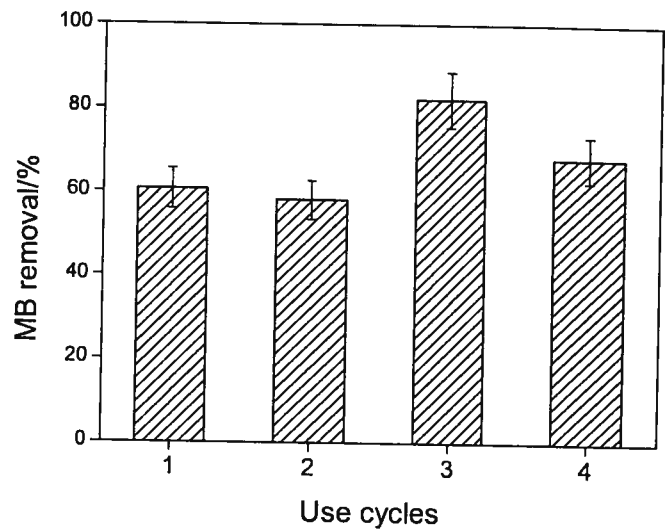


Fig. 13. Reuse cycles for RM/PET-15.

hypothesis of iron reduction occurring during the MB oxidation reaction.

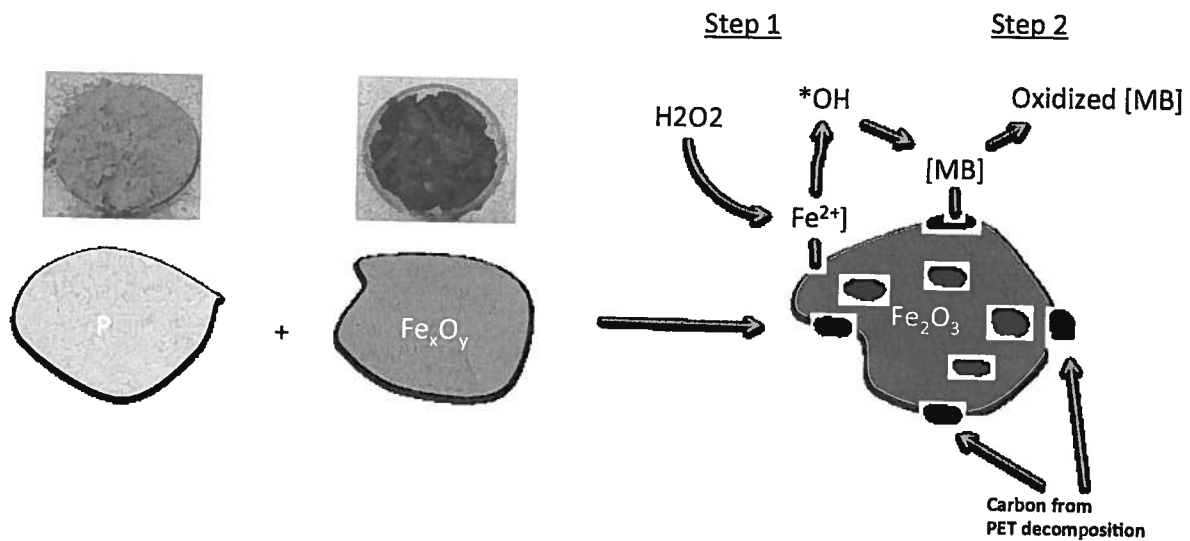


Fig. 12. Schematic illustration of the steps involved on the dye oxidation over RM/PET composite.

4. Conclusions

The RM/PET composites revealed to be active for organic oxidation of the methylene blue dye. The MB oxidation process was confirmed by ESI-MS. The RM/PET composites are mainly made up of a mixture of oxides present in red mud and a carbon matrix obtained from PET. The RM/PET-15 presented the highest MB removal from solution due to the highest amount of reducible Fe^{3+} , easily reduced to Fe^{2+} in the presence of PET carbon. The RM/PET catalysts showed to be stable during reaction and can be used for at least 4 reaction cycles. The utilization of industrial solid wastes, such as PET powder and red mud as catalyst for wastewater treatment, contributes to environmental pollution abatement, solving the solid waste disposal, as well as liquid waste problems.

Acknowledgements

The authors are grateful to FAPEMIG (APQ-02101-14), CNPq and CAPES for financial support.

References

- [1] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadié, Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere* 72 (2008) 1621–1635, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.013>.
- [2] P.A. Mangrulkar, M.V. Joshi, S.P. Kamble, N.K. Labhsetwar, S.S. Rayalu, Hydrogen evolution by a low cost photocatalyst: bauxite residue, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 10859–10866, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.075>.
- [3] Y. Liu, R. Naidu, H. Ming, Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases, *Geoderma* 163 (2011) 1–12, <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.04.002>.
- [4] S. Samal, A.K. Ray, A. Bandopadhyay, Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India—a review, *Int. J. Miner. Process.* 118 (2013) 43–55, <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2012.11.001>.
- [5] M.A. da S. Spinacé, M.A. De Paoli, A tecnologia da reciclagem de polímeros, *Quim. Nova* 28 (2005) 65–72, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100014>.
- [6] K. Dutt, R.K. Soni, A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste, *Polym. Sci. Ser. B* 55 (2013) 430–452, <http://dx.doi.org/10.1134/S1560090413070075>.
- [7] ABIPET—Brazilian Association of PET Industry, (n.d.). <http://www.abipet.org.br/> (accessed 01.07.15).
- [8] I.S.X. Pinto, P.H.V.V. Pacheco, J.V. Coelho, E. Lorençon, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, et al., Nanostructured δ -FeOOH: an efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water, *Appl. Catal. B Environ.* 119–120 (2012) 175–182, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.026>.
- [9] S.B.C. Pergher, L.C.A. Oliveira, A. Smaniotto, D.I. Petkowicz, Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água, *Quim. Nova* 28 (2005) 751–755, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000500003>.
- [10] W.F. de Souza, I.R. Guimarães, M.C. Guerreiro, L.C.A. Oliveira, Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. A Gen.* 360 (2009) 205–209, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.023>.
- [11] S. Sushil, V.S. Batra, Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review, *Appl. Catal. B Environ.* 81 (2008) 64–77, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.002>.
- [12] I.D. Pulford, J.S.J. Hargreaves, J. Đurišová, B. Kramulova, C. Girard, M. Balakrishnan, et al., Carbonised red mud—a new water treatment product made from a waste material, *J. Environ. Manage.* 100 (2012) 59–64, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.11.016>.
- [13] E.C. De Resende, C. Gissane, R. Nicol, R.J. Heck, M.C. Guerreiro, J.V. Coelho, et al., Synergistic co-processing of red mud waste from the Bayer process and a crude untreated waste stream from bio-diesel production, *Green Chem.* 15 (2013) 496, <http://dx.doi.org/10.1039/c2gc36714a>.
- [14] E.C. de Resende, I. do, R.G. Carvalho, M. Schlaf, M.C. Guerreiro, Red Mud waste from the Bayer process as a catalyst for the desulfurization of hydrocarbon fuels, *RSC Adv.* 4 (2014) 47287–47296, <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA07635D>.
- [15] J.R. Kastner, R. Hilten, J. Weber, A.R. McFarlane, J.S.J. Hargreaves, V.S. Batra, Continuous catalytic upgrading of fast pyrolysis oil using iron oxides in red mud, *RSC Adv.* 5 (2015) 29375–29385, <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA01548K>.
- [16] K. László, A. Szűcs, Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 1945–1953, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00005-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00005-7).
- [17] A. Esfandiari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 631–637, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2012.02.002>.
- [18] W. Bratek, A. Świątkowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Bystrzejewski, R. Szmigielski, Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 100 (2013) 192–198, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.021>.
- [19] C.S. Castro, M.C. Guerreiro, L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, A.S. Anastácio, M. Nazzarro, Iron oxide dispersed over activated carbon: support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue, *Appl. Catal. A Gen.* 367 (2009) 53–58, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.032>.
- [20] D. Dodoo-Arhin, D.S. Konadu, E. Annan, F.P. Buabeng, A. Yaya, B. Agyei-Tuffour, Fabrication and characterisation of ghanaian bauxite red mud-Clay composite bricks for construction applications, *Am. J. Mater. Sci.* 3 (2013) 110–119, <http://dx.doi.org/10.5923/j.materials.20130305.02>.
- [21] H. Liu, T. Chen, Q. Xie, X. Zou, C. Qing, R.L. Frost, Kinetic study of goethite dehydration and the effect of aluminium substitution on the dehydrate, *Thermochim. Acta.* 545 (2012) 20–25, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.06.024>.
- [22] G.M. Ratnamala, K.V. Shetty, G. Srinikethan, Removal of remazol brilliant blue dye from dye-contaminated water by adsorption using red mud: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Water Air, Soil Pollut.* 223 (2012) 6187–6199, <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1349-4>.
- [23] M.C. Pereira, L.C.A. Oliveira, E. Murad, Iron oxide catalysts: fenton and Fentonlike reactions—a review, *Clay Miner. Adv.* 47 (2012) 285–302, <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>.
- [24] E.G. Garrido-Ramírez, B.K. Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review, *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 182–192, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>.
- [25] L.C. Oliveira, C.N. Silva, M.I. Yoshida, R.M. Lago, The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 2279–2284, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.003>.
- [26] M. Shirzad-Siboni, S.J. Jafari, O. Giahhi, I. Kim, S.-M. Lee, J.-K. Yang, Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1432–1437, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.028>.
- [27] Q. Liu, R. Xin, C. Li, C. Xu, J. Yang, Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 823–829, [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60067-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60067-9).
- [28] M.K. Sahu, U.K. Sahu, R.K. Patel, Adsorption of safranin-O dye on CO₂ neutralized activated red mud waste: process modelling, analysis and optimization using statistical design, *RSC Adv.* 5 (2015) 42294–42304, <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA03777H>.
- [29] T.A. Khan, S.A. Chaudhry, I. Ali, Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 202 (2015) 165–175, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.021>.
- [30] L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, M.C. Guerreiro, T.C. Ramalho, J.D. Fabris, M.C. Pereira, et al., A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms, *Appl. Catal. A Gen.* 316 (2007) 117–124, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.027>.