



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

TESE DE DOUTORADO Nº 176

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

Tese apresentada por:

RENATA DE SOUSA NASCIMENTO

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Correa

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira

BELÉM - PARÁ
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

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

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

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

CDD 333.85492614



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

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

Dissertação apresentada por:

RENATA DE SOUSA NASCIMENTO

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

Data a Aprovação: 05 / 08 / 2024

Banca Examinadora:

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(Jó 14:8)

RESUMO

Na presente tese os resíduos de lavagem de bauxita foram explorados como precursor de baixo custo para a preparação de um nanonoadsorvente formado de hidróxido duplo em camada (HDL) semelhante à piroaurita (Mg-Fe-Al-NO_3). Posteriormente esse HDL precursor foi calcinado para se obter óxidos metálicos mistos (MMO) e codificado como CLDH-X, onde X representa a temperatura de calcinação. O HDL foi sintetizado pelo método clássico de co-precipitação a partir de uma solução rica em cátions trivalentes Fe^{3+} e Al^{3+} obtida após a digestão ácida do rejeito de lavagem de bauxita. Os materiais sintéticos HDL e CLDH-X foram caracterizados estrutural e morfologicamente por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e medidas de área superficial específica (método BET). O primeiro material foi testado para remoção de eritrosina B (EB) de soluções aquosas, enquanto o segundo foi aplicado na adsorção de ponceau 4R (P4R). O efeito da temperatura, da dosagem do adsorvente, pH, tempo de contato, e concentração inicial foram investigados. O HDL provou ser adequado para remoção rápida e eficiente de EB. Na verdade, quase a adsorção completa do corante na piroaurita nanoestruturada ocorreu nos primeiros 20 min levando a uma capacidade de adsorção (q_e) igual a 94,25 mg/g para uma área superficial específica de 81 m²/g. Sua taxa de remoção de corante (porcentagem) aumentou de 89% para 93% à medida que a temperatura aumentou de 308 K para 328 K. Paralelo aos experimentos de adsorção, usando CLDH-X, se investigou o efeito memória sofrido por esses óxidos mistos e como essa regeneração estrutural afeta diretamente na remoção do P4R. Ambos os CLDH-X apresentaram excelente desempenho na adsorção do P4R. O CLDH-400 obteve taxa de remoção de 99% em apenas 30 min de tempo de contato, enquanto que o CLDH-600 obteve taxa de remoção de 98% em 240 min. Esse tempo de contato mais logo foi drasticamente reduzido quando a solução do corante foi aquecida 313 K; em apenas 60 min a taxa de remoção chegou a 99,5%. A excelente capacidade de adsorção do CLDH-400 foi influenciada principalmente pelo efeito memória. Por outro lado, os MMOs quando expostos a condições atmosférica também regeneraram suas estruturas e esse mesmo fenômeno interferiu de forma negativa nos experimentos de adsorção, fazendo com que a eficiência na remoção caísse aproximadamente 40%. Os resultados sugerem que tanto o HDL como os óxidos metálicos mistos são adsorventes promissores e materiais uteis no tratamento de águas contaminadas por corantes sintéticos.

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Etapas do processo de beneficiamento do minério de bauxita. Fonte: Mineração Rio do Norte.	6
Figura 2- Gráfico simplificado do processo Bayer para extração de alumina da bauxita. Fonte: Norsk Hydro ASA (2017).	6
Figura 3- Estrutura esquemática de hidróxidos duplos em camadas. Fonte: Wijitwongwan <i>et al.</i> (2019).	10
Figura 4- Processo de obtenção dos óxidos mistos. Fonte: Nascimento <i>et al.</i> (2022). Modificado pela autora.	10
Figura 5- Transformação do HDL em estrutura de espinélio. Fonte: Pilania <i>et al.</i> (2020). Modificado pela autora.	11
Figura 6- Esquema simplificado do método de co-precipitação a pH variável.	12
Figura 7- Decomposição da uréia em solução aquosa e formação de HDL.	13
Figura 8- Método sol-gel para obtenção de HDL.	13
Figura 9- Mecanismo para sintetizar HDL (parte superior da imagem) e para intercalação de novos compósitos (parte inferior da imagem).	14
Figura 10- Processo de troca iônica para a formação de novos HDLs modificados.	15
Figura 11- Representação esquemática do método de regeneração.	16
Figura 12- O processo de síntese de M–MoS ₄ –LDH. Fonte: Zhao <i>et al.</i> (2023).	17
Figura 13- Ilustração esquemática do processo para remover e separar Cr(VI). Fonte: Zhao <i>et al.</i> (2019).	17
Figura 14- HDL de MgAl intercalado com moléculas dos pesticidas 2,4-DB e metamitron. Fonte: Pavlović <i>et al.</i> (2013).	18
Figura 15- Processo de delaminação usando formamida e formação de nanofolhas. Fonte: Aladpoosh & Montazer (2021).	19
Figura 16- À direita: microesferas HDL com arquitetura de interior ajustável desde core-Shell até uma estrutura Oca (Hollow). À esquerda: Imagens TEM e SEM de (A, E) microesferas SiO ₂ /AlOOH; (B, F) Microesferas core-shell de SiO ₂ /NiAl-LDH; (C, G) Microesferas yolk-shell de SiO ₂ /NiAl-LDH; (D, H) Microesfera hollow NiAl-LDH. Fonte: Shao <i>et al.</i> (2012).	20
Figura 17- MNPs/MgAl-LDH. (c) obtidas por Lu <i>et al.</i> , (2017) e (B-1) obtidas por Zhu <i>et al.</i> (2018).	21

Figura 18- Representação esquemática da organização estrutural dos híbridos de GO, MWCNT e HDL. Fonte: Marco <i>et al.</i> (2017).	22
Figura 19- Representação da estrutura do biohíbrido Chi/TA/ZnFe-HDL atuando como adsorvente de corantes reativos. Fonte: Mallakpour <i>et al.</i> (2023).	23
Figura 20- Preparação de MMM por inversão de fase. Fonte: Gohil & Choudhury (2019). Modificada pela autora.	24
Figura 21- Esquema do processo de preparação de membrana composta CoAl-HDL por crescimento in situ. Fonte: Huang <i>et al.</i> (2020).	25
Figura 22- Ilustração esquemática do método de funcionalização via revestimento por imersão covalente com enxerto sinérgico de nanomateriais M-SiO ₂ e M-LDH. Fonte: Ma <i>et al.</i> (2020).	26
Figura 23- Esquema do processo fotocatalítico sobre a superfície de um catalisador. Fonte: Oliveira & Silveira (2011).	27
Figura 24- Sítios ácidos e básicos dos catalisadores AMO-MgxAlO e (b) Mudanças na estrutura com o aumento da razão Mg/Al derivada da análise XANES e EXAFS. Fonte: Kuljiraseth <i>et al.</i> (2019).	28
Figura 25- Representação esquemática da ativação fotocatalítica de NO usando HDL.	29
Figura 26- (a) remoção de contaminantes orgânicos por HDLs modificados, (b) corantes.	30
Figura 27- Classificação de corantes sintéticos com base no tipo de fibra têxtil.	31
Figura 28- Classificação de corantes sintéticos com base na estrutura química.	32
Figura 29- Estrutura química da eritrosina B.	32
Figura 30- Fórmula estrutural do ponceau 4R.	34
Figura 31- Fluxograma do tratamento químico do rejeito de lavagem de bauxita.	36
Figura 32- Ilustração das etapas de síntese para a obtenção dos HDL.	37
Figura 33- Fluxograma dos ensaios de adsorção com o corante eritrosina B.	39
Figura 34- Fluxograma dos ensaios de adsorção com o corante ponceau 4R.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Exemplos de aplicações do rejeito de lavagem de bauxita em comparação ao rejeito lama vermelha.	8
Tabela 2- Os adsorventes relatados na literatura para a adsorção de eritrosina B.....	33
Tabela 3- Materiais adsorventes utilizados na remoção de P4R e a eficiência de remoção ou capacidade máxima de adsorção (qe).....	35

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	x
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 ESTRUTURA DA TESE	3
2 OBJETIVOS	4
2.1 GERAL:	4
2.2 ESPECÍFICOS:	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 OS REJEITOS DE BAUXITA	5
3.2 REAPROVEITAMENTO DOS REJEITOS DE BAUXITA	7
3.3 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR	9
3.3.1 Estruturas e composição química	9
3.3.2 Métodos de preparação de HDL	12
a) Co-precipitação	12
b) Hidrólise de Uréia	12
c) Sol-Gel	13
d) Mecanoquímico	13
e) Troca aniônica	14
d) Método da calcinação-reconstrução	15
3.3.3 Estratégias para modificar ou funcionalizar HDL	16
a) Intercalação	16
b) Modificação de superfície por Exfoliação ou Delaminação	19
c) Hibridização	20

3.4 RECENTES AVANÇOS DE MATERIAIS BASEADOS EM HDL E SUA APLICAÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	23
3.4.1 Membranas modificadas baseadas em HDL.....	23
3.4.2 Estratégias de aplicação de HDL para fotodegradação de poluentes orgânicos persistentes.....	26
3.4.3 Adsorção	30
3.4.3.1 Eritrosina ou Eritrosina B	32
3.4.3.2 Ponceau 4R	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1 DIGESTÃO ÁCIDA DO REJEITO DE LAVAGEM DE BAUXITA	36
4.2 PREPARO DO HDL DE $MgFeAl/NO_3$ E ÓXIDOS MISTOS MÉTÁLICOS (MMO)	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
4.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	37
4.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)	37
4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Raman	38
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	38
4.3.6 BET	38
4.3.7 Espectroscopia de UV-visível.....	38
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	39
5 RESULTADOS	41
5.1 ARTIGO I: FROM MINING WASTE TO ENVIRONMENTAL REMEDIATION: A NANOADSORBENT FROM AMAZON BAUXITE TAILINGS FOR THE REMOVAL OF ERYTHROSINE B DYE	41
5.2 ARTIGO II: STRUCTURAL REORGANIZATION AND PERFORMANCE OF LOW-COST, LDH-DERIVED MIXED OXIDES FROM AMAZON BAUXITE TAILINGS IN PONCEAU 4R-DYE REMOVAL	51
6 CONCLUSÕES.....	86

REFERÊNCIAS.....	87
ANEXO A	98

1 INTRODUÇÃO

Rejeitos da mineração são subprodutos classificados como sem valor comercial, gerados durante o processo final de beneficiamento mineral. Eles geralmente são caracterizados por sua granulometria extremamente fina (menor que 400 mesh), que ao serem combinados com água formam uma mistura viscosa e pegajosa (semelhante a lama), sendo descartada em barragens de sedimentação (Vergara *et al.* 2022, Siqueira *et al.* 2022, Kutter *et al.* 2023).

No Brasil, há um consenso sobre a crescente preocupação com esses produtos em virtude de vários aspectos ambientais, dentre eles: i) acidentes gerados pelos rompimentos de barragens; ii) contaminação de águas superficiais, subterrâneas e solos; iii) mudanças no microbioma, iv) custos elevados de transporte; v) desflorestamento de grandes áreas para seu armazenamento (Pacheco *et al.* 2023, Thompson *et al.* 2023). De acordo com o relatório anual de barragens lançado em 01/07/2023 pela Agência Nacional de Mineração, atualmente o país possui mais de 924 barragens de rejeitos de minério metálico e não metálico, sendo que quase 40 % estão na Região Amazônica (356 barragens), distribuídas majoritariamente nos estados do Mato Grosso (18 %) e Pará (12 %), que também detêm o maior número de barragens consideradas de alto risco (~ 15 barragens) (Freitas *et al.* 2023).

No estado do Pará, a localização de mais de 113 barragens se concentra principalmente nos municípios de Juruti, Porto Trombetas e Paragominas (finos de lavagem de bauxita), Barcarena (lama vermelha de refino de alumina e rejeitos de caulim) e Província Mineral de Carajás (rejeitos de minério de Fe, Cu, Mn, Ni e Zn). Considerando-se a importância do setor mineral à transição energética (crescente procura por minérios de Li, Al, Fe, Cu, Mn, Zn, ETR) e ao desenvolvimento regional da Amazônia e do estado, estudos de caracterização, reutilização e reciclagem destes produtos são oportunos, uma vez que podem contribuir para uma mineração cada vez mais sustentável, contribuir para a criação de ativos financeiros, incentivo à inovação e à formação de recursos humanos de excelência (Asr *et al.* 2019, Hosseinpour *et al.* 2022, Russell 2023)

Em relação ao minério de bauxita, ele é o mais importante bem mineral de extração do alumínio na atualidade, sendo estratégico para diversos setores da indústria moderna (embalagem de produtos farmacêuticos, cosméticos, bebidas e produtos alimentícios; no setor de transportes, presente em praticamente todos os sistemas e componentes utilizados na fabricação de veículos; na construção civil, como esquadrias de alumínio, painéis de revestimento, formas de alumínio para paredes de concreto e andaimes). Seu principal

processo de beneficiamento data o século XIX, através do tradicional processo Bayer, que permanece até hoje e cuja função é a produção de óxido de alumínio/alumina pela purificação do minério.

Durante o processo de beneficiamento do minério de bauxita ocorrem a geração de dois principais sub-produtos sem valor econômico, que podem ser classificados como físico (rejeitos de lavagem para remoção de argila e óxidos de ferro) e químico (proveniente da dissolução da alumina em soda cáustica). Este último é conhecido como lama vermelha, sendo investigado por mais de meio século em estudos de sua caracterização, disposição e reutilização, com mais de 1200 patentes e centenas de trabalhos técnico-científicos, o que ilustra a permanente preocupação da comunidade científica com esse tipo de rejeito (Evans, 2016).

Quanto aos rejeitos de lavagem, em termos de publicação de artigos científicos, são menos conhecidos e estudados em relação a lama vermelha, mas que também são importantes, principalmente na Amazônia onde estão em maior quantidade do que a lama vermelha e localizam-se nas cidades de Porto Trombetas, Juruti e Paragominas. Seu reaproveitamento tem sido investigado e proposto como matéria-prima barata para a produção de geopolímeros, aditivos de argamassa e nanoestruturas como hidróxidos duplos lamelares (HDL) pertencentes a famílias da piroaurita e hidrocalumita Fe-Mg-Cl e Ca-Al-Cl (Santiago *et al.* 2018, Azevedo *et al.* 2019, Nascimento *et al.* 2019, Racanelli *et al.* 2020).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares também conhecidos como argilas aniônicas podem ser sintetizados através de diversas rotas de sínteses utilizando geralmente reagentes comerciais. Esses nanomateriais bidimensionais apresentam uma estrutura altamente versátil, capaz de acomodar várias espécies de cátions e ânions e de se regenerar (efeito memória) após calcinação. Após a calcinação, são originados importantes óxidos metálicos mistos (MMO) ou óxidos duplos em camadas (LDO). Os MMO assim como os HDL possuem propriedades ácido-base, sítios de vacâncias e estruturas que possibilitam a formação conjunta com outros materiais (óxido de grafeno, partículas magnéticas, quitosana, nanotubo de carbono), formando os chamados compósitos ou heteroestruturas (Gallastegui *et al.* 2012, Lyu *et al.* 2019, Tian *et al.* 2020, Sajid & Ihsanullah 2023, Wang *et al.* 2023).

Isoladamente ou na forma de heteroestruturas os MMO e os HDL podem ser aplicados em várias áreas como na eletroquímica, catálise e fotocatálise, agricultura, como carregadores de fármacos, aditivos para polímeros, filmes finos, materiais de eletrodo, baterias a base de lítio e adsorventes (Li & Duan 2006, Wang & O'Hare 2012, Zhang *et al.* 2021).

1.1 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese foi elaborada seguindo a forma de integração de artigos.

No primeiro artigo, aprovado (2022) na Revista Applied Clay Science é intitulado: *From mining waste to environmental remediation: a nanoadsorbent from Amazon bauxite tailings for the removal of erythrosine B dye*. Nele foi realizado um estudo de caracterização do rejeito de lavagem da bauxita e sua conversão em nanoestrutura de HDL-MgFeAl tipo piroaurita, com posterior aplicação na remoção do corante aniônico eritrosina B, em solução aquosa.

O segundo artigo, submetido (2024) na Revista Applied Clay Science é intitulado: *Structural reorganization and performance of low-cost, LDH-derived mixed oxides from Amazon bauxite tailings in ponceau 4R-dye removal*. Nele foi abordado o processo de calcinação do HDL, precursor para se obter óxidos metálicos mistos e em seguida se investigou suas propriedades adsorptivas em relação ao corante aniônico ponceau 4R. Paralelo aos ensaios de adsorção também foi verificado o processo de regeneração estrutural dos óxidos mistos (efeito memória) e como esse fenômeno interfere diretamente no desempenho de remoção do corante.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL:

Avaliar o emprego de rejeitos de lavagem de bauxita da barragem de Saracá (Porto Trombetas/PA) para a produção de adsorventes de baixo custo e testa-los na adsorção de poluentes emergentes persistentes do grupo dos corantes.

2.2 ESPECÍFICOS:

- a) Identificação da composição química e mineralógica dos rejeitos de lavagem de bauxita da Região Oeste do Pará por fluorescência de raios X e difração de raios X;
- b) Obtenção do HDL ternário do sistema MgFeAl/NO_3 e seus derivados óxidos metálicos mistos (MMO)
- c) Caracterização do HDL e dos MMO por difratometria de raios X, TG/DSC, espectroscopia de Infravermelho e Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM);
- d) Aplicação do HDL ternário de MgFeAl/NO_3 na adsorção de eritrosina B (EB) e dos MMO a remoção de ponceau 4R (P4R), e detalhada investigação do processo de adsorção com base nos modelos cinéticos e isothermas de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS REJEITOS DE BAUXITA

Em 1821, o francês Pierre Berthier descobriu um minério avermelhado da região de Lês Baux, no sul da França, contendo 52% de óxido de alumínio. Tratava-se da descoberta da bauxita, o principal minério de alumínio. O termo *bauxite* só foi empregado pela primeira vez em 1845 por Dufrenoy em alusão ao nome da cidade onde foi descoberta (Carvalho 1989, Mártires 2001).

Os depósitos de bauxita no estado do Pará são tipicamente lateríticos e ocorrem como platôs quilométricos, derivados principalmente de rochas sedimentares cretáceas. Os principais depósitos, por região, são: Paragominas e Rondon do Pará, no sudeste do estado do Pará; Almeirim, Monte Dourado, Juruti, Rio Paru e Trombetas, Oriximiná e Faro, no Baixo Amazonas, no oeste do Pará; Carajás, no sul do Pará (Costa *et al.* 2014).

As principais minas estão localizadas em Trombetas, Paragominas e Juruti e respondem por 85% da produção brasileira de bauxita. Atualmente três empresas extraem esse minério no estado, a Mineração rio do Norte (MRN) em Oriximiná-Porto Trombetas, ALCOA em Juruti e a Hydro Alunorte na cidade de Paragominas. Toda a produção é destinada tanto para fins de uso metálico no Brasil quanto para exportações (Simineral 2019).

Na cidade de Porto Trombetas as etapas de beneficiamento da bauxita envolvem: decapeamento, britagem, lavagem e estocagem (Figura 1). A bauxita maciça proveniente das frentes de lavra é transportada até aos britadores primários e secundários que reduzem o minério a até 130 mm. A bauxita britada é transportada para a planta de lavagem com o objetivo de desagregar a argila da bauxita, reduzir o teor de sílica e realizar a separação granulométrica dos grãos. A bauxita com granulometria maior que 4 mm é chamada de produto granulado; produto fino quando a granulometria é de 150 mesh; produto muito fino quando a granulometria está entre menor de 150 mesh e maior de 400 mesh e por fim o produto menor que 400 mesh é chamado de rejeito de lavagem e é depositado nas chamadas bacias ou barragens de rejeitos (Ferreira 2016).

A bauxita lavada segue para o pátio de estocagem, e, em seguida é transportada da mina até o Porto e pode seguir ainda úmida para os navios ou pode ser comercializada seca, passando por um dos três fornos secadores antes de embarcar para refinarias do Brasil e do exterior (MRN 2023).

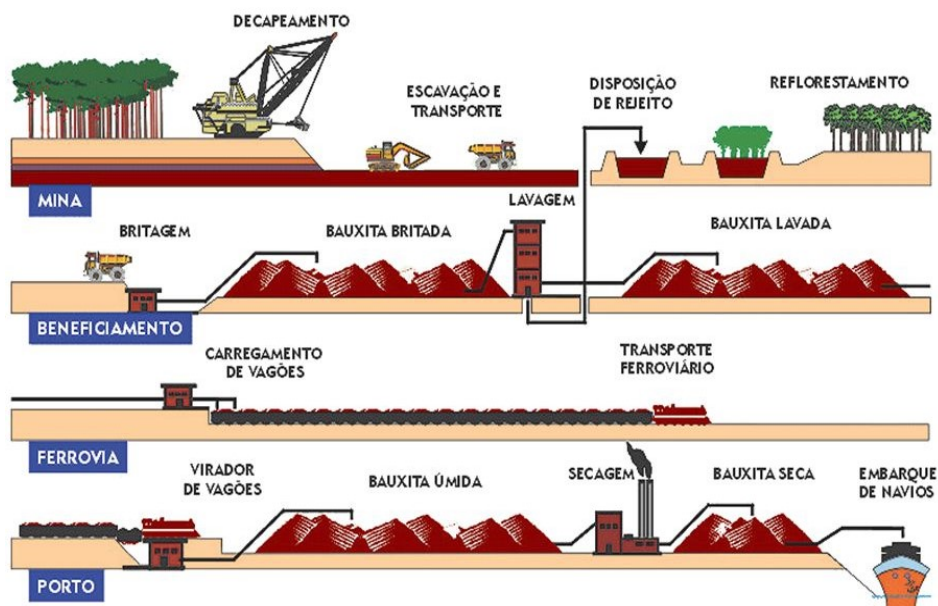


Figura 1- Etapas do processo de beneficiamento do minério de bauxita. Fonte: Mineração Rio do Norte.

A Hydro Alunorte, situada em Barcarena no Pará, é a maior refinaria de alumina do mundo fora da China (Hydro 2023). A transformação do minério de bauxita em alumina calcinada ocorre através do processo denominado Bayer. As etapas do processo Bayer consistem em: moagem, digestão, clarificação, precipitação e calcinação (Figura 2).

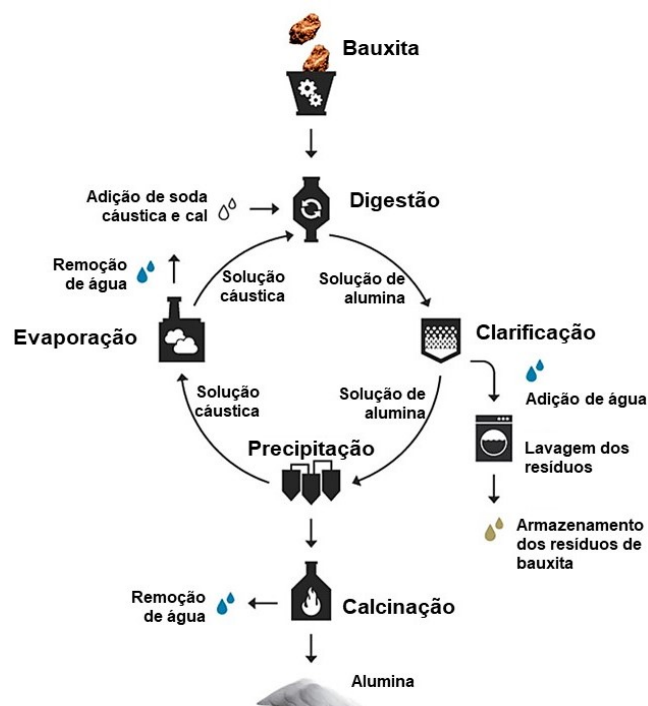


Figura 2- Gráfico simplificado do processo Bayer para extração de alumina da bauxita. Fonte: Norsk Hydro ASA (2017).

A bauxita é moída e misturada a uma solução NaOH, com a qual reage sob pressão e temperatura, em reatores (digestores), dissolvendo-se e formando uma solução de aluminato de sódio ($\text{Na}(\text{Al}(\text{OH})_4)$). A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo, nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel ou lama vermelha) e líquida (licor rico contendo aluminato de sódio), através das técnicas de decantação seguido de filtração. A precipitação se dá com o resfriamento do licor rico em aluminato de sódio. Em seguida, a alumina precipitada é transportada para a calcinação. Nessa última etapa a alumina é lavada para remover o hidróxido de sódio e calcinada a aproximadamente 1.000°C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina (Al_2O_3), de aspecto arenoso e branco (Alves 2017).

A fase sólida (resíduo de lama vermelha) também é lavada para se recuperar o máximo de NaOH e posteriormente armazenada nos depósitos de resíduos sólidos da refinaria. A Alunorte possui dois depósitos de resíduos sólidos: DRS1 e DRS2. O DRS1 iniciou suas operações em 1995, quando a refinaria foi inaugurada e o DRS2 teve sua fase de teste e comissionamento iniciada em agosto de 2016 (Hydro 2023).

3.2 REAPROVEITAMENTO DOS REJEITOS DE BAUXITA

O estado do Pará possui cerca de 98 barragens e bacias de rejeito de mineração localizadas em 13 cidades: Oriximiná, Juruti, Barcarena, Almeirim, Ipixuna do Pará, Paragominas, Marabá, Curionópolis, Canaã dos Carajás, Ourilândia do Norte, Parauapebas, São Félix do Xingu e Itaituba. Com esforços permanentes e com uso de tecnologias avançadas as mineradoras buscam a eliminação gradativa dessas barragens (Simineral 2019).

Os incentivos aos estudos sobre o aproveitamento desses resíduos têm se intensificando, uma vez que segundo as suas propriedades físico-química, eles podem gerar produtos de grande relevância econômica tais como nanomateriais, aditivos para construção civil, geopolímeros, adsorventes, catalizadores, dentre outros. Com a vantagem de ser uma solução interessante para a proteção do meio ambiente (Liu *et al.* 2007, Silva 2008, Gilkes & Snars 2009, Liu *et al.* 2009, Xiao *et al.* 2009, Ribeiro 2011, Bitencourt *et al.* 2012).

Em relação aos rejeitos de lavagem de bauxita da Amazônia, sua composição mineralógica consiste principalmente em caulinita, gibbsita, hematita, goethita, quartzo e anatásio, e geralmente apresentam altos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . O pH é de aproximadamente 6,6 e a granulometria das partículas consiste em um diâmetro médio (d_{50}) de $3,1\ \mu\text{m}$, variando entre $0,5$ a $9,3\ \mu\text{m}$, sendo o rejeito classificado como uma suspensão formada por partículas ultrafinas (Santos *et al.* 2013, 2014, Racanelli *et al.* 2020).

A lama vermelha tem uma composição química e mineralógica semelhante, porém com destaque para teor de Na_2O que é superior a 11% e o aparecimento dos minerais goethita, sodalita e muscovita. O resíduo é altamente alcalino com pH acima de 12 e diâmetro médio das partículas (d_{50}) é de 35 μm , aproximadamente (Cunha & Corrêa 2011, Hu *et al.* 2017, Braga *et al.* 2017).

A tabela abaixo contém algumas publicações científicas que aplicaram ou transformaram tanto o rejeito de lavagem de bauxita como o rejeito de lama vermelha para diversos fins. Nota-se, porém, que a lama vermelha foi mais utilizada como material de partida para obtenção de HDL, do que o rejeito de lavagem.

Tabela 1- Exemplos de aplicações do rejeito de lavagem de bauxita em comparação ao rejeito lama vermelha.

Aplicações do rejeito de lavagem de bauxita em:	Autores
Ligantes geopolimérico	Racanelli <i>et al.</i> 2020
Argamassa e cimento	Santiago <i>et al.</i> 2018
Cimento geopolímero	Azevedo <i>et al.</i> 2019, Couto <i>et al.</i> , 2022
Estabilização de rejeitos por um ligante álcali-ativado de cinza do bagaço de cana-de-açúcar e cal de carbureto	Bruschi, 2020
Adsorventes de corante têxtil	Oliveira <i>et al.</i> 2016
Reaproveitamento por flotação reversa	Lage 2018
Hidróxido duplo lamelar – HDL*	Nascimento <i>et al.</i> 2022
Obtenção de alúmen (sal duplo de sulfato de alumínio hidratado) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Momade & Lartey 2010
Estudo sobre a solidificação da lama de lavagem de bauxita usando lama vermelha, cinzas volantes, gesso de dessulfurização	Bin <i>et al.</i> 2021
Aplicações do rejeito de Lama vermelha em:	
Compósito de Zeólita com HDL aplicado na remoção de Laranja Reativo 16	Belviso <i>et al.</i> 2020
Compósito de Fe_2O_3 com HDL usado como catalisador foto-Fenton	Li <i>et al.</i> 2020
Obtenção de HDL (Mg^{2+})	Cunha & Corrêa 2011
Compósito de HDL com Acetato de etileno vinil (EVA) usado como retardantes de chama	Li <i>et al.</i> 2019
Lama vermelha e lama de boro para a obtenção de HDL	Hu <i>et al.</i> 2016
HDL $\text{Mg}(\text{Al}+\text{Fe})$ modificado com Bis (4-nitrofenil) fosfato (BNPP) utilizado para retardamento de chama e supressão de fumaça	Qian <i>et al.</i> 2020
Lama vermelha e brucita para obter HDL usado para tratar água vermelha contendo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT)	Hu <i>et al.</i> 2017

*Publicação da própria autora

3.3 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

3.3.1 Estruturas e composição química

Descrito como membro da família das argilas aniônicas os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são uma classe particular de nanomateriais bidimensionais (2D). O nome HDL é derivado dos primeiros trabalhos de Feitknecht (Feiknecht 1940), que chamou esses compostos de “Doppelschichtstrukturen” (estruturas de folha dupla), pressupondo uma estrutura com camadas de hidróxidos intercalados (Hoyo 2007).

O primeiro mineral, da família das argilas aniônicas, conhecido como hidrotalcita foi descrito em 1842. De ocorrência natural, sua descoberta ocorreu em um depósito de serpentina localizado na cidade de Snarum na Noruega, tratava-se de um mineral de cor branca, altamente friável com composição química de magnésio e alumínio ($Mg^{2+}Al^{3+}$) (Forano *et al.* 2013).

Nesse mesmo período um outro hidroxicarbonato misto de magnésio e ferro foi encontrado, recebendo o nome de piroaurita (devido ao brilho semelhança do ouro quando aquecido). Altmann (1968, 1970) descreveu a estrutura da piroaurita, representada pela fórmula $Mg_2^{2+}Fe^{3+}(OH)16CO_3 \cdot 4H_2O$, simetria romboédrica com os dois cátions distribuídos aleatoriamente dentro da mesma folha de hidróxido octaédrico, com ânions e moléculas de água ocupando a região entre essas camadas.

A fórmula geral que representa a estrutura dos HDL é $[[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} \cdot (A^{m-}_{x/m}) \cdot nH_2O]$, onde M^{2+} cátion metálico divalente, M^{3+} cátion metálico trivalente, A^{m-} ânion intercalado, $m-$ carga do ânion e x razão molar (Rousselot *et al.* 2002, Tronto 2006). Os cátions metálicos divalente (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) estão octaetricamente coordenado com seis OH^- , semelhante ao mineral brucita, $Mg(OH)_2$. Parte dos cátions divalentes são substituídos por cátions trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+}) e esta substituição gera uma carga residual positiva nas camadas octaédricas que é compensada por ânions trocáveis (NO_3 , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , $H_2PO_4^-$, sendo CO_3^{2-} o ânion mais comum encontrado nos HDL) entre as camadas juntamente com as moléculas de água (Arrabito *et al.* 2019) (Figura 3).

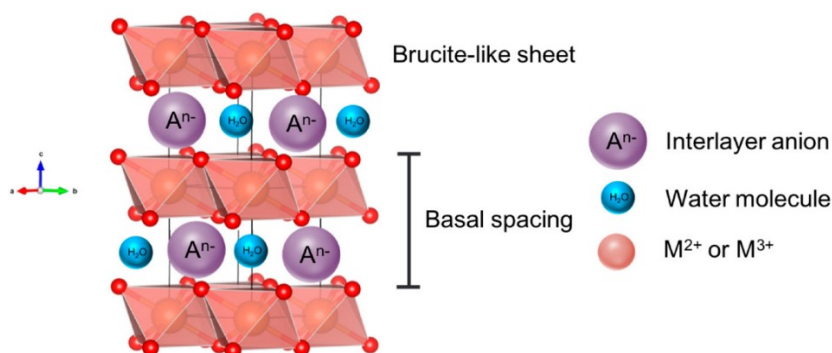


Figura 3- Estrutura esquemática de hidróxidos duplos em camadas. Fonte: Wijitwongwan *et al.* (2019).

A estrutura desses nanomateriais é altamente versátil podendo ser constituída não somente por camadas octaédricas de cátions M^{2+} e M^{3+} , mas também por cátions tetravalentes: Ni^{2+}/Ti^{4+} e Fe^{2+}/Ti^{4+} (Zhang *et al.* 2008, Xiao *et al.* 2018) e hexavalentes: Co^{2+}/Mo^{6+} (Mostafa *et al.* 2014). Trabalhos recentes destacam a formação de HDL com folhas octaédricas contendo três cátions metálicos, os chamados ternários. Exemplo desses ternários são os de: $Ni/Fe/Sr$, $Ni/Fe/Ti$, $Ti/Li/Al$ e $Ni/Fe/Cu$ (Jiã *et al.* 2019, Rathee *et al.* 2019, Kong *et al.* 2019, Díez *et al.* 2020).

Outro destaque a respeito da flexibilidade estrutural dos HDL é sua transformação em novos materiais, os chamados óxidos mistos (Figura 4). O processo de calcinação desencadeia a reorganização da estrutura em altas temperaturas, o que provoca a transferência de cátions trivalentes dos sítios octaédricos para os sítios tetraédricos, promovendo a substituição isomórfica dos cátions dimetálicos nos óxidos mistos. Este rearranjo gera um excesso de carga positiva na estrutura que é compensado com a geração de dois tipos de defeitos resultantes desta incorporação: vacâncias catiônicas e/ou inclusão de oxigênio intersticial na estrutura, formando os correspondentes óxidos metálicos (Gabriel *et al.* 2022).

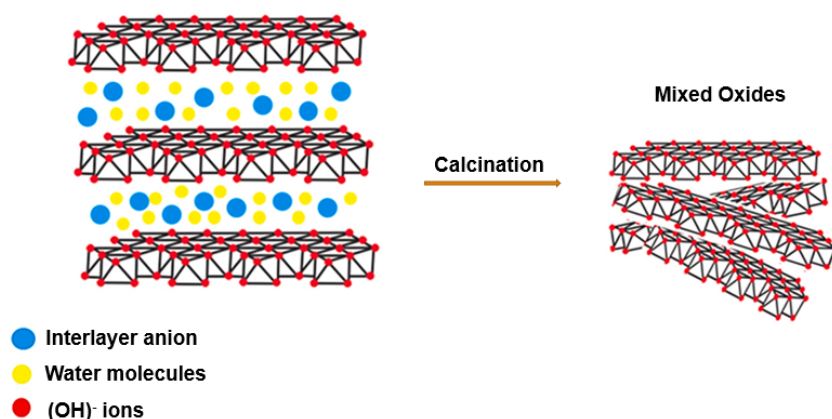


Figura 4- Processo de obtenção dos óxidos mistos. Fonte: Nascimento *et al.* (2022). Modificado pela autora.

Os óxidos mistos comumente obtidos são os óxidos simples (um metal e um oxigênio (X_mO_p)) e os óxidos múltiplos (dois metais diferentes em distintas posições na estrutura cristalina (XY_2O_3)). Os óxidos múltiplos, também conhecidos como espinélio, apresentam uma estrutura cristalina onde os cátions divalentes (X) e trivalentes (Y) ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, em uma matriz de oxigênio de um espinélio normal. Além disso, os cátions X e Y podem trocar seus sítios em um espinélio, e suas preferências de sítio são afetadas principalmente pelos respectivos tamanhos de cátions e pela energia de estabilização do campo do ligante. Uma estrutura inversa de espinélio é formada quando todos os cátions X ocupam os sítios octaédricos e metade dos cátions Y ocupam os sítios tetraédricos (Figura 5) (Pilania *et al.* 2020, Jang *et al.* 2021).

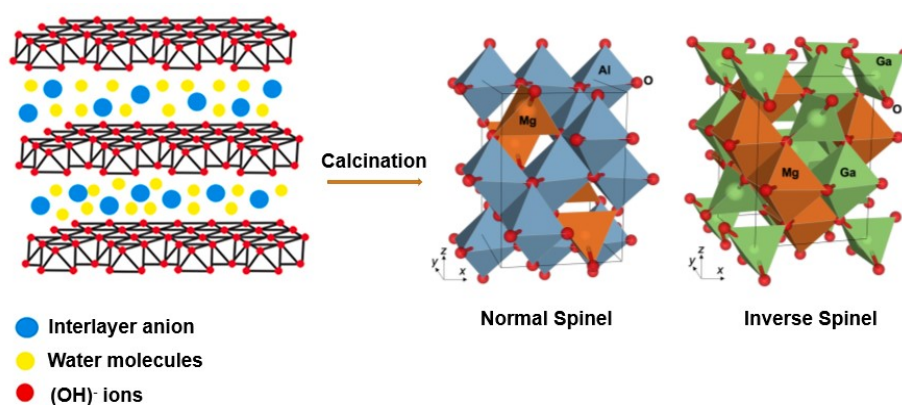


Figura 5- Transformação do HDL em estrutura de espinélio. Fonte: Pilania *et al.* (2020). Modificado pela autora.

Devido às suas características únicas, incluindo capacidade de inversão catiônica, os óxidos mistos têm sido usados em vários campos, como catálise e fotocatalise, magnetismo, em reação de transesterificação e conversão de energia. Como por exemplo a aplicação de $CuAlO_x$ na obtenção de aminas secundárias por condensação de aminas primárias com aldeídos aromáticos; os de $MgAlO_x$ empregados como sorventes nano estruturados na captura de CO_2 e os óxidos mistos de $NiCo$ utilizados como fotocatalisador para a redução do teor de enxofre aromático em gasolina como o dibenzotiofeno (Nuzhdin *et al.* 2020, Veerabhadrapa *et al.* 2021, Nazari & Hosseini 2021).

3.3.2 Métodos de preparação de HDL

a) Co-precipitação

Os HDL são facilmente preparados por co-precipitação em pH variável ou constante, correspondendo a condições que He *et al.* (2006) designou com sendo um método de co-precipitação em baixa supersaturação e alta supersaturação. Em pH variável, uma solução básica é adicionada a uma solução contendo uma mistura de sais M^{2+} e M^{3+} . Geralmente, formam-se inicialmente (hidróxidos M^{3+} , e a adição adicional de base leva à conversão em HDL (Figura 6). Para que o pH se mantenha constante em todo o processo é necessário a adição simultânea de uma solução básica (NaOH, KOH e NH_3) e uma solução mista de sal metálico (Crepaldi & Valim 1998). De acordo com Forano *et al.* (2013) o pH da co-precipitação tem um efeito crucial nas propriedades químicas, estruturais e texturais das fases.

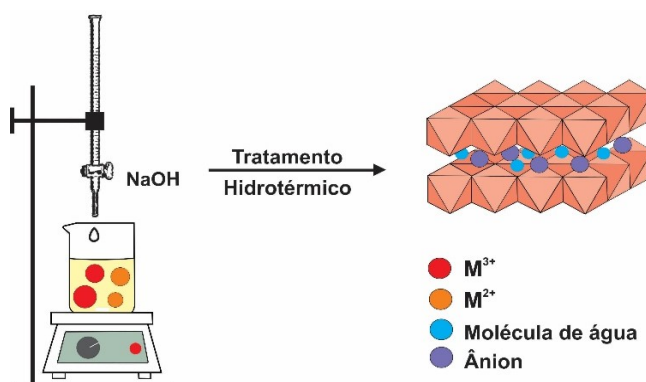


Figura 6- Esquema simplificado do método de co-precipitação a pH variável.

b) Hidrólise de Uréia

Foi aplicado por Costantino *et al.* (1998) e está relacionado ao método de precipitação, porém ao contrário do método padrão de co-precipitação, os íons OH^- são agora produzidos *in-situ* pela decomposição de um composto orgânico que libera amônia como a uréia. O ânion carbonato também é originado durante a decomposição da ureia, o que facilita a obtenção de HDL contendo CO_3^{2-} no espaço interlamelar (Figura 7). Os HDL obtidos através desse mecanismo apresentam cristalinidade muito elevada, cristalitos grandes (faixa μm), distribuição de tamanho de partícula muito homogênea e plaquetas grandes bem cristalizadas com formato hexagonal são geralmente obtidas por este método (Ogawa & Kaiho 2002, Inayat *et al.* 2011).

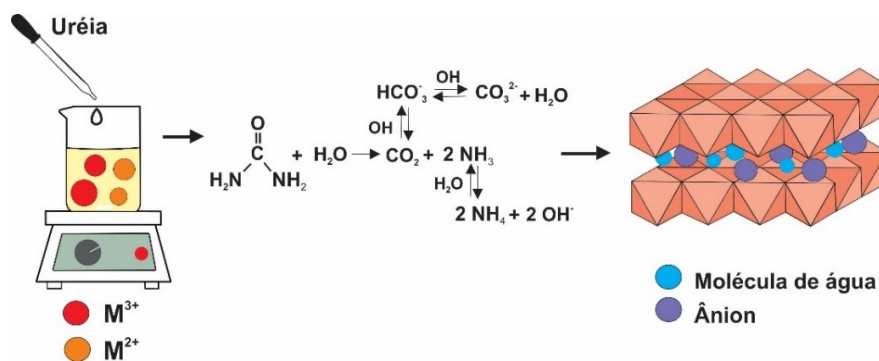


Figura 7- Decomposição da uréia em solução aquosa e formação de HDL.

c) Sol-Gel

O processo sol-gel foi explorado pela primeira vez por Lopez *et al.* (1996) para a preparação de HDL de Mg–Al. Na ocasião foram usados etóxido de magnésio, tri-sec-butóxido de alumínio e acetilacetonato de alumínio, de modo que o procedimento pode ser definido como uma reação entre duas soluções alcoólicas, no qual há a presença dos cátions M^{2+} e M^{3+} nessas substâncias. As soluções são misturadas, aquecidas e agitadas com o objetivo de se obter uma solução coloidal na forma de gel (Figura 8). Os HDL obtidos por esse método apresentam alta estabilidade térmica, alto grau de pureza e elevada área superficial (em torno de $150 \text{ m}^2/\text{g}$), se comparada com as áreas de hidrotalcitas naturais (Prince *et al.* 2009).

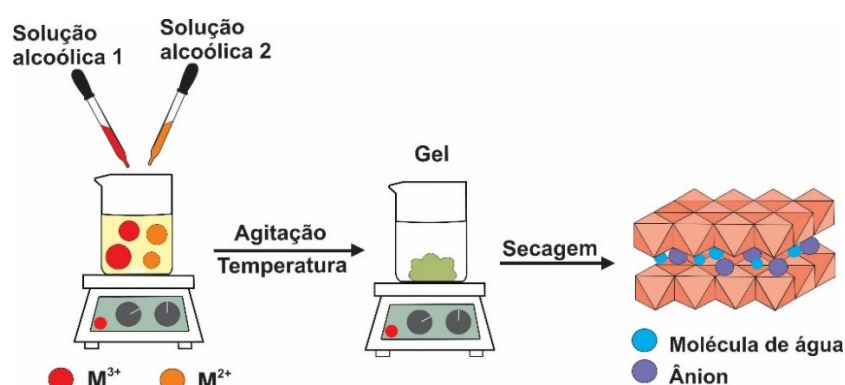


Figura 8- Método sol-gel para obtenção de HDL.

d) Mecanoquímico

O uso dessa rota começou em 2007 com Khusnutdinov & Isupov, que sintetizaram hidrotalcitas (MgAl-LDH) usando um moinho de esfera planetário. O processo mecanoquímico geralmente era usado como um método de modificação da ciência dos materiais para obter partículas altamente dispersas e de alta energia superficial, a partir de

uma reação em fase sólida entre os reagentes iniciais (como exemplo: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH) (Figura 9). Esta rota permite acelerar a síntese de HDL e diminuir a quantidade de água na lavagem, além da facilidade de ser realizada usando um almofariz com um pistilo tanto para sintetizar o HDL como para intercalar compostos inorgânicos e orgânicos no espaço interlamelar do HDL (Qu *et al.* 2016, Belskaya & Likholobov 2022).

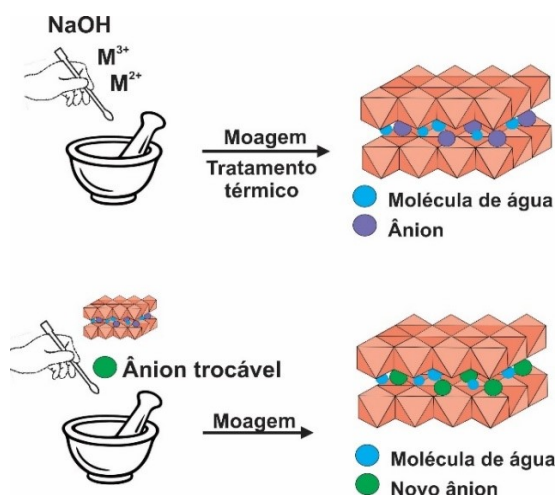


Figura 9- Mecanismo para sintetizar HDL (parte superior da imagem) e para intercalação de novos compósitos (parte inferior da imagem).

e) Troca aniônica

A troca aniônica trata-se da intercalação de ânions específicos no espaço interlamelar do HDL e por essa razão é amplamente utilizada na preparação de novos materiais contendo biomoléculas, ânions complexos, tensoativos, carboxilatos, corantes e entre outros (Okada *et al.* 1997, Choy *et al.* 2001, Wang *et al.* 2011) (Figura 10). De acordo com Zhao *et al.* (2020), a reação de troca aniônica pode ser expressa como: $\text{M}^{2+}_n \text{M}^{3+} - \text{A1} - \text{LDH} + \text{A2} \rightarrow \text{M}^{2+}_n \text{M}^{3+} - \text{A2} - \text{LDH} + \text{A1}$. Onde A1 e A2 representam o ânion original e o ânion usado para trocar o ânion original, respectivamente.

Tal procedimento pode ser entendido tanto na perspectiva da termodinâmica quanto da dinâmica. Do ponto de vista termodinâmico, a troca no HDL depende principalmente das interações eletrostáticas entre as camadas hidroxiladas com carga positiva e os ânions trocados e, em pequena parcela, da variação da energia livre e da entropia envolvidas nas mudanças de hidratação. Por essa razão, a energia de ligação entre a A2 e o HDL deve ser mais forte que a de A1 para que a troca aniônica seja termodinâmica favorável. Por outro lado, A1 deve ser capaz de se difundir no domínio entre as camadas de HDL no aspecto da dinâmica (Forano *et al.* 2013, Zhao *et al.* 2020).

Isotermas de troca iônica de OH^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} em MgAl-LDH foram investigadas por Miyata (1983) e os resultados mostram que as constantes de equilíbrio de troca iônica tendem a aumentar à medida que os diâmetros dos ânions diminuírem, logo a estabilidade de ânions monovalentes diminui conforme a ordem $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$, enquanto que de ânions divalentes como a ordem $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$, e geralmente, o ânion trocável é adsorvido rapidamente na superfície da partícula e então se difunde no espaço intercamadas.

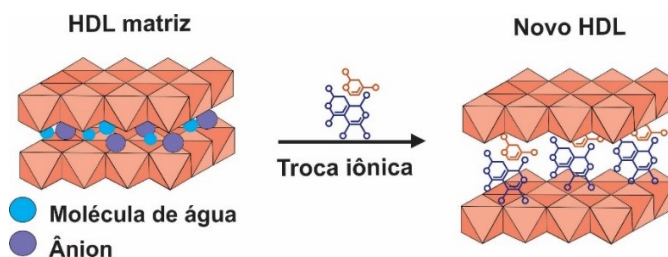


Figura 10- Processo de troca iônica para a formação de novos HDLs modificados.

d) Método da calcinação-reconstrução

A reconstrução da estrutura do HDL após o mesmo ser calcinado está relacionada ao chamado efeito memória estrutural. Primeiramente, um HDL contendo um ânion volátil é calcinado e a sua estrutura em camadas é transformada em óxidos metálicos mistos (MMO) ou óxidos duplos em camadas (LDO), que não apresentam mais uma estrutura clássica em camadas como os HDL. No entanto, alguns LDO podem ser convertidos novamente em estruturas em camadas como dos HDL originais, por um processo de reidratado em uma solução aquosa contendo ânions a ser intercalados (Ye *et al.* 2022) (Figura 11).

Miyata em 1980, descreveu pela primeira vez as propriedades físico-químicas da decomposição estrutural de hidrotalcita (Mg-Al) e sua reconstrução através do processo de hidratação. Para a autora, se o MgO contendo também Al reagir com água, ele deverá primeiro formar hidrotalcita, cujo parâmetro de rede a é o mesmo da amostra original. Para Millange *et al.* (2000) a reconstrução ocorre a partir da dissolução dos óxidos mistos, seguido da recristalização do HDL em solução.

Esta propriedade única pode ser usada como um método para modificar a camada intermediária de HDL, melhorar sua capacidade adsorptiva e aumentar seu potencial para ser aplicado à remediação ambiental. O método foi aplicado na captura de CO_2 , na remoção de diferentes ácidos húmicos extraído do solo e sedimentos, na produção de HDL luminescentes intercalados com um fotossensibilizador aniônico para Eu^{3+} , na imobilização de selênio e na

dissolução de LiNO_3 e formação de eletrólitos carbonáticos (Reddy *et al.* 2006, Gao *et al.* 2018, Teixeira *et al.* 2019, Tian *et al.* 2020, Wang *et al.* 2023).



Figura 11- Representação esquemática do método de regeneração.

O trabalho de Tajuddin *et al.* (2022) consiste em uma nova forma interessante de obtenção de HDL através do uso de $\text{NH}_4\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ seguido de método da reconstrução para produção das fases lamelares, ao invés do uso de NaOH para precipitação (aumento do pH). A metodologia compreende na mistura das soluções de nitrato metálico $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com carbonato de amônio, e posteriormente uma solução de amônia foi adicionada gota a gota para manter um pH constante. O HDL formado foi calcinado e em seguida foi submetido a tratamento hidrotérmico para verificar a reconstrução estrutural.

3.3.3 Estratégias para modificar ou funcionalizar HDL

a) Intercalação

Devido às interações fracas entre camadas, os ânions que residem no espaço interlamelar normalmente têm alta fluidez e permutabilidade o que favorece o processo de intercalação. O tamanho, a valência dos ânions e a força das ligações de hidrogênio são os fatores que controlam o espaçamento e volume intercamada. Qualquer alteração no espaço interlamelar e a confirmação do resultado da intercalação podem ser determinados através da técnica de difração de raio X (Zhang *et al.* 2019).

Os HDL modificados podem levar a eficiências de separação e transporte de carga amplamente aprimoradas e, portanto, melhora seu desempenho. Zhao *et al.* (2023), sintetizaram HDL de MgAl intercalados com MoS_4 (polissulfeto) e nanopartículas de Fe_3O_4 pelo método *one-pot* para captura e separação de metais pesados (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) do solo. A intercalação de MoS_4^{2-} melhorou consideravelmente a eficiência de remoção de metais pesados, e os materiais magnéticos facilitaram a separação dos metais pesados do solo superando o risco potencial dos metais pesados absorvidos. A figura abaixo ilustra as etapas de preparação do HDL heteroestruturado: partículas Fe_3O_4 foram dispersos em solução

contendo MoS_4 , juntamente com uma solução mista contendo os sais de nitrato de magnésio e de alumínio, necessários para a formação do HDL. O produto final foi codificado como M- MoS_4 -LDH.

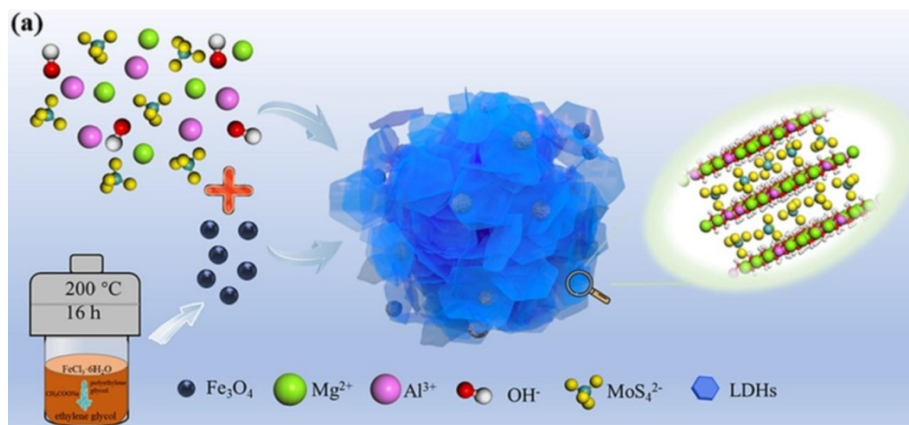


Figura 12- O processo de síntese de M- MoS_4 -LDH. Fonte: Zhao *et al.* (2023).

Materiais magnéticos como adsorventes podem fornecer remoção eficaz e separação rápida no tratamento de águas residuais usando o magnetismo. Zhang *et al.* (2019) mostraram a formação de Fe_3O_4 com HDL de ZnAl e a remoção simultânea de Cr(VI) por automontagem eletrostática. No processo de formação, à medida que a estrutura do HDL foi tomando forma, foram formadas cargas positivas e o Cr(VI) nas águas residuais foi empregado para equilibrar as cargas dependendo da atração eletrostática. De acordo com os autores o ânion CrO_4^{2-} foi intercalado na camada intermediária de HDL, pois o houve deslocamento do pico (003) para a esquerda e o espaçamento entre camadas foi aumentado de 7,54 Å para 8,17 Å. Além dos testes de remoção a separação magnética em alta velocidade também foi testada colocando um ímã próximo ao béquer (figura 13), o que proporcionou uma maneira fácil e eficiente de separação de um sistema de suspensão como ilustra a imagem abaixo.

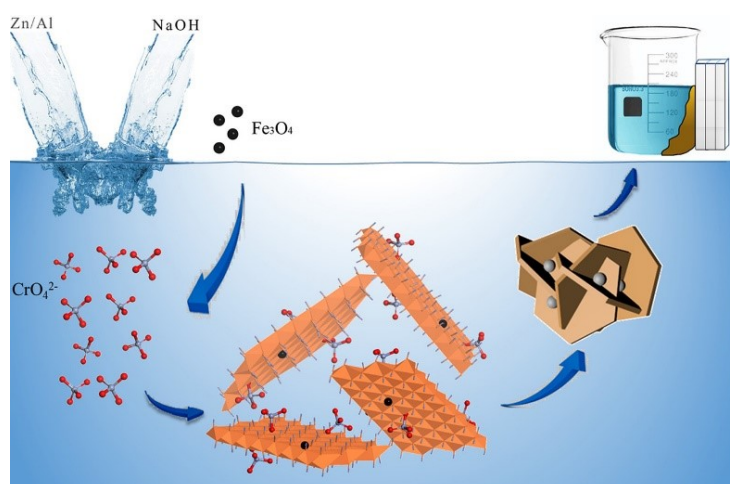


Figura 13- Ilustração esquemática do processo para remover e separar Cr(VI) . Fonte: Zhao *et al.* (2019).

Hidróxido duplo em camadas intercalado com caprilato de sódio foi obtido por Pavlović *et al.* (2013), sendo considerado como um novo adsorvente para a remoção de pesticidas tóxicos amplamente aplicados, como linuron, metamitron e 2,4-DB, de soluções aquosas. Essa modificação organofílica do HDL melhorou a absorção (90% da quantidade total removida) de linuron e metamitron, enquanto a adsorção de 2,4-DB foi quase a mesma comparada com o HDL não modificado. Além do processo adsorptivo os autores levantam a questão da intercalação das moléculas dos pesticidas 2,4-DB e metamitron no interior do HDL, confirmado por DRX que mostrou surgimento de um novo pico d_{003} com espaçamento de 30Å como ilustrado na figura abaixo.

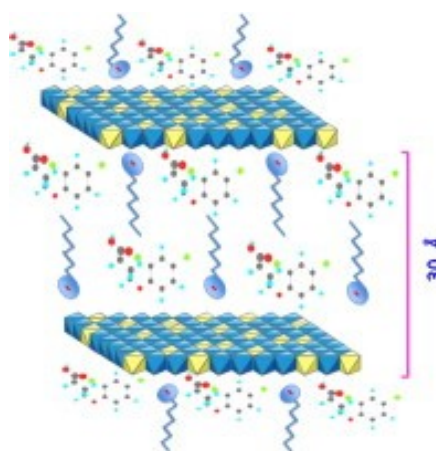


Figura 14- HDL de Mg/Al intercalado com moléculas dos pesticidas 2,4-DB e metamitron. Fonte: Pavlović *et al.* (2013).

Na agricultura e para um meio ambiente mais sustentáveis os HDL foram demonstrados como fonte de micronutrientes, bem como transportadores de água, diversos ânions, como nitrato, íons de fósforo e agentes antimicrobianos. Esses materiais bidimensionais passaram a ser vistos como uma matriz de liberação lenta amiga do solo para fertilizantes e agroquímicos, além da sua utilização para descontaminação do solo e da água (Roy *et al.* 2022).

Chaara *et al.* (2011) desenvolveram HDL de Mg/Al intercalado com dodecil sulfato e sebacato, com o objetivo de aumentar a absorção dos pesticidas não iônicos (alacoloro e metolacoloro). De acordo com os autores os resultados indicaram que o organo/HDL adsorveu quantidades significativas dos pesticidas da água. E o HDL intercalado com sebacato apresentou propriedades de liberação controlada melhores que o HDL intercalado com dodecil sulfato e diminuiu a lixiviação do metolacoloro nas colunas de solo.

b) Modificação de superfície por Exfoliação ou Delaminação

A esfoliação refere-se ao processo de expansão e delaminação de partículas ou cristais volumosos de HDL para produzir nanofolhas separadas, consideradas como uma monocamada única, que tem aproximadamente 0,47 nm (monocamada de Mg-Al-LDH) de espessura e 100 a 1000 nm em tamanho lateral (Xu *et al.* 2013, Mao *et al.* 2017).

As nanofolhas esfoliadas exibem propriedades interessantes como mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas, químicas, ópticas e biológicas únicas e por isso apresentam um potencial significativo em uma ampla gama de nanomateriais funcionais, por exemplo, podem ser adicionadas à matriz de polímeros para formar nanocompósitos funcionais de HDL/polímero (Mao *et al.* 2017); materiais de emissividade de fluidos eletorreológicos (Dong *et al.* 2014); como blocos de construção macromoleculares para preparar filmes nanocompósitos magnéticos (Coronado *et al.* 2013) e como supercapacitores na conversão e armazenamento de energia (Chen *et al.* 2020).

O solvente mais utilizado para delaminar HDL é a formamida (HCONH_2). Seu grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) tem fortes interações com as camadas do HDL, com as moléculas de água intercamadas e com os ânions, resultando, na substituição das moléculas de água por formamida. Essa substituição perturba a forte rede de ligações de hidrogênio, enfraquecendo a força de atração entre as camadas e facilitando então a esfoliação (Figura 15) (Ma *et al.* 2006, Mao *et al.* 2017).

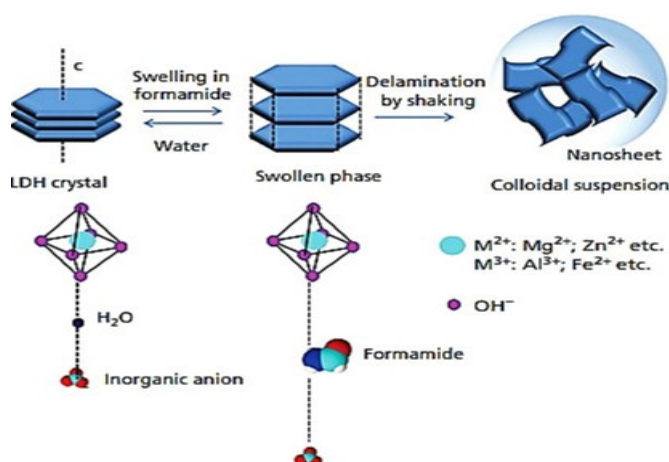


Figura 15- Processo de delaminação usando formamida e formação de nanofolhas. Fonte: Aladpoosh & Montazer (2021).

c) Hibridização

Os materiais híbridos (HM) consistem em dois constituintes em nanoescala ou nível molecular. Pela combinação sinérgica de componentes orgânicos e inorgânicos os híbridos reúnem propriedades únicas que os diferencia dos compósitos tradicionais. No caso dos materiais híbridos em camadas, como os HDL, eles combinam os benefícios do hospedeiro (HDL) com suas propriedades de expansão e superfície e do domínio interlamelar 2-D interestratificado com sua capacidade de adsorver matéria orgânica (Prévot *et al.* 2001).

A seguir serão apresentados alguns exemplos de compósitos híbridos à base de HDL:

(1) *Hibridização como core-shell* – o trabalho de Shao *et al.* (2012) mostrou a formação de microesferas de $\text{SiO}_2 + \text{AlOOH}$ que foram revestidas através de uma cristalização *in situ* por nanoplaquetas de HDL de NiAl. Controlando as condições de preparação, foi possível obter três tipos de estrutura híbrida: a *core-shell*, *yolk-shell* e *hollow* como ilustrado nas imagens abaixo.

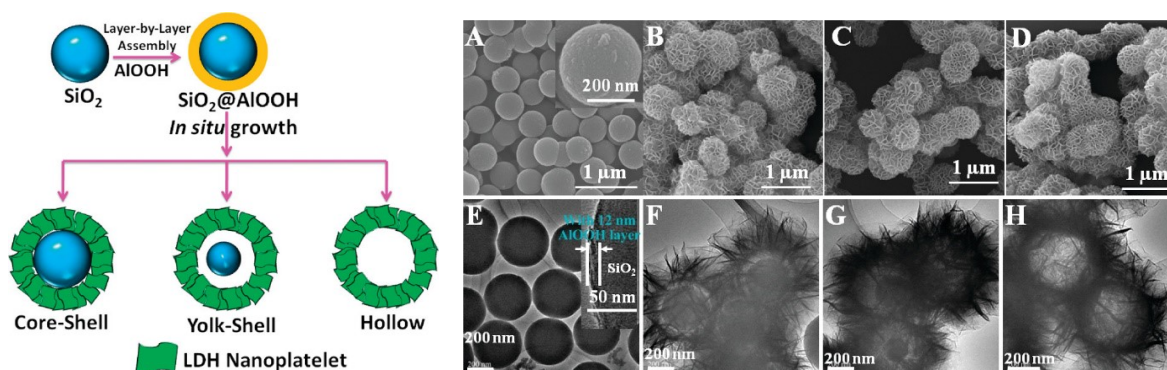


Figura 16 - À direita: microesferas HDL com arquitetura de interior ajustável desde core-Shell até uma estrutura Oca (Hollow). À esquerda: Imagens TEM e SEM de (A, E) microesferas $\text{SiO}_2/\text{AlOOH}$; (B, F) Microesferas core-shell de $\text{SiO}_2/\text{NiAl-LDH}$; (C, G) Microesferas yolk-shell de $\text{SiO}_2/\text{NiAl-LDH}$; (D, H) Microesfera hollow NiAl-LDH . Fonte: Shao *et al.* (2012).

A microesferas foram aplicadas como supercapacitores, sendo que as do tipo *hollow* de HDL exibiram excelente desempenho de pseudocapacitância, incluindo alta capacitância específica, boa estabilidade de carga/descarga e ciclo de vida de longo prazo, superior à estrutura *yolk-shell* e *core-shell*, provavelmente devido a sua maior área superficial específica ($124,7 \text{ m}^2/\text{g}$) e distribuição adequada de mesoporos.

(2) *Nanopartículas magnéticas (MNP)* - a combinação de MNP de Fe_3O_4 com HDL foi desenvolvida para melhorar a separação e reprodução dos supercatalisadores. Esses novos híbridos podem ser usados em uma variedade de aplicações, como na administração

direcionada de medicamentos e genes, na separação e detecção de proteínas, em ressonância magnética, na terapia de câncer, em membrana de troca de prótons, fotocatalise, aplicações de biossensor e na remediação ambiental (Prasad *et al.* 2018, Sajid & Ihsanullah 2023).

Os trabalhos de Lu *et al.* (2017) e Zhu *et al.* (2018) são exemplos de MNP aplicadas a remediação ambiental. Os autores sintetizaram nanopartículas de Fe_3O_4 com HDL de MgAl via síntese de co-precipitação e hidrólise de uréia e foram aplicadas na remoção do corante vermelho Congo e laranja (II) de águas residuais, respectivamente. As nanoesferas obtidas por Lu *et al.* (2017) apresentaram tamanho médio de 40–100 nm, enquanto que as obtidas por Zhu *et al.* (2018) apresentaram diâmetro de cerca de 200 nm, e a morfologia do híbrido MNP/MgAl-HDL mostrou um composto de formato esférico e placas hexágonas regulares (Figura 17).

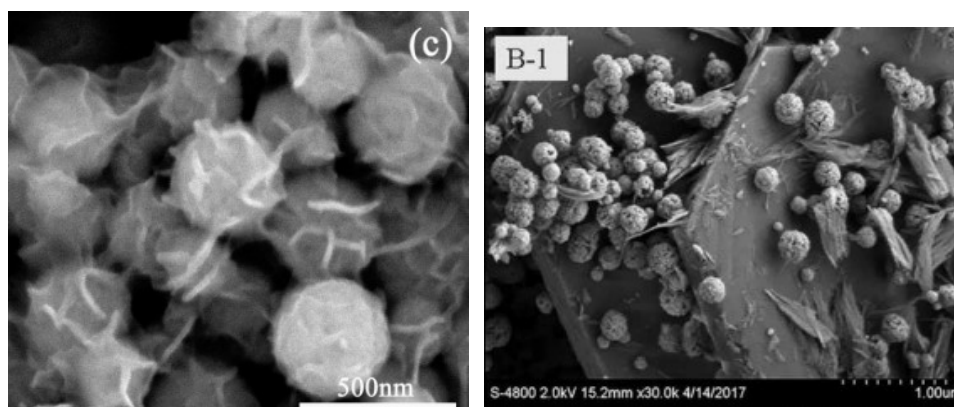


Figura 17- MNPs/MgAl-LDH. (c) obtidas por Lu *et al.*, (2017) e (B-1) obtidas por Zhu *et al.* (2018).

(3) *Nanotubos de carbono (CNT)* - são estruturas tubulares 1D do carbono e devido a suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e químicas, eles são usados para a fabricação de vários nanocompósitos poliméricos. Quando introduzidos nos HDL, estes atuam como um “espaçador” aumentando a distância interlamelar entre as nanofolhas do HDL.

HDL de CoNiFe+CNT com alta área superficial específica foram obtidos por Wang *et al.* (2021) e aplicados como supercapacitor. Os CNT melhoraram a condutividade e a área superficial ($189 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) do eletrodo, levando a um melhor desempenho eletroquímico. Gallastegui *et al.* (2012) aplicaram HDL à base de Mg-Al em nanotubos de carbono de paredes múltiplas na adsorção de gás CO_2 . Eles observaram que houve um aumento na capacidade de adsorção de CO_2 quando o HDL foi apoiado em CNT, sendo o aumento da área superficial específica ($223 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) um dos motivos.

Marco *et al.* (2017) produziu um híbrido envolvendo três estruturas: O óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e HDL-MgAl e aplicaram na sorção de CO₂ (Figura 18). A hibridização aumentou consideravelmente a estabilidade térmica do HDL, promovendo sua resistência ao longo de vinte ciclos de adsorção-dessorção de gás com capacidade de retenção de 96%. Os autores, ainda, relacionaram a área superficial específica dos materiais, sendo possível observar um aumento gradativo de 49,3 m²g para o HDL; 77.69 m²g para o HDL/MWCNT; 84.89 m²g para o HDL/GO e 103.51 m²g para o híbrido GO/ MWCNT/HDL.

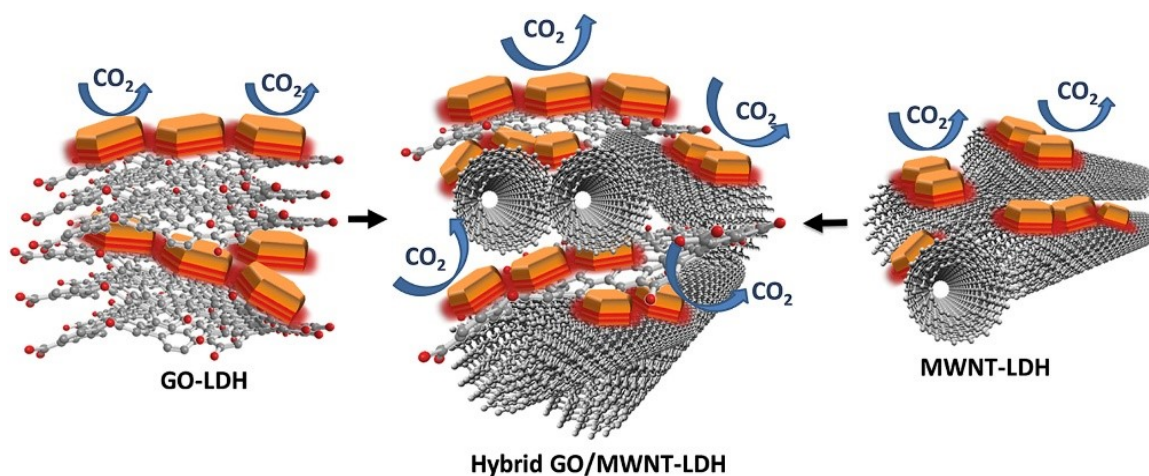


Figura 18- Representação esquemática da organização estrutural dos híbridos de GO, MWCNT e HDL. Fonte: Marco *et al.* (2017).

(4) *Biohíbridos* - são desenvolvidos a partir da combinação de espécies moleculares ou poliméricas de origem biológica e sólidos inorgânicos. As principais aplicações desses nanomateriais concentram-se na área da biomedicina, porém também podem ser usados como isolantes térmicos e acústicos (espumas ultraleves), na produção de filmes para embalagens de alimentos e na remediação ambiental: para adsorção seletiva de pesticidas, metais pesados e elementos de terras raras em água (Lange *et al.* 2015, Chkirida *et al.* 2021, Wang *et al.* 2022).

Quitosana (chi) é um polissacarídeo catiônico de origem natural, sendo considerado um biopolímero derivado da quitina. Biochar é um material rico em carbono produzido durante o processo de pirólise que é uma decomposição termoquímica de biomassa na ausência ou fornecimento limitado de oxigênio. Esses dois biomateriais formaram biohíbridos com HDL de formas individuais: quitosana/HDL, para remoção seletiva de corante vermelho do congo e metais Pb²⁺ e Cd²⁺ (Lyu *et al.* 2019, Mohadi *et al.* 2022) e biochar/HDL, para sorção de alaranjado de metila e eriocromo black T (Zubair *et al.* 2021, 2022); como também de forma conjunta chi/biochar/HDL para remover eriocromo black T (Zubair *et al.* 2022).

O trabalho de Mallakpour *et al.* (2023) chama atenção por ter sintetizado um biohíbrido a base de chi/ácido tânico (TA)/ZnFe-HDL e óxidos metálicos mistos (MMO) para adsorção de corantes reativos. O destaque da pesquisa trata-se: pela primeira vez, da (i) preparação de esferas compostas de Chi contendo TA e ZnFe MMO ou ZnFe LDH e a (ii) remoção simultânea de três corantes compatíveis o amarelo reativo 4 (RY4), vermelho reativo 2 (RR2) e azul reativo 4 (RB4) (Figura 19).

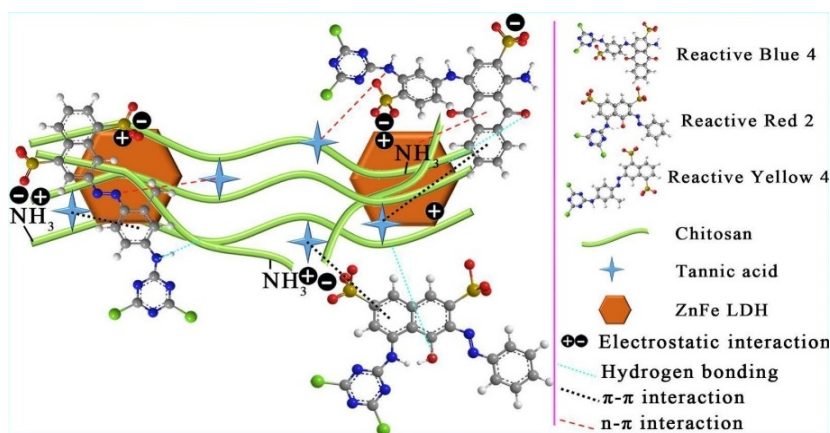


Figura 19- Representação da estrutura do biohíbrido Chi/TA/ZnFe-HDL atuando como adsorvente de corantes reativos. Fonte: Mallakpour *et al.* (2023).

3.4 RECENTES AVANÇOS DE MATERIAIS BASEADOS EM HDL E SUA APLICAÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

3.4.1 Membranas modificadas baseadas em HDL

Várias técnicas que têm sido utilizadas para purificação, reutilização, reciclagem ou recuperação da água, como: adsorção, fotodegradação, coagulação, flotação, tratamento eletroquímico, oxidação e tecnologia de membrana. A membrana é uma interface fina que permite a passagem de algumas espécies dependendo de suas propriedades físicas e/ou químicas e geralmente são classificadas com base no tamanho e nas configurações dos poros (Lee *et al.* 2016).

Os materiais comumente usados para as membranas são polímeros orgânicos sintéticos, como: polisulfona (PSF), polietersulfona (PES), fluoreto de polivinilidina (PVDF), poliacrilonitrila (PAN) devido à sua alta permeabilidade, seletividade e estabilidade. Também são utilizadas membranas feitas de materiais inorgânicos, como zeólitas e cerâmicas. A fabricação de membranas de matriz mista (MMM) tem como objetivo o aumento da permeabilidade, o caráter antiincrustante e a remoção seletiva de alguns poluentes. Os materiais geralmente utilizados nas MMM são nanotubos de carbono, grafeno e óxido de

grafeno, nanofibras eletrofiadas, estrutura de metal-orgânico e HDL (Gohil & Choudhury 2019, Sajid & Ihsanullah 2022).

As membranas a base de HDL podem ser da seguinte forma: (i) suportada em membranas, para facilitar a separação e melhorar a estabilidade ou (ii) de matriz mista, para melhorar a permeabilidade, seletividade e resistência mecânica em comparação com a membrana polimérica não modificada. As estratégias mais usadas para a fabricação de membranas baseadas em HDL, incluem: inversão de fase, filtração a vácuo, polimerização interfacial, crescimento *in situ*, revestimento por imersão covalente e emprego de sistemas bifásicos à base de óleo-água (Sajid & Ihsanullah 2022).

A seguir serão apresentadas algumas dessas estratégias:

(1) *Inversão de fase* - é uma conversão controlada da fase líquida em membranas em fase sólida. As membranas são obtidas através de precipitação da fase vapor, precipitação por evaporação controlada, separação térmica de fases ou precipitação por imersão. A precipitação por imersão é mais aplicada para se obter MMM, nesse caso ocorre a dissolução de um polímero ou a mistura de vários polímeros num solvente adequado, o nanomaterial também é disperso na solução polimérica, que é então moldado numa camada de suporte. Em seguida esta camada de suporte é submersa em um banho de coagulação com um solvente diferente. A precipitação da membrana de matriz mista ocorre devido à troca de solventes (Figura 20) (Gohil & Choudhury 2019).

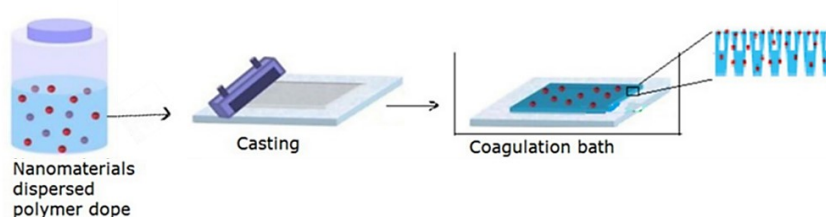


Figura 20- Preparação de MMM por inversão de fase. Fonte: Gohil & Choudhury (2019). Modificada pela autora.

(2) *Crescimento in situ* – consiste no crescimento *in situ* de HDL num substrato cerâmico tubular. O uso de um substrato cerâmico é devido a sua extraordinária resistência química, térmica e mecânica. Essa técnica foi utilizada por Huang *et al.* (2020) para a fabricação de membrana composta de CoAl-HDL. A metodologia consistiu no crescimento *in situ* do HDL de CoAl sobre o substrato cerâmico tubular de Al_2O_3 através do método de hidrólise de uréia

e reação hidrotérmica. Em seguida, a membrana composta CoAl-HDL obtida foi calcinada a 500°C por 5 horas para diminuir a energia livre superficial e a rugosidade superficial. Enquanto isso, alguns ânions intercalados também foram removidos através do processo de calcinação para melhorar a eficiência do transporte das moléculas de água. Posteriormente a membrana composta foi aplicada na purificação de água contaminada por eriocromo black T (Figura 21).

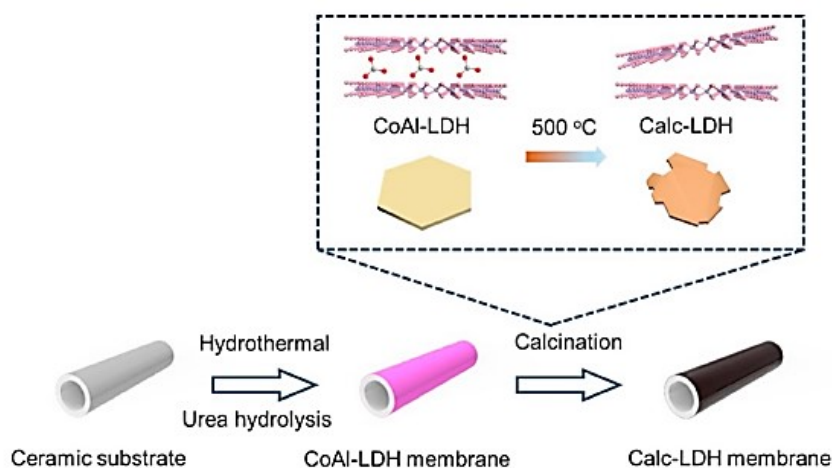


Figura 21- Esquema do processo de preparação de membrana composta CoAl-HDL por crescimento in situ. Fonte: Huang *et al.* (2020).

(3) *Revestimento por imersão covalente* – esse método foi desenvolvido por Ma *et al.* (2020) para preparar a membrana de ultrafiltração superhidrofílica, mas relativamente oleofóbica. Dois tipos de materiais: nanopartículas de SiO₂ (M-SiO₂) e nanofolhas de HDL de MgAl (M-HDL), ambos contendo amina, foram suportados em membranas PVDF enxertadas com ácido metacrílico e preparada através de separação de fases induzida por não solvente.

A membrana pura seca ao ar foi primeiramente ativada com plasma de argônio e corrente de oxigênio para facilitar a formação de peróxidos e hidroperóxidos. Posteriormente, a membrana foi transferida para uma suspensão contendo os nanomateriais e permaneceu em repouso para sua completa funcionalização (Figura 22).

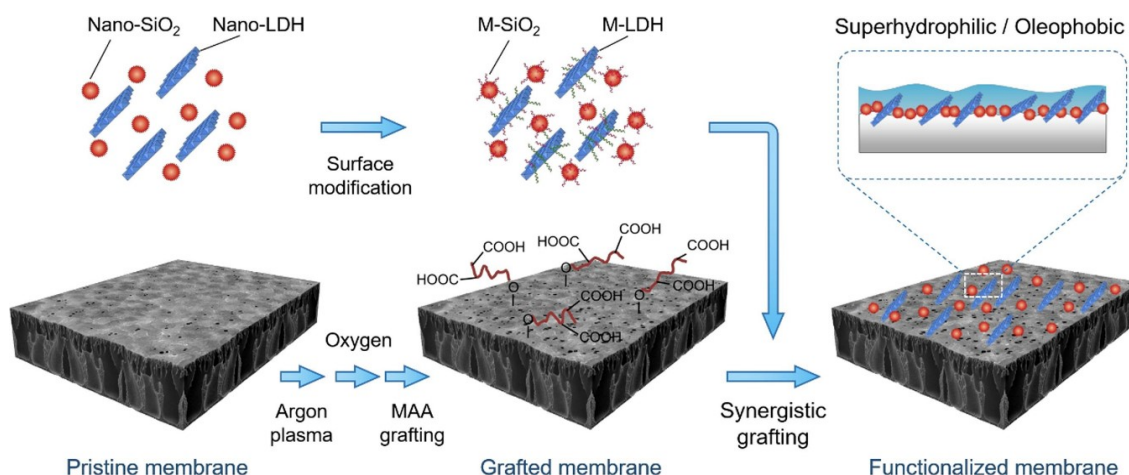


Figura 22- Ilustração esquemática do método de funcionalização via revestimento por imersão covalente com enxerto sinérgico de nanomateriais M-SiO₂ e M-LDH. Fonte: Ma *et al.* (2020).

3.4.2 Estratégias de aplicação de HDL para fotodegradação de poluentes orgânicos persistentes.

Considerada uma técnica de ponta no tratamento de águas residuais, a fotocatalise envolve a ativação de um semiconductor por luz solar ou artificial. Os semicondutores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa que é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta, que é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (Oliveira & Silveira 2011).

Entre estas duas regiões existe uma zona de “band gap” e quando a energia do fóton ($h\nu$) incidente é igual ou maior que a do “band gap” os elétrons de valência (e^-) podem ser excitados e são promovidos da banda (BV) para a (BC) deixando para trás uma lacuna (h^+). Este par elétron-lacuna é altamente energizado e pode conduzir fotorreações redox, onde e^- pode iniciar uma reação de fotorredução e h^+ pode promover uma reação de fotooxidação (Figura 23) (Zhang *et al.* 2019).

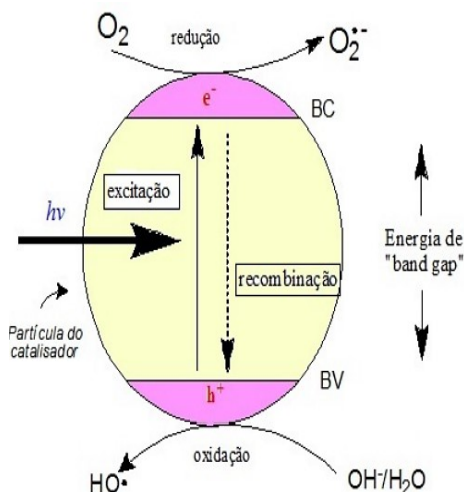


Figura 23- Esquema do processo fotocatalítico sobre a superfície de um catalisador. Fonte: Oliveira & Silveira (2011).

De acordo com a pesquisa realizada por Taoufik *et al.* (2022), a fotocatalise é a técnica mais frequentemente empregada para a remoção de poluentes emergentes. Os progressos nos campos da ciência e da nanotecnologia levaram ao desenvolvimento de vários tipos de fotocatalisadores, incluindo óxidos metálicos mistos (MMO), sulfetos metálicos e HDL. Os HDLs e compósitos à base de HDL (descritos na seção 3.3.3) têm recebido ampla atenção para uso como fotocatalisadores devido à sua alta área superficial específica, excelente capacidade de troca aniônica e fáceis métodos de síntese apropriado.

Com bandas características e estruturas semicondutoras, os LDH têm grande potencial para serem integrados com outros metais/óxidos metálicos e formar fotocatalisadores complexos. Esses fotocatalisadores complexos (heteroestruturas) aumentam a eficiência de separação elétron-buraco (elétron-lacuna) e evitam limitações comumente sofridas por fotocatalisadores baseados em HDLs simples, haja vista que somente os HDL apresentam baixa eficiência quântica e baixa cobertura de sítios cataliticamente ativos (Zhang *et al.* 2019).

Sahoo *et al.* (2019) tiveram a estratégia de produzir um catalisador promissor de HDL/GO montado em nanoliga bimetálica de Au-Ag para convertendo, através de reações fotoredox, álcool benzílico em benzaldeído e nitrobenzeno em anilina sob luz visível. A pesquisa apontou uma excelente atividade catalítica em que os elétrons e os buracos fotogerados podem ser utilizados diretamente pelo nitrobenzeno (NB) e pelo álcool benzílico (BA) para produzir anilina (AL) e benzaldeído (BAD) via GO. Além do mais, o fotocatalisador híbrido AuAg@GO/LDH apresentou desempenho ~2,5 vezes melhor que GO/LDH, sem qualquer indicação de metal ou liga metálica lixiviada.

A Propriedade ácido-base é um fator importante que rege o desempenho fotocatalíticos dos HDL. Os cátions metálicos, entendido como a espinha dorsal dos HDL são ácidos de Lewis, enquanto os ânions intercadas e óxidos/hidróxidos são bases de Lewis. Portanto, os HDL e seus produtos de calcinação (MMO) contêm pares ácido-base que podem ser usados para reações ácido-base. Convencionalmente, os pares ácido-base em catalisadores heterogêneos têm alta atividade para reações de desidrogenação, reforma e craqueamento de hidrocarbonetos, incluindo alcanos, alcenos e aromáticos (Roelofs *et al.* 2001, Stephan, 2015).

Kuljiraseth *et al.* (2019) desenvolveram um novo método de síntese para obter HDL, aplicaram co-precipitação seguida de tratamento com um solvente orgânico miscível aquoso (AMO) com objetivo de melhorar as propriedades físicas e ácido-base dos materiais. Os AMO-LDH serviram como precursores para preparar catalisadores de óxido misto de Mg/Al que posteriormente foram usados na esterificação do ácido benzóico em benzoato de 2-etilhexila. Os autores concluíram que à medida que a razão Mg/Al aumentou, a densidade total dos sítios ácidos e básicos diminuiu e que a força ácido-básica dependia da composição das fases e do número de coordenação. A figura abaixo ilustra a organização dos sítios básicos e a mudanças na estrutura com o aumento da razão Mg/Al.

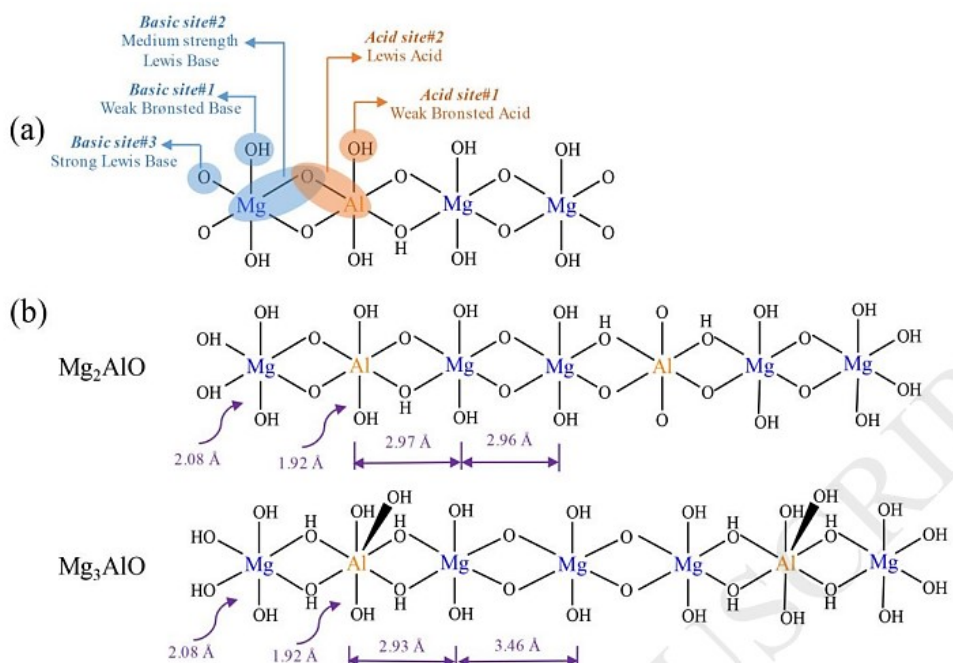


Figura 24- Sítios ácidos e básicos dos catalisadores AMO-MgxAlO e (b) Mudanças na estrutura com o aumento da razão Mg/Al derivada da análise XANES e EXAFS. Fonte: Kuljiraseth *et al.* (2019).

Outo fator importante que rege o desempenho fotocatalítico dos HDL são os sítios de vacância oferecem a possibilidade de modular a estrutura eletrônica o que influencia

significativamente as propriedades optoeletrônicas de fotocatalisadores baseados em HDL. Dois tipos de vacância são comumente observados em HDL, vacância de oxigênio (vacância-O) e vacância de metal (vacância-M). A vacância-O muitas vezes serve como uma armadilha de e^- e diminui a probabilidade de recombinação $h^+ - e^-$. Já a vacância-M amplia a banda de condução de um material semiconductor e tem o potencial de acomodar mais e^- e permite uma separação mais eficiente de pares $h^+ - e^-$ (Liu *et al.* 2020, Zubair *et al.* 2023, Song *et al.* 2024).

HDL de ZnAl foi sintetizado por Zhao *et al.* (2015) para redução fotocatalítica de CO_2 em CO na presença de vapor d'água. Íons Zn coordenativamente insaturados foram introduzidos aumentando a densidade dos defeitos de vacância-O. Através das técnicas absorção de raios X (XAFS) e ressonância de spin eletrônico (ESR) os mostraram a formação de complexos sítios de vacância-O na vizinhança dos cátions Zn^{2+} e que a formação desses sítios leva à criação de novos estados eletrônicos dentro do “band gap” que diminui a probabilidade de recombinação $h^+ - e^-$.

Li *et al.* (2022) também apostaram na vacância de oxigênio como estratégia ativação fotocatalítica de NO. As ricas vacâncias-O no HDL de NiFe desempenham um papel fundamental na facilitação da transferência do portador de carga e na ativação do O_2 em $\cdot\text{O}_2^-$ (radical superóxido). O $\cdot\text{O}_2^-$ oxida termodinamicamente o NO em nitrato que aliado a mesoporos abundantes nas nanofolhas do HDL de NiFe o nitrato pode ser armazenamento sem afetar significativamente a oxidação do NO (Figura 25). Os autores ainda propuseram que o nitrato armazenado pode ser facilmente removido da superfície do NiFe-LDH e depois enriquecido na forma líquida como produtos químicos fáceis de usar.

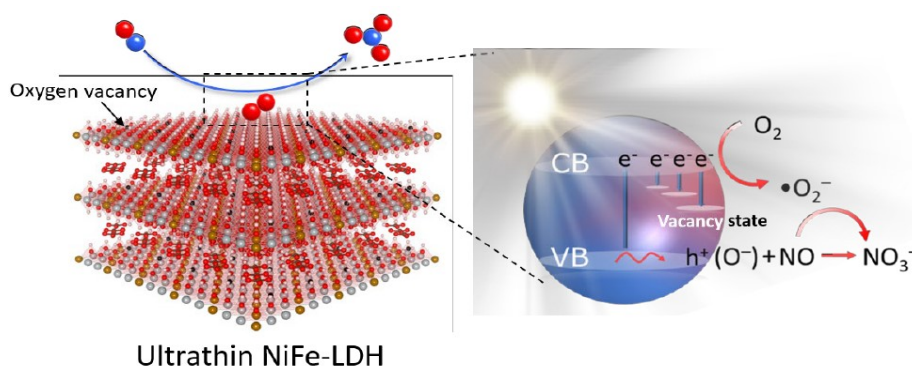


Figura 25- Representação esquemática da ativação fotocatalítica de NO usando HDL. Fonte: Li *et al.* (2022)

Em se tratando da fotodegradação de corantes por HDL modificados, de acordo com a pesquisa realizada por Khan *et al.* (2021) entre os anos de 2010–2020 os corantes são os mais estudados entre todos os contaminantes orgânicos, sendo o azul de metileno (MB) o corante

de maior interesse para os pesquisadores e, portanto, é também o contaminante orgânico mais explorado para estudos de degradação (Figura 26).

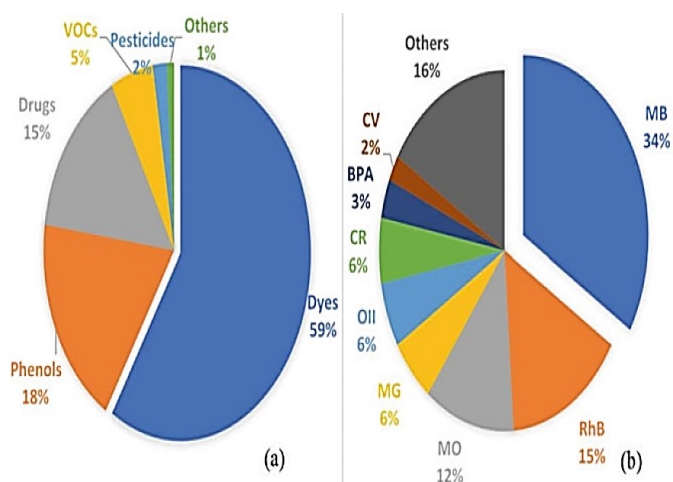


Figura 26- (a) remoção de contaminantes orgânicos por HDLs modificados, (b) corantes.

Hai *et al.* (2013) prepararam um HDL de CoNi modificado, através da troca aniônica, por Ag/AgBr que apresentou propriedades altamente adsorptivas e fotocatalíticas e foi aplicado para adsorver e degradar laranja de metila e fenol. As nanopartículas de Ag/AgBr estavam altamente dispersas nas folhas do HDL e sua capacidade adsorptiva foi muito maior que a do Co-Ni-LDH, Ag/AgBr e carvão ativado.

3.4.3 Adsorção

Por ser uma técnica considerada promissora devido à viabilidade econômica, simplicidade, aplicação de adsorventes de baixo custo, bem como a reciclagem do mesmo e a inexistência de formação de novos resíduos nocivos, a adsorção vem sendo amplamente aplicada na economia industrial com o objetivo de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos nocivos ao meio ambiente (Venkatesha *et al.* 2013).

A adsorção pode ser entendida como um processo de separação ou uma operação de transferência de massa, em que certos sólidos apresentam capacidade de concentrar preferencialmente substâncias específicas de soluções (gasosas ou líquidas) em suas superfícies. Os sólidos, materiais com partículas porosas, são denominados de adsorvente ou adsorbente e a espécie que se acumula na superfície do adsorvente é o adsorvato ou adsorbato (Nascimento *et al.* 2014).

De acordo com Tien (2019), apenas algumas substâncias sólidas atendem aos requisitos necessários para se qualificarem como adsorventes para uso prático e os mais utilizados são: carvão ativado (área superficial específica (BET) = 200 – 2000m²/g), alumina

(BET = 200–390m²/g), sílica (BET = 700–900m²/g), zeólitas (BET = 200–600m²/g) e adsorventes poliméricos.

Além destes materiais, os hidróxidos duplos em camadas também têm sido utilizados como materiais sorventes. Essa classe de argilas aniônicas ganhou destaque, sendo relativamente simples e normalmente de baixo custo para sintetizar. Com propriedades que incluem alta área superficial até cerca de 200m²/g e capacidade de troca aniônica possibilitaram que os HDL fossem aplicados na remoção de uma ampla gama de diferentes poluentes de ambientes aquosos, como os contaminantes emergentes, que incluem numerosos compostos orgânicos antropogênicos (pesticidas, produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais e corantes); oxianions, fosfato, metais, materiais radioativos e urânio (Goh *et al.* 2008, Gu *et al.* 2018, Li *et al.* 2020, Johnston *et al.* 2021, Taoufik *et al.* 2022).

A respeito dos corantes sintéticos, estes passaram a ser cada vez mais produzidos com o desenvolvimento e fortalecimento do setor industrial, seja têxtil, de papel, de alimentos ou farmacêutico. A indústria têxtil é a maior consumidora de corantes sintéticos sendo mais de 10.000 tipos usados e cerca de 800.000 toneladas produzidas anualmente. Para este setor a classificação dos corantes pode ser pelo método no qual é fixado à fibra têxtil, ou com base na estrutura química, ou com base na natureza da fibra fabricada: fibra de celulose (linho, algodão), de proteína (seda e lã) e fibras sintéticas (poliéster, polioacetato e polipropileno), sendo esta última classificação a mais atual (Figura 27) (Guaratini *et al.* 2000, Benincá 2012, Berradi *et al.* 2019, Slama *et al.* 2021)

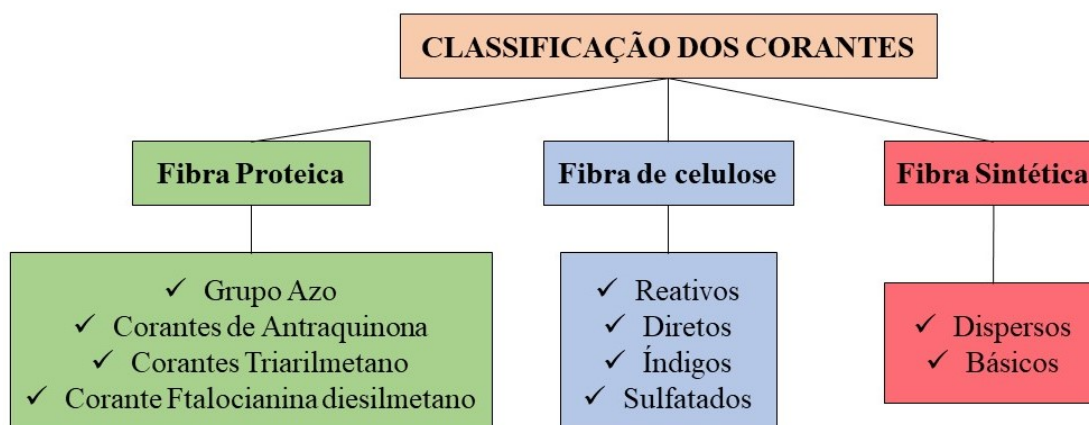


Figura 27- Classificação de corantes sintéticos com base no tipo de fibra têxtil.

A indústria de alimentos também utiliza corantes sintéticos com a finalidade de conferir cor a certos alimentos ou para realçar cores naturais dos alimentos, como por exemplo: em bebidas, gelatinas, chocolates, geleias, doces, sorvete e iogurtes). Cerca de 2.000

corantes diferentes são usados atualmente pelas indústrias alimentícias. No Brasil as Resoluções nº 383, 385, 387 e 388 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) aprovou para uso alimentar 11 tipo de corantes, que podem ser classificados em quatro grupos considerando a estrutura química (Figura 28) (Vieira *et al.* 2020, Shakoor *et al.* 2021).

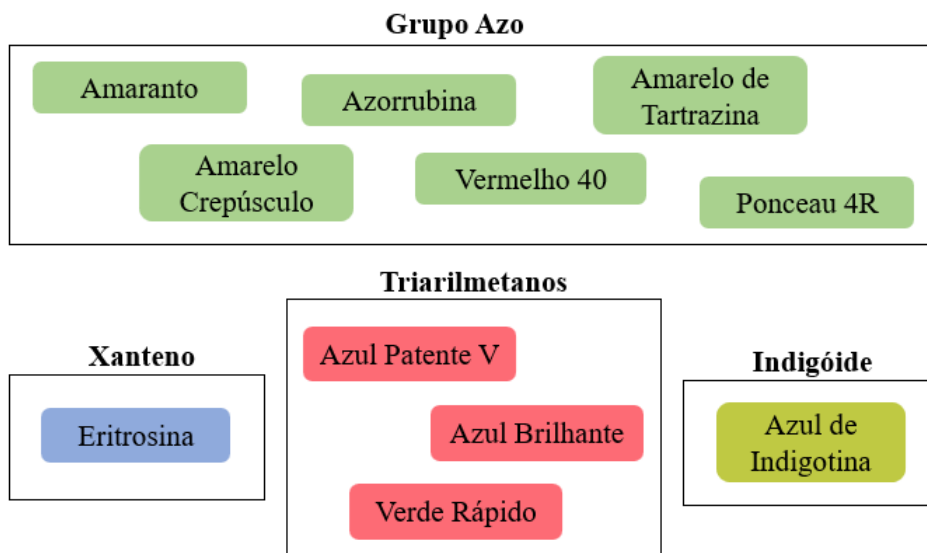


Figura 28- Classificação de corantes sintéticos com base na estrutura química.

3.4.3.1 Eritrosina ou Eritrosina B

É um corante aniônico, altamente solúvel em água, pertencente a classe dos xantenos com código E-127 (no Brasil). É obtido a partir da tinta do alcatrão do carvão, sendo constituído essencialmente por monohidrato de 2-(2,4,5,7-tetraiodo-3-oxidooxanthén-9-yl) benzoato dissódico e sua estrutura química está apresentada na Figura 29.

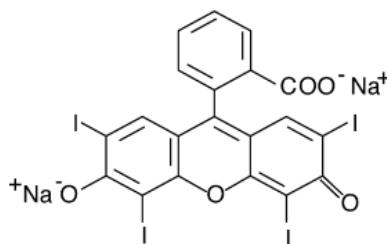


Figura 29- Estrutura química da eritrosina B.

Eritrosina é amplamente aplicada em uma variedade de materiais como fibras têxteis (lã, seda e náilon), em medicamentos, cosméticos, tintas de impressão, indicador biológico e diversos tipos alimentos, como: biscoitos, balas, chocolates, geleias, refrescos, cerejas, frutas em lata, recheios, itens de padaria, sorvetes, carne e etc (Ishikawa *et al.* 2003, Jesus *et al.*

2010, Apostol *et al.* 2015). Por ser um corante tóxico e de natureza cancerígena, vários estudos comprovaram que o consumo excessivo pode afetar a atividade da tireoide devido à presença de iodo na molécula, pode ainda induzir danos ao DNA nos órgãos gastrointestinais mesmo em uma dose baixa, reações alérgicas nos olhos, irritação da pele, mucosas e vias respiratórias superiores (Borzelleca *et al.* 1987, Sasaki *et al.* 2002, Eser *et al.* 2015)

A remoção da eritrosina B em solução aquosa ainda é pouco descrita e os materiais adsorventes empregados no seu processo de remoção são os bioadsorventes e carvão ativado, que apresentam alta capacidade de adsorção (q_e) (Tabela 2). Esse trabalho relata pela primeira vez a adsorção de eritrosina B por um hidróxido duplo lamelar ternário de MgFeAl.

Tabela 2- Os adsorventes relatados na literatura para a adsorção de eritrosina B.

Adsorventes	Eficiência (q_e)	Referências
Penas de galinha	15.43 mg/g	Gupta et al., 2006
TiO ₂ e ZnO	17.54 mg/g e 3.06 mg/g	Hasnat et al., 2007
Carvão ativado e mostarda sem óleo ativada	3935.81 mg/g	Jain et al., 2009
Montmorilonita	576.03 mg/g	Kaur et al., 2013
Quitosana magnética	116.27 mg/g	Eser et al., 2015
Cascas de sementes de abóbora	16.4 mg/g	Apostol et al., 2015
Carvão ativado de endocarpo da Terminalia catappa (amêndoa)	14.30 mg/g	Okoye et al., 2016
Carvão ativo de casca de limão	296 mg/g	Sharifzade et al., 2017
Carvão ativado de fibra de coco	3.8462 mg/g	Ikhazuangbe et al., 2017
Biomassa de Rhizopus arrhizus	355.9 mg/g	Salvi 2018

3.4.3.2 Ponceau 4R

É um composto aromático heterocíclico, aniônico, altamente solúvel em água e pertencente ao grupo azo com código E-124. A presença do grupo azo ($-N=N-$) na estrutura molecular do corante, normalmente ligando dois grupos aromáticos, determina sua classificação como corante azo. A fórmula $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, nome químico completo é trissódico (8Z)-7-oxo-8-[(4-sulfonatonaftalen-1-yl)hidrazinilideno]naftaleno-1,3-dissulfonato e sua fórmula estrutural é ilustrada na em Figura 30.

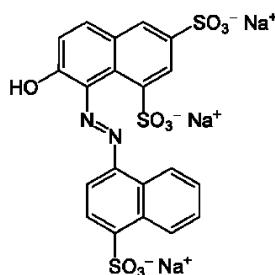


Figura 30- Fórmula estrutural do ponceau 4R.

Ponceau 4R é um corante alimentar, utilizado como aditivo alimentar em bebidas alcoólicas e não alcoólicas, vinhos de fruta, cidra, em géneros alimentícios como confeitaria, gelados comestíveis, sobremesas incluindo produtos lácteos aromatizados, compotas, geleias, frutas e legumes cristalizados, conservas de frutos vermelhos, aperitivos à base de batata, cereais, farinha ou amido, molhos, temperos, pickles, condimentos, chouriço e crustáceos pré-cozidos e etc (Leulescu *et al.* 2019).

Os corantes alimentares azo são extensivamente metabolizados pela microbiota intestinal em ácido sulfanílico e aminopirazolona após administração oral. Alguns estudos celulares/animais apontaram como a tartrazina, o Ponceau 4R, o Allura Red AC, o Brilliant Black BN e o Brown HT podem afetar o neurodesenvolvimento ou exercer propriedades carcinogênicas. Reações sensíveis após o consumo de Sunset Yellow FCF, Azo Rubine, amarantho, Ponceau 4R ou Allura Red AC também podem ocorrer em alguns indivíduos, como alterações de comportamento (hiperatividade, inquietação e distúrbios do sono) podem aparecer em crianças após a exposição a algumas cores azo em combinação com outros aditivos alimentares, como o benzoato de sódio (Villanõ *et al.* 2016, Castro *et al.* 2023).

Os corantes sintéticos são conhecidos como poluentes orgânicos e são utilizados como substâncias importantes e significativas em diversas indústrias, por esse motivo seu efeito nocivo ao meio ambiente é inevitável. Os materiais adsorventes empregados na remoção de ponceau 4R estão listados na Tabela abaixo.

Tabela 3- Materiais adsorventes utilizados na remoção de P4R e a eficiência de remoção ou capacidade máxima de adsorção (q_e).

Adsorventes	Eficiência (q_e)	Referências
Casca de café	19,87 mg/g	Castro et al. 2023
copolímero de poliamidoamina-ciclodextrina	254,3 mg/g	Li & Lei, 2012
Sílica gel organofuncionalizada	47 mg/g	Lima et al. 2016
Escamas de tilápia	134,40 mg/g	Zhu et al. 2013
ZnAl-LDH/PVA	16.13 mg/g	Balayeva et al. 2021
Nanocompósito de polipirrol-quitosana-óxido de grafeno	0.12 mg/g	Salahuddin et al. 2018
nanopartículas de TiO ₂ com carvão ativado	3.612 mg/g	Ernawati et al. 2023
nanofibras de quitosana/poliamida	482.2 mg/g	Li et al. 2019
carvão ativado de serragem de Capparis scabrida	72,1 mg/g	Valladares et al. 2019
ZnAl-HDL	33,34 mg/g	Balayeva, 2022
Óxidos misto derivados de HDL de Mg/Fe	99% de remoção	Autora, 2024

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DIGESTÃO ÁCIDA DO REJEITO DE LAVAGEM DE BAUXITA

O rejeito de bauxita coletado pela empresa foi cominuído e após realizou-se os procedimentos de preparação de amostra e quarteamento. Em seguida, uma alíquota, denominada RBX (rejeito de bauxita), foi separada para análise de fluorescência de raios X e difração de raios X (detalhes dos métodos estão descritos no item 4.3.1)

Para obtenção dos metais trivalentes foi realizada a digestão ácida do resíduo da lavagem da bauxita, em solução diluída de ácido clorídrico (1:1). A solução contendo 1 g de rejeito foi submetida à aquecimento, em uma chapa aquecedora, com o objetivo de liberar em solução o Al^{3+} e Fe^{3+} . Após aproximadamente 4 horas de aquecimento obteve-se uma solução amarelada que foi filtrada e denominada como *solução A* (Figura 31).

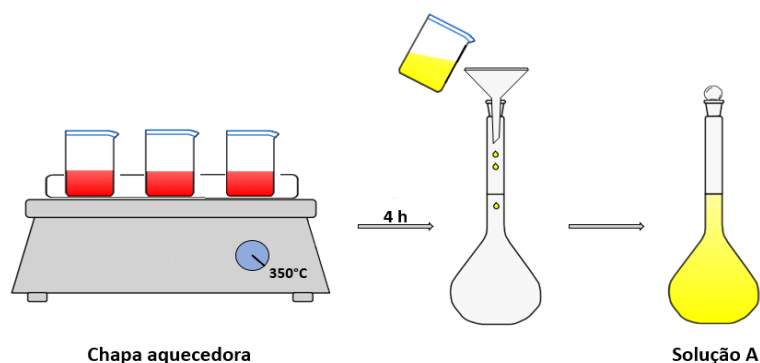


Figura 31- Fluxograma do tratamento químico do rejeito de lavagem de bauxita.

4.2 PREPARO DO HDL DE MgFeAl/NO_3 E ÓXIDOS MISTOS METÁLICOS (MMO)

Para a obtenção do HDL de MgFeAl/NO_3 foram adicionados 5,07g de $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 75 mL da *solução A*, correspondente a razão $\text{Mg:Fe} = 3$. Em seguida, uma segunda solução de NaOH (3 M) foi preparada e gotejada lentamente sobre a *solução A* mais o $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido, sob agitação constante. Após aproximadamente 3 horas de gotejamento houve a formação de um precipitado marrom. A solução contendo o precipitado foi submetida a tratamento térmico em estufa a 80°C por 4 dias. Posteriormente o precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada e seco à 50°C por 24 h (Figura 32). O produto final foi nomeado como HDL-PIR e aplicado na remoção de Eritrosina B (EB) em solução aquosa.

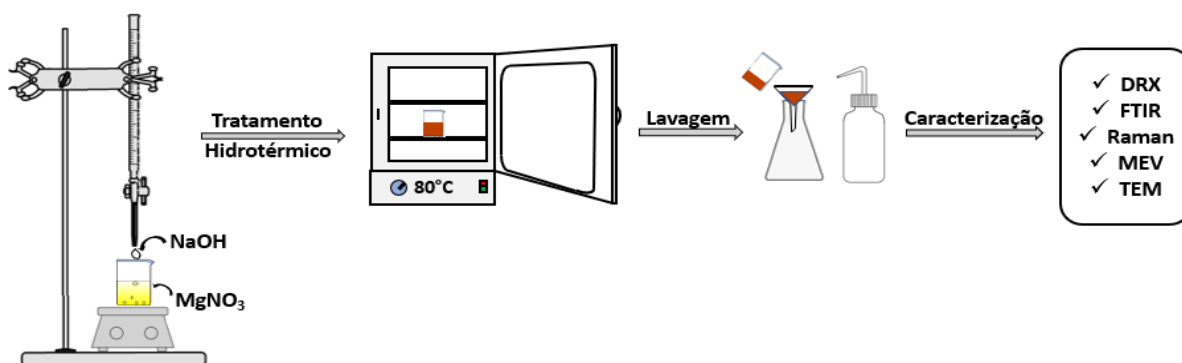


Figura 32- Ilustração das etapas de síntese para a obtenção dos HDL.

Para a obtenção do MMO o HDL-PIR foi calcinado em mufla a 400°C e 600°C por 4 horas e codificado como: CHDL- 400°C e CHDL- 600°C . Os óxidos foram caracterizados por DRX, FTIR, MEV, TEM e BET e aplicados na remoção de Ponceau 4R (P4R) em solução aquosa.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Para a identificação mineralógica do rejeito e produtos sintéticos foi empregado um difratômetro de raios X do modelo Empyrean da PANalytical disponível no Laboratório de Caracterização Materiais (LCM) do PPGG no Instituto de Geociências (UFPA). O equipamento possui um tubo de raios X cerâmico e anodo de Co ($K\alpha_1=1,790\text{\AA}$), filtro $K\beta$ de Fe, com voltagem de 40 kV, corrente de 35 mA e varredura DE 5 A 80° em 2θ . A identificação das fases foi feita com o auxílio do software HighScore X'pert Plus também da Panalytical.

4.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química do RBX foi obtida por fluorescência de raios X, disponível no Laboratório de Caracterização Materiais (LCM) do PPGG no Instituto de Geociências (UFPA), utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 kW. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQ Manager da PANalytical.

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Raman

Tais análises foram realizadas no laboratório da Faculdade de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). O espectro de infravermelho no médio (4000 a 400 cm^{-1}) foi obtido por um espectrômetro de absorção no infravermelho Fourier VERTEX 70 V, da marca Bruker. O espectro Raman foi obtido através do equipamento modelo Bruker RAM II FT-Raman acoplado ao espectrômetro VERTEX 70, bem como nitrogênio líquido detector Ge de alta sensibilidade resfriado.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e microanálise por EDS foi obtida em microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss e modelo SIGMA-VP com EDS IXRF modelo Sedona-SD acoplado, em condições de análise utilizando imagens de elétrons secundários, cujas condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = $80\text{ }\mu\text{A}$, voltagem de aceleração constante = 20 kV , distância de trabalho = $8,5\text{ mm}$, tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s . A análise foi realizada no Lab. de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV, do PPGG no Instituto de Geociências da UFPA.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A HR-TEM foi realizada no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em um equipamento TECNAI G2-20-FEI, com canhão termiônico de filamento de LaB₆, sendo a tensão aplicada de 200 kV , com resolução de linha de $0,24\text{ nm}$ e de ponto $0,10\text{ nm}$, aumento de $25\times$ a $1.100.000\times$. A HR-TEM permite a análise de características microestruturais dos compostos produzidos, particularmente morfologia e propriedades estruturais, quando em alta resolução.

4.3.6 BET

A área superficial específica (SSABET) e o tamanho dos poros foram analisados por adsorção-dessorção de N_2 a 77 K em um instrumento Quantachome, modelo Nova 2200. A análise foi realizada no laboratório de Análises Químicas, do PPGG no Instituto de Geociências da UFPA.

4.3.7 Espectroscopia de UV-visível

As concentrações de corante foram medidas com um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 com faixa de comprimento de onda de 190 - 1100 nm , largura de banda

espectral fixa de aproximadamente 1,5 nm, fonte única de lâmpada de pulso xenônio de espectro total. A absorvância máxima para o corante eritrosina B foi de $\lambda_{(\max)} = 526$ nm e o P4R foi de 510 nm. A análise foi realizada no laboratório de Análises Químicas, do PPGG no Instituto de Geociências da UFPA.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Todos os estudos de adsorção foram realizados por método de duplicata em frascos Erlenmeyer contendo 25 mL de solução dos corantes que foram agitados a 220 rpm em banho termostático (27°C), sob condições idênticas e determinado um valor médio. Para verificar a capacidade de sorção de HDL-PIR em contato com EB, foram realizados os seguintes experimentos, testando as seguintes variáveis: efeito do pH, do tempo de contato e da temperatura (Figura 33). Os dados obtidos compõem o primeiro artigo que foi publicado na revista Applied Clay Science em 2022.

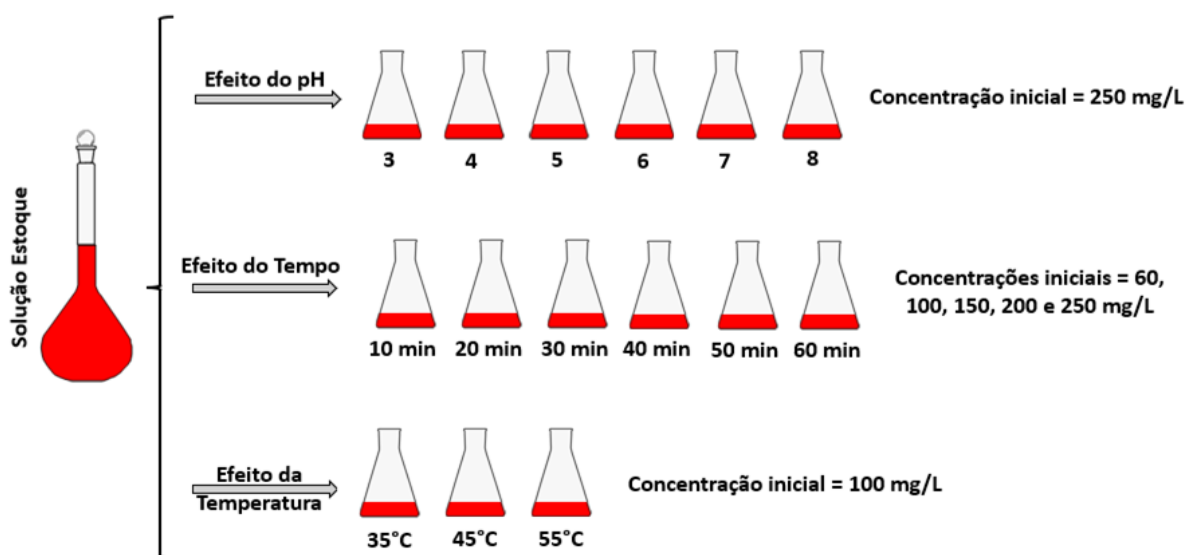


Figura 33- Fluxograma dos ensaios de adsorção com o corante eritrosina B.

Para os MMO, seu desempenho na remoção de P4R foi verificado através dos ensaios testando as seguintes variáveis: efeito do tempo de contato, da temperatura e o efeito da dosagem dos adsorventes (Figura 34). Em conjunto foi investigado a capacidade de regeneração estrutural do MMO, o chamado efeito memória e sua influência no processo de sorção. Os dados obtidos compõem o segundo artigo que foi submetido a revista Applied Clay Science em 22 de maio de 2024.

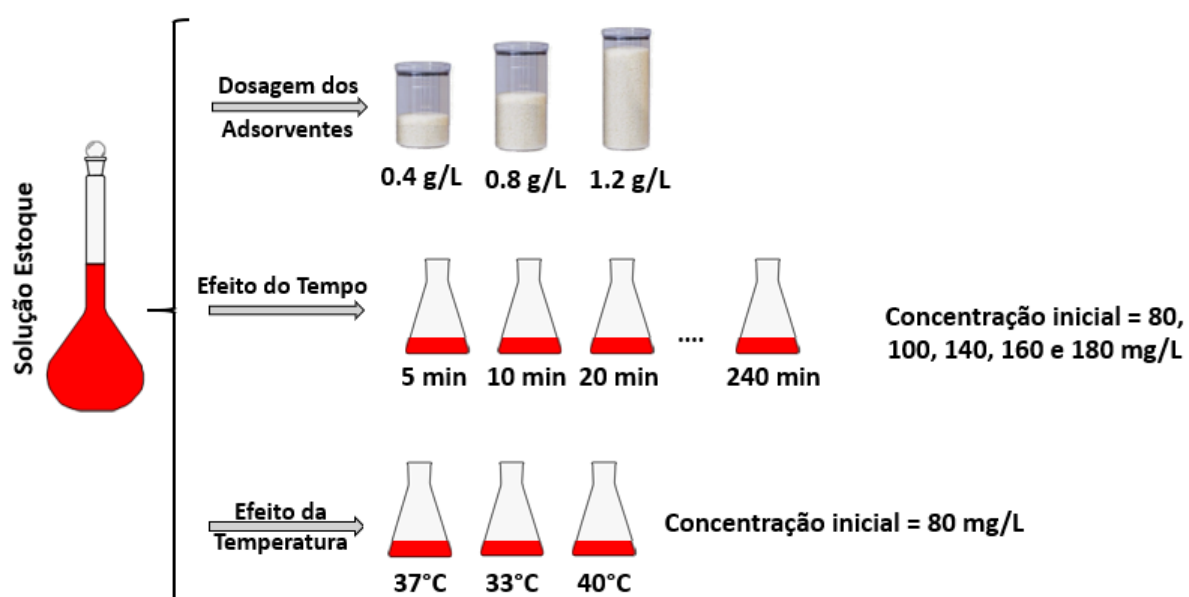


Figura 34- Fluxograma dos ensaios de adsorção com o corante ponceau 4R.

5 RESULTADOS

5.1 ARTIGO I: FROM MINING WASTE TO ENVIRONMENTAL REMEDIATION: A NANOADSORBENT FROM AMAZON BAUXITE TAILINGS FOR THE REMOVAL OF ERYTHROSINE B DYE

Applied Clay Science 222 (2022) 106482



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay



From mining waste to environmental remediation: a nanoadsorbent from Amazon bauxite tailings for the removal of erythrosine B dye

R.S. Nascimento^{a,*}, J.A.M. Corrêa^a, B.A.M. Figueira^b, P.A. Pinheiro^c, J.H. Silva^d, P.T. C. Freire^e, S. Quaranta^f

^a Postgraduate Program in Geology and Geochemistry, Federal University of Pará, Brazil

^b Postgraduate Program in Society, Environmental and Quality of Life, Federal University of Western Pará, Brazil

^c Department of Chemical Engineering, Federal University of Pará, Brazil

^d Science and Technology Center, Federal University of Cariri, Juazeiro do Norte, Ceará, Brazil

^e Department of Physics, Federal University of Ceará, Brazil

^f Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, CNR, Italy

ARTICLE INFO

Keywords:

Amazon region
Tailings
Reuse
Layered material
Adsorption
Erythrosine B

ABSTRACT

In this study, bauxite washing residues (i.e. mining tailings) from the Brazilian Amazon region were explored as low-cost precursor for the preparation of a pyroaurite-like (Mg-Fe-Al-NO₃) layered double hydroxides (LDH) nanoadsorbent. The synthesis was predicated on a simple co-precipitation approach in order to achieve a "low-end" adsorbing nanomaterial amenable to environmental remediation. The nanoadsorbent was structurally and morphologically characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and specific surface area measurements (BET method). The material was tested for erythrosine B removal from aqueous solutions. Effect of temperature, pH, contact time and initial dye concentration on the nanoadsorbent performances were also investigated. The LDH proved to be suitable for fast and efficient removal of erythrosine B. Indeed, almost complete dye adsorption on the nanostructured pyroaurite occurred in the first 20 min leading to an adsorption capacity (q_e) equal to 94.25 mg/g for a specific surface area of 81 m²/g. Kinetic experiments data were fitted with a pseudo-second order model resulting into R² equal to 0.995, whereas calculated q_e values (depending on the initial dye concentration) were very close to the experimental ones. Coefficients associated to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models (R_L , n , and K_T , respectively) revealed a strong interaction (i.e. affinity) between the dye and the nanoadsorbent allowing high amounts of erythrosine B to be retained on the LDH. Non-linear fits were found to describe more accurately the adsorption process than the corresponding linear regression procedures for every and each isotherm. Based on thermodynamic parameters, the adsorption process turned out to be spontaneous and endothermic in nature. As for temperature effects, dye removal rate (percentage) increased from 89% to 93% as the temperature was raised from 35 °C to 55 °C.

1. Introduction

The management of long-lived mining wastes is a multifaceted problem requiring solutions involving the scientific community, legislators, decision-makers and, ultimately, the entire populace. Specifically, ore extraction results into two main kinds of mining waste:

1. Mud, chemical residues, and sandy material generated during ore concentration (hydraulic washing, spiral classification, froth floatation for sulphides, alkaline or acid leaching, etc.), namely tailings,

are primarily stored in pounds confined by tailings dams (earth-fill embankment dams Lottermoser, 2010; Do Carmo et al., 2017; Lepänen et al., 2017). Mining tailings may possess fractions worth further extraction and/or reprocessing and may deserve additional concentration steps to recover usable metals (Kalamandeen et al., 2020).

2. Waste earth material (rocks, soil, and/or sediment) removed during the excavation process to access the ore, which are accumulated in spoil tips (or dump piles). Spoil tips are recycled already through land reclamation, re-vegetation (natural or artificial), or used in vine

* Corresponding author.

E-mail address: rsnufopa@gmail.com (R.S. Nascimento).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106482>

Received 31 July 2021; Received in revised form 18 February 2022; Accepted 2 March 2022
0169-1317/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

cultivation (Singh and Singh, 2006). Although spoil tips may also pose environmental risks (landslides and subterranean combustion in the case of dump piles derived from coal extraction), they are considered to be safer than tailings dams (Carmo et al., 2010).

The harmful effects brought about by mining tailings span from toxic metals resuspended in the air as dust to chemicals from ore processing entering the waterways, from heavy metals contaminating groundwater by leaching into soil to tailings dam breakages (Lottermoser, 2010). Therefore, reuse and/or reconversion of mining tailings into harmless and possibly high value-added materials has been urged by both mining industries and scientists. Among the countless kinds of mining tailings generated every year, bauxite washing residues have been regarded, together with red mud deriving from processing bauxite into alumina using the Bayer process, as potential candidates for large scale reuse due to the enormous environmental impact caused by extensive bauxite mining all over the world (more than 260 million tons of bauxite are extracted each year (Ruys, 2019)). Bauxite washing residues are by-products of the aluminum mineral refining stemming from disaggregation of secondary materials (for instance clay) and granulometric separation carried out during the mineral beneficiation process. The high Fe, Al, silica and, to a lesser extent, Ti content allows (like red mud) materials with unique properties (high-specific surface, porosity, layered structures, etc.) to be synthesized from such tailings (Antonias et al., 2007; Lage, 2018; Ujaczki et al., 2018).

Bauxite washing residues from the Brazilian Amazon region have been investigated and proposed as inexpensive raw materials for the production of geopolymers, mortar additives and nanostructures such as lamellar double hydroxides (LDHs) belonging to the Fe-Mg-Cl pyroaurite and Ca-Al-Cl hydrocalumite (Santiago et al., 2018; Nascimento et al., 2018; Azevedo et al., 2019; Nascimento et al., 2019; Racanelli et al., 2020) families. Nevertheless, such studies have been limited to the synthesis and characterization of LDHs and neither mining tailings (except manganese extraction residues employed for the chemical oxidation of azo dyes (Clarke et al., 2010; Clarke et al., 2013)) nor nanostructures synthesized from mining waste have ever been tested for applications other than construction materials.

Layered double hydroxides are (mainly synthetic) inorganic materials comprised of brucite-like sheets (Me^{2+} , Me^{3+} -OH) stacked along a piling axis leading to lamellar structures similar to natural occurring clays (hence the name of anionic clays). Nonetheless, the charge imbalance caused by replacing M^{2+} cations for M^{3+} into the original brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) structure reflects the intercalation of exchangeable anions (and water molecules) between the LDH platelets (Crepaldi and Valim, 1998). Because of their unique structural aspects, tunability of bulk and surface properties by simple synthetic routes and chemical methodologies, and ability to exchange/intercalate ions and molecules, LDHs have been emerging as promising materials for the removal of organic pollutants (e.g. anionic and cationic dyes, herbicides, pesticides and organic volatile compounds) by adsorption or through photo-degradation processes (Darmograi et al., 2015; Mourid et al., 2018; Lam et al., 2021).

Therefore, the present work investigates the adsorption properties of an Mg-Fe-Al- NO_3 LDH attained from Amazon bauxite washing residues with respect to the anionic dye erythrosine B (EB). This particular compound was chosen among different dyes to be adsorbed for plenty of reasons. First, EB is employed to color a wide range of commercial products such as fabrics (wool, silk and nylon), pharmaceuticals, cosmetics, foodstuff, etc. In spite of its almost ubiquitous use concerns about EB detrimental effects on human health (suspected carcinogenicity, iodine release affecting thyroid activity, allergic reaction in eyes etc.) have been raised over the years (Gupta et al., 2006; Silva et al., 2018). Second, EB belongs to a class of dyes (the xanthene dyes) which is notoriously recalcitrant (mostly due to their high solubility in water) to conventional wastewater treatments (e.g., biological activated sludge). Thus, numerous low-cost organic waste-derived and activated carbon-

based materials such as activated oil-free mustard (Jain and Sikarwar, 2009), pumpkin seed husks (Apostol et al., 2015), waste fungal *Rhizopus arrhizus* biomass (Salvi, 2018), activated carbon from coconut fiber and from *Terminalia Catappa* Endocarp (Ikhuangbe et al., 2017; Okoye et al., 2016) have been tested for the adsorption of erythrosine B. However, high costs and flammability (i.e. activated carbons) or relatively poor performances (i.e. biomass-derived adsorbents) have hindered the large-scale use of these materials. On the other hand, erythrosine B removal by means of adsorption on inorganic nanostructures (i.e. zeolites, nanostructured metal oxides, nanocomposites, etc. (Mousavi et al., 2018)) has rarely been reported. Particularly, to the best of our knowledge, EB adsorption by LDH has never been accounted before, although the process is supposed to benefit greatly from the nature of the adsorbent (layered material prone to anion exchange) and of the adsorbate (anionic dye).

2. Experimental

2.1. Materials

All reagents were of analytical grade and used without further purification. Magnesium nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sodium hydroxide (NaOH), hydrochloric acid (HCl) and erythrosine B were purchased from Sigma-Aldrich. Bauxite washing residues came from the east of the state of Pará (Northern Brazil).

2.2. The absorbent material preparation

About 4 g of bauxite residues (RBX) were treated in HCl (1:1 water solution) under stirring at 100 °C for 4 h in order to leach Fe^{3+} out of the iron oxyhydroxides (goethite and hematite, see further in the text) contained in the mining waste. The resulting solution was filtered to separate the RBX insoluble fraction (mostly Si-carrying species) from the soluble trivalent ions (Al^{3+} and Fe^{3+}), labelled as "mother solution" or "solution A" and stored for later use. 5.07 g of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were dissolved into 75 mL of solution A. A NaOH (3 mol·L⁻¹) solution was added drop by drop to solution A under constant stirring until pH 12 was reached and a brown precipitate began forming (after about 3 h). After being kept at 80 °C for 4 days the precipitate was washed with distilled water, filtrated and dried at 50 °C for 24 h. The resulting material was labelled as LDH-PIR.

2.3. Materials characterization

RBX elemental composition was obtained by means of X-ray fluorescence (XRF), using an Axios mineral sequential WDS spectrometer (Panalytical) equipped with a ceramic X-ray tube (Rh anode).

The structural analysis of both RBX and the synthesized material were performed by X-ray powder diffraction using a Panalytical Empyrean X-ray diffractometer (Co K α 1 radiation $\lambda = 1.790 \text{ \AA}$, Fe K β filter). Morphological investigation and EDS microanalysis on the nanoadsorbent prepared from the bauxite tailings were carried out by means of a Zeiss SIGMA-VP Scanning Electron Microscope, provided with an EDS IXRF equipment, under the following operating conditions: electron beam current = 80 μA , constant acceleration voltage = 20 kV, working distance = 8.5 mm, counting time for elemental analysis = 30 s. LDH nanoadsorbent's microstructural features were obtained by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) performed with a TECNAI G2-20-FEI electron microscope (equipped with a LaB₆ filament thermionic electron gun, at an applied voltage of 200 kV, with line resolution of 0.24 nm, point of focus 0.10 nm and magnification ranging from 25 to 1,100,000 $\times$). The FTIR spectra were collected by a Fourier VERTEX 70 V infrared absorption spectrometer (by Bruker) whereas Raman spectra were acquired by using a Bruker RAM II FT-Raman module coupled to the VERTEX 70 V instrument and to a liquid nitrogen cooled high-sensitivity Ge detector. The specific surface area

(SSA_{BET}) and pore size analysis were carried out by N₂ adsorption-desorption at 77 K using a Quantachrome Nova 2200 gas sorption analyser. Pore size distribution was determined by the BJH (Barrett-Joyner-Halenda) method from the desorption branch of the isotherm.

Dye concentrations during the adsorption tests in aqueous solution were measured spectrophotometrically (at the wavelength corresponding to the EB maximum absorbance, $\lambda_{(\max)} = 526$ nm) with a Varian Cary 50-type UV-vis. Double beam spectrophotometer (wavelength range 190–1100 nm, fixed spectral bandwidth of approximately 1.5 nm, Pulsed Xenon light full-spectrum single source).

2.4. Adsorption studies

The adsorption experiments were carried out in a set of 50 mL Erlenmeyer flasks containing 0.05 g of adsorbent and 25 mL of dye solution with initial concentrations of 60, 100, 150, 200 and 250 mg/L. The flasks were stirred at 220 rpm for 1 h in a thermostatic bath (27 °C). All samples were filtered through No. 42 filter paper prior to the UV-visible measurements. Each experiment was repeated three times under identical conditions and a mean concentration value was calculated. Dye removal (rate) percentage (%) and adsorption capacity (q_e) were computed through the following formulas:

$$\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (2)$$

where C_i is the initial dye concentration (mg/L); C_e is the equilibrium dye concentration (mg/L); V is the volume (L) of the dye solution; and M is the amount (in grams) of LDH.

2.5. Effect of pH

Experiments devoted to evaluate the pH influence on the dye adsorption by LDH were performed with an initial erythrosine B concentration of 250 mg/L. The solutions were stirred for 24 h at a speed of 220 rpm. Hydrochloric acid (0.1 M) and sodium hydroxide (0.1 M) were used to adjust the pH of the solutions in the 3–8 range.

2.6. Adsorption kinetics

The kinetic adsorption study was carried out for five different initial dye concentrations (60, 100, 150, 200 and 250 mg/L, as previously described). Samples were collected every 10 min over an hour-long period and the amount of dye adsorbed by the LDH materials was determined spectrophotometrically.

The adsorption mechanism was studied by taking advantage of pseudo-first (Eq. (3)) and pseudo-second order (Eq. (4)) kinetic models:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

where q_e and q_t are the adsorbed amounts (mg/g) of dye per gram of adsorbent at equilibrium and at time t (min), respectively. k₁ and k₂ are the pseudo-first order and pseudo-second order rate constants, respectively. Both models were evaluated for different initial dye concentrations and validation was based on the agreement between the experimental q_e and the one extrapolated by assuming a pseudo-first or a pseudo-second order kinetics.

2.7. Adsorption isotherms

Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms were used to model the dye adsorption process in terms of interactions between the adsorbent and the adsorbate. The equilibrium adsorption isotherms were determined by using adsorption data for every and each initial dye concentration and by averaging the values (for each and every initial concentration) over three different adsorption times (40, 50 and 60 min). The linear form of Langmuir isotherm is described by Eq. (5)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \quad (5)$$

where: q_e (mg/g) is the amount of dye adsorbed per mass unit of adsorbent, q_{max} (mg/g) is the maximum adsorption capacity, K_L (L g⁻¹) is the adsorbate-adsorbent interaction constant and C_e is the adsorbed dye equilibrium concentration (mg L⁻¹). The salient features of the Langmuir model (Nascimento et al., 2014) can also be accounted for by a dimensionless separation factor R_L:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

where C₀ (mg/L) is the initial dye concentration. Depending on the R_L value, the shape of the isotherm can be unfavourable (R_L > 1), linear (R_L = 1), favourable (0 < R_L < 1) or irreversible (R_L = 0).

The linear form of Freundlich isotherm is presented in Eq. (7):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

where K_F (mg g⁻¹) and 1/n are the constants of the Freundlich model, indicating the adsorption capacity and the heterogeneity of the adsorbent surface, respectively. In addition, if n > 1 (1/n less than 1) the adsorption is favourable, while if n < 1 (1/n greater than 1) the adsorption is unfavourable.

Finally, the linear form of the Temkin isotherm can be expressed by Eq. (8).

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e, \text{ where } B = \frac{RT}{b_T} \quad (8)$$

where K_T is the equilibrium binding constant corresponding to the maximum binding energy, q_e is the experimental adsorption capacity (mg/g), C_e is the concentration of dye adsorbed at equilibrium (mg/L), b_T is a constant proportional to the adsorption heat, R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹) and T is the absolute temperature (K).

2.8. Thermodynamic study

Temperature changes may impact on the interaction between the adsorbate and the adsorbent, and, consequently on the adsorption capacity. Ultimately, temperature variations also affect dye adsorption rate (percentage). Therefore, measuring the thermodynamic parameters associated to dye adsorption Gibbs adsorption free energy (ΔG°), adsorption enthalpy (ΔH°) and adsorption entropy (ΔS°) was instrumental in establishing certain characteristic of the process (i.e. identifying whether the dye removal occurs by chemisorption or physisorption, whether is exothermic or endothermic and, finally, if it is thermodynamically spontaneous). All thermodynamic quantities were extrapolated from the experimental data (i.e. adsorption isotherms) collected at different temperatures (35, 45 and 55 °C) by using the following equations:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

where K_d is the distribution coefficient for the adsorption. ΔH° and ΔS° were calculated from the slope and intercept of the Van't Hoff $\ln K_d$ versus $1/T$ plot, respectively. All the quantities appearing in Eqs. (9)–(11) have the usual meaning.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the Materials: RBX and LDH

RBX chemical composition (by XRF) is reported in Table 1. The residue contains high percentages of Fe_2O_3 (23.46% in weight) and Al_2O_3 (31.26% in weight), probably ascribable to the hematite and gibbsite minerals, respectively. The SiO_2 content (24.98% in weight) was attributed to the kaolinite and quartz phases. Results indicated that RBX can be an excellent starting material (due to the high iron and aluminum content) for the synthesis of pyroaurite.

The XRD patterns of both RBX and LDH are illustrated in Fig. 1. The bauxite washing residues showed kaolinite (PDF 029-1488), hematite (PDF 013-0534), gibbsite (PDF 029-0041), anatase (PDF-021-1272) and quartz (PDF-00-046-1045) (Fig. 1a) as major mineral phases. On the other hand, the presence of pyroaurite (PDF 00-025-0521, see Fig. 1b) in the synthesized material was verified by the main peaks at 12.71° ; 25.61° ; 39.3° ; 44.57° ; 52.4° ; 70.66° and 72.10° (2θ), corresponding to the (001) (and to its higher-order reflections, (003) and (006)), (012), (015), (018), (110) and (113) basal reflections of the Mg-Fe-Al LDH. As a result of nitrate ions intercalation between the inorganic lamellae, the LDH interlamellar spacing (d -spacing), calculated using Bragg equation ($n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$), turned out to be $8.09 \text{ \AA}$ (Kloppogge et al., 2002). The unit cell parameters were $a = b = 3.09 \text{ \AA}$, $c = 24.27 \text{ \AA}$ and $V = 197.93 \text{ \AA}^3$, matching the rhombohedral crystallographic system and the R-3 m space group. Crystallographic data proved to be in agreement with the established works of Hansen et al., (Hansen and Taylor, 1991 and Hansen and Koch, 1995) and Allmann (1968). Metal-to-metal interatomic distance, that is, the interspace between the Mg and Fe octahedra within a single LDH layer, derived from the parameter a ($a = 2d(110)$), was $3.09 \text{ \AA}$ (Cavani et al., 1991; Badreddine et al., 1999).

Fig. 2a shows the FTIR spectrum of LDH. The bands at 397 and 590 cm^{-1} correspond to the metal–oxygen (Mg–O and Fe–O, respectively) elongation modes. Conversely, the band centered at 839 cm^{-1} can be attributed to the ν_2 vibration mode of the nitrate group (NO_3^-) (Miyata, 1975). The bands at 3480 and 1638 cm^{-1} correspond to the O–H vibrations of the hydroxyl groups in the LDH and water molecules between the layers, respectively (Shabanian et al., 2020). In addition, the band at 1384 cm^{-1} was identified as the ν_3 asymmetric vibrational mode of the nitrate group (Kloppogge et al., 2002). Nevertheless, nitrate and carbonate bands close proximity in HDL nanostructures does not allow CO_3^{2-} intercalation between cationic layers to be ruled out (Zhang et al., 2008; Ahmed et al., 2012; Zhihao et al., 2017; Abdellaoui et al., 2019). Besides, the bands at the 116 , 466 and 530 cm^{-1} in the LDH Raman spectrum (Fig. 2b) belong to the metal–oxygen–metal bonds (Fe–O–Fe, Mg–O–Fe and Al–O–Al, respectively) in the structure of the lamellar material (Frost et al., 2010; Paikaray and Hendry, 2012; Zhitova et al., 2017). Finally, the bands observed at 711 and 1042 cm^{-1} account for the ν_4 folding mode and the ν_1 symmetric stretch mode of the nitrate ions, respectively (Islam et al., 2013; Al-Jaberi et al., 2015).

Table 1
RBX chemical composition.

Bauxite residues (RBX)				
Components	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2
(%) m/m	23.46	31.26	24.98	4.03
				LOI ^a
				16.44

^a Loss on ignition.

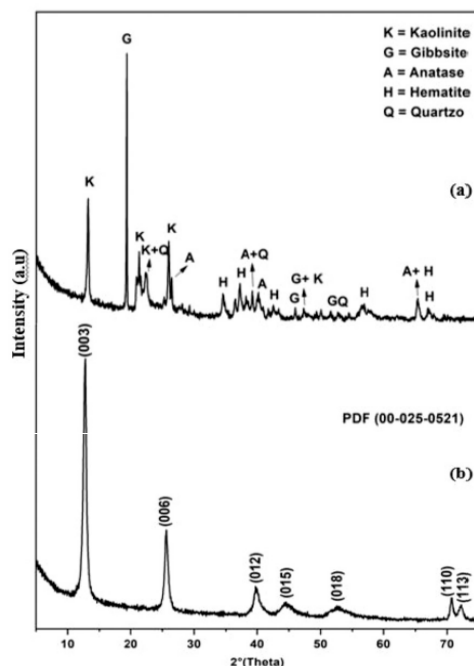


Fig. 1. XRD diffraction patterns of (a) RBX and (b) LDH.

The N_2 adsorption-desorption isotherm of Mg-Fe-Al LDH (Fig. 3) is of IV type(a), according to IUPAC classification, indicating that the synthesized material is mesoporous (pore diameter between 2 and 50 nm). The hysteresis loop (located between 0.3 and 1 (P/Po)) can be connected to the H-3 type one. Such a hysteresis is consistent with the behaviour of porous layered materials (e.g. clays, Thommes et al., 2015). Moreover, H-3 type hysteresis reveals that the mesoporous material possesses a large variety of pore sizes corresponding to open slit type cavities with a parallel plate structure (Zhang et al., 2016). SSA_{BET} of the synthesized LDH turned out to be $81 \text{ m}^2/\text{g}$. BJH pore size distribution was found to peak at $20.2 \text{ \AA}$, whereas the total pore volume was $0.212 \text{ (cm}^3/\text{g)}$.

Mg-Fe-Al- NO_3 LDH morphological characterization, performed by SEM-EDS and HR-TEM microscopy, is displayed in Fig. 4.

Specifically, sample surface appeared to be comprised of randomly agglomerated microcrystals with an average size smaller than $1 \mu\text{m}$ (Fig. 4a) and no long-range organization. A similar morphology was reported by Srankó et al. (2011) for $\text{Ba}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ LDHs. Nonetheless, it is worth noticing that layered double hydroxides synthesized from commercial precursors usually tend to be arranged in well-defined hexagonal plate-shaped crystals (Tóth et al., 2014) instead. EDS semiquantitative analysis accomplished on 4 different points of the sample revealed the following average chemical composition: 19,385% Mg, 7888% Fe and 4967% Al. The HR-TEM micrographs (Fig. 4b) showed that LDH mesoporous structure is composed of intergrown plate-shaped nanocrystals with an average regular size of 100 nm , slightly over the value reported by Nascimento et al. (2019) for MgFeAl-Cl^- LDH synthesized from bauxite extraction residues.

3.2. Adsorption studies

3.2.1. Effect of pH

pH directly affects the adsorption process by determining the surface

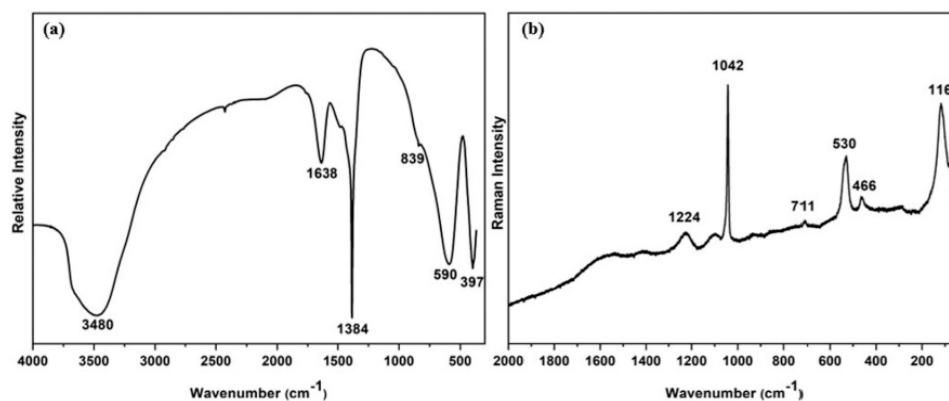
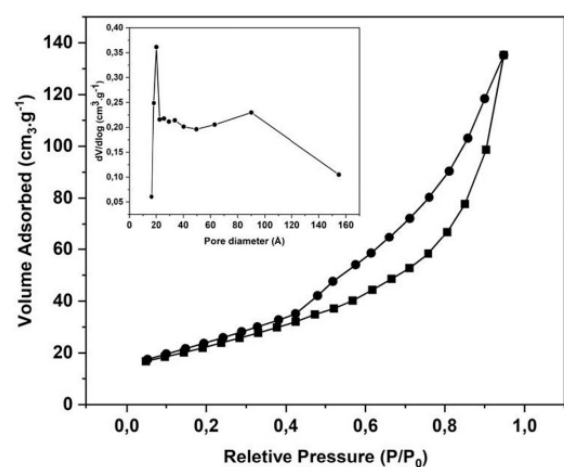


Fig. 2. Mg-Fe-Al LDH FTIR (a) and Raman (b) spectra.

Fig. 3. MgFeAl-HDL N₂ adsorption-desorption curves.

charge of the adsorbent and, therefore, the electrostatic interactions taking place between the LDH and the adsorbate (Toledo et al., 2005). As shown in Fig. 5 no significant change was observed in the adsorption of erythrosine B on the Mg-Fe-Al LDH in the 4–8 pH range (removal rate close to 83.6%). On the other hand, dye adsorption rate rose up to 98.3% as the pH reached 3. Such an increase in the removal rate may be due to the dye protonation in acidic environment. In fact, EB (an anionic dye with a double negative charge (A^{2-})) can precipitate as neutral dye (H_2A) at low pH values (Kaneko et al., 2010). Furthermore, OH groups in the LDH platelets are protonated around pH = 3 (Arrabito et al., 2020; Zhang and Evans, 2012) favoring the interaction with the anionic form of erythrosine B (before achieving the lamellar structure dissolution if pH is further lowered (Castro et al., 2018)). A similar behaviour was observed by Lafi et al., 2016 while studying the adsorption of anionic dye from Congo red on Mg-Al-LDH.

3.2.2. Contact Time effect

Contact time is an important parameter defining the adsorption kinetics for a given initial concentration of the dye. A graph reporting the amount of erythrosine B adsorbed over the LDH vs contact time for different initial dye concentrations is shown in Fig. 6. Equilibrium was reached, for concentrations between 60 and 200 mg/L, in about 20 min

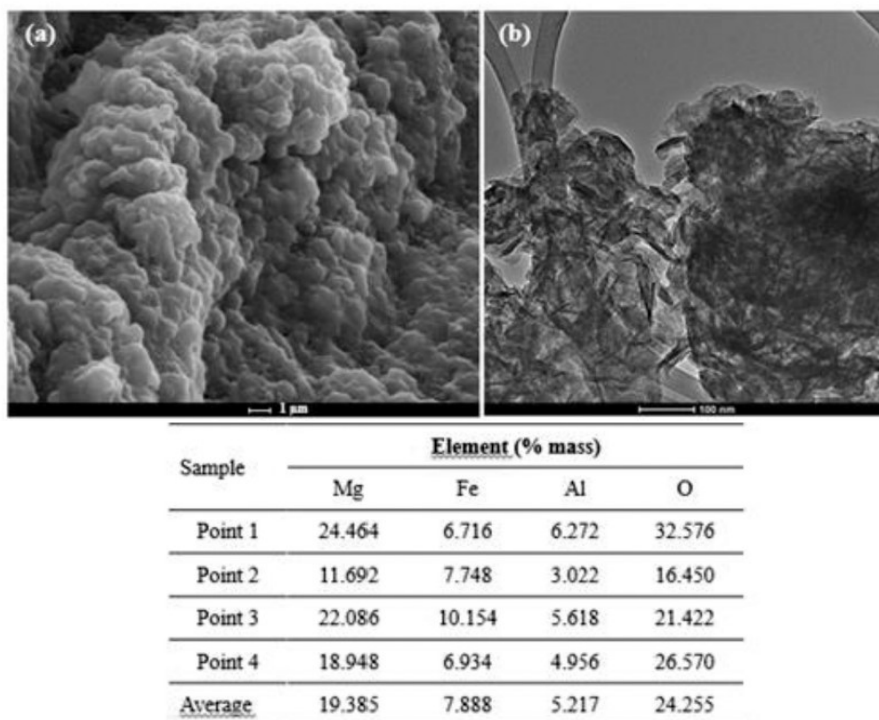
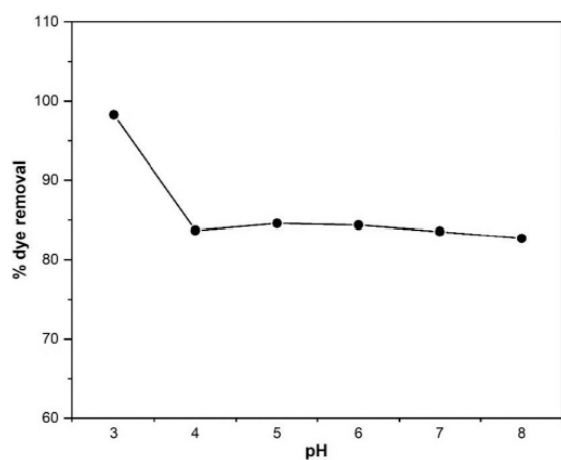
(rapid increase in the amount of adsorbed dye followed by a plateau). On the contrary, in the case of higher EB concentrations (i.e. 250 mg/L) almost 30 min were required to reach the equilibrium. Furthermore, as the initial dye concentration was raised the adsorption capacity increased as well. For instance, q_e values passed from 26.86 to 94.25 (mg/g), as the initial concentration increased from 60 to 250 mg/L, respectively.

3.2.3. Adsorption kinetic

Kinetic constant referring to pseudo-first order (K_1) adsorption reaction was extrapolated from the $\ln(q_e - q_t)$ versus t graph reported in Fig. 7 by applying Eq. (3). Correlation coefficients (R^2) for each initial dye concentration were calculated and listed in Table 2. Unfortunately, the linear model was not able to describe accurately the experimental results, as the calculated q_e values were quite lower than their experimental counterparts. For instance, the experimental q_e value for the 60 mg/L initial concentration was 26.5 (mg/g), while the corresponding calculated q_e was 0.173 (mg/g). Indeed, the correlation coefficients R^2 obtained for all the studied concentrations were found to be very low (less than 0.7706). Thus, pseudo-first order kinetic was not adequate to model the EB adsorption by LDH. Similar results were attained by Kaur and Datta (2013) for the adsorption of erythrosine B by montmorillonite with initial dye concentrations ranging from 50 to 200 mg/L (Neither q_e nor R^2 had matched the experimental data).

Fig. 8 shows the t/q_t versus t curves utilized to calculate the parameters q_e , K_2 and R^2 (Table 3) according to a pseudo-second order kinetics (see Eq. (4)). Needless to say, the fit was closer to the experimental points than the previous linear one. For example, the experimental values of q_e for 60 and 100 mg/L were 26.5 and 42.1 (mg/g), and the results obtained from the calculated q_e were exactly 26.5 and 42.5 (mg/g), respectively. These findings demonstrated that erythrosine B dye adsorption in aqueous solution by Mg-Fe-Al LDH can be reasonably described by a pseudo-second order kinetic model. Regarding the correlation coefficients, all R^2 values obtained were close to 1, which reinforces the applicability of the model. The results are in accordance with the work of Apostol et al. (2015) where the ability of pumpkin seed husks to remove erythrosine B was also evaluated by means of a pseudo-second order kinetic model. It is worth noticing that the increase in the initial concentration of the dye led to a decrease in the K_2 adsorption rate constants, suggesting that several mechanisms such as ion exchange and physical adsorption are likely to be involved in the process (Apostol et al., 2015).

However, surface adsorption on the brucite layers (favored by material porosity) may be the dominant mechanism for erythrosine removal rather than anion exchange. In order to verify whether anion

Fig. 4. SEM-EDS analysis (a); HR-TEM (b) of MgFeAl-NO₃ LDH.Fig. 5. pH effect on the adsorption of the EB by MgFeAl-LDH (adsorbent dosage: 0.05 g, V = 25 mL, C₀ = 250 mg/L⁻¹).

exchange contribute significantly to erythrosine removal, XRD was performed on the LDH material after dye adsorption (see Fig. 9). In spite of anion exchange being an ordinary process occurring within LDH layers, strong indications of dye intercalation into the anionic clay structure are currently lacking in the present case. Indeed, the new diffraction pattern showed no shift in the diffraction peaks with respect to the pristine LDH sample. Particularly, the 13 (2°0) peak, belonging to

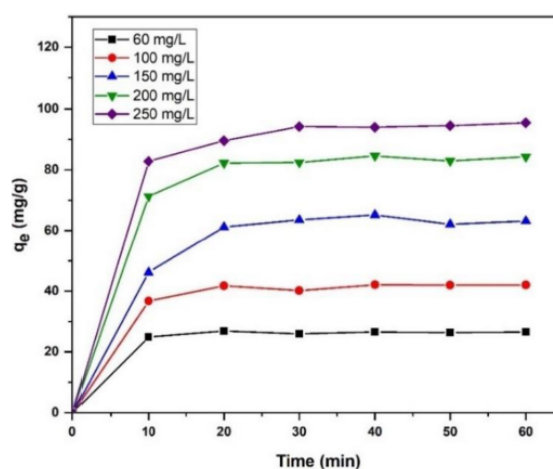


Fig. 6. Contact time effect on the EB adsorption (Adsorbent mass: 0.05 g, V = 25 mL. Stirring = 220 rpm. pH = 8.0).

the (003) crystallographic plane and associated to the LDH basal spacing, was not displaced (i.e. shifted down) by erythrosine adsorption. Being basal space distance usually affected by intercalation of ions, anion exchange does not seem to be the main mechanism responsible for dye removal. Nevertheless, anion exchange (and the configurational entropic disorder stemming from it) cannot be completely excluded.

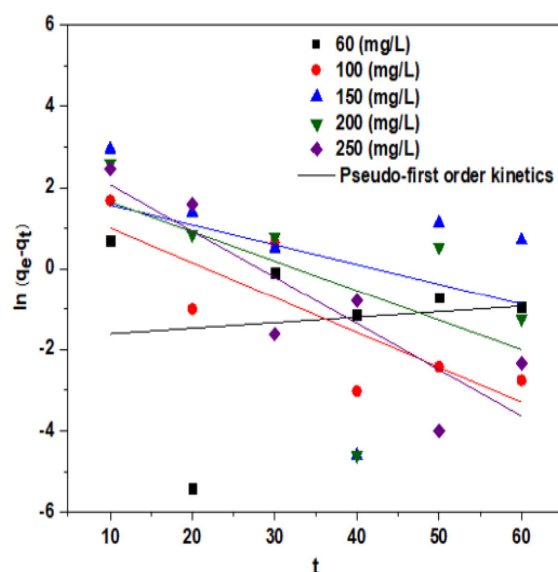


Fig. 7. Pseudo-first order kinetic model applied to the adsorption of EB for different initial dye concentrations. (Adsorbent dosage: 0.05 g. V = 25 mL. Stirring = 220 rpm. pH = 8.0.).

Table 2
Pseudo-first order kinetic parameters for the adsorption of EB on LDH.

C_0 (mg/L)	Pseudo-first order parameters			
	q_e exp. (mg/g)	q_e calc. (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2
60	26.542	0.173	0.0003	0.0144
100	42.049	6.454	-0.0022	0.6831
150	65.216	7.832	-0.0012	0.1265
200	84.610	10.698	-0.0018	0.3012
250	93.999	24.740	-0.0029	0.7706

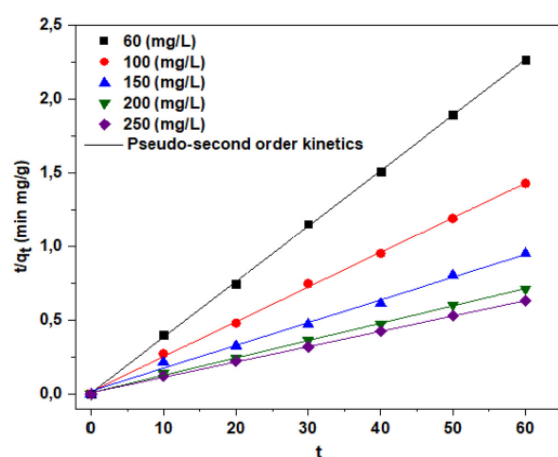


Fig. 8. Pseudo-second order kinetic model applied to the EB adsorption at different initial dye concentrations. (Adsorbent dosage: 0.05 g. V = 25 mL. Stirring = 220 rpm. pH = 8.0.).

3.2.4. Adsorption isotherms

The shapes of the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms are presented in Fig. 10, while the average (over three adsorption times: 40, 50 and 60 min) c_e and q_e values, their standard deviations, linear and non-linear isotherm parameters are reported in Table 4. All three models

Table 3

Pseudo-second order kinetic parameters for the adsorption of EB on LDH.

C_0 (mg/L)	Pseudo-second order parameters			
	q_e (exp). (mg/g)	q_e (calc). (mg/g)	K_2 (g.mg. min^{-1})	R^2
60	26.542	26.546	0.164	0.9997
100	42.049	42.445	0.031	0.9991
150	65.216	64.935	0.011	0.9954
200	84.610	85.106	0.014	0.9991
250	93.999	96.432	0.011	0.9993

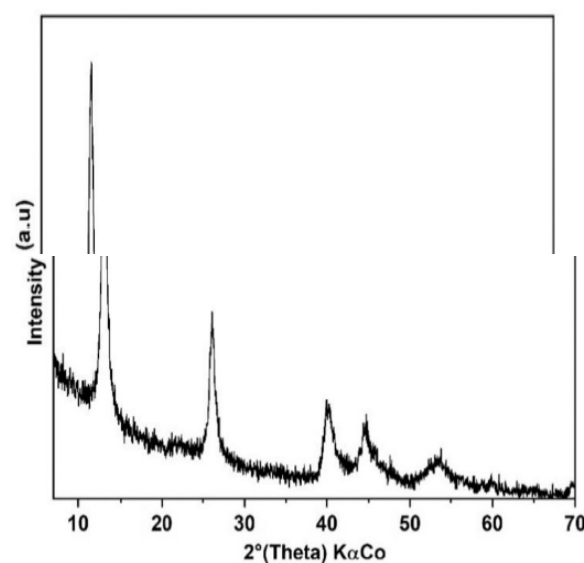


Fig. 9. XRD diffraction pattern on the LDH material after absorbing Erythrosine B.

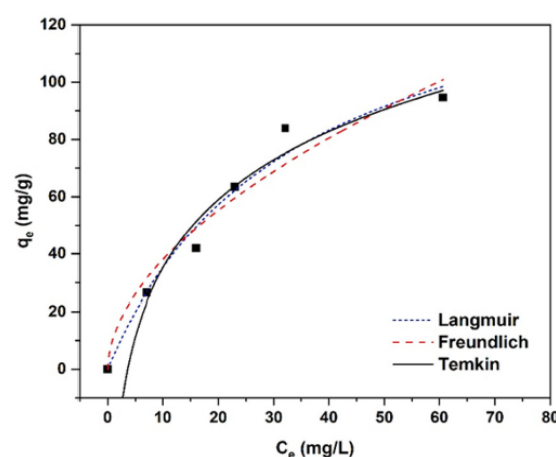


Fig. 10. EB adsorption isotherms. (Adsorbent dosage: 0.05 g. V = 25 mL, Stirring = 220 rpm. pH = 8.).

show favourable shapes of the corresponding adsorption isotherm curve, justifying the considerable amount of dye retained per unit of mass of adsorbent (Nascimento et al., 2014).

The linear and nonlinear values for the R_L and R^2 parameters of the Langmuir isotherm imply an accurate depiction of the adsorption phenom by the proposed model. For instance, R_L values are between 0 <

Table 4
Average ce and qe , standard deviation, constants for Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms.

Concentrations		Average (mean)	Standard deviation	Model	Parameters	Non-linear	Linear
60 (mg/L)	c_e (mg/L)	7.07	0.140	Langmuir	q_{max}	152.48	153.85
	q_e (mg/g)	26.46	0.070		K_L	0.030	0.029
	c_e (mg/L)	16.00	0.067		R_L	0.210	0.217
100 (mg/L)	q_e (mg/g)	42.00	0		R^2	0.976	0.923
	c_e (mg/L)	23.00	2.579		$1/n$	0.542	0.637
	q_e (mg/g)	63.50	1.289		n	1.845	1.569
150 (mg/L)	c_e (mg/L)	32.13	1.501	Freundlich	K_F	10.893	7.854
	q_e (mg/g)	83.94	0		R^2	0.956	0.947
	c_e (mg/L)	60.68	1.202		b_T	72.040	34.409
200 (mg/L)	q_e (mg/g)	94.66	0.601	Temkin	K_T	0.277	0.277
					R^2	0.972	0.945

$R_L < 1$, confirming the favourable adsorption and the large affinity of the dye for the solid phase compared to the liquid one. The high value (152.48 mg/g of maximum adsorption capacity (q_{max}), corroborates the high adsorption efficiency of the layered material with respect to the dye under investigation. Eser et al. (2015) and Sharifzade et al. (2017) also reported remarkable q_{max} , 116.3 and 296.0 (mg/g), for the adsorption of erythrosine B, using fairly more expensive adsorbents (magnetic chitosan and lemon peel activated charcoal, respectively). The satisfying results achieved by applying the Langmuir model strongly support the hypothesis that the dye adsorbs on the LDH by occupying all the available adsorption sites until the formation a monolayer is completed.

The Freundlich empirical model, based on multilayer adsorption over heterogeneous surfaces, was also successfully applied to the LDH-erythrosine B system despite the difference between the linear and non-linear parameters. Nevertheless, n was found to be between 1 and 2 ($n = 1.845$ and $n = 1.569$ for the non-linear and linear fit, respectively). The higher n is (the lower $1/n$ is), the stronger the interaction between adsorbate and adsorbent (Nascimento et al., 2014). Besides, the closer to zero ($1/n$) is, the more heterogeneous the surface of the adsorbent (Apostol et al., 2015).

The Temkin isotherm model takes into account the effects of indirect adsorbate/adsorbent interactions on the adsorption process and assumes that the heat of adsorption (related to b_T) decreases linearly as surface coverage increases. The high value of the b_T constant revealed a strong interaction between the dye and the Mg-Fe-Al LDH (Sharifzade et al., 2017) probably brought about by the electrostatic attraction occurring between the adsorbate and the adsorbent.

3.2.5. Thermodynamic study

Thermodynamic parameters (Table 5) calculated from the Van't Hoff plot (Fig. 11), demonstrate (negative values of ΔG°) the spontaneous nature of the adsorption process and verify the great affinity of nano-adsorbent for the adsorbate. In addition, the positive value of the adsorption enthalpy change (ΔH°) and the increase in the ΔG° values as the temperature is raised confirmed the endothermic nature of the adsorption. Furthermore, the temperature increase led to an increment of the dye removal rate from 89% (35 °C) to 93% (55 °C) (Fig. 12). Positive ΔS° values may be caused by an entropy increase at the solid/liquid interface associated to structural changes in both the adsorbate and the adsorbent (Ikhazuangbe et al., 2017; Sharifzade et al., 2017).

This effect seems to be consistent with a dye removal mechanism mainly based on surface adsorption (as inferred in Section 3.2.3) due to the interaction between the anionic dye and the positively charged

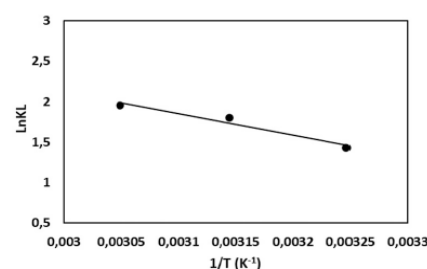


Fig. 11. Van't Hoff graphs to extrapolate thermodynamic parameters. (Adsorbent dosage: 0.05 g. $C_0 = 100$ mg/L. $V = 25$ mL. T: 35, 45 and 55 °C. Stirring = 220 rpm. pH = 8.0).

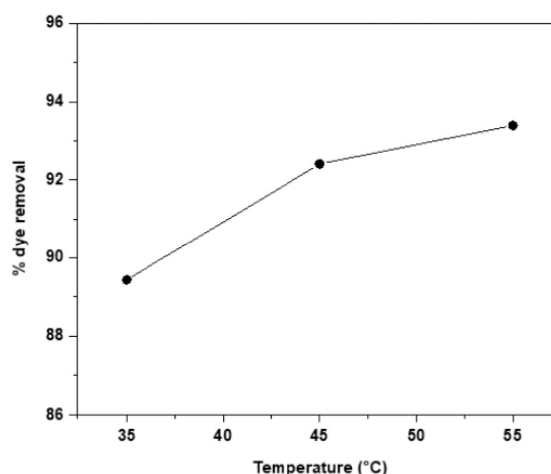


Fig. 12. EB dye removal rate dependence on temperature.

surface brucite-like layers (containing both divalent and trivalent ions). In fact, intercalation of erythrosine into the LDH layers should imply a negative ΔS° related to a marked decrease of the degree of freedom of the anionic dye by limiting the translational and rotational motion of erythrosine molecules. On the other hand, the molecules of solvent (water) adsorbed on the LDH's surface and displaced by the erythrosine B should gain more translational entropy than is lost by the adsorbate ions, allowing for a total increase of the entropy at the solid/liquid interface (Peng et al., 2009).

Table 5
Thermodynamic parameters values for the EB dye removal with Mg-Fe-Al LDH.

Thermodynamic Parameters				
ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
308 K	318 K	328 K		
-3.659	-4.771	-5.323	22.059	83.788

4. Conclusion

A new, low-cost, LDH adsorbent for the removal erythrosine B dye from aqueous solutions was prepared by converting Fe- and Al-rich bauxite washing residues ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 23.46\%$) and $\text{Al}_2\text{O}_3 = 31.26\%$) into a pyroaurite-like (Mg-Fe-Al) material.

The LDH characterization results highlighted the formation of a single layered phase with high crystallinity, crystal size smaller than 1 μm , an interlamellar basal spacing of 8.09 Å and a distance between the centers (Mg, Fe or Al atoms) of adjacent octahedra equal to 3.09 Å. Specific surface area of the nanoadsorbent was found to be relatively high (81 m^2/g), whereas pore size distribution peaked at around 20.2 Å with a total pore volume amounting to 0.212 (cm^3/g).

The adsorption results indicated that, in the 4–8 pH range, the removal rate of the erythrosine B dye was greater than 80% even using only 50 mg of adsorbent. The adsorption process was observed to be fast regardless of the initial adsorbate concentration (60, 100, 150, 200 and 250 mg/L). In fact, high amounts of dye were removed from solution within the first 20 min (i.e. contact time), while the adsorption equilibrium was reached after 30 min. A dye removal mechanism mainly relying on surface adsorption was hypothesized.

The pseudo-second order kinetic model was in perfect agreement with the experimental data and presented R^2 values very close to 1. The three adsorption isotherms also fitted well the experimental data. Based on Langmuir's parameters, the maximum adsorption capacity was 152.48 mg/g and R_L equal to 0.210 stressing the favourability of the process. The values of the parameters $n = 1.845$ (Freundlich) and $b_T = 72.04$ (Temkin) revealed a strong interaction between the dye and the Mg-Fe-Al LDH.

Credit author statement

Author name	Contributions
R. S. Nascimento	Conceptualization, methodology, writing-original draft, writing-review, validation, visualization, data curation, investigation.
J.A.M. Corrêa	Conceptualization, methodology, characterizations, resources, writing-original draft, writing-review and editing supervision and funding acquisition.
B. A. M. Figueira	Conceptualization, methodology, project administration, resources, writing-original draft, writing-review, funding acquisition
P.A. Pinheiro	Methodology, writing-original draft, visualization
J.H. Silva	Methodology, validation, investigation.
P.T.C. Freire	Methodology, writing-original draft, writing-review and editing.
S. Quaranta	Conceptualization, methodology, writing-original draft, writing-review, visualization, data curation

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support of the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes/Brazil), the National Council for Scientific and Technological Development-CNPQ (420169/2016-4) and the Department of Physics of the Federal University of Ceará (UFC/Brazil), which contributed to the characterization of the Mg-Fe-Al LDH.

References

- Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Barriga, C., 2019. Nanohybrid layered double hydroxides used to remove several dyes from water. *ChemEngineering* 3 (41).
- Ahmed, A.A.A., Talib, Z.A., Hussein, M.Z.B., Zakaria, A., 2012. Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. *J. Solid State Chem.* 191, 271–278.
- Al-Jaberi, M., Naille, S., Dossot, M., Ruby, C., 2015. Interlayer interaction in CaFe layered double hydroxides intercalated with nitrate and chloride species. *J. Mol. Struct.* 1102, 253–260.
- Allmann, R.V., 1968. Magnesium aluminium carbonate hydroxide tetrahydrate: a discussion. *Am. Mineral.* 53, 1057–1059.
- Antonassi, J.L., Sant'Agostino, L.M., Gobbo, L.A., Ratti, G., Kahn, H., 2007. Caracterização Mineralógica de Bauxitas de Porto Trombetas, Pa. *Anais. XXII ENTMME / VII MSHMT- Ouro Preto-MG, Brazil.*
- Apostol, L.C., Ghinea, C., Alves, M., Gavrilescu, M., 2015. Removal of Erythrosine B dye from water effluents using crop waste pumpkin seed hulls as adsorbent. *Desalin. Water Treat.* 1–24.
- Arrabito, G., Pezzilli, R., Prestopino, G., Medaglia, P.G., 2020. Layered double hydroxides in bioinspired nanotechnology. *Crystals* 10 article number 7.
- Azevedo, T.F., Nascimento, R.S., Figueira, B.A.M., Moreira, T.A.S., Ferreira, A.P., Fernandes, O.J.C., 2019. Characterization of Amazon bauxite washing tailings for environmentally sustainable geopolymer cement production. In: *Anais... XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte-MG, Brazil.*
- Badreddine, M., Legroui, A., Barroug, A., Roy, A.D., Besse, J.P., 1999. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. *Mater. Lett.* 39, 391–395.
- Carmo, F.F., Lanchotti, A.O., Kamino, L.H., 2010. Mining waste challenges: environmental risks of gigatons of mud, dust and sediment in megadiverse regions in Brazil. *Sustainability* 12, 1–13.
- Carmo, F.F., Kamino, L.H.V., Tobias, R., de Campos, I.C., Silvino, G., de Castro, K.J., Mauro, M.L., Rodrigues, N.U., de Souza Miranda, M.P., 2017. Tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. *Perspect. Ecol. Conserv.* 15, 145–151.
- Castro, G.F., Ferreira, J.A., Eulálio, D., Souza, S.J., Novaes, S.V., Novaes, R.F., Pinto, F.G., Tronto, J., 2018. Layered double hydroxides: matrices for storage and source of boron for plant growth. *Clay Miner.* 53, 79–89.
- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11, 173–301.
- Clarke, C.E., Kiehl, F., Talbot, H.M., Johnson, K.L., 2010. Oxidative decolorization of acid azo dyes by a Mn oxide containing waste. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1116–1122.
- Clarke, C.E., Kiehl, F., Johnson, K.L., 2013. The oxidation of acid azo dye AY 36 by a manganese oxide containing mine waste. *J. Hazard. Mater.* 246–247, 310–318.
- Crepaldi, E.L., Valim, J.B., 1998. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Revista Química Nova* 21 (3), 300–311.
- Darmograi, G., Prelot, B., Layrac, G., Tichit, D., Gassin, G.M., Salles, F., Zajac, J., 2015. Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg–Al Layered double Hydroxide. *J. Phys. Chem. C* 119, 23388–23397.
- Eser, A., Aydemir, T., Becerik, S., Dinçer, A., 2015. Removal of erythrosine dye from aqueous solutions using magnetic chitosan with erythrosine as imprinted molecules. *Desalin. Water Treat.* 1–9.
- Frost, R.L., Palmer, S.J., Theiss, F.L., 2010. Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcites based on the formula $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Raman Spectrosc.* 42, 1163–1167.
- Gupta, V.K., Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J., 2006. Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. *J. Colloid Interface Sci.* 304, 52–57.
- Hansen, H.C.B., Koch, C.B., 1995. Synthesis and characterization of pyroaurite. *Appl. Clay Sci.* 10, 5–19.
- Hansen, H.C.B., Taylor, R.M., 1991. The use of glycerol intercalates in the exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , NO_3^- , or Cl^- in Pyroaurite - type compounds. *Clay Miner.* 26, 311–327.
- Ikhuangbe, P.M.O., Kamen, F.L., Opebiyi, S.O., Nwakaudo, M.S., Onyeluchey, O.E., 2017. Equilibrium isotherm, kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of erythrosine dye onto activated carbon from coconut fibre. *Int. J. Adv. Eng. Res. Sci.* 4 (5), 48–54.
- Islam, M.R., Guo, Z., Rutmana, D., Benson, T.J., 2013. Immobilization of triazabicyclodecene in surfactant modified Mg/Al layered double hydroxides. *RSC Adv.* 3, 24247–24255.
- Jain, R., Sikarwar, S., 2009. Adsorptive removal of Erythrosine dye onto activated low cost de-oiled mustard. *J. Hazard. Mater.* 164, 627–633.
- Kalamandeen, M., Gloor, E., Johnson, I., 2020. Limited biomass recovery from gold mining in Amazonian forests. *J. Appl. Ecol.* 57, 1730–1740.
- Kaneko, E., Yasuda, H., Higurashi, A., Yoshimura, H., 2010. Spot test of urinary protein using Erythrosin B and a membrane film. *Analyst* 135 (7), 1564–1568.
- Kaur, M., Datta, M., 2013. Adsorption equilibrium and kinetics of toxic dye-erythrosine B adsorption onto montmorillonite. *Sep. Sci. Technol.* 48, 1370–1381.
- Kloprogge, J.T., Wharton, D., Hickey, L., Frost, R.L., 2002. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite. *Am. Mineral.* 87, 623–629.
- Lafi, R., Charradi, K., Djebbi, M.A., Amara, A.B.H., Hafiane, A., 2016. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al-layered double hydroxide. *Adv. Powder Technol.* 27 (1), 232–237.
- Lage, N.M., 2018. Aproveitamento do Rejeito da Bauxita da Mina de Juruti por Flotação. *Dissertação (Engenheira de Minas). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-Brazil.*
- Lam, V.T., Dao, T.-U.T., Nguyen, H.-T.T., Nguyen, D.T.C., Le, H.T.N., Nguyen, H.T.T., Do, S.T., Loc, H.H., Nguyen, T.D., 2021. Process optimization studies of Congo red dye adsorption onto magnesium aluminium layered double hydroxide using response surface methodology. *Pol. J. Environ. Stud.* 30 (1), 679–687.

- Leppänen, J.J., Weckström, J., Korhola, A., 2017. Multiple mining impacts induce widespread changes in ecosystem dynamics in a boreal lake. *Sci. Rep.* 7, 1–11 art. numb.
- Lottermoser, B., 2010. *Mine Wastes*. Springer, Berlin/Heidelberg, Germany.
- Miyata, S., 1975. The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties - I: the systems Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3 , Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^- , Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^- and Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^- . *Clay Clay Miner.* 23, 369–375.
- Mourid, E., Lakraimi, M., El Khattabi, E., Abridi, S.E., Benaziz, L., Elkhattabi, Berraho, M., 2018. Use of calcined layered double hydroxide [Zn_2 - Al - CO_3] for removal of textile dye acid green 1 from wastewater: kinetic, equilibrium, comparative, and recycling studies. *Turk. J. Chem.* 42 (4), 1146–1160.
- Mousavi, M., Hashemi, A., Arjmand, O., Amani, A., Babapoor, A., Fateh, M., Fateh, H., Mojoudi, H., Esmaili, H., 2018. Jahandideh, S.; Erythrosine Adsorption from Aqueous solution via decorated Graphene Oxide with magnetic Iron Oxide Nano Particles: Kinetic and Equilibrium Studies. *Acta Chim. Slov.* 654, 882–894.
- Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D.Q., Raulino, G.S.C., 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC) - Brasil, Fortaleza*, pp. 23–50.
- Nascimento, R.S., Azevedo, T.F., Figueira, B.A., Mercurey, J.M.R., Fernandez, O.J.C., 2018. Synthesis and characterization of hydrocalumite-type material employing bauxite-washing residues from Amazon Region (Brazil). In: *In... Travaux* 47, Proceedings of the 36th International ICSOBA Conference, Belém, Brazil, 29 October - 1 November.
- Nascimento, R.S., Figueira, B.A.M., da Silva, L.N., Callejas, P., Telles, G.C., Lavra, T.C., Mercury, J.M.R., 2019. Synthesis of nanopyroaurite using bauxite-washing residues as low cost starting material. *Mater. Lett.* 235 (15), 246–249.
- Okoye, C.C., Onukwuli, O.D., Okey-Onyesolu, C.F., Nwokedi, I.C., 2016. Adsorptive removal of erythrosin B dye onto *Terminalia Catappa* endocarp prepared activated carbon: kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *Chem. Proc. Eng. Res.* 43.
- Paikaray, S., Hendry, M.J., 2012. The role of trivalent cations and interlayer anions on the formation of layered double hydroxides in an oxo- CO_2 medium. *Appl. Surf. Sci.* 263, 633–639.
- Peng, S., Lü, L., Wang, J., et al., 2009. Study on the adsorption kinetics of orthophosphate anions on layer double hydroxide. *Chin. J. Geochem.* 28, 184–187.
- Racanelli, L.A., Oliveira, R.C., Brito, W.S., Souza, J.A.S., 2020. Use of bauxite washout reagent for the manufacture of geopolymer binders. *Revista Matéria* 25 (1).
- Ruys, A., 2019. 2 - Bauxite: The principal aluminum ore (Alumina Ceramics). Woodhead Publishing, Sawston/Cambridge, pp. 39–47.
- Salvi, N.A., 2018. Decolorization of Erythrosine B by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Appl. Water Sci.* 8 (205), 1–11.
- Santiago, E.N., Choque, F.O.J., Figueira, B.A.M., Gomes, L.G., 2018. Bauxite tailings and their application in construction materials. *Bomgean Ed* 5 (2).
- Shabanian, M., Hajibeygi, M., Raeisi, A., 2020. FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. *Layer. Double Hydrox. Polym. Nanocomp.* 77–101.
- Sharifzade, G., Asghari, A., Rajabi, M., 2017. Highly effective adsorption of xanthene dyes (rhodamine B and erythrosine B) from aqueous solutions onto lemon citrus peel active carbon: characterization, resolving analysis, optimization and mechanistic studies. *RSC Adv.* 7, 5362–5371.
- Silva, A.C.P., et al., 2018. Photodynamic activity and concepts: a demonstrative experiment. *Quim Nova* 41 (6), 706–712.
- Singh, A.N., Singh, J.S., 2006. Experiments on ecological restoration of coal mine spoil using native trees in a dry tropical environment, India: a synthesis. *New For.* 31, 25–39.
- Srankó, D., Sipiczki, M., Bajnóczi, É.G., Darányi, M., Kukovecz, A., Kónya, Z., Canton, S. E., Norén, N., Sipos, P., Pálkó, I., 2011. A SEM, EDX and XAS characterization of Ba (II)Fe(III) layered double hydroxides. *J. Mol. Struct.* 993, 62–66.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069.
- Toledo, B.I., et al., 2005. Bisphenol A removal from water by activated carbon, effects of carbon characteristic and solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6246–6250.
- Tóth, V., Sipiczki, M., Pallagi, A., Kukovecz, A., Kónya, Z., Sipos, P., Pálkó, I., 2014. Synthesis and properties of CaAl-layered double hydroxides of hydrocalumite-type. *Chem. Pap.* 68 (5), 633–637.
- Ujaczki, E., Feigl, V., Molnár, M., Cusack, P., Curtin, T., Courtney, R., Lenz, M., 2018. Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (9), 2498–2510.
- Zhang, Y., Evans, J.R.G., 2012. Alignment of layered double hydroxide platelets. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 408, 71–78.
- Zhang, W.H., Guo, X.D., He, J., Qian, Z.Y., 2008. Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1623–1629.
- Zhang, Y., Shao, D., Yan, J., Jia, X., Li, Y., Yu, P., Zhang, T., 2016. The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. *J. Nat. Gas Geosci.* 1 (3), 213–220.
- Zhihao, H., Xin, S., Changlong, W., Jianguo, L., 2017. Behavior and mechanisms for sorptive removal of perfluorooctane sulfonate by layered double hydroxides. *Chemosphere* 187, 196–205.
- Zhitova, E.S., Ivanyuk, G.Y., Krivovichev, S.V., Yakovenchuk, V.N., Pakhomovsky, Y.A., Mikhailova, Y.A., 2017. Crystal chemistry of pyroaurite from the Kovdor Pluton, Kola Peninsula, Russia, and the Långban Fe-Mn deposit, Värmland, Sweden. *Geol. Ore Depos.* 59 (7), 652–661.

5.2 ARTIGO II: STRUCTURAL REORGANIZATION AND PERFORMANCE OF LOW-COST, LDH-DERIVED MIXED OXIDES FROM AMAZON BAUXITE TAILINGS IN PONCEAU 4R-DYE REMOVAL

Structural Reorganization and Performance of Low-Cost, LDH-Derived Mixed Oxides from Amazon Bauxite Tailings in Ponceau 4R-Dye Removal.

R.S. Nascimento^a, J.A.M. Corrêa^a, B.A.M. Figueira^b, E.C. Paris^c, S. Quaranta^d.

^a Postgraduate Program in Geology and Geochemistry, Federal University of Pará, Brazil

^c National Nanotechnology Laboratory for Agriculture (LINNA), Embrapa, Brazil

^d Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, CNR, Italy

Abstract

This work puts forward magnesium-iron-aluminum mixed oxides (CLDH-Xs, X=calcination temperature: 400°C and 600°C), attained by annealing an Mg-Fe-Al layered double hydroxide (LDH), as adsorbing materials for the removal of the anionic dye ponceau 4R (P4R) in aqueous solutions. The Mg-Fe-Al LDH, in turn, had been synthesized by recovering iron and aluminum from Amazon rainforest bauxite washing tailings. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface area (SSA-BET) measurements, Fourier-Transform infrared spectroscopy (FTIR) and zeta potential analysis were performed to characterize CLDH-Xs. The influence of the adsorbent dosage, contact time, and temperature on materials dye removal capabilities was investigated. Adsorption isotherm models were also evaluated. Besides, the so-called memory effect (ME) associated to thermally treated LDHs and the direct impact of structural regeneration on P4R removal were studied. Both CLDH-Xs showed excellent performances with respect to P4R adsorption. Specifically, CLDH-400°C achieved a P4R removal rate (RR) of 99% in about 30 min, whereas CLDH-600°C RR matched up to 98% in 240 min. As temperature was raised to 313 K (40°C), contact time decreased drastically for CLDH-600°C and RR reached 99.5% in 60 minutes. ME (i.e. “dye-induced”) turned out to be one of the main factors at play in enhancing (“indirectly”) P4R adsorption on CDLH-Xs and in determining its thermodynamic spontaneity. The results suggest that mixed metal oxides, notably waste-derived, are promising, and inexpensive adsorbents for ponceau 4R removal. Nonetheless, it was observed that CLDH-400°C adsorption capacity dwindled (up to 35%) over time because of an “air exposure-induced” memory effect. Contrarywise, the detrimental ME caused by air/moisture

exposure proved to be a minor issue for the CLDH-600°C material in terms of dye removal efficiency.

Keywords: Amazon region. Tailings Mixed metal oxides. Adsorption. Ponceau 4R.

1. Introduction

Modern society demand for raw materials is inevitably connected to extensive mining. Needless to say, the more the mining industry develops, the more waste is produced. Mining residues, or tailings, are potentially harmful to the environment and can result into ecological degradation due to chemicals from ore processing (e.g., flotation reagents, high density media suspensions, etc.) entering groundwater. Besides, air pollution caused by heavy metal-containing dusts wafting in the atmosphere needs to be considered (Jiang et al., 2023). Moreover, tailings dams are prone to catastrophic breakages, bringing about human casualties and waterways contamination.

On the other hand, mining residues are a real bonanza of metallic elements and, therefore, their recovery from tailings ponds and stockpiles has been contemplated by both industry and scientists over the last few years. The reuse of mining tailings is meant to transform mineral matrixes into either value-added materials for technological applications or into a source of secondary “strategically important critical minerals” (e.g. rare earth elements, phosphate rock, lithium, cobalt, niobium, tantalum, indium, antimony, platinum group metals, etc.) to supplement limited traditional reserves (Kinnunen et al., 2019; Araya et al., 2021; Sarker et al., 2022). For instance, it is estimated that antimony (Sb) global supply from mining will be depleted in about 10 years, making Sb the first metal whose production will be completely dependent on secondary sources (Xavier et al., 2021). Thus, aside from alleviating environmental impact, mining waste recycling can be regarded as an opportunity to create a profitable eco-commercial path towards the sustainable development.

Among different “high-tech” materials suitable to be synthesized from mining tailings (or industrial waste in general, Ettoumi et al. 2021; Naidu et al. 2020), layered double hydroxides (LDHs or anionic clays) are particularly intriguing in terms of versatility and industrial technology transfer (Jiang et al. 2023). Mining waste-based LDHs have shown physical-chemical properties comparable to their counterparts synthesized from pure, commercially available precursors (Nascimento R. S. et al. 2022). Mixed metal oxides (MMOs), even known as LDOs (layered double oxides), obtained from LDH calcination (i.e., dehydration/ de-hydroxylation reaction) also present remarkable surface properties. For

example, MMOs have been explored as highly efficient photocatalysts, catalysts and adsorbents for dye degradation and/or removal (Song et al., 2021; Veerabhadrapa et al. 2021). In fact, mixed metal oxides usually possess larger specific surface areas than their LDH precursors. In addition, MMOs contain acid-base pairs and vacancy sites that render the materials apt to charge transfer and chemisorption (Lee et al., 2021). Also, MMOs have the capability of reverting to their original LDH structure, usually in an aqueous solution containing intercalation anions. This feature goes under the name of “memory effect” (ME). ME has been frequently described as one of the most advantageous approaches to remove carbonate ions from LDHs and, as a result, to boost adsorption capacity with respect to negatively charged organic dyes and inorganic anions (Yadav&Dasgupta, 2022; Mittal, 2021; Yang et al., 2019).

Despite plenty of studies on MMO synthesis by means of LDH thermal treatments, literature concerning LDH-originated MMOs prepared from mining tailings and their application to dye adsorption is practically non-existent. Hence, the present work investigates the synthesis of MMOs by annealing an Mg-Fe-Al-NO₃ (i.e., pyroaurite-like) LDH obtained from Amazonian bauxite washing residues (R.S. Nascimento et al., 2022). MMOs annealed at different temperatures have already been reported to develop various specific surface areas that reflect distinct adsorptive activities (Lee et al., 2021). MMOs were tested for anionic dye ponceau 4R (P4R) adsorption in aqueous solutions. Special attention was paid to adsorption results in light of memory effects originating from both MMO-dye interaction and material exposure to atmosphere.

P4R was chosen as target dye because:

(1) It is widely used in food coloring (e.g., alcoholic and non-alcoholic beverages, desserts, flavored dairy products, jams, jellies, candied fruits and vegetables, cereals, sauces, seasonings, chorizo, etc.), cosmetics, medications and in other innumerable industries (Leulescu et al. 2019).

(2) It is suspected of being cancerogenic and, in some countries such as United States and Finland, is listed as a banned substance (Zhu et al. 2013).

(3) It is often disposed improperly in industrial wastewaters. Consequently P4R, as much as any other dye, may jeopardize the growth of aquatic organisms and cause an imbalance in the hydrogeological environment. Therefore, P4R degradation to harmless compounds or its removal by adsorption are called for (Li & Lei, 2012).

(4) Although a whole “hodgepodge” of polymers and advanced materials made from organic waste (e.g. coffee husk, tilapia scales, chitosan functionalized with graphene oxide, activated carbon from plant species, Zhu et al. 2013; Salahuddin et al. 2018; Valladares et al. 2019; Castro et al. 2023) has been employed for P4R adsorption, the removal of this dye through LDH-derived MMOs (either commercial or waste-based) has not been reported yet. In addition, only a paper dealing with P4R adsorption on anionic clays was encountered (Balayeva et al. 2021).

2. Experimental

2.1. Preparation of Mixed Metal Oxides (MMOs)

The Mg-Fe-Al LDH precursor was obtained from bauxite washing tailings by the co-precipitation method, as described in R.S. Nascimento et al., 2022. Mg-Fe-Al LDH was then calcined for 2h in a muffle furnace at 400°C and 600°C. The attained mixed metal oxides were labeled as CLDH-400°C and CLHD- 600°C, respectively.

2.2 Materials characterization

Structural analysis of the synthesized CLDH-Xs was performed by powder X-ray diffraction using a Panalytical Empyrean X-ray diffractometer (Co K α 1 radiation $\lambda = 1.790 \text{ \AA}$, Fe K β filter). Morphological investigation was carried out by means of a Zeiss SIGMA-VP Scanning Electron Microscope, equipped with an EDS IXRF module, under the following operating conditions: electron beam current = 80 μA , constant acceleration voltage = 20 kV, working distance = 8.5 mm, counting time for elemental analysis = 30 s. FTIR spectra were collected with a VERTEX 70 V Fourier transform infrared absorption spectrometer (Bruker). Specific surface area (SSABET) and pore size measurements were performed by N₂ adsorption-desorption at 77 K using a Quantachrome Nova 2200 gas sorption analyzer. Pore size distribution was determined by the BJH method (Barret- Joyner-Halenda) from the desorption branch of the isotherm. Dye concentration during the adsorption tests in aqueous solution were measured spectroscopically (at the wavelength corresponding to P4R maximum absorbance, $\lambda (\text{max}) = 510 \text{ nm}$) with a Varian Cary 50 type UV-vis spectrophotometer.

2.3 Adsorption experiments

Ponceau 4R, namely trisodium (8Z)-7-oxo-8-, naphthalene-1,3-disulfonate (IUPAC name), CAS number 2611-82-7, was purchased from Merck, Brazil. CLDH-Xs zeta potentials

were measured in the 1-12 pH range (adjusted with 0.25 M HCl and NaOH solutions) prior to dye adsorption.

P4R removal experiments were performed in duplicates using Erlenmeyer flasks containing 25 mL of dye solution (P4R initial concentration = 80 mg/L), under stirring at 220 rpm and in a thermostatic bath (300 K/27°C). The effect of contact time (5 min to 240 min), temperature (306 K/ 33°C and 313K/40°C), and adsorbent dose (0.4, 0.8 and 1.2 g/L) were investigated.

The amount of P4R removed, that is the dye removal rate (RR (%)), and the (equilibrium) adsorption capacity (q_e in mg/g) were calculated using Eq. (1) and (2), respectively:

$$RR(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100$$

(1)

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M} \cdot V$$

(2)

Where C_i is the dye initial concentration (mg/L); C_e is the equilibrium dye concentration (mg/L); V is the volume (L) of the dye solution; and M is the mass (in grams) of CLDH-Xs.

2.4 Adsorption kinetics

The relevant parameters of the pseudo-first order (Eq. 3) and pseudo-second order (Eq. 4) kinetic models were calculated through the following nonlinear equations:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + q_e t k_2} \quad (4)$$

Where q_e and q_t are the adsorbed amounts (mg/g) of dye per gram of adsorbent at equilibrium (i.e., adsorption capacity) and at time t (min), respectively. k_1 and k_2 are the pseudo-first order and pseudo-second-order rate constants, respectively.

The Weber and Morris kinetic model (or intraparticle diffusion model) parameters were determined by (Eq. 5):

$$q_t = k_{dif} * t^{0.5} + C \quad (5)$$

Where q_t is the amount of adsorbate retained on the solid phase (mg/g) at time t (min); k_{dif} is the intraparticle diffusion coefficient (mgadsorbate/gadsorbent $\cdot \text{min}^{1/2}$); C is a constant related to diffusion resistance (mgadsorbate/gadsorbent).

2.5 Adsorption isotherms

Langmuir and Freundlich models were used to fit adsorption data at a fixed temperature (27°C). Five initial P4R concentrations (80, 100, 140, 160, 180 mg/L) were used. Dye equilibrium concentrations were acquired at $t = 60$ min. The non-linear equations for each isotherm are reported:

Langmuir

$$q_e = \frac{q_{max}}{1 + C_e K_L} \quad (5)$$

Where q_{max} is the maximum adsorption capacity and K_L ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) is the Langmuir constant for the adsorbate-adsorbent interaction. Langmuir isotherm features can also be represented through the constant R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

Adsorption can be defined as favorable ($1 < R_L < 0$), unfavorable ($R_L > 1$) or irreversible ($R_L = 0$).

Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Where K_F and $(1/n)$ are constants. Specifically, K_F is the adsorption capacity and $1/n$ provide an indication of how favorable the adsorption process is. In order for adsorption to be favorable $1/n$ should be lower than 1.

2.6 Thermodynamic study

Thermodynamic parameters associated to dye adsorption were extrapolated from experimental measurements to ascertain specific characteristics of the process. Indeed, standard Gibbs adsorption free energy (ΔG°), enthalpy of adsorption (ΔH°), and entropy of adsorption (ΔS°) are essential in order to establish whether dye removal takes place by chemisorption or physisorption, whether it is exothermic or endothermic and, ultimately, whether it is thermodynamically spontaneous or not. All thermodynamic quantities were

calculated from data collected at different temperatures (27, 33 and 40 °C) using the following equations:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

Where K_d is the adsorption distribution coefficient; q_e and C_e have the usual meaning. ΔH° and ΔS° were extracted from the slope and intercept of the Van't Hoff $\ln K_d$ *versus* $1/T$ graph, respectively.

2.7 Regeneration tests (i.e. air exposure-induced memory effect)

CLDH-Xs were exposed to atmospheric conditions. Samples were analyzed by XRD after one and six days of exposure to verify ME occurrence. Adsorption tests were repeated thereafter.

3. Results and discussion

3.1 CLDH-Xs characterization

3.1.1 XRD

CLDH-400 and CLDH-600 XRD spectra are reported in Fig.1. In both cases, the three main reflections at 43.04°, 50.37° and 73.60° (2 θ) could be safely attributed to magnesium oxide (periclase mineral, MgO (ICDD: 00-045-0946)). Notably, XRD showed no phase related to iron and/or aluminum oxide. Thus, it can be assumed that Al³⁺ and Fe³⁺ are dispersed into the MgO crystal lattice (Dalma et al., 2022; Chizallet et al., 2007; Jin et al., 2022). Furthermore, according to Castro et al., 2021 Al³⁺ ions in MMOs tend to be in the amorphous domains of the material. Gabriel et al., 2022 suggested that O²⁻ bond with Mg²⁺ or point defects resulting from Al³⁺ and Fe³⁺ incorporation into the divalent oxide structure may account for the formation of low, medium and strong basicity sites.

CLDH-400°C presented unit cell parameters $a = b = c$ and a cell volume slightly larger than the sample calcined at 600°C (Table 1). Certainly, the annealing at 600°C assured the (almost) complete elimination of the interlayer water and anions, allowing for the evolution into a more compact structure. On the other hand, mean crystallite size, calculated by Scherrer equation, was higher for CLHD-600°C. The larger crystallite size is conducive to a higher

degree of crystallinity. Crystallite dimensions increase as calcination temperature is raised has also been reported by Guo et al., 2022 for Ni-Co MMOs.

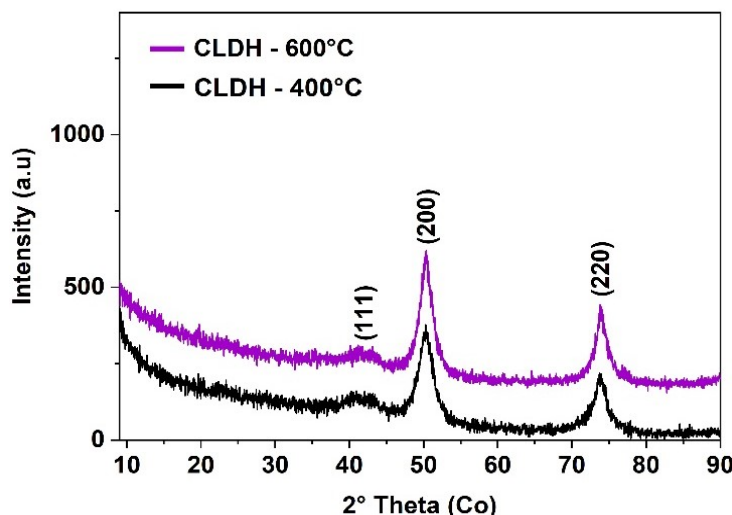


Figura 1- X-ray diffraction patterns of the MMOs prepared by calcining the LDH precursor at 400 and 600°C.

3.1.2 Surface area and pore size analysis

CLDH-Xs N_2 adsorption/desorption curves showed a type IV isotherm (IUPAC classification), typical of mesoporous materials (Fig. 2a) and consistent with the formation of a monolayer of adsorbed gas molecules (Guo et al., 2013). Besides, an H-3 hysteresis loop due to capillary condensation in slit-like pores was revealed in the high p/p_0 region. Pore size (diameter) distribution (Fig. 2b) peaked at 18.08 Å and 50.16 Å (approximately 1.8 nm and 5 nm) for CLDH-400°C and CLDH-600°C, respectively. These results are in agreement with similar studies carried out on MMOs prepared by annealing Mg-Al LDHs (Lee et al., 2021). Still, pore size and shape are most likely non-uniform because of the LDH layered structure partial collapse during calcination (Alanis et al., 2013).

Not surprisingly, the lower temperature treatment of CLDH-400°C hindered particle sintering and resulted into a higher specific surface area (137.38 m²/g) and pore volume (0.369cc/g) (Table 1).

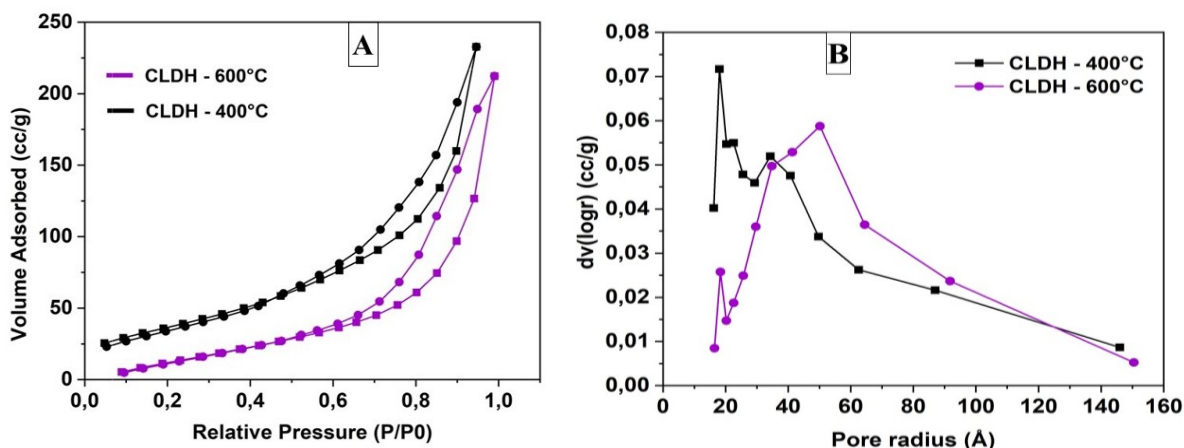


Figura 2- (a) N2 adsorption/desorption curves, (b) MMOs pore size distribution.

Tabela 1- Unit cell parameters, and N2 adsorption/desorption measurements salient parameters of MMOs.

Samples	Unit cell parameter			Surface area and pore size analysis		
	$a = b = c$	Volume	Crystallite size	S_{BET}	Pore diameter	Pore volume
400°C	4.212 Å	74.74 Å ³	4.6 nm	137.38 m ² /g	18.08 Å	0.369 cc/g
600°C	4.209 Å	74.55 Å ³	5.5 nm	126.41 m ² /g	50.16 Å	0.362 cc/g

3.1.3 FTIR

FTIR absorption spectra of CLDH-400°C and CLDH-600°C are illustrated in Fig. 3(a). As for the “low-frequency” end of the spectrum, metal-oxygen bond (M-O, and M-O-M) stretching and bending vibrations could be identified at 618 and 434 cm⁻¹, respectively. These bands could be found in both samples, regardless of the annealing temperature. In fact, Fe-O, Mg-O, or Al-O bonds are quite stable and are not affected by calcination. O-H bond stretching vibration band can be noticed at 3475 cm⁻¹, showing the formation of hydrogen bonds among the hydroxyl groups (Shabanian et al., 2020). Likewise, the 1624 cm⁻¹ absorption signal also belongs to the O-H stretching mode. However, this band is probably related to the physisorption of atmospheric moisture. The absorption band at 1384 cm⁻¹ may be associated to carbonate (as much as to nitrate, R.S. Nascimento et al., 2022; Zhihao et al., 2017; Zhang et al. 2008) ν₃ vibration mode. It is noteworthy that above 400°C the LDH precursor structure undergoes decarbonatization, losing the anions (CO₃²⁻ and NO₃⁻) within the brucite-like layers (Kanezaki, 1998). Therefore, the CO₃²⁻ band waned in CLDH-600°C (Wang et al., 2023). The vibration band at 1003 cm⁻¹ usually indicates the formation of M-O bonds, whereas R.S. Nascimento et al., 2022 identified the 1020 cm⁻¹ band as the Al-O stretching in the octahedral coordination.

Fig. 3(b) reports CLDH-Xs IR spectra after P4R adsorption. New signals appeared (Masarbo et al., 2019). Specifically, the band at 1643 cm⁻¹ corresponds to the -N=N- bond, while the bands at 1210 and 1123 cm⁻¹ correlate with the -C-N bond. Hence, the presence of

azo bond peaks in the IR spectra verifies P4R adsorption on the MMOs. Finally, the band centered at 1465cm^{-1} can be ascribed to the C=C–H bond.

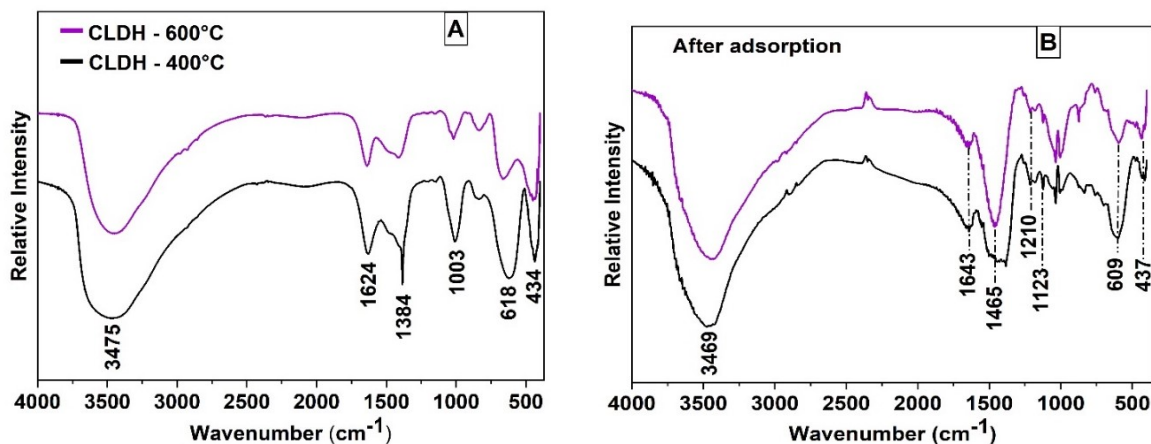


Figure 3- MMOs FT-IR spectra before a) and after b) P4R adsorption test.

3.1.4 Morphological Analysis: SEM and TEM

CLDH-Xs SEM images before dye sorption are illustrated in Fig. 4 (a,b). LDH structural collapse led to the growth of rough-edged small discs or nanoplatelets that joined together into shapeless aggregates. Obviously, MMOs lumps became denser as the calcination temperature was increased, leading to a more compact structure of CLDH-600°C.

TEM micrographs for the two samples are shown in Fig. 4c and d. In spite of LDH deconstruction, nanoplatelets size distribution turned out to be relatively homogenous. In particular, nanoparticles smaller than 100 nm were found to be arranged in irregular agglomerates of crystalline oxides. Interestingly, a few randomly distributed nanoparticles maintained (at least partially) their hexagonal shape even after thermal treatment at 600°C. Nevertheless, the annealing process “rounded off” nanoparticles edges, allowing the system to minimize its surface free energy (Hobbs et al. 2018; Mureseanu et al. 2023; Aldureid et al. 2023).

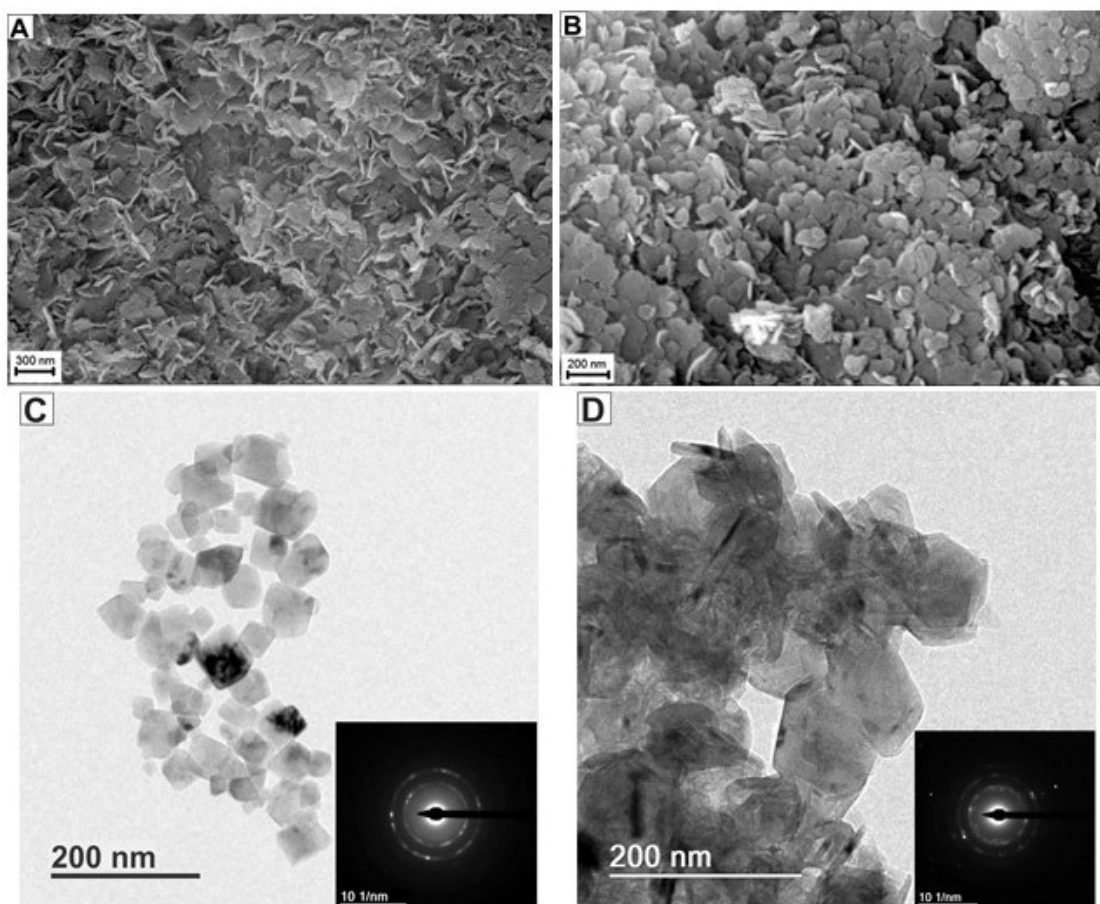


Figura 4- (a e b) SEM micrographs of CLDH-400°C (a) and CLDH-600°C (b), respectively. (c and d) TEM images of CLDH-400°C e CLDH-600°C, respectively.

3.2. Adsorption studies

3.2.1 Isoelectric point

The pH corresponding to CLDH-400°C and CLDH-600°C isoelectric point (pH_{IEP}) was 6.37 and 9.95, respectively (Fig. 5). Regarding ponceau 4R, sulfonate groups (i.e., R-SO₃⁻ balanced by Na⁺ counter-ions) are responsible for the negative charge of the dye (i.e. anionic dye). Thus, it can be inferred that for pH < 6.37 CLDH-400°C is positively charged and, therefore, dye removal may benefit from the electrostatic attraction between the MMO surface and the P4R sulfonate groups. Furthermore, attraction between opposite charges is useful in promoting the memory effect and regenerating the LDH structure (Benhit et al., 2023; Fu et al. 2023, Forano et al. 2013). By the same token, P4R adsorption on CLDH-600°C at pH < 9.95 should also be facilitated by electrostatic interaction via surface complexation (Guo et al., 2022). It is implied that for pH higher than 6.37 or 9.95 dye removal by electrostatic attraction should be disfavored due to CLDH-Xs surface deprotonation. Still, Van der Waals interactions (by dint of aromatic rings and azo bonds) and hydrogen bonds mediated by P4R

hydroxyl and sulfonate groups may assist dye adsorption on the MMOs surface (Mostafa et al., 2023; Farhan et al., 2024).

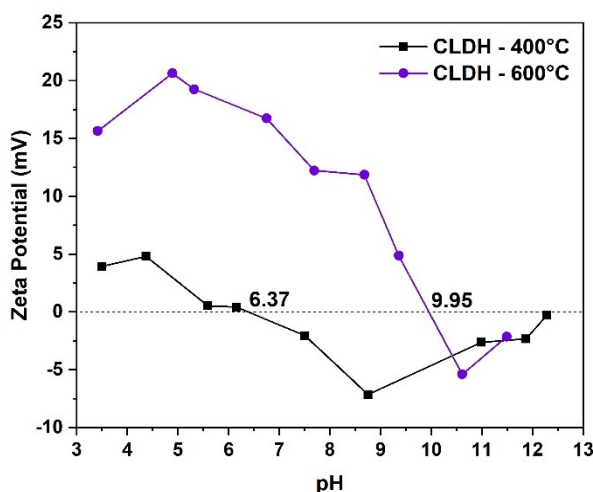


Figura 5- Zeta-potential measurements at different pH (isoelectric point determination) for CLDH-400°C and CLDH-600°C.

3.2.2 Adsorbent dosage and contact time effects.

Dye removal efficiency was deeply affected by CLDH-X dosage, as shown in Fig. 6. In the case of CLDH-400°C, for an initial P4R concentration equal to 80 mg/L, the removal percentage rose from 32% (10 min) to 50% (30 min) for 0.4 g/L of adsorbent. However, when 1.2 g/L of CLDH-400°C were used, RR (%) increased by more than double and amounted to 82% (after 10 min) and 99% (after 30 min). This sharp enhancement in the removal rate is justified by the larger number of active sites available for dye adsorption as the adsorbent mass is increased (Djezar et al., 2022; Saxena et al., 2020).

CLDH-600°C also proved to be a potentially efficient adsorbent but required longer contact times. By considering 1.2 g/L of adsorbent, 59% of the P4R was removed in 30 min. On the other hand, 240 min were needed in order for CLDH-600°C to measure up to CLDH-400°C (i.e., to achieve RR = 98 %). This may stem from the higher SSA_{BET} and pore volume of the sample calcined at 400°C. Beside the ample availability of active sites, the memory effect was more marked for CLDH-400°C and, therefore, P4R removal was also facilitated (section 3.2.6).

Thus, 1.2 g/L turned out to be the “right” dose to be used for MMO materials. For this reason, subsequent adsorption tests were carried out with this amount of adsorbent.

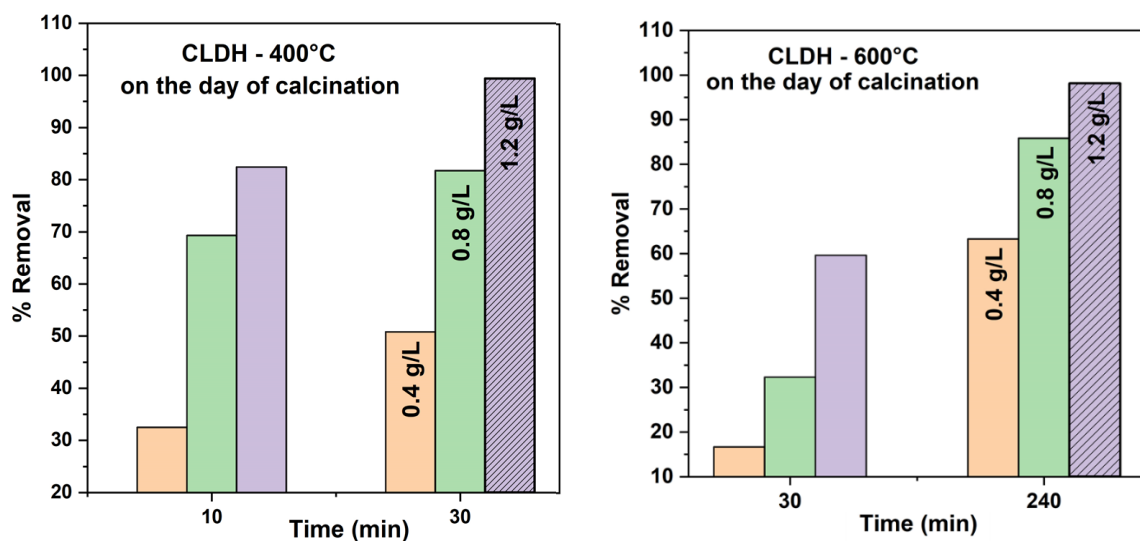


Figura 6- Adsorbent dosage effect for the 400°C- and 600°C-treated samples. P4R concentration was fixed to 80 mg/L. Measurements refer to the synthesis day to pre-empt detrimental memory effect due to atmosphere exposure.

3.2.3 Adsorption kinetics

P4R adsorption kinetics graphs are displayed in Fig. 7a and 7c. As summarized in Table 2, the R^2 of the pseudo-second order model is reasonably better than the pseudo-first order one, for both adsorbents. Pseudo-second order kinetics represents a process controlled by chemical adsorption in which q_e depends on the number of available active sites (Guo et al. 2013; Santos et al., 2017; Zubair et al., 2017; Bharali et al. 2017). The larger k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{1/2}$) value indicates that CLDH-400°C is the most rapid (and efficient) adsorbent for P4R removal. Particularly, CLDH-400°C k_2 is about 4.9 times higher than the CLDH-600°C one (0.00196 vs 0.000402).

Fig. 7b and 7d report data fit of the intraparticle diffusion model. Two-line segments with different slopes were observed for both MMOs, suggesting that the adsorption process was comprised of two stages. In CLDH-400°C the intraparticle diffusion coefficient (k_{dif}) was higher for the first linear segment ($k_{dif1} = 10.007$) than for the second ($k_{dif2} = 0.1572$). This effect implies that diffusion rate cranks down until equilibrium is reached and that adsorption (for low exposure times) occurs mainly on the external surface of the material (Auxilio et al. 2009), being diffusion inside material pores hindered and internal active adsorption sites inaccessible (Santos et al., 2017; Zhang et al., 2014). Since CLDH-400°C average pores size is narrower than CLDH-600 (about 1-to-4 ratio) CLDH-400°C k_{dif2} was found to be smaller than CLDH-600°C k_{dif2} . Nevertheless, straight line intercepts are non-zero, confirming that intraparticle diffusion is not the only process involved and does not control the overall

adsorption rate (Zhu et al., 2013; Djezar et al., 2022; Weber&Morris, 1963), or at least is not the sole rate determining step. Such a picture agrees with a pseudo-second order kinetics where chemisorption is the slowest step of the entire process, as previously mentioned.

The constant C (mg/g) can provide information about the boundary layer thickness and, consequently, on the diffusion resistance. The greater its value, the larger the effect of the boundary layer and the resistance to external mass transfer. The high C values revealed a significant contribution from surface adsorption to intraparticle diffusion (Djezar et al., 2022; Harizi et al 2019). Since a negligible amount of adsorbate remained in the solution, C increased from the first to the second line segment for both adsorbents (Zhang et al. 2010, Silva et al. 2021). CLDH-400°C showed the highest C parameter (75mg/g) increase due to the almost complete dye removal from the solution.

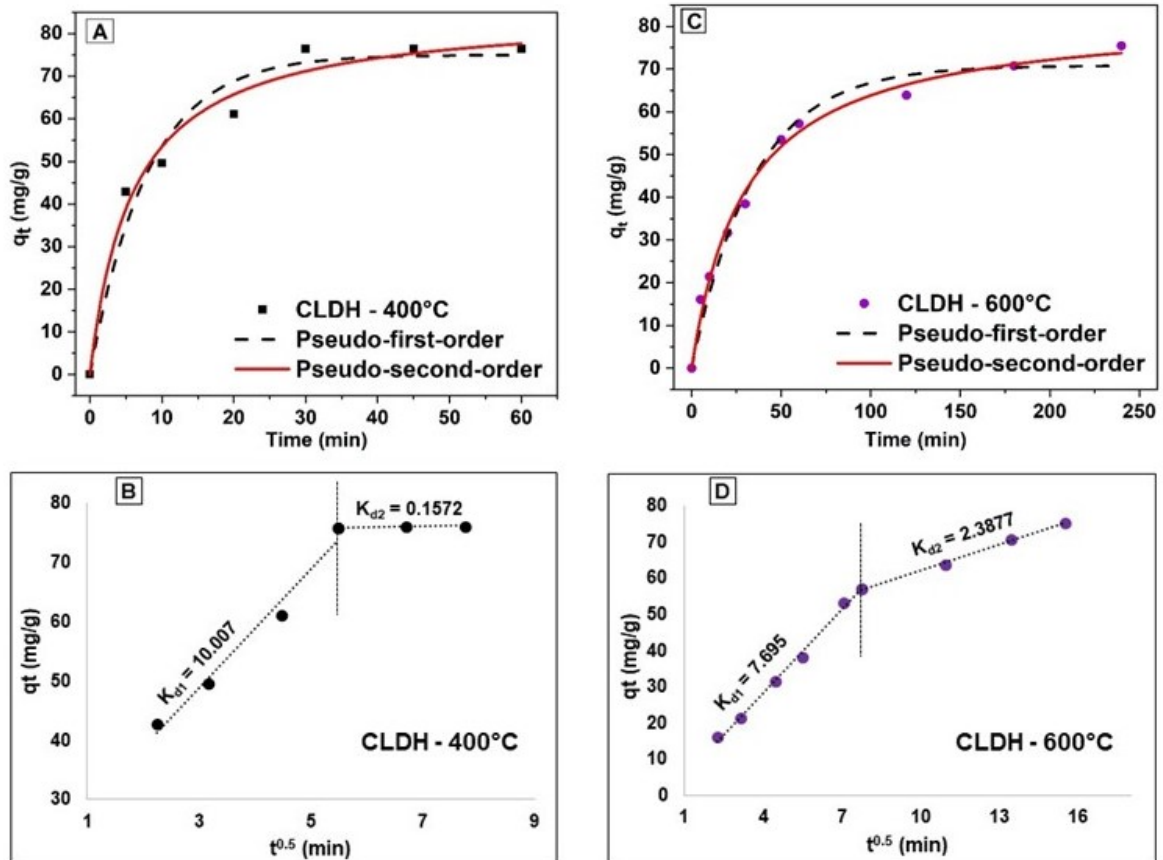


Figura 7- (a e b) Adsorption kinetics and interparticle diffusion models for the CLDH-400°C, (c e d) Adsorption kinetics and interparticle diffusion models for the CLDH-600°C.

Tabela 2- Pseudo-first-order, Pseudo-second-order and Intra-particle diffusion kinetics parameters (at 300 K/27°C).

Sample	T (K)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intra-particle diffusion		
		k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg.g)	R^2	k_2 (g.mg.min ⁻¹)	q_e (mg.g)	R^2	k_{d1} e k_{d2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C	R^2
CLDH-600°C	300	0.0287	70.796	0.9786	0.000402	82.956	0.9911	7.695 2.3877	-2.313 38.389	0.9957 0.9966
CLDH-	300	0.1250	74.976	0.9601	0.00196	85.351	0.9788	10.007	18.936	0.9773

400°C

0.1572

75

0.7913

3.2.4 Adsorption isotherms

Figure 8 depicts Langmuir and Freundlich adsorption isotherm fits performed on the experimental data. Being CLDH-400°C able to adsorb substantial amounts of P4R without need for temperature increase, the discussion will be limited to this material.

Adsorption isotherm data followed an “L-type” curve that implies the gradual saturation of the adsorption sites on a flat surface (Gilles et al. 1960). Specifically, q_e vs C_e graph is well described by an “L-2 type” curve, typical of adsorption from dilute solutions (Giles et al. 1960). Such kind of curves reveal a strong interaction between the adsorbate and the adsorbent. Besides, dye molecules are preferentially adsorbed in a flat configuration (i.e., non-vertically aligned, Giles et al. 1977). Moreover, dye competition with water for adsorption on MMO can be considered almost inconsequential (Giles et al. 1960, Giles et al. 1977, Auxilio et al. 2007, Tamas et al.), probably because of an entropic “driving-force” favoring water desorption from the substrate (see further in the text). In other words, the adsorbate-adsorbent interaction is way more intense than the solvent (water)-adsorbent interaction on the CLDH-400°C active sites (Giles et al. 1960, Giles et al. 1977, Zhang et al. 2022, Pigna et al. 2020).

Both models seem to reproduce adequately the favorable adsorption trend. Indeed, R^2 values were fairly close to 1 for both Langmuir (0.9947) and Freundlich (0.9941) isotherms. In addition, both Langmuir ($0 < RL < 1$) and Freundlich ($1/n < 1$) relatively large adsorbate-adsorbent interaction constants (Foo et al. 2010; Langmuir 1916; Al-Gouthi 2020) are indicative of the strong affinity between MMO and 4PR (Drici-Setti et al. 2010, Wang et al, 2005) and, therefore, of a favorable adsorption process over the explored dye concentration range. Quite low RL values are not uncommon when it comes to dye adsorption on LDOs (Zhang et al. 2014, Abdellaoui et al. 2017, Djezaret al. 2021). The High Freundlich K_F (82.457 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Table 3) and Langmuir q_{max} (89.99437) are compatible with rather large experimental adsorption capacities (Singh 2016, Ayawei et al. 2017). Although both Langmuir and Freundlich model are applicable to the present case, the former led to slight improvements in data fit, suggesting that P4R adsorption proceeds with progressive coverage of energy-equivalent adsorption sites up to the formation of a monolayer of dye molecules. Reasonably, temperature treatment may partially account for a virtually uniform distribution of the active sites.

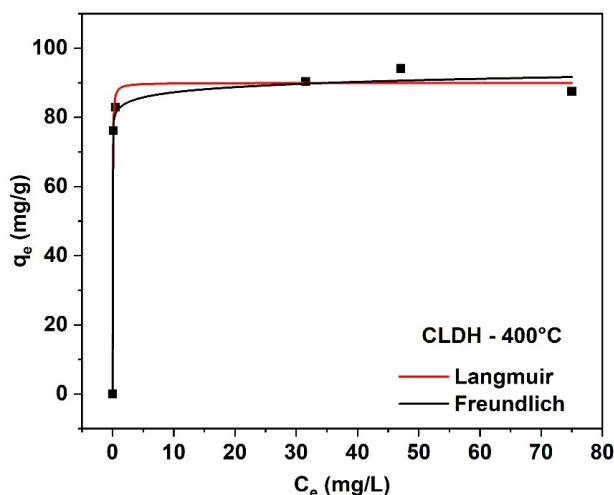


Figura 8- P4R adsorption isotherm models for CLDH-400°C (Adsorbent dosage: 0.03 g. V = 25 mL).

Table 3- Langmuir and Freundlich models parameters (at 300K/27°C).

Model	Parameters	Non-linear
Langmuir	$q_{\max}$	89.99437
	K_L	45.59941
	R_L	0.000181757
	R^2	0.9947
Freundlich	n	40.8170
	$1/n$	0.0244
	K_F	82.457
	R^2	0.9941

3.2.5 Temperature/Thermodynamic study

As CDLH-400°C showed excellent P4R removal rates (99% in 30 min), temperature variation experiments were conducted only on CLDH-600°C, with the aim of improving adsorption performances, mainly by reducing contact time. Kinetic models were also plotted for each temperature and are illustrated in Fig. 9a, whereas the R^2 , k_1 , k_2 , and k_{diff} are reported in Table 4.

Temperature increase was crucial in accelerating (i.e. lowering contact time) P4R adsorption on CLDH-600°C. While at 27 °C 240 min were needed to reach a removal rate above 90%, it took just 60 min to achieve $RR (\%) = 99.5$ at 40°C (Fig. 9b). The pseudo-second order model still stood at 33°C and 40°C, being R^2 values quite satisfactory (≥ 0.983). Aside from Arrhenius equation dependence, rate constant (k_2) increase with temperature may indicate a more efficient adsorption process brought about by a more effective interaction between adsorbent and adsorbate (Guo et al., 2013).

Regarding the intraparticle diffusion model, q_t versus $t^{0.5}$ plots are shown at three different temperatures (27°C/300 K, 33°C/307 K, 40°C/313 K, Fig. 9c). According to Balayeva et al (2021). the kinetic model of intraparticle diffusion ought to take into account three linear sections : (i) surface or boundary layer diffusion, (ii) intraparticle or pore diffusion and (iii) equilibrium. Considering only the initial stage of the adsorption (within the first hour), a single line segment with $k_{diff} = 7.695 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ was observed when dye removal was performed at 300 K (27°C) while by contrast two linear segments were identified when the temperature was increased to 306 and 313 K. Moreover, the boundary layer diffusion (i.e. first segment) rate constants (k_{diff1}) turned out to be larger than the intraparticle diffusion (i.e. second segment) rate constants (k_{diff2}). For example, at 313 K, k_{diff1} coefficient was equal to 11,005 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$, and $k_{diff2} = 2.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$. Therefore, provided that chemisorption is the rate determining step of the whole process, surface mass transport dominates over penetration into MMO pores, as it pertains to diffusion (Balayeva et al. 2021). This behaviour is analogous to the one reported in section 3.2.3.

Interestingly, dye diffusion into CLDH-600°C pores was more impeded at 313 K ($k_{diff2} = 2.391 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$) than at 306 K with a ($k_{d2} 4.778 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$). Such an unusual outcome can be justified in terms of memory effect. Indeed, LDH structure rebuilding by dye surface adsorption onto LDO followed through at 306 K rather than at 313 K (section 3.2.6).

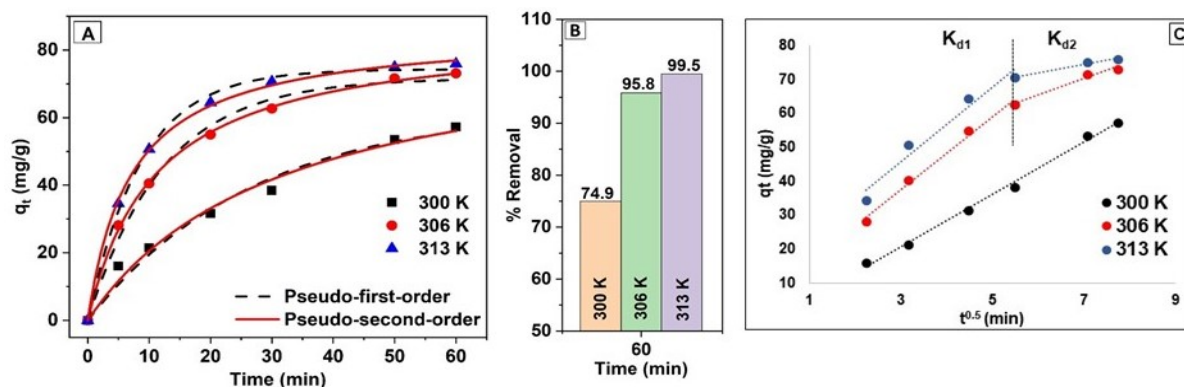


Figure 9- (a) Adsorption kinetic fits, (b) removal rate P4R, and (c) intraparticle diffusion model for CLDH-600°C.

Tabela 4- CLDH-600°C Pseudo-first-order, Pseudo-second-order and Intra-particle diffusion parameters.

Sample	T (K)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intra-particle diffusion		
		k_1 (min^{-1})	q_e (mg.g)	R^2	k_2 (g.mg.min $^{-1}$)	q_e (mg.g)	R^2	k_{d1} e k_{d2} (mg.g $^{-1}$ min $^{-1/2}$)	C	R^2
CLDH-600°C	300	0.0373	62.551	0.9758	0.000368	85.688	0.9832	7.695	-2.313	0.9957
	306	0.0817	71.648	0.9892	0.00104	86.512	0.9991	10.683	5.583	0.9891
								4.778	36.791	0.9753
	313	0.1147	74.308	0.9959	0.00165	85.921	0.9989	11.005	12.845	0.9621
								2.391	57.638	0.9839

Thermodynamic adsorption parameters are shown in Table 5. The negative Gibbs free energy variation (ΔG°) showed that P4R removal by CLDH-600°C was spontaneous. Besides, adsorption became more and more favorable at higher temperatures (i.e., ΔG° values became more negative, Venkatesha et al., 2013). When it comes to adsorption of anionic dyes on MMOs, $\Delta G^\circ < 0$ signifies strong adsorbate-adsorbent interactions capable of rebuilding brucite-like layers intercalated with anions and, ultimately, the entire re-hydrated LDH structure (Guo et al., 2013; Ye et al., 2023).

ΔH° greater than zero substantiate the endothermic type of adsorption process. Usually, $\Delta H^\circ > 40$ kJ/mol is considered to be an unquestionable sign of chemisorption (Bouhent et al., 2011; Marangoni et al. 2009). Therefore, the high enthalpy change (250.5 kJ/mol) associated to the present process can dispel any supposition of physisorption, in favor of chemisorption.

The positive value of ΔS° can be explained by two factors: (i) water molecules adsorbed on CLDH-600°C regain their translational entropy being displaced by P4R molecules (R.S. Nascimento et al. 2022; Peng et al. 2019); (ii) structural changes in the adsorbate-adsorbent system brought about by the good affinity between the dye and the MMO (de Roy 1998; Renault et al., 2008, Setti et al., 2010). Both effect results into randomness waxing at the solid-liquid interface (Hu et al., 2007). On the other hand, P4R insertion into CLDH-600 layered structure seems to be unlikely by virtue of $\Delta S^\circ > 0$. In fact, P4R intercalation would cause entropy to decrease because of the dye limited rotational and translation motion inside the MMO layers.

ΔH° and ΔS° signs are compatible with chemisorption connected to LDH regeneration (i.e., re-hydration reaction). High ΔH° and ΔS° values are expected for “real” chemical reactions generating a “new” compound (i.e. the LDH itself, Ye et al., 2022). A probable P4R chemisorption mechanism for CLDH-400°C and CLDH-600°C, predicated on the memory effect, is expounded in the next section.

Tabela 5- Thermodynamic parameters values for the P4R dye removal with CLDH-600°C.

ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
300 K	306 K	313 K	250.5424	0.8441
-2.6189	-7.8623	-13.5960		

2.6 Study of the memory effect (me) during P4R adsorption

Fig. 10 illustrates the XRD patterns of the two MMOs at various stages of the dye adsorption tests (at 27°C), whereas Table 6 and 7 show the corresponding material unit cell parameters.

According to Guo et al., 2013, AB14 (an AZO dye like P4R) chemisorption on Mg-Fe MMOs, takes place through LDH reconstruction by sulfonate (R-SO_3^-) intercalation. Specifically, they have hypothesized SO_3^- connection with the metal and hydroxyl ions of the LDH layers by means of electrostatic attraction and hydrogen bonding, respectively. It has been widely reported that insertion of R-SO_3^- -containing azo dyes into MMOs, owing to the memory effect, leads to a considerable widening of the LDH basal distance (d-spacing ≈ 20 Å, Drici-Setti et al., 2010; Guo et al., 2013; Abdellaoui et al., 2017; Marangoni et al. 2009). However, P4R intercalation into CLDH-400°C (or CLDH-600°C) via sulfonate groups was not verified in the present work, being the interlamellar spacing of the regenerated LDH very close to the original Mg-Fe-Al anionic clay (R.S. Nascimento et al. 2022). For instance, the basal spacing of the LDH regenerated from CLDH-400°C did not exceed 8.05 Å during the adsorption and settled to 7.95 Å. Likewise, CLDH-600°C interlayer distance reached 7.87 Å, tops.

ME can be also represented as a dissolution-reprecipitation (i.e., recrystallization) reaction (Jin et al., 2022; Teodorescu et al., 2013; Takehira et al., 2005). MMOs in contact with water tend to form a plethora of hydroxylated species such as Mg-OH , Al-OH , Fe-OH , Mg-OH_2^+ , Al-OH_2^+ , Fe-OH_2^+ , that in conjunction with Mg^{2+} -O and Al^{3+} -O dissolution result into the generation of OH^- (Qiu et al., 2015; Demetriou et al., 2013). This phenomenon brings about an increase in the pH of the solution. Due to alkaline conditions Mg(OH)_2 and Al(OH)_4^- are generated. As a result, the LDH structure is recreated by brucite reaction with aluminate ions and simultaneous intercalation of OH^- and CO_3^{2-} (Xu et al. 2019). Specifically, Al(OH)_4^- deposits onto Mg(OH)_2 (or MgO) to give a “pre-LDH material” (Xu et al. 2005).

In the present case, P4R adsorption dovetails with such a LDH regeneration mechanism. Indeed, the negative charge excess in the solution, stemming from OH^- release by MMO surface and subsequent Al(OH)_4^- generation, is made up for by P4R (i.e. anionic dye) adsorption on the surface of the solid. Hence, P4R adsorption seems to “incidentally” initiate and promote the memory effect. Therefore, Ponceau 4R removal from the solution appears to occur through charge compensation. Especially, P4R adsorption can be regarded as an “indirect” (connected to hydroxyl and aluminate solubilization) ionic exchange mechanism restricted to the MMO surface and favored by the electrostatic attraction between the dye anionic groups (i.e., mainly sulfonates) and the metal oxide cations (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg-OH_2^+ , Al-OH_2^+ , Fe-OH_2^+). Such findings agree with the intraparticle diffusion model presented in section 3.2.3 which suggested that adsorption was limited to the material external surface. Also, it is worth mentioning that after the sorption tests, the solutions were filtered,

and the pH measured. For the sample calcined at 400°C, the final pH of the solution (i.e., after 30 min) was varying between 7.55 and 7.79.

For the CLDH-600°C case, the pH laid between 8.76 and 9.33 after dye adsorption was accomplished (240 min). pH increase was likely caused by the transferring of alkaline species into the solution. Interestingly, in both cases final pH was found to be above (CLDH-400°C) or fairly close (CLDH-600°C) to the material isoelectric point. Accordingly, adsorption slowed down significantly in the pH_{IEP} vicinity because of the lack of positive charges on the adsorbent surface. As a result, P4R removal would rely only on Van der Waals forces, immensely less effective than electrostatic attraction between ions. During the regeneration process charge neutrality required to stabilize the interlayer structure was guaranteed by CO_3^{2-} intercalation (i.e. chemisorption). In fact, CO_3^{2-} high charge density is one of the main reasons supporting the highest stability of carbonate-intercalated LDH (Prasanna et al., 2019) among anionic clays. Possibly, the interlayer carbonate ions coordinate the metal centers while hydrogen bonding is established between CO_3^{2-} and the metal hydroxide sheets (Cavani et al., 1991). LDH rebuilding requires breaking strong oxide M-O-M bond, especially when spinel structures are partially formed. Thus, the high positive values of the adsorption enthalpy (250.5 kJ/mol, table 4) for CLDH-600°C seems to be reasonable.

Furthermore, the large ΔS° (≈ 844 J/mol·K) agrees with the positive entropy balance caused by the enhanced solution mobility of small ions like hydroxyl and aluminate. Obviously, their increased rotational and translational degrees of freedom offset P4R entropy loss due to its adsorption on the LDO. Thus, it can be presumed that LDH reconstruction came about through CO_3^{2-} intercalation related to P4R adsorption rather than through dye insertion mediated by sulfonate groups (Santos et al., 2017; Ye et al., 2022; Auxilio et al., 2009; Auxilio et al., 2007).

As for CLDH-400°C, ME appeared almost immediately (Fig. 10a). Fast recovery of the LDH structure matches with rapid 4PR adsorption. Besides, incomplete carbonate elimination during calcination and, in turn, low levels of structural shrinking, allowed irregular nanoplates to maintain a relatively open structure conducive to the regeneration process. The interlayer spacing decreased with contact time: from 8.05 Å (10 min) to 7.95 Å (30 min). Basal plane distance reduction is directly related to the binding energy of the intercalating anion and, therefore, to the intrinsic LDH stability. The greater the number of electrons transported by the interlayer anion, the stronger the interaction with the metal hydroxide layers, the smaller the basal distance (Costa et al., 2012; Barbosa et al., 2020; Wang et al. 2022).

For sake of comparison, interlayer spacing of the original Mg-Fe-Al LDH attained from bauxite tailings, which was partially intercalated with NO_3^- ions, was found to be 8.05 Å (R.S. Nascimento et al., 2022). The average crystallite size increased from 4.9 nm (10 min) to 5.0 nm (30 min), corroborating the structural reorganization from poorly crystalline periclase to a stable LDH (Álvarez et al. 2013). Thereby, CLDH-400°C transformation into a carbonated anionic clay mediated by P4R adsorption (through electrostatic interaction) is to be regarded as a sensible possibility, if not very probable.

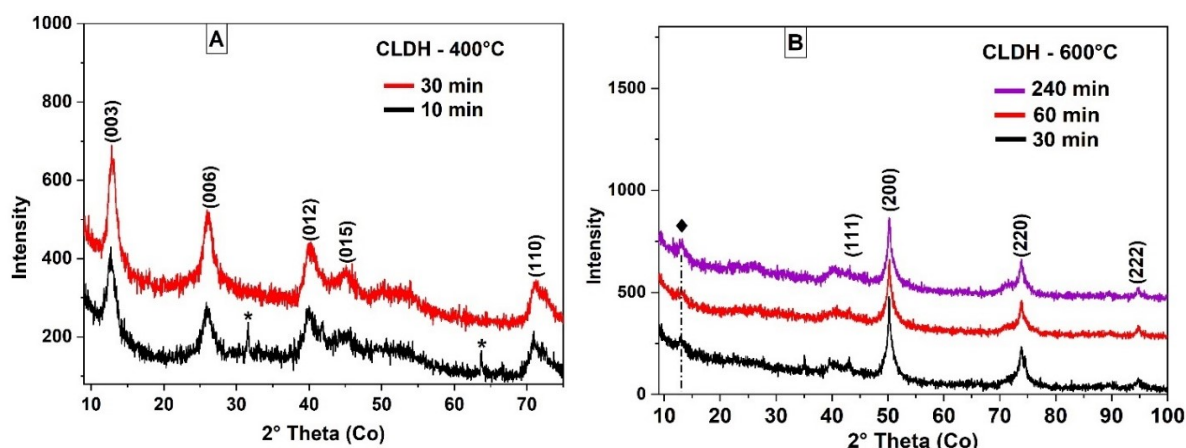


Figura 10- XRD pattern after P4R adsorption (at 27°C): (a) CLDH-400°C and (b) CLDH-600°C

Tabela 6- Unit cell parameters of LDH regenerated from CLDH-400°C and CLDH-600°C by means of P4R adsorption (at 300K/27°C°).

Samples	Unit cell parameter				
CLDH-400°C	$a = b$	c	d-spacing	Volume	Crystallite size
10 min	3.084 Å	23.61 Å	8.06 Å	194.67 Å ³	4.2 nm
30 min	3.120 Å	23.50 Å	7.95 Å	198.03 Å ³	5.0 nm
CLDH-600°C	$a = b = c$				
30 min	4.214			74.81 Å ³	6.02 nm
60 min	4.212			74.73 Å ³	7.60 nm
240 min	4.213			74.80 Å ³	8.60 nm

Concerning CLDH-600°C, the peak at 13.27 (2θ) (Fig. 10b, marked with diamonds “♦”), started manifesting over time. Progressive growth of this reflection over a 240-minute period points out the formation of the typical LDH (003) crystallographic plane (Miyata, 1983). The same considerations apply to the higher order reflection (006), which became slightly noticeable after 240 minutes of dye adsorption. By the same manner, crystallite size also increased, reaching 8.60 nm after 240 min. However, as described in section 3.2.3., P4R adsorption kinetics on CLDH-600°C proved to be much slower than on CLDH-400°C (at 27°C). Consequently, LDH reconstruction was not followed through, and dye removal rate did not match up to CLDH-400°C values.

Temperature was instrumental in favoring CLDH-600°C regeneration process (Fig. 11) as well as dye adsorption (Fig. 9). Although the memory effect was not as complete as in CLDH-400°C, it was possible to calculate the unit cell parameters and the average crystallite size (Table 7). As adsorption temperature was raised, the basal spacing $d_{(003)}$ decreased. For instance, when the solution was treated at 306 K (33°C) for 30 min, $d_{(003)}$ was 7.78 Å and reduced to 7.75 Å at 313 K (40°C). After 60 min, the same $d_{(003)}$ values were obtained regardless of the temperature, probably because the structural stability originating from carbonate intercalation was achieved already. Furthermore, CO₂ solubility slightly decreases as temperature increases, reducing carbonate availability for intercalation. By the same token, the limited CO₃²⁻ supply to MMO pores may account for the k_{dif} lowering at 40°C. From the experimental results it can be concluded that ME parallels P4R removal: the greater the dye adsorption, the more favored the LDH reconstruction.

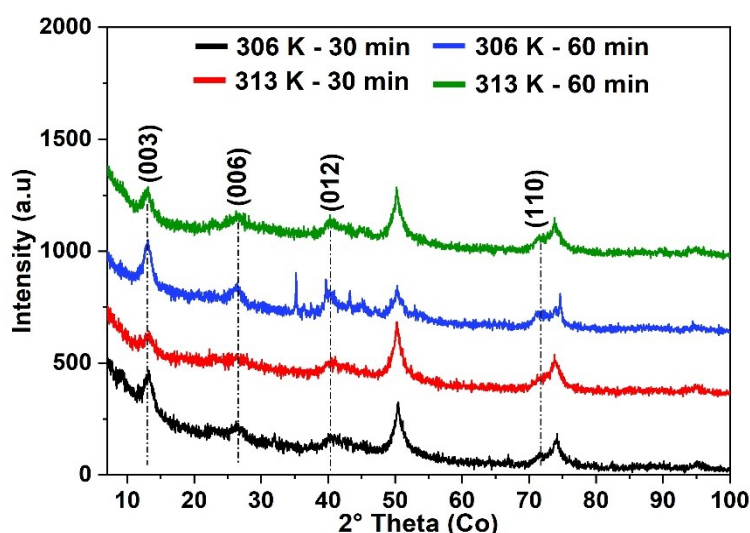


Figura 11- CLDH-600°C XRD after P4r removal experiments performed at different temperatures.

Tabela 7- Unit cell parameters for LDH regenerated through dye adsorption from (CLDH-600°C): temperature effect

Samples	Unit cell parameter				
	$a = b$	c	d-spacing	Volume	Crystallite size
306 K					
30 min	3.116 Å	23.18 Å	7.78 Å	195.05 Å ³	5.03 nm
60 min	3.130 Å	23.60 Å	7.87 Å	200.06 Å ³	9.09 nm
313 K					
30 min	3.124 Å	23.24 Å	7.75 Å	196.30 Å ³	6.35 nm
60 min	3.130 Å	23.23 Å	7.87 Å	197.32 Å ³	5.67 nm

2.7 The memory effect (me) before the adsorption process

Apart from beneficial LDH rebuilding fostered by the dye, a detrimental memory effect related to H₂O and CO₂ adsorption was also uncovered. Wong & Buchheit, 2004 and Reddy

et al., 2006 have demonstrated the revival of LDH-like structures in presence of atmospheric water and CO₂. As a matter of fact, exposure to air worsened CLDH-Xs ability to remove P4R, that is LDH reconstruction interfered with dye adsorption. For sake of comparison, CLDH-400°C RR (%), which was 99% (30 min) on the day of calcination, dropped to about 65% when adsorption experiments were repeated after 6 days, Fig. 12a. As predicted, recrystallization of the anionic clay precursor occurred, as confirmed by the XRD spectra Fig., 12b.

Specifically, ternary Mg-Fe-Al LDH reflections, marked with diamonds (♦) in Fig. 12 b, appeared. Peaks at 12.65, 24.96, 40.47 and 71.26° (2θ) correspond to (003), (006), (012) and (110) crystallographic planes, respectively. Absorption yield decrease stemming from this particular category of memory effects can be explained by the low specific surface area (81 m²/g) and pore volume of 0.212 (cm³/g) of the original Mg-Fe-Al attained from bauxite tailings compared to mixed oxides (R.S. Nascimento et al., 2022; Santos et al., 2017; Djezar et al., 2022; Ye et al. 2022). Furthermore, azo dye adsorption on LDH is commonly physical in nature, hence weaker (Das et al., 2018; Balayeva et al., 2021, Drici-Setti et al., 2020).

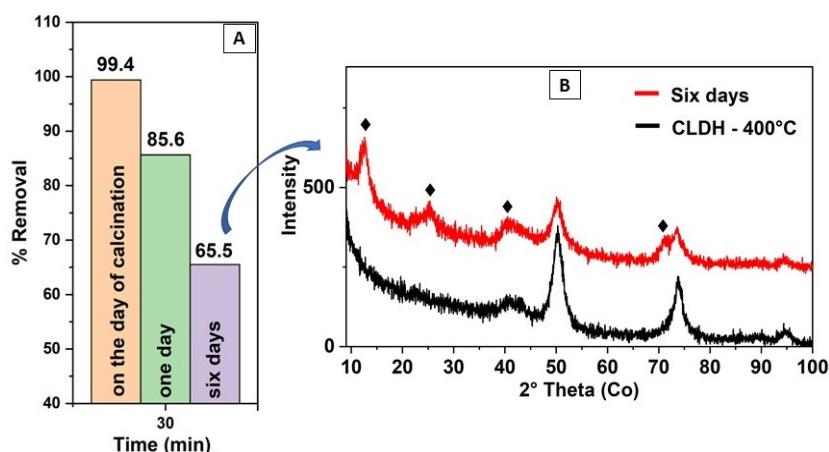


Figura 12- (a) P4R removal rate for CLDH-400°C, (b) X-ray diffraction pattern after LDH “regeneration” by air exposure.

Lo and behold, air exposure-induced ME was only slightly observed on CLDH-600°C and did not compromise its dye adsorption capabilities. Even after six days of exposure removal rate stayed well above 90% (Fig. 13a). Actually, LDH characteristic peaks at 12.65 and 24.96 (2θ) ((003) and (006) planes, respectively) were barely visible (Fig. 13b). Possibly, structural regeneration might have been hampered by the lower SSA (i.e., less reactivity toward CO₃²⁻ uptake), although partial transformation of mixed oxide phases (MgO) into spinel cannot be completely ruled out at 600°C (Reddy et al., 2006; Duan et al, 2011; Marchi et al., 1998; Kowalick et al., 2013). Spinel phases are not able to revert to LDH (Bellotto et al., 1996; Guo et al. 2022).

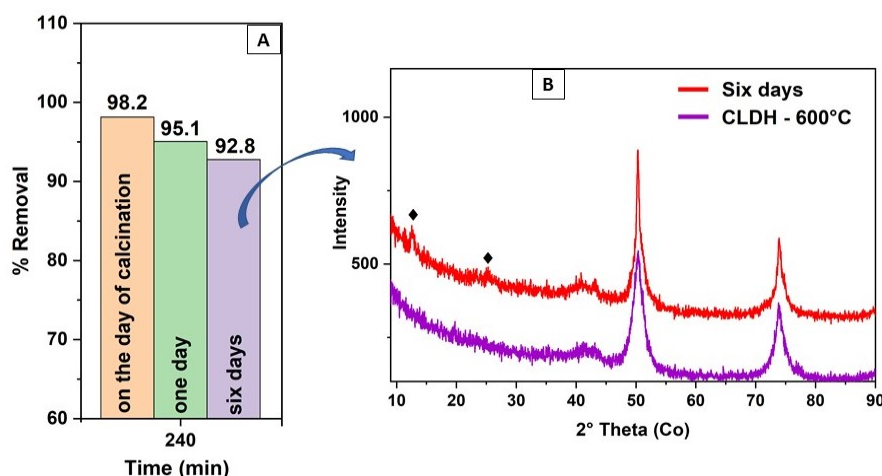


Figura 13- (a) CLDH-600°C removal rate with respect to P4R dye: time evolution, (b) CLDH-600°C XRD pattern after anionic clay regeneration by atmosphere exposure.

2.8 Morphology of materials after adsorption

After P4R adsorption, the MMOs morphology changed (Fig. 14). SEM micrographs were collected after sufficient dye adsorption, that is 30 min and 240 min for CLDH-400°C (Fig. 14a) and CLDH-600°C (Fig. 14b), respectively. Thin nanoplates were no longer as compacted as in the pristine material. Contrarywise, they appear to be dispersed in a matrix (i.e., the dye) and arranged in approximately circular pores. CLDH-600°C also showed well-formed structural nanoplates typical of the LDH materials. When adsorption on CLDH-600°C was performed at 33°C, aggregates comprised of vertically aligned nanoplates with a lateral size of about 398 nm could be noticed (Fig. 14c)

The flexible and internally interconnected nanoplates formed a hierarchical porous structure with a rosette-like appearance. Needless to say, the structural evolution observed in Fig.14b and Fig. 14c resulted into a material presenting both MMO and LDH features. According to Mao et al., (2017) Mg-Al LDH monolayers are approximately 0.47 nm thick and range from 100 to 1000 nm in terms of lateral size. The latter dimension is compatible with the CLDH-600°C structure after P4R adsorption. In addition, Huang et al. 2022, obtained a similar morphology for Li-Al-CO₃ LDH, while Dalma et al. 2022 discovered a rosette shape in Cu, Ni, Zn and Mg MMO samples.

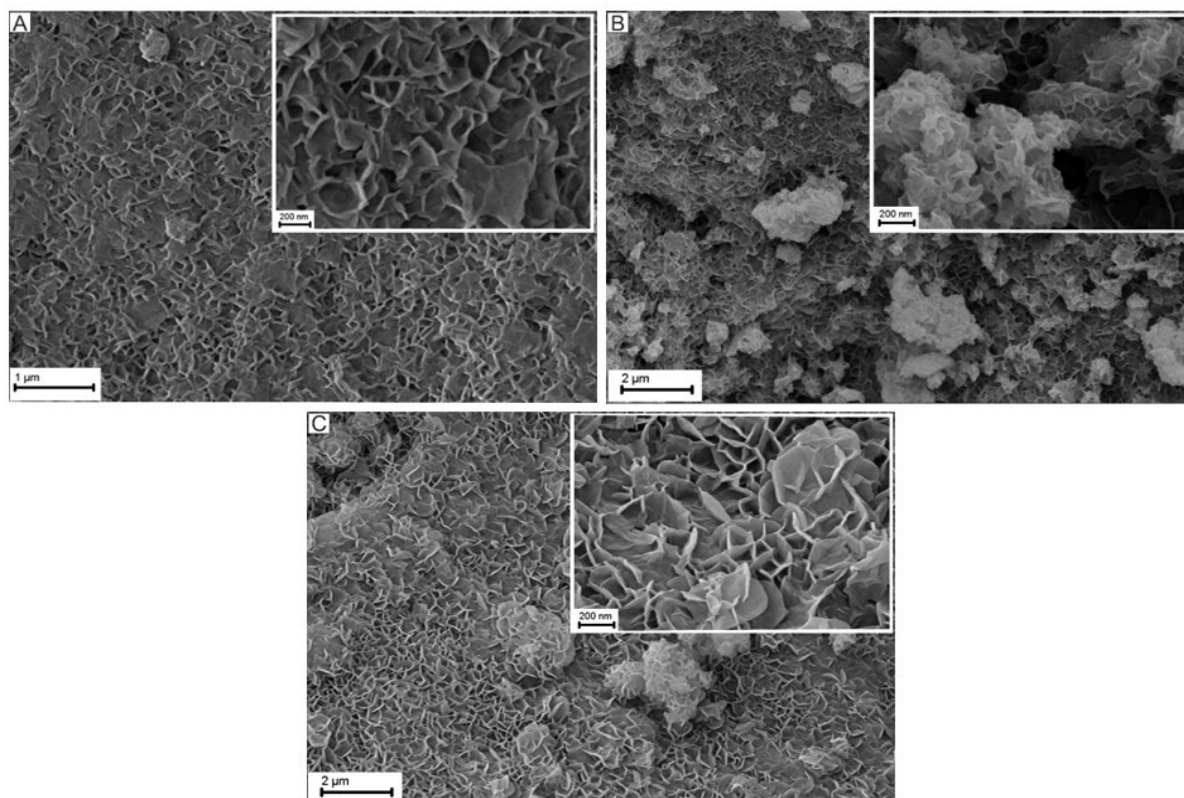


Figura 14- SEM Micrographs after P4R adsorption: (a) CLDH-400°C for 30 min of contact time, (b) CLDH-600°C after 240 min, (c) CLDH-600°C after 60 min of adsorption at 33°C.

4. Conclusions

An Mg-Fe-Al LDH, synthesized with metallic precursors recovered from Amazon bauxite mining tailings, was transformed into a layered double oxide by means of thermal treatment at 400 and 600°C. The obtained materials were employed as inexpensive adsorbents for P4R anionic dye removal. Both oxides were mainly composed of crystalline periclase (MgO), while Fe- and Al-containing phases were probably amorphous or highly dispersed into the MgO matrix. Measured specific surface areas were 137.38 m²/g and 126.41 m²/g, for the 400°C- and 600°C-calcined oxide, respectively. The former reached remarkable dye removal rates in a short period of time (e.g. 99% in 30 min), whereas the latter required a higher solution temperature (40°C) in order to keep up with CLDH-400°C. Pseudo-second order kinetic data fit, intraparticle diffusion model, adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich), and adsorption thermodynamics investigation pointed out that:

- P4R removal occurred principally by chemisorption limited to the MMOs external surface, being dye surface adsorption the rate limiting step. Therefore, availability of active sites was crucial as stressed by the adsorption capacity improvement obtained by increasing the adsorbent concentration. Nonetheless, diffusion effects started

impeding P4R removal (also due to diffusion into the adsorbent pores) when a small number of dye molecules was left in the solution.

- Dye adsorption was based on strong adsorbate-adsorbent interaction (like ion-ion electrostatic forces) as indicated by the extremely high Langmuir ($K_L \approx 45.6$) and Freundlich isotherm ($n \approx 40.8$) constants.
- Adsorption process proved to be spontaneous (CLDH-600°C $\Delta G^\circ = -13.5960$ kJ/mol at 40°), endothermic ($\Delta H^\circ = 250.5424$ kJ/mol) and associated to a marked randomness increase at the liquid-solid interface ($\Delta S^\circ = 0.8441$ kJ/mol·K). The high values of the adsorption thermodynamic parameters can be explained by taking into account the profound structural reorganization typical of chemical reactions.

The chemical-physical picture emerging from the experimental results suggested that the P4R adsorption was driven by ME, leading to the LDH structure rebuilding. In fact, the anions (most probably OH⁻ and Al(OH)₄⁻) released from the MMO surface into the solution seemed to be exchanged with negatively charged dye molecules attracted by the exposed cations on the adsorbent. Carbonate ions were supposed to be instrumental in providing LDH charge neutrality (and stability) by intercalating between metal hydroxide layers. Post-adsorption morphological and structural studies allowed P4R insertion between LDH sheets to be excluded. Indeed, neither CLDH-400°C nor CLDH-600°C basal plane distance surpassed 7-8 Å.

Evidence of LDH regeneration was found for both CLDH-400°C and (partially) CLDH-600°C. While anionic clay reconstruction was rapid for CLDH-400°C, LDH regeneration needed to be thermally activated when it came to CLDH-600°C. Such findings reflect the P4R adsorption trend of each of the two materials. CLDH-600°C high stability kept the adsorbent from undergoing ME by simple air/moisture exposure. On the other hand, CLDH-600°C was prone to a detrimental memory effect due to water and CO₂ adsorption from the atmosphere that resulted into a dramatic dye removal rate drop (about 35 % after six days of exposure to air).

This research presented, for the first time, mining waste derived LDOs for environmental remediation applications. CDLH-Xs behavior turned out to be quite different from MMOs synthesized through commercial precursors for which anionic dye removal usually takes place by intercalation. Nevertheless, decent adsorption capacity (e.g. $q_e \approx 85$ mg/g for CLDH-400°C), high removal rate, fabrication simplicity, and “environmental

friendliness” render CDLH-Xs an ideal “low-cost/low end” platform amenable to the removal of organic pollutants in contaminated water systems.

Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes/Brazil) and the Postgraduate Program in Geology and Geochemistry (PPGG) at the Federal University of Pará.

REFERÊNCIAS

- Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Bouhent, M., Benhamou, A., Barriga, C. 2017. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 143, 142-150.
- Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Barriga, C., 2019. Nanohybrid layered double hydroxides used to remove several dyes from water. *ChemEngineering* 3(2):41
- Alanis, C., Natividad, R., Diaz, C.B., Miranda, V.M., Prince, J., Valente, J.S. 2013. Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 546–551.
- Aldureid, A. Montané, D. Llorca, J. Medina, F. 2023. Ni-Mg/Al Mixed Oxides Prepared from Layered Double Hydroxides as Catalysts for the Conversion of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol. *Chemistry*, 5, 571–588.
- Al-Ghouti, M.A., Da’ana, D.A. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. 2020 *Journal of Hazardous Materials*. 393, 122383.
- Álvarez, M.G., Chimentão, R.J., Barrabés, N., Föttinger, K., Francesc, G.G., Kleymenov, E., Tichit, D., Medina, F. 2013. Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction, *Applied Clay Science*, 83–84, 1-11
- Araya, N., Ramírez, Y., Kaslawski, A., Cisternas, L.A. 2021. Feasibility of re-processing mine tailings to obtain critical raw materials using real options analysis. *Journal of Environmental Management*, 284, 112060.
- Auxilio, A.R., Andrews, P.C., Junk, P.C., Spiccia, L. 2009. The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg–Al layered double hydroxides. *Dyes and Pigments*, 81, 103-112.
- Auxilio, A.R., Andrews, P.C., Junk, P.C., Spiccia, L., Neumann, D., Raverty, W., Vanderhoek, N., Adsorption and intercalation of Acid Blue 9 on Mg–Al layered double hydroxides of variable metal composition. 2007. *Polyhedron*, 26, 3479-3490.
- Ayawei, N., Ebelegi, A.N., Wankasi, D. 2017 Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*. 3039817, 11 pages.

- Bharali, D., Deka, R. C. 2017. Adsorptive Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Sono Chemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2056–2067.
- Balayeva, O.O., Azizov, A.A., Muradov, M.B., Alosmanov, R.M. 2021. Removal of tartrazine, ponceau 4R and patent blue V hazardous food dyes from aqueous solutions with ZnAl-LDH/PVA nanocomposite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-14.
- Barbosa, A. C. d. A.; Fonseca, C. G.; Wypych, F.; Leitão, A. A. 2020. Structural Analysis of Dehydrated Gibbsite-Based Layered Double Hydroxides Li–Al–X (X = F[−], Cl[−], Br[−], I[−], OH[−], NO₃[−], CO₃^{2−}, and SO₄^{2−}) by DFT Calculations. *New Journal of Chemistry*, 44, 10137–10145.
- Bellotto, M., Rebours, M., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., Elkaïm, E. 1996. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides. *J. Phys. Chem.* 8535-8542
- Benhiti, R. Ichou, A.A., Aboussabek, A., Carja, G., Zerbet, A., Sinan, F., Chiban, M. 2023. Efficient removal of Cr (VI) from aqueous solution using memory effect property of layered double hydroxide material. *Chemosphere*, 341, 140127.
- Bouhent, M.M. Derriche, Z., Denoyel, R., Prevot, V., Forano, C. 2011. Thermodynamical and structural insights of orange II adsorption by Mg₃Al₂(OH)₆ layered double hydroxides, *Journal of Solid Chemistry*. 184, 1016-1024
- Castro, L.V., Ortiz-Islas, E., Manríquez, M.E., Albiter, E., Cabrera-Sierra, R., Alvarado-Zavala, B. 2021. Photocatalytic Degradation of Mixed Dyes in Aqueous Phase by MgAlTi and ZnAlTi Mixed Oxides. *Topics in Catalysis*, 64, 97–111.
- Castro, L.E.N, Battocchio, D.A.J, Ribeiro, L.F, Colpini, L.M.S. 2023. Development of Adsorbent Materials Using Residue from Coffee Industry and Application in Food dye Adsorption Processes. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 66, e23210125.
- Cavani, F., Trifiro', F., Vaccari, A. 1991. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today* 11, 173.
- Chizallet, C., Costentin, G., Lauron-Pernot, H., Che, M., Bonhomme, C., Maquet, J., Delbecq, F., Sautet, P. Study of the Structure of OH Groups on MgO by 1D and 2D 1H MAS NMR Combined with DFT Cluster Calculations. *Jornal of Physical Chemistry C* 111, 18279– 18287
- Costa, D.G.; Rocha, A.B.; Souza, W.F.; Chiaro, S.S.X.; Leitão, A.A. 2012. Comparative Structural, Thermodynamic and Electronic Analyses of Zn-Al-An- Hydrotalcite-Like Compounds (An[−] = Cl[−], F[−], Br[−], OH[−], CO₃^{2−} or NO₃[−]): An Ab Initio Study. *Applied Clay Science*, 56, 16–22.
- Dalma, A. Bálsamo, N. Griselda, E. Mônica, C. 2022. Mixed oxides from calcined layered double hydroxides for glycerol carbonate production to contribute to the biodiesel economy. *Frontiers in Chemical Engineering*, 4.

- Das, S., Dash, S. K., Parida, K.M, Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Study for Ultrafast Adsorption of Azo Dye by an Efficient Sorbent: Ternary Mg/(Al + Fe) Layered Double Hydroxides, *ACS Omega*, 3, 2532–2545.
- Demetriou, A., Pashalidis, I., Nicolaides, A. V., Kumke, M. U. 2013. Surface mechanism of the boron adsorption on alumina in aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 51, 6130-6136.
- Djezar, H. Rida, K. Salhi, M. 2022. Efficient adsorbent for the removal of methyl orange and Congo red by calcined Zn-Al layered double hydroxide. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 52:2, 161-172.
- Drici-Setti, N., Jouini, N., Derriche, Z. 2010. Sorption study of an anionic dye- benzopurine 4B- on calcined and uncalcined Mg-Al layered double hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 71, 556-559.
- Drici-Setti, N., Lelli, P., Jouini N. 2020. LDH-Co-Fe-Acetate: A New Efficient Sorbent for Azoic Dye Removal and Elaboration by Hydrolysis in Polyol, Characterization, Adsorption, and Anionic Exchange of Direct Red 2 as a Model Anionic Dye. *Materials*. 13(14):3183
- Duan, X., Lu, Evans, J. 2011 Chapter 17 - Assembly Chemistry of Anion-intercalated Layered Materials, Editor(s): Ruren Xu, Wenqin Pang, Qisheng Huo, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, 375-404.
- Ettoumi M., Jouini, M., Neculita, C.M., Bouhlel, S., Coudert, L., Taha, Y., Benzaazoua, M. 2021. Characterization of phosphate processing sludge from Tunisian mining basin and its potential valorization in fired bricks making. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124750.
- Farhan, A., Khalid, N.M., Iftekhhar, S., Sharif, H.M.A., Qi, F., Mika Sillanpää, M., Asif, M.B. 2024 Progress in layered double hydroxides (LDHs): Synthesis and application in adsorption, catalysis and photoreduction, *Science of The Total Environment*, 912, 169160.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2010. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering* 156, 2–10.
- Forano, C., Costantino, U., Pr'évot, V., Gueho, C.T., 2013. Layered Double Hydroxides (LDH). *Handbook of Clay Science*, Chapter 14, 745–782.
- Fu, Y., Fu, X., Song, W., Li, Y., Li, X., Yan, L. 2023 Recent Progress of Layered Double Hydroxide-Based Materials in Wastewater Treatment, *Materials*, 16, 5723.
- Gabriel, R., Carvalho, S.H.V., Duarte, J.L.S., Oliveira, L.M.T.M., Giannakoudakis, D.A., Triantafyllidis, K.S., Soletti, J.I., Meili, L. 2022. Mixed metal oxides derived from layered double hydroxide as catalysts for biodiesel production. *Applied Catalysis A, General*, 630, 118470.
- Giles, C.H., McEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. Studies in adsorption: part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of

- adsorption mechanisms and in measurement of specific surface of solids. *Journal of Chemical Society* 3973–3993.
- Gomez, N.A.G., Sotiles, A.R., Wypych, F., 2020. Layered double hydroxides with the composition $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}] [(\text{HPO}_4^{2-})_2\text{A}^+].y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^+=\text{Li}, \text{Na}$ or K) obtained by topotactic exchange reactions. *Applied Clay Science*, 193, 105658.
- Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y., Zhao, J. 2013. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical Engineering Journal*, 219, 69–77.
- Guo, X., Shang, Y., Liang, X., Diao, Z., Song, G., Chen, D., Wang, S., Kong, L. 2022. A comparison of Ni-Co layered double oxides with memory effect on recovering U(VI) from wastewater to hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137220.
- Harizi, I., Chebli, D., Bouguettoucha, A., Rohani, S., Amrane, A. 2019. A New Mg–Al–Cu–Fe-LDH Composite to Enhance the Adsorption of Acid Red 66 Dye: Characterization, Kinetics and Isotherm Analysis. *Arabian journal for science and engineering*, 44, 5245–5261.
- Hobbs, C. Jaskaniec, S. McCarthy, E.K. Downing, C. Opelt, K. Güth, K. Shmeliov, A. et al. 2018. Structural transformation of layered double hydroxides: an in situ TEM analysis. *Npj 2D Materials and Applications*, 4.
- Hu, Q., Xu, Z., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M., Lu, G.Q. 2007 A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 191-199.
- Huang, S-H. Chen, Y-J. Huang, W-F. Uan, J-Y. 2022. Electrodeposition of a Li-Al Layered Double Hydroxide (LDH) on a Ball-like Aluminum Lathe Waste Strips in Structured Catalytic Applications: Preparation and Characterization of Ni-Based LDH Catalysts for Hydrogen Evolution. *Catalysts*, 12, 520.
- Jiang, Y., Shen, Z., Tang, C-S., Shi, B. 2023. Synthesis and application of waste-based layered double hydroxide: A review. *Science of the Total Environment*, 903, 166245.
- Jin, L., Zhou, X., Wang, F., Ning, X., Wen, Y., Song, B., Yang C., Wu, D., Ke, X., Peng, L. 2022. Insights into memory effect mechanisms of layered double hydroxides with solid-state NMR spectroscopy. *Nature Communications* 2022, 13 (1).
- Kanezaki, E (1998). Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG. *Solid State Ionics*, 106(3-4), 279–284.
- Kinnunen, P.H.-M., Kaksonen, A.H. 2019. Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. *Journal of Cleaner Production*, 228, 153-160.
- Kowalik, P., Konkol, M., Kondracka, M., Próchniak, M., Bicki, R. Wiercioch, P. 2013. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies, *Applied Catalysis A: General*, 464–465, 339-347.

- Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. 1916. *Journal of American Chemical Society* 38, 5425–5429.
- Lee, S-B., Ko, E-H., Park, J.Y., Oh, J-M. 2021. Mixed Metal Oxide by Calcination of Layered Double Hydroxide: Parameters Affecting Specific Surface Area. *Nanomaterials*, 11, 1153.
- Leulescum, M., Iacobescu, G., Bojan, M., Rotaru, P. 2019. Ponceau 4R azoic red dye. Thermal behavior, optical anisotropy and terahertz spectroscopy study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
- Li, N., Lei, X-M. 2012. Adsorption of ponceau 4R from aqueous solutions by polyamidoamine–cyclodextrin crosslinked copolymer. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 74, 167–176.
- Liu, Y., Yang, Z. 2013. Intercalation of Sulfate Anion into a Zn-Al Layered Double Hydroxide: Synthesis and Application in Zn-Ni Secondary Battery. *Journal. Name*, 00, 1-3.
- Masarbo, R.S., Niranjana, S. R., Monisha, T. R., Nayak, A.S., Karegoudar, T. B. 2019. Efficient decolorization and detoxification of sulphonated azo dye Ponceau 4R by using single and mixed bacterial consortia. *Biocatalysis and Biotransformation*.
- Mao, N., Zhou, C. H., Tong, D. S., Yu, W. H., Cynthia Lin, C. X. 2017. Exfoliation of layered double hydroxide solids into functional nanosheets. *Applied Clay Science*, 144, 60–78.
- Marangoni, R., Bouhent, M., Taviot-Guého, C., Wypych, F., Leroux, F. 2009. Zn₂Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization *Journal of Colloid and Interface Science*. 333, 120–127.
- Marchi, A.J., Apesteguía, C.R. 1998 Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 13, 35–48.
- Mittal, J. 2021 Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review, *Journal of Environmental Management*, 295, 113017.
- Miyata, S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, 31, No.4, 305-311.
- Mostafa, A.G., Abd El-Hamid, A.I. Akl, M.A. 2023 Surfactant-supported organoclay for removal of anionic food dyes in batch and column modes: adsorption characteristics and mechanism study. *Applied Water Science* 13, 163.
- Muresanu, M., Cioatera, N., Carja, G. 2023. Fe-Ce/Layered Double Hydroxide Heterostructures and Their Derived Oxides: Electrochemical Characterization and Light-Driven Catalysis for the Degradation of Phenol from Water. *Nanomaterials*, 13, 981.
- Naidu, T.S., Sheridan, C.M., van Dyk, L.D., 2020. Basic oxygen furnace slag: review of current and potential uses. *Miner. Eng.* 149.

- Nascimento, R.S., Corrêa, J.A.M., Figueira, B.A.M., Pinheiro, P.A., Silva, J.H., Freire, P.T.C., Quaranta, S. 2022. From mining waste to environmental remediation: a nano-adsorbent from Amazon bauxite tailings for the removal of erythrosine B dye. *Applied Clay Science*, 222, 106482.
- Nascimento, L.A., Martín, I.B. Peçanha, S.R.S. Arias, S. Santos, B.S. Pacheco, J.G.A. Molina, A.I. Castellón, E.R. Barros, I.C.L. 2022. NiAlCe mixed oxides obtained from layered double hydroxides applied to anisole hydrodeoxygenation. *Catalysis Today*, 394-396, 282-294.
- Peng, S., Lü, L., Wang, J., Han, L., Chen, T., Jiang, S. 2009. Study on the adsorption kinetics of orthophosphate anions on layer double hydroxide. *Chinese Journal of Geochem.* 28, 184-187.
- Pigna, M.; Violante, A.; Caporale, A.G. A. 2020. Comparison among Synthetic Layered Double Hydroxides (LDHs) as Effective Adsorbents of Inorganic Arsenic from Contaminated Soil-Water Systems. *Soil Systems* 4, 37.
- Prasanna, S. V., Kamath, P. V., Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions. 2009. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 6315-6320.
- Qiu, X., Keiko, S., Osseo-Asare, K., Hirajima, T., Ideta, K., Jin, M. 2015 Sorption of H₃BO₃/B(OH)₄ on calcined layered double hydroxides (LDHs) including different divalent metals. *Journal of Colloid and Interface Science* 445, 183-194.
- Reddy, M.K.R., Xu, Z.P., Lu, G.Q.M., Costa, J.C.D. 2006. Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7504-7509.
- Renault, F., Morin-Crini. N., Gimbert. F., Badot PM, Crini. G. (2008) Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 99, 7573-86.
- de Roy, A., Lamellar double hydroxides. 1998. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 311, 173-193.
- Salahuddin, N. EL-Daly, El Sharkawy, H. R.G. Nasr, B.T. 2018. Synthesis and efficacy of PPy/CS/GO nanocomposites for adsorption of ponceau 4R dye. *Polymer*, 146, 291-303.
- Shabanian, M. Hajibeygi, M. Raeisi, A. (2020). FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, 77-101.
- Santos, R.M.M., Gonçalves, R.G.L., Constantino, V.R.L., Santilli, C.V., Borges, B.P., Tronto, J., Pinto, F.G. 2017. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. *Applied Clay Science*, 140, 132-139.
- Sarker, S.K., Haque, N., Bhuiyan, M., Bruckard, W., Pramanik, B.K. 2022. Recovery of strategically important critical minerals from mine tailings. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (3), 107622.

- Saxena, M., Sharma, N. Saxena, R. 2020. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Surfaces and Interfaces*, 21, 100639.
- Silva, L.M.S., Muñoz-Peña, M.J., Domínguez-Vargas, J.R., González, T. Cuerda-Correa, E.M. 2021.
- Kinetic and equilibrium adsorption parameters estimation based on a heterogeneous intraparticle diffusion model, *Surfaces and Interfaces*, 22, 100791
- Singh, A.K. 2016 Chapter 8 - Nanoparticle Ecotoxicology, Engineered Nanoparticles, Academic Press, 343-450.
- Song, Y., Bai, J., Jiang, S., Yang, H., Yang, L., Wei, D., Bai, Wang, W., Liang, Y., Chen, H. 2021. Co-Fe-Mo mixed metal oxides derived from layered double hydroxides for deep aerobic oxidative desulfurization. *Fuel*, 306, 121751.
- Takehira, K., Kawabata, T., Shishido, T., Murakami, K., Ohi, T., Shoro, X., Honda, V M., K. Takaki, K. 2005. *Journal of Catalysis* 231 (2005), 92-104.
- Tămaş A, Cozma I, Cochei L, Lupa L, Rusu G. 2020 Adsorption of Orange II Onto Zn₂Al-Layered Double Hydroxide Prepared From Zinc Ash. *Frontiers in Chemistry* 30;8:573535.
- Teodorescu, F., Pălăduță, A.-M, Pavel, A.-M. 2013 Memory effect of hydrotalcites and its impact cyanoethylation reaction, *Materials Research Bulletin*, 48, 2055-2059.
- Valladares, C. Cruz, J.F. Matějová, L. Herrera, E. Gómez, M.M. Solí, J.L. 2019. Study of the adsorption of dyes employed in the food industry by activated carbon based on residual forestry. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 1173, 012009.
- Veerabhadrappe ,M.G., Valer, M.M.M., Chen, Y.H., Garcia, S. 2021. Layered Double Hydroxides-Based Mixed Metal Oxides: Development of Novel Structured Sorbents for CO₂ Capture Applications. *CS Applied Material Interfaces*, **13** (10), 11805–11813.
- Venkatesha, T.G., Nayaka, Y.A., Chethana, B.K. 2013. Adsorption of Ponceau S from aqueous solution by MgO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 276, 620– 627.
- Wang, S, Li, H. 2005. Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium. *Journal of Hazardous Materials* 126, 71–77.
- Wang, X. Zhao, H. Chang, L. Yu, Z. Xiao, Z. Tang, S. Huang, C. Fan, J. Yang, S. 2022. First-Principles Study on Interlayer Spacing and Structure Stability of NiAl-Layered Double Hydroxides. *ACS Omega*, 7, 39169–39180.
- Wang, P., Zhang, X., Zhou, B., Meng, F., Wang, Y., Wen, G. 2023. Recent advance of layered double hydroxides materials: Structure, properties, synthesis, modification and applications of wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 111191.
- Weber, W.J., Morris J.C. 1963 Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-59.

- Wong, F., Buchheit, R.G. 2004. Utilizing the structural memory effect of layered double hydroxides for sensing water uptake in organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 51, 91–102.
- Xavier, L.H., Giese, E.C., Duthie, A.C.R., Lins, F.A.F. 2021. Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining. *Resources Policy*, 74, 101467.
- Xu, S., Zhao, J., Yu, Q., Qiu, X., Sasaki, K. 2019. Effect of Natural Organic Matter Model Compounds on the Structure Memory Effect of Different Layered Double Hydroxides. *ACS Earth Space Chemistry*, 3, 2175–2189.
- Xu, Z.P., Lu, Q.G.. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism. 2005. 17, 1055-1062.
- Yadav, B.D., Dasgupta, S. 2022 Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent, *Inorganic Chemistry Communications*, 137, 109203.
- Yang, Z., Wei, J.J. Zeng, G., Zhang, H., Tan, X., Ma, C. Li, X., Li, Z. Zhang, C. 2019. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO₂, *Coordination Chemistry Reviews*, 386, 154-182.
- Ye, H., Liu, S., Yu, D., Zhou, X., Qin, L., Lai, C., Qin, F., Zhang, M., Chen, M., Chen, W., Xiang, L., 2022. Regeneration mechanism, modification strategy, and environment application of layered double hydroxides: Insights based on memory effect, *Coordination Chemistry Reviews*, 450, 214253.
- Zhang, Y.X., Hao, X.D., Wang, T., Meng, Y.X., Han, X., 2014. MnO(x)-modified ZnAl-LDOs as high-performance adsorbent for the removal of methyl orange. *Dalton Transactions* 43, 6667–6676.
- Zhang Q, Ji F, Jiang L, Shen Q, Mao Y, Liu C. 2022. Glycine- and Alanine-Intercalated Layered Double Hydroxides as Highly Efficient Adsorbents for Phosphate with Kinetic Advantages. *Nanomaterials* (Basel), 12(4): 586.
- Zhang, W.H., Guo, X.D., He, J., Qian, Z.Y., 2008. Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation. *Journal of European Chemical Society* 28, 1623–1629.
- Zhang, Z. Zhang, Z., Fernandez, Y., J. Menendez, J., Niu, H., Peng, J., Zhang, L. S. Guo, S. 2010. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a lowcost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis, *Applied Surface Science*, 256, 2569–2576.
- Zhihao, H., Xin, S., Changlong, W., Jianguo, L., 2017. Behavior and mechanisms for sorptive removal of perfluorooctane sulfonate by layered double hydroxides. *Chemosphere* 187, 196–205.
- Zhu, K., Gong, X., He, D., Li, B., Ji, D., Li, P., Peng, Z., Luo, Y. 2013. Adsorption of Ponceau 4R from aqueous solutions using alkali boiled Tilapia fish scales. *RSC Adv*, 3, 25221.

Zubair, M., Jarrah, N., Manzar, M. S., Al-Harthi, M., Daud, M., Mu'azu, N. D., Haladu, S. A. M. 2017 Adsorption of Eriochrome Black T from Aqueous Phase on MgAl-, CoAl- and NiFe Calcined Layered Double Hydroxides: kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Journal of molecular liquids* 230, 344–352.

6 CONCLUSÕES

Um novo adsorvente de HDL para a remoção do corante eritrosina B de soluções aquosas foi preparado convertendo resíduos de lavagem de bauxita ricos em Fe e Al ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 23,46\%$) e $\text{Al}_2\text{O}_3 = 31,26\%$) em um tipo de piroaurita (Mg-Fe-Al). Posteriormente, esse precursor foi transformado em óxidos metálicos mistos (MMOs) por meio de tratamento térmico a 400 e 600°C. Os materiais obtidos foram empregados como adsorventes para remoção do corante ponceau 4R. Ambos os materiais (HDL e MMOs) mostraram excelente performance na remoção de corantes aniônicos do tipo xanteno e do grupo azo.

O HDL com alta cristalinidade, tamanho de cristal menor que 1 μm , espaçamento basal interlamelar de 8,09 Å e distância entre os centros (átomos de Mg, Fe ou Al) de octaedros adjacentes igual a 3,09 Å; apresentou taxa de remoção do corante eritrosina B superior a 80%, em um processo de adsorção rápido independente da concentração inicial de adsorbato (60, 100, 150, 200 e 250 mg/L), cujo equilíbrio de adsorção foi alcançado após 30 minutos.

Cada MMO apresentou comportamento único durante o processo adsorptivo. O primeiro (CLDH-400°C) atingiu taxas notáveis de remoção de corante em um curto período de tempo (por exemplo, 99% em 30 min), enquanto o CLDH-600°C exigiu uma temperatura de solução mais alta (40°C) para acompanhar a eficiência do CLDH-400°C. A propriedade de regeneração estrutural (efeito memória) foi um fator que atuou tanto de maneira positiva, para se alcançar altas taxas de remoção, como negativa, provocando uma queda dramática na taxa de remoção de corante (cerca de 35% após seis dias de exposição ao ar).

Para ambos os materiais o mecanismo de adsorção se mostrou ser na superfície externa dos materiais, espontâneo, endotérmico e com forte interação entre adsorbato-adsorvente.

Esta pesquisa apresentou, pela primeira vez, a adsorção de EB por HDL, embora o processo já tenha sido estudado usando bioadsorvente (pena de galinha e carvão ativado a base de cascas de sementes de abóbora, fibra de coco e casca de limão). Assim como também MMOs derivados de resíduos de mineração aplicado na remoção de P4R. Com base nos resultados obtidos os nanomateriais são capazes de atuarem na remediação ambiental, principalmente de poluentes orgânicos em sistemas de água contaminados.

REFERÊNCIAS

- Altmann R.V. 1968. Magnesium aluminium carbonate hydroxide tetrahydrate: A discussion. *Am. Miner*, **53**:1057-1059.
- Altmann R.V. 1970. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[me(ii)_{1-x}me(iii)_x(oh)_2] x^+$. *Chimia*, **24**:99-108.
- Alves A.A.M. 2017. *Extração de alumina - uma avaliação dos parâmetros influentes*. MS Dissertation, Universidade Federal do Pará, Belém, 54p.
- Apostol L.C., Smaranda C., Diaconu M., Gavrilescu M. 2015. Preliminary ecotoxicological evaluation of erythrosin b and its photocatalytic degradation products, *Environ. Eng. Manage. J*, **14**:465–471.
- Arrabito G., Bonasera A., Prestopino G., Pignataro B., Medaglia, P.G. 2019. Layered double hydroxides: a toolbox for chemistry and biology. *Crystals*, **9**(7):361.
- Asr E.T., Kakaie R., Ataei M., Reza M., Mohammadi T. 2019. A review of studies on sustainable development in mining life cycle. *Journal of Cleaner Production*, **229**:213-231.
- Azevedo T.F. *et al.* 2019. Caracterização de rejeitos de lavagem de bauxita da amazônia para produção de cimento geopolímico ambientalmente sustentável. In: 28º Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte-MG. *Resumos expandidos*. p. 188-189.
- Benincá C. 2012. *Degradação do corante alimentício ponceau 4R e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados*. PhD Theses, Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, xvii, 209p.
- Berradi M., Hsissou R., Khudhair M., Assouag M., Cherkaoui O., Bachiri A.E., Harfi A.E. 2019. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, **5**(11):02711
- Bin C., Guoqiang C., Yibin Z., Wenlong Z. 2021. Test and research on red mud used in bauxite washing mud solidification. *IOP conf. series: earth and environmental science*, **784**:012043
- Bitencourt C. S., Teider B. H., Gallo J.B., Pandolfelli V.C. 2012. A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. *Revista Cerâmica*, **58**:20-28.
- Borzelleca J.F. & Hallagan J.B. 1987. Lifetime toxicity=carcinogenicity study of FD&C Red No. 3 in mice. *Food Chem. Toxicol*, **25**:735–737.
- Bruschi G.J. 2020. *Estabilização de rejeitos de mineração de bauxita por meio de um sistema ligante álcali-ativado de cinza do bagaço de cana-de-açúcar e cal de carvão*. MS Dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 72p.
- Braga P.F.A., Lemos F.A., Santos R.L.C., Nascimento C.R., Bertolino L.C. 2017. Lama vermelha: caracterização e aplicações. [S.l.], CETEM – Centro de Tecnologia Mineral (Série Tecnologia Ambiental).

- Carvalho A. 1989. *As bauxitas do Brasil: síntese de um programa de pesquisa*. Livre Docência, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. São Paulo-SP. ii, 130p.
- Castro L.V., Ortiz-Islas E., Manríquez M.E., Albiter E. 2021. Photocatalytic Degradation of Mixed Dyes in Aqueous Phase by MgAlTi and ZnAlTi Mixed Oxides. *Topics in Catalysis*, **64**:97–111.
- Castro L.E.N., Battocchio D.A.J., Ribeiro L.F, Colpini L.M.S. 2023. Development of Adsorbent Materials Using Residue from Coffee Industry and Application in Food dye Adsorption Processes. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **66**:23210125.
- Chaara D., Bruna F., Ulibarri M. A., Draoui K., Barriga C., Pavlovic I. 2011. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove nonionic pesticides. *J. Hazard. Mater*, **196**:350–359.
- Chen C., Tao L., Du S., Chen W., Wang Y., Zou Y., Wang S. 2020. Advanced Exfoliation Strategies for Layered Double Hydroxides and Applications in Energy Conversion and Storage. *Advanced Functional Materials*, **3**(14):1909832.
- Chkirida S., Zari N., Bouhfid R., Qaiss A-K. 2021. Insight into the bionanocomposite applications on wastewater decontamination: Review. *Journal of Water Process Engineering*, **43**:102198.
- Coronado E., Martí-Gastaldo C., Navarro-Moratalla E., Ribera A., Tatay S. 2013. Illustrating the processability of magnetic layered double hydroxides: layer-by-layer assembly of magnetic ultrathin films. *Inorg. Chem*, **52**:6214–6222.
- Costa M.L. da., Cruz G. da S., Almeida H.D.F. de., Poellmann H. 2014. On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: Evidence of genetic relationships. *Journal of Geochemical Exploration*, [s. l.], **146**:58–74.
- Costa D.S. *et al.* 2016. Aproveitamento da Lama Vermelha e Fibras Vegetais (Sisal e Juta) em Compósitos Poliméricos. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia, *Anais*[...]. p. 95-101.
- Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R. 1998. New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds. Characterization and properties of the obtained materials. *Eur. J. Inorg. Chem*, **10**:1439–1446.
- Couto N.L.D. *et al.* 2022. Reaproveitamento de Rejeitos de Lavagem de Bauxita da Amazonia para Produção de Geopolímero. In: 5º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade. Gramado-RS. p. 1-5.
- Cunha M.V.P.O & Corrêa JAM. 2011. Síntese e Caracterização de Hidróxido duplos a partir da lama vermelha. *Revista Cerâmica*, **57**:85-93.
- Díez D., Urueña A., Antolín G. 2020. Investigation of Ni–Fe–Cu-Layered Double Hydroxide Catalysts in Steam Reforming of Toluene as a Model Compound of Biomass Tar. *Processes*, **9**(1):76

- Dong Y.Z., Liu Y., Yin J.B., Zhao X.P. 2014. Preparation and enhanced electroresponsive characteristic of graphene/layered double hydroxide composite dielectric nanoplates. *J. Mater. Chem. C*, **2**:10386–10394.
- Ernawati L., Wong N.H., Amrullah A., Wahyuono R.A., Kong Z.Y., Sunarso J. 2023. Enhanced Ponceau-4R and Brilliant Blue Degradation using Mesoporous TiO₂ Nanoparticles with Activated Carbon as Support Material. *ChemistrySelect*, **8**(39):e202300534.
- Eser A., Aydemir T., Becerik S., Dinçer A. 2015. Removal of erythrosine dye from aqueous solutions using magnetic chitosan with erythrosine as imprinted molecules. *Desalination and Water Treatment*, **57**(36):1–9.
- Evans K. 2016. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. *J. Sustain. Metall*, **2**: 316–331.
- Ferreira A. P. 2016. *Caracterização Mineralógica do rejeito da Planta de Beneficiamento de Bauxita em Juruti- Pará*. MS Dissertation, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 77p.
- Freitas A., Santos A., Crus C. 2023. Report mensal de barragens da mineração. *Agência Nacional de Mineração*. Disponível em: <https://app.dnpm.gov.br/Sigbm/publico>. Acessado em: 31 jul. 2023.
- Gallastegui A.G. *et al.* 2012. Layered double hydroxides supported on multi-walled carbon nanotubes: preparation and CO₂ adsorption characteristics. *Journal of Materials Chemistry*, **22**(28):13932–13940.
- Gao Z., Sasaki K., Qiu X. 2018. Structural memory effect of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides in the presence of different natural humic acids: Process and mechanism. *Langmuir*, **34**(19):5386–5395.
- Gilkes R. J & Snars K. 2009. Evaluation of bauxites residues of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*, **46**:13-20,
- Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Res*, **42**:1343–1368.
- Gohil J.M. & Choudhury, R.R. 2019. Introduction to nanostructured and nano-enhanced polymeric membranes: preparation, function, and application for water purification. In: Thomas Sabu *et al.* (eds). *Nanoscale Materials in Water Purification*. [S.l.], Elsevier, p. 25–57.
- Gu P., Zhang S., Li X., Wang X., Wen T., Jehan R., Alsaedi A., Hayat T. 2018. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution. *Environ. Pollut*, **240**:493–505.
- Hai F., Zhu J., Sol J., Zhang S., Ai S. 2013 Ag/AgBr/Co–Ni–NO₃ layered double hydroxide nanocomposites with highly adsorptive and photocatalytic properties. *Chem A Eur J*, **19**:2523–2530.

Hasnat M.A., Uddin M.M., Samed A.J.F., Alam S.S., Hossain S. 2007. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. *J. Hazard. Mater.*, **147**:471–477.

He J., Wei M., Li B., Kang Y., Evans D, G., Duan X. 2006. Preparation of Layered Double Hydroxides. *Struct Bond*, **119**:89–119.

Hoyo C.D. 2007. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Applied clay science. Elsevier B.V. All rights reserved*, **36**:103–121.

Hosseinpour M., Osanloo M., Azimi Y. 2022. Evaluation of positive and negative impacts of mining on sustainable development by a semi-quantitative method. *Journal of Cleaner Production*, **366**:132955.

Huang Z., Wang N., Li X., An Q.F. 2020. Calcination of layered double hydroxide membrane with enhanced nanofiltration performance. *J. Ind. Eng. Chem.* **89**:368–374.

Hydro. HydroAlunorte: sobre a Hydro. 2023. Disponível em: <https://www.hydro.com/pt-BR/sobre-a-hydro/a-hydro-no-mundo/americas/brasil/barcarena/alunorte/>. Acessado: 02 set. 2023.

Inayat A., Klumpp M., Schwieger W. 2011. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Appl. Clay Sci.*, **51**:452–459.

Ishikawa F., Shigeoka S., Nagashima M., Takahashi M., Kamimura H. 2003. Simultaneous determination of eleven dyes and their aluminum lakes in drugs. *J. AOAC Int.*, **86**:215–221.

Jang W., Yoon S., Song J., Kim J., An K., Cho S. 2021. Selective phase transformation of layered double hydroxides into mixed metal oxides for catalytic CO oxidation. *Cell Reports Physical Science*, **2**(11):100628.

Jesus G.J., Corso C.R., Campos A., Franchetti S.M.M. 2010. Biodegradation of erythrosin B dye by paramorphic *Neurospora crassa* 74A, *Braz. Arch. Biol. Technol.*, **53**:473–480.

Johnston A-L., Lester E., Williams O., Gomes R.L. 2021. Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**(4):105197.

Khusnutdinov V.P., Isupov V.P. 2007. Mechanochemical synthesis of layered double Mg–Al hydroxides. *Chem. Sustain. Dev.*, **15**:367–372.

Kong T-T., Huang J., Jia X-G., Wang W-Z., Zhou Y. 2019. Synthesis and optimization of ti/Li/Al ternary Layered Double Hydroxides for Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₄. *Scientific Reports*, **9**:5659.

Kuljiraseth J., Wangriya A., Malones J.M.C., Klysubun W., Jitkarnka S. 2019. Synthesis and characterization of AMO LDH-derived mixed oxides with various Mg/Al ratios as acid basic catalysts for esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol, *Appl. Catal. B.*, **243**:415-427.

Lage N.M. 2018. *Aproveitamento do Rejeito da Bauxita da Mina de Juruti por Flotação*. MS Dissertation, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 89p.

Lange C. *et al.* 2015. Nanoengineering of Hybrid Lightweight Cellulosic Fibre Foams for better Flame Resistance. *Journal of Nanoscience with Advanced Technology*, **1**(3):1-13.

Lee A., Elam J.W., Darling S.B. 2016. Membrane materials for water purification: design, development, and application. *Environ. Sci. Water Res. Technol*, **2**:17-42.

Lima A.V. *et al.* 2016. Adsorção em meio aquoso do corante azo Ponceau 4R sobre sílica gel organofuncionalizada com APTES. *Conex. Ci. e Tecnol.* Fortaleza/CE, v. **10**(2):7 – 16.

Li F & Duan X. 2006. Applications of Layered Double Hydroxides. *Structure and Bonding*, **119**:193–223.

Li Zi., Sellaoui L., Dotto G.L., Lamine A.B., Bonilla-Petriciolet A., Hanafy H., Belmabrouk H., Netto M.S., Erto A. 2019. Interpretation of the adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan/polyamide nanofibers via advanced statistical physics model. *Journal of Molecular Liquids*, **285**:165-170.

Li P., Chen P., Liu Z., Nie S., Wang X., Wang G., Zhang W., Chen H., Wang L. 2020. Highly efficient elimination of uranium from wastewater with facilely synthesized Mg-Fe layered double hydroxides: optimum preparation conditions and adsorption kinetics. *Ann. Nucl. Energy*, **140**:107140.

Li H., Zhu H., Shi Y., Shang H., Zhang L., Wang J. 2022. Vacancy-Rich and Porous NiFe Layered Double Hydroxide Ultrathin Nanosheets for Efficient Photocatalytic NO Oxidation and Storage. *Environ. Sci. Technol*, **56**(3):1771–1779.

Liu Y., Lin C., Wu Y. 2007. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *J. Hazardous materials*, **146**:255-261.

Liu W., Yang J., Xiao B. 2009. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *J. Hazardous materials*, **161**:474-478.

Liu S. *et al.* 2020. Promoting Hydrogen Evolution Reaction through Oxygen Vacancies and Phase Transformation Engineering on Layered Double Hydroxide Nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**:2490-2497.

Lu L., Li J., Ng D.H., Yang P., Song P., Zuo M. 2017. Synthesis of novel hierarchically porous Fe₃O₄@MgAl-LDH magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **46**:315–323.

Lopez T., Bosch P., Ramos E., Gomez R., Novaro O., Acosta D., Figueras F. 1996. Síntese e Caracterização de Hidrotalcitas Sol-Gel. Estrutura e Textura. *Langmuir*, **12**(1):189–192.

Lyu F.Y., Yu H., Hou T., Yan L., Zhang X., Du B. 2019. Efficient and fast removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from an aqueous solution using a chitosan/Mg-Al-layered double hydroxide nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **539**:184-193.

Ma R., Liu Z., Li L., Iyi N., Sasaki T. 2006. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: a method to obtain positively charged nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, **16**(39):3809.

- Ma Z., Liang S., Zhang S., Xiao K., Wang X., Li M., Huang X., 2020. Surface functionalization via synergistic grafting of surface-modified silica nanoparticles and layered double hydroxide nanosheets for fabrication of superhydrophilic but relatively oleophobic antifouling membranes. *Separ. Purif. Technol.* **247**: 116955.
- Mallakpour S., Radfar Z., Feiz M. 2023. Chitosan/tannic acid/ZnFe layered double hydroxides and mixed metal oxides nanocomposite for the adsorption of reactive dyes. *Carbohydrate Polymers*, **305**:120528.
- Mao N., Zhou C.H., Tong D.S., Yu W.H., Lin C.X. 2017. Exfoliation of layered double hydroxide solids into functional nanosheets. *Applied Clay Science*, **144**: 60–78.
- Marco M., Menzel R., Bawaked S.M., Mokhtar M., Obaid A.Y., Basahel S.N., Shaffer M.P.S. 2017. Hybrid effects in graphene oxide/carbon nanotube-supported layered double hydroxides: enhancing the CO₂ sorption properties. *Carbon*, **123**: 616-627.
- Mártires R.A.C. 2001. Alumínio. In: Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). *Balanço mineral brasileiro*. Brasília. p. 1-19.
- Millange F., Walton R.I., O'Hare D. 2000. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydrotalcite-like compounds. *J. Mater. Chem*, **10**:1713–1720.
- Miyata S. 1980. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays Clay Miner*, **28**:50–56.
- Miyata S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner*, **31**(4):50–56.
- Mohadi R., Siregar P.M.S.B.N., Palapa N.R., Taher T., Lesbani A. 2022. Layered Double Hydroxide/Chitosan Composite (Mg-Al/CT) as a Selective Adsorbent in Congo Red Adsorption from Aqueous Solution. *Ecological Engineering & Environmental Technology*, **23**(2):144–152.
- Momade F.W.Y & Lartey K.S. 2010. Studies into the preparation of alum from slime waste from the Awaso Bauxite Washing Plant. *Hydrometallurgy*, **101**:93-98.
- Mostafa M. S., Bakr A. A., Eshaq G., Kamel M. M. 2014. Novel Co/Mo layered double hydroxide: synthesis and uptake of Fe (II) from aqueous solutions (Part 1). *Desalination and Water Treatment*, **56**(1):239–247.
- Nascimento R.S., Figueira B.A.M., Silva L.N. da., Callejas P., Telles G.C., Lavra T.C., Mercury J.M.R. 2019. Synthesis of nanopyroaurite using bauxite-washing residues as low cost starting material. *Materials Letters*, **235**:246-249
- Nascimento L.A., Martín I.B., Arias S.R.S.P.S., Santos B.S., Pacheco J.G.A., Molina A.I., Rodriguez-Castellon E., Barros I. de C. L.2022. NiAlCe mixed oxides obtained from layered double hydroxides applied to anisole hydrodeoxygenation. *Catalysis Today*, **394–396**: 282-294.

Nascimento R.F., Lima A.C.A., Vidal C.B., Melo D.Q., Raulino G.S.C. 2014. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC) - Brasil, pp. 23-50.

Nazari M & Hosseini S.A. 2021. Mixed oxides derived from layered double hydroxides of Ni and Co as photocatalysts for desulfurization of dibenzothiophene. *J. Chem. Sci.*, **133**(9):1-11.

Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. 2020. Cu-Al mixed oxide derived from layered double hydroxide as an efficient catalyst for continuous-flow reductive amination of aromatic aldehydes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **95**(12):3292-3299.

Ogawa M & Kaiho H. 2002. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. *Langmuir*, **18**:4240–4242.

Oliveira W.S., Hildebrando E.A., Souza J.A.S., Santos D.H. 2016. Ativação Térmica do Rejeito da Lavagem da Bauxita para Obtenção de Material Adsorvente. In: 56º Congresso Brasileiro de Química. *Resumos expandidos*. p. 88-95.

Pacheco F.A.L., Valle J.R.F., Silva M.M.A.P.M., Pissarra T.C.T., Rolim G.S., Melo M.C., Valera C.A., Moura J.P., Fernandes L.F.S. 2023. Geochemistry and contamination of sediments and water in rivers affected by the rupture of tailings dams (Bromadinho, Brazil). *Applied Geochemistry*, **152**:105644.

Pavlović I., González M., Rodríguez R.F., Ulibarri M., Barriga C. 2013. Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2,4-DB and metamitron pesticides from aqueous solution. *Applied Clay Science*, **80–81**:76-84.

Prasad C., Tang H., Liu W. 2018. Magnetic Fe₃O₄ based layered double hydroxides (LDHs) nanocomposites (Fe₃O₄/LDHs): recent review of progress in synthesis, properties and applications. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **8**:393–412.

Prévot V., Forano C., Besse L.P. 2001. Hybrid derivatives of layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **18**(1–2):3-15.

Prince J., Montoya A., Ferrat G., Valente J.S. 2009. Proposed General Sol-Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application. *Chem. Mater*, **21**:5826–5835.

Qu J., Zhang Q., Li X., He X., Song S. 2016. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review. *Applied Clay Science*, **119**:185–192.

Racanelli L.A., Oliveira R.C., Brito W.S., Souza J.A.S. 2020. Uso de Rejeito de Lavagem de Bauxita para a Fabricação de Ligantes Geopoliméricos. *Revista Matéria*, **25**(1):e-12595.

Rathee G., Awasthi A., Sood D., Tomar R., Tomar V., Chandra R. 2019. A new biocompatible ternary Layered Double Hydroxide Adsorbent for ultrafast removal of anionic organic dyes. *Scientific Reports*, **9**:16225.

Reddy M.K.R., Xu Z.P., Lu G.Q.M., Costa J.C.D. 2006. Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**:7504-7509.

Ribeiro W. S. 2011. Reaproveitamento dos rejeitos de quartzito na elaboração de cerâmica vermelha da região de Seridó-Pb. *In*: 19º Jornada de iniciação científica, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

Roy A.S., Pillai S.K., Ray S.S. 2022. Layered Double Hydroxides for Sustainable Agriculture and Environment: An Overview. *ACS Omega*, **7**:20428–20440.

Roelofs J.C.A.A., Lensveld D.J., Dillen A.J.V., Jong K.P. de. 2001. On the structure of activated hydrotalcites as solid base catalysts for liquid-phase aldol condensation, *J. Catal*, **203**:184-191.

Rousselot I., Taviot-Guého C., Leroux F., Leone F., Palvadeau P., Besse J.P. 2002. Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $\text{Ca}_2\text{M}_3+(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, **167**:137–144.

Russell C. 2023. Mining is key to the energy transition, but it's still unloved. *Agência Reuters*. Disponível em: <https://www.reuters.com/business/energy/mining-is-key-energy-transition-its-still-unloved-russell-2022-05-11/>. Acessado em: 02 ago. 2023.

Sahoo M., Mansingh S., Parida K.M. 2019. A bimetallic Au-Ag nanoalloy mounted LDH/RGO nanocomposite: a promising catalyst effective towards a coupled system for the photoredox reactions converting benzyl alcohol to benzaldehyde and nitrobenzene to aniline under visible light. *J. Mater. Chem. A*, **7**: 7614-7627.

Sajid M & Ihsanullah I. 2022. Magnetic layered double hydroxide-based composites as sustainable adsorbent materials for water treatment applications: Progress, challenges, and outlook. *Science of The Total Environment*, **880**:163299.

Salahuddin N., EL-Daly., El Sharkawy H.R.G., Nasr B.T. 2018. Synthesis and efficacy of PPY/CS/GO nanocomposites for adsorption of ponceau 4R dye. *Polymer*, **146**:291-303.

Santiago E.N., Choque F.O.J., Figueira B.A.M., Gomes L.G. 2018. Rejeitos de Bauxita e sua Aplicação em Materiais de Construção. *Bomgean*, Ed 5, (2). DOI: 10.31419/ISSN.2594-942X.v52018i1a6ENS.

Santos D.H., Souza J.A.S., Gonçalves S.G.; Azevedo C.M., Macêdo A.N. 2013. Características do Resíduo de Lavagem de Bauxita para Utilização na Indústria de Cerâmica Vermelha. *In*: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, Rio Grande do Norte, p. 1434-1441.

Santos D.H., Dalmeida A.P., Figueiredo W.B., Valente A.L., Souza J.A.S. 2014. Utilização do Rejeito do Processo Bayer como Matéria-Prima na Produção de Agregados Leves. *In*: COBEQ, 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis. p. 1-8.

Sasaki Y.F., Kawaguchi S., Kamaya A., Ohshita M., Kabasawa K.; Iwama K.; Taniguchi K.; Tsuda S. 2002. The comet assay with 8 mouse organs: Results with 39 currently used food additives. *Mut. Res*, **519**:103–119.

Shakoor S., Ismail A., Sabran M.R., Mohtarrudin N., Kaka U., Nadeem M. 2021. In-vivo study of synthetic and natural food colors effect on biochemical and immunity parameters. *Food Science and Technology*, **42**:e41420.

Shao M., Ning F., Zhao Y., Zhao J., Wei M., Evans D.G., Duan X. 2012. Core–Shell Layered Double Hydroxide Microspheres with Tunable Interior Architecture for Supercapacitors. *Chem. Mater.*, **24**(6):1192–1197.

Silva A.D.A. 2008. *Aproveitamento de rejeito de calcário do Cariri Cearense na formulação de argamassa*. PhD These, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, xv, 120p.

Slama H.B., Bouket A.C., Pourhassan Z., Alenezi F.N., Silini A., Belbahri L. 2021. Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. *Appl. Sci.*, **11**:6255.

Simineral. 2019. *8º Anuário Mineral do Pará*. Belém, Sindicato da Indústria Mineral do Estado do Pará. Disponível em: <https://www.simineral.org.br/acoes>.

Simineral. 2019. *Barragens, Novas tecnologias a favor da segurança*. Belém, Sindicato da Indústria Mineral do Estado do Pará. Disponível em: <https://www.simineral.org.br/acoes>.

Siqueira D. *et al.* 2022. Terrestrial and aquatic ecotoxicity of iron ore tailings after the failure of VALE S.A mining dam in Brumadinho (Brazil), *Journal of Geochemical Exploration*, **235**: 106954.

Song Y., Jiang S., He Y., Wu Y., Wan X., Xie W., Wang J., Li Z., Duan H., Shao M. 2024. Metal vacancy-enriched layered double hydroxide for biomass molecule electrooxidation coupled with hydrogen production. *Fundamental Research*, **4** (1):69-76.

Stephan D.W. 2015. Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**:10018-10032.

Taoufik N. *et al.* 2022. Recent advances in the synthesis and environmental catalytic applications of layered double hydroxides-based materials for degradation of emerging pollutants through advanced oxidation processes. *Materials Research Bulletin*, **154**:111924.

Tang N., He T., Liu J., Li L., Shi H., Cen W., Ye Z. 2018. New Insights into CO₂ Adsorption on Layered Double Hydroxide (LDH)-Based Nanomaterials. *Nanoscale Research Letters*, **13**(1):55.

Teixeira A.C., Morais A.F., Silva I.G.N., Breynaert E., Mustafa D. 2019. Luminescent Layered Double Hydroxides Intercalated with an Anionic Photosensitizer via the Memory Effect. *Crystals*, **9**:153.

Thompson C. *et al.* 2023. Brumadinho dam collapse induces changes in the microbiome and the antibiotic resistance of the Paraopeba River (Minas Gerais, Brazil). *Science of The Total Environment*, **865**:161278.

Tian Q., Guo B., Sasaki K. 2020. Influence of silicate on the structural memory effect of layered double hydroxides for the immobilization of selenium. *Journal of Hazardous Materials*, **395**:122674.

Tronto J. 2006. *Síntese, caracterização e estudo de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores*. PhD These, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP, xx, 211p.

- Valladares C., Cruz J.F., Matějová L., Herrera E., Gómez M.M., Solí J.L. 2019. Study of the adsorption of dyes employed in the food industry by activated carbon based on residual forestry. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, **1173**:012009.
- Veerabhadrappe M.G., Maroto-Valer M.M., Chen Y., Garcia S. 2021. Layered Double Hydroxides-Based Mixed Metal Oxides: Development of Novel Structured Sorbents for CO₂ Capture Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**:11805–11813.
- Vergara A., Palma S., Álvarez A., Zandarín M.T. 2022. Hazards in mining: A novel model for the prediction of run-out distances in tailings dams using CFD. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, **153**:105049.
- Vieira I.F., Souza R.K.A., Teixeira A.Z.A. 2020. Citotoxicity assessment of food dyes by bioassay with *Allium cepa* L. *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação – Rease*, **6**(12):1-8.
- Xiao B., Liu W., Yang J. 2009. Review on treatment and utilization residues in China. *Int. J. Miner. Process*, **93**:220-230.
- Xiao Q., Yu S., Li L., Zhang Y., Yi P. 2018. Degradation of Bromate by Fe(II)-Ti(IV) Layered Double Hydroxides Nanoparticles under Ultraviolet Light. *Water Researc.* **150**:310-320.
- Xu J., Zhang L., Li D.X., Zhao J.K., Hou W.G. 2013. Synthesis of Mg₂Al-Cl layered double hydroxide nanosheets in a surfactant-free reverse microemulsion. *Colloid Polym. Sci*, **291**: 2515–2521.
- Ye H. *et al.* 2022. Regeneration mechanism, modification strategy, and environment application of layered double hydroxides: Insights based on memory effect. *Coordination Chemistry Reviews*, **450**:214253.
- Zhang W. H., Guo X. D., He J., Qian Z. Y. 2008. Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**(8):1623–1629.
- Zhang G., Zhang X., Meng Y., Pan G., Ni Z., Xia S. 2019. Layered Double Hydroxides-based Photocatalysts and Visible-light-driven Photodegradation of Organic Pollutants: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **392**:123684.
- Zhang Y., Xu H., Lu S. 2021. Preparation and application of layered double hydroxide nanosheets. *RSC Adv*, **11**:24254–24281.
- Zhao Y.F., Che, G.B., Bian T., Zhou C., Waterhouse G.I.N., Wu L.Z., Tung C.H., Smith L.J., Hare D. O., Zhang T.R. 2015. Defect-rich ultrathin ZnAl-Layered double hydroxide nanosheets for efficient photoreduction of CO₂ to CO with Water. *Adv. Mater*, **27**:7824-7831.
- Zhao S., Wu M., Jing R., Liu X., Shao Y., Zhang Q., Lv F., Liu A., Meng Z. 2019. One-pot formation of magnetic layered double hydroxide based on electrostatic self-assembly to remove Cr(VI) from wastewater. *Applied Clay Science*, **182**:105297.

- Zhao X., Zhu Y., Xu S., Liu H., Yin P., Feng Y., Yan H. 2020. Anion Exchange Behavior of MIIAl Layered Double Hydroxides: a Molecular Dynamics and DFT Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**:19758-19768
- Zhao S., Zhao M., Xin F., Meng Z., Zhang Q., Nivel F. 2023. MoS₄²⁻ intercalated magnetic layered double hydroxides for effective removal and expedient recovery of heavy metals from soil. *Chemical Engineering Journal*, **454**, Part 2:139965.
- Zhu K., Gong X., He D., Li B., Ji D., Li P., Peng Z., Luo Y. 2013. Adsorption of Ponceau 4R from aqueous solutions using alkali boiled Tilapia fish scales. *RSC Adv*, **3**:25221
- Zhu B., Chen L., Yan T., Xu J., Wang Y., Chen M., Jiang H. 2018. Fabrication of Fe₃O₄/MgAl-layered double hydroxide magnetic composites for the effective removal of Orange II from wastewater, *Water Sci. Technol.*, **78**:1179–1188.
- Zubair M., Aziz H.A., Ihsanullah I., Ahmad M.A., Al-Harthi M.A. 2021. Biochar supported CuFe layered double hydroxide composite as a sustainable adsorbent for efficient removal of anionic azo dye from water. *Environmental Technology & Innovation*, **23**:101614.
- Zubair M., Aziz H.A., Ihsanullah I., Ahmad M.A., Al-Harthi M.A. 2022. Engineered biochar supported layered double hydroxide-cellulose nanocrystals composite-: Synthesis, characterization and azo dye removal performance. *Chemosphere*, **307**, Part 4:136054.
- Zubair M., Aziz H.A., Ihsanullah I., Ahmad M.A., Al-Harthi M.A. 2022. Enhanced removal of Eriochrome Black T from water using biochar/layered double hydroxide/chitosan hybrid composite: Performance evaluation and optimization using BBD-RSM approach. *Environmental Research*, **209**:112861.
- Zubair M., Kumar P., Klingenhof M., Subhash B., Yuwono J.A., Cheong S., Yao Y., Thomsen L., Strasser P., Tilley R.D., Bedford N.M. 2023. Vacancy Promotion in Layered Double Hydroxide Electrocatalysts for Improved Oxygen Evolution Reaction Performance. *ACS Catal*, **13**(7):4799–4810.
- Wang J., Zhang W., Hao L., Sun J., Zhang W., Guo C., Yuan F. 2011. Amino acid-intercalated layered double hydroxide core @ ordered porous silica shell as drug carriers: Design and applications. *Journal of Materials Research*, **34**:3747–3756.
- Wang Q & O'Hare D. 2012. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chemical Reviews*, **112**(7):4124–4155.
- Wang J., Ding Q., Bai C., Wang F., Sun S., Xu Y., Li H. 2021. Synthesis of CNTs/CoNiFe-LDH Nanocomposite with High Specific Surface Area for Asymmetric Supercapacitor. *Nanomaterials*, **11**(9):2155.
- Wang C., Zhang Z., Wang J., Wang Q., Shang L. 2022. Biohybrid materials: Structure design and biomedical applications. *Materials Today Bio*, **16**:100352.
- Wang F. *et al.* 2023. Memory Effect of MgAl Layered Double Hydroxides Promotes LiNO₃ Dissolution for Stable Lithium Metal Anode. *Adv. Energy Mater*, **13**(10):2203830.

ANEXO A

CLAY21351 - Confirming your submission to Applied Clay Science

Caixa de entrada x



Applied Clay Sciences <em@editorialmanager.com>
para mim ▼

qua., 22 de mai., 19:15 (há 10 dias)



Dear Dr Sousa Nascimento,

Your submission entitled "Reorganização estrutural e desempenho de óxidos mistos derivados de LDH de baixo custo de rejeitos de bauxita da Amazônia na remoção de corante Ponceau 4R." has been received by Applied Clay Science under the Research Paper category. It has been assigned the following manuscript number: **CLAY21351**.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,



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

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de RENATA DE SOUSA NASCIMENTO

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **RENATA DE SOUSA NASCIMENTO** orientanda do Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA) e Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira (UFPA), é composta pelos professores doutores Ana Aurea Barreto Maia (UFPA), Patrícia Teresa S. Luz (UFPA), Mario Godinho Jr. (UFSCAR) e Alan Rodrigo Leal de Albuquerque (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**TRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DE LAVAGEM DE BAUXITA EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E ÓXIDOS METÁLICOS MISTO PARA APLICAÇÕES EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**”, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem-organizada, segura e no tempo estipulado. Na arguição demonstrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma de dois artigos, sendo um já publicado e outro submetido a periódico de impacto internacional. Dessa forma, os artigos atendem às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade **aprovar** a tese de doutorado.

Belém, 05 de agosto de 2024

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Profa. Dra. Ana Aurea Barreto Maia (UFPA)

Profa. Dra. Patrícia Teresa S. Luz (UFPA)

Prof. Dr. Mario Godinho Jr. (UFSCAR)

Prof. Dr. Alan Rodrigo Leal de Albuquerque (UFPA)