

Production of a Zn/Fe/Al mixed metal oxide from bauxite washing tailings and its application to Alizarin Yellow water remediationDOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.8.25.V-009>

Renata de Sousa Nascimento(*), Ana G. Campos, Bruno Apolo Miranda Figueira

* Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, UFPA, Belém, PA. rsnufoa@gmail.com

RESUMO

Neste estudo, produziu-se um adsorvente de poluente orgânico baseado em óxido metálico ternário misto (MMO) de baixo custo a partir da decomposição térmica de hidróxido duplo em camadas obtido de resíduos de lavagem de bauxita (Amazônia, Brasil). O presente material foi explorado para remover o corante poluente Amarelo de Alizarina de soluções aquosas. O efeito do pH no desempenho do adsorvente foi investigado. O MMO provou ser adequado para remoção rápida e eficiente de amarelo de alizarina, com uma taxa de remoção de mais de 80% em apenas 1 h de contato (100 mg/L). A presente abordagem visa combinar a remoção rápida e eficiente de corante têxtil com a transformação de rejeitos de mineração em um material de valor agregado para remediação ambiental. Em última análise, essa metodologia deve estar em total conformidade com os princípios da economia circular e pode abrir caminho para aplicações de rejeitos além de materiais para construção.

ABSTRACT

In this study, a low-cost mixed ternary metal oxide (MMO) comprising Zn, Fe, and Al was synthesized after thermal decomposition of layered double hydroxide obtained from bauxite washing residues (Amazon, Brazil). The present material was exploited to remove the pollutant Alizarin Yellow dye from aqueous solutions. The effect of pH on adsorbent performance was investigated. MMO proved to be suitable for rapid and efficient removal of alizarin yellow, with a removal rate of over 80% in only 1 h of contact (100 mg/L). The present approach is meant to combine fast and efficient textile dye removal with the transformation of mining tailings into a value-added material for environmental remediation. Ultimately, such methodology is supposed to fully comply with economy circular principles and can pave the way for tailings applications other than construction materials.

KEY WORDS: synthesis, mixed metal oxides, bauxite residues, adsorption, dye.**INTRODUÇÃO**

O uso de corantes na indústria têxtil tem crescido cada vez mais nas últimas décadas. Por exemplo, cerca de 100.000 corantes sintéticos são atualmente empregados nas etapas de pintura e acabamento e, ao mesmo tempo, cerca de centenas de litros de efluentes são gerados para cada quilo de tecido produzido, conhecidos como águas residuais [1-2].

Existem vários métodos utilizados no tratamento e purificação de águas residuais, e os tratamentos clássicos podem ser classificados em três principais formas básicas: física, química e biológica. Além destes, existem outros tipos de tecnologias aplicadas com métodos eletroquímicos e processos oxidativos avançados [3-5].

O corante amarelo de alizarina é um corante aniônico com efeito cancerígeno, que causa impactos no meio ambiente e na vida aquática devido à sua complexa estrutura aromática, alta estabilidade físico-química e difícil biodegradação. Sua remoção em solução aquosa já foi realizada por biomateriais e adsorventes sintéticos como: casca de *Pisum sativum*, folhas de aguapé (*Eichhornia crassipes*), crostas de romã, carvão ativado, nanopartículas magnéticas revestidas com α -alumínio e polipirrol [6-12].

Este trabalho descreve pela primeira vez o uso do adsorvente sintético conhecido como óxidos metálicos mistos (MMOs) obtidos da calcinação de hidróxidos duplos em camadas (LDHs), na remoção de amarelo de alizarina em solução aquosa. Os LDHs são conhecidos como uma classe de materiais de argila/hidróxido bimetálico que têm camadas hospedeiras alternadas carregadas positivamente e ânions trocáveis no espaço intercalar. Tanto os LDHs quanto os MMOs têm vantagens de estabilidade térmica e química, sítios ativos, alta área de superfície específica, efeito memória, baixo custo e não toxicidade, que têm atraído muita atenção na descontaminação de águas residuais [13-17].

MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes foram de grau analítico e usados sem purificação adicional. Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), cloreto de zinco anidro (ZnCl_2), ácido clorídrico (HCl) da Sigma-Aldrich e corante amarelo de alizarina ($\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_3\text{NaO}_5$) da Dinâmica.

Para extração de metais trivalentes, aproximadamente 10 g de resíduo de bauxita foram lixiviados com HCL diluído em água deionizada e aquecidos a 100°C por 24 horas. A solução obtida foi filtrada para separar o sólido (resíduo) e aquecida a 300°C para precipitação/formação de cristais de $(\text{FeAl})\text{Cl}_3$. O sólido/sal de $(\text{FeAl})\text{Cl}_3$ foi usado na síntese de Zn HDL: aproximadamente 0,60 g de $(\text{FeAl})\text{Cl}_3$, 0,34 g de Ureia, 0,34 g de ZnCl_2 em 125 mL de água. Esta mistura foi colocada em uma estufa a 110°C por 48 horas. Após este tempo, o precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a 80°C por 24 horas e codificado como LDH-ZnFeAl. Posteriormente, o LDH -ZnFeAl foi calcinado a 400°C para obtenção de óxidos mistos (MMO).

A composição elementar do RBX foi obtida por meio de fluorescência de raios X (XRF), usando um espectrômetro WDS sequencial mineral Axios (Panalytical) equipado com um tubo de raios X de cerâmica (ânodo Rh). A análise estrutural do RBX e do material sintetizado foi realizada por difração de raios X em pó usando um difratômetro da Panalytical. As concentrações de corante durante os testes de adsorção em solução aquosa foram medidas espectrofotometricamente (no comprimento de onda correspondente à absorbância máxima, $\lambda(\text{máx.}) = 389 \text{ nm}$) com um espectrofotômetro de feixe duplo Varian Cary 50-type UV-vis (faixa de comprimento de onda de 190–1100 nm, largura de banda espectral fixa de aproximadamente 1,5 nm, fonte única de luz de xenônio pulsada de espectro total). Experimentos de adsorção foram realizados em um conjunto de frascos Erlenmeyer de 50 mL contendo 0,030 g de adsorvente e 25 mL de solução corante com concentrações iniciais de 100, 140, 180 e 200 mg/L. Os frascos foram agitados a 220 rpm por 1 h em um banho termostático (27°C). Todas as amostras foram filtradas através de papel de filtro nº 42 antes das medições UV-visíveis. Cada experimento foi repetido três vezes sob condições idênticas, e um valor médio de concentração foi calculado. A porcentagem (%) de remoção de corante (taxa) e a capacidade de adsorção (qe) foram calculadas usando as seguintes fórmulas, (Eq. (1)) e (Eq. (2)):

$$\% = ((C_i - C_e)) / C_i * 100 \quad (1)$$

$$q_e = ((C_i - C_e)) / m * V \quad (2)$$

Onde C_i é a concentração inicial do corante (mg/L); C_e é a concentração de equilíbrio do corante (mg/L); V é o volume (L) da solução do corante; e M é a quantidade (em gramas) de MOC (óxido misto calcinado) a 400°C . Experimentos para avaliar a influência do pH na adsorção do corante por MOC (óxido misto calcinado misto) a 400°C foram realizados com uma concentração inicial de amarelo de alizarina de 200 mg/L com 0,015 g de adsorvente. As soluções foram agitadas por 24 h a uma velocidade de 220 rpm. Ácido clorídrico (0,1 M) e hidróxido de sódio (0,1 M) foram usados para ajustar o pH das soluções na faixa de 3–13.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de rejeito foi caracterizada por medição de XRF e apresentou alta porcentagem de Fe_2O_3 (28,83%) e Al_2O_3 (29,52%), o que pode estar relacionado aos minerais hematita, goethita e gibbsita, respectivamente. O teor de SiO_2 (24,98% em peso) foi atribuído às fases caulinita e quartzo. Esses resultados indicaram que o rejeito pode ser considerado um excelente material de partida para a síntese de hidróxidos duplos em camadas. O padrão XRD indica uma composição mineral consistindo de caulinita (PDF 029-1488), hematita (PDF 013-0534), goethita (PDF 029-0713) gibbsita (PDF 029-0041), anatase (00-021-1272) e quartzo (00-046-1045).

Na Fig. 1A, foi possível observar as reflexões características da fase lamelar correspondentes aos seus planos cristalográficos, confirmando a presença de LDH (PDF 00-048-1022). O espaço intercamada $d_{(003)}$ foi de 7,56 Å, o que pode ser atribuído à intercalação de íons carbonato entre as lamelas inorgânicas [18]. A espessura intercamada, calculada subtraindo o valor (d) da espessura da camada de brucita, foi de 2,819 Å, o que confirma a presença do ânion carbonato, uma vez que o tamanho deste ânion é de 0,28 nm [19]. O difratograma do LDH-ZnFeAl calcinado a 400°C é ilustrado na Fig. 1B. As reflexões identificadas correspondem à fase mineral zincita (ZnO) (PDF 00-036-1451). Também foi possível observar que o XRD não apresentou nenhuma fase relacionada ao óxido de ferro e/ou alumínio. Portanto, pode-se supor que Al^{3+} e Fe^{3+} estão dispersos na rede cristalina de ZnO [20-22].

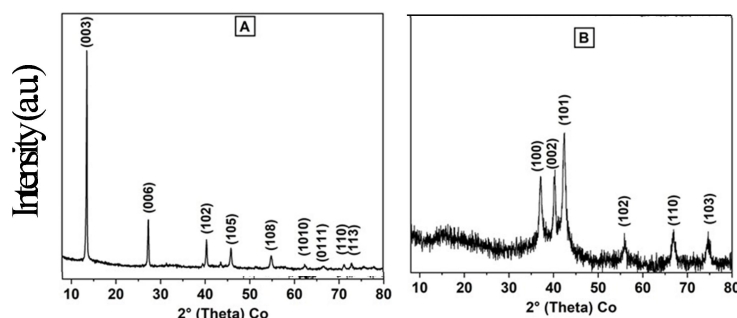


Fig 1. (A) Padrão de XRD de LDH-ZnFeAl obtido de resíduos de bauxita e (B) LDH-ZnFeAl calcinado a 400°C.

Após a calcinação, o HDL apresentou uma morfologia (Fig. 2) que demonstrou o colapso estrutural do LDH, levando à formação de nanoplaquetas ou pequenos discos com bordas e tamanhos irregulares. Como resultado da alta temperatura de calcinação, a estrutura dos óxidos mistos tornou-se mais aglomerada e compactada, permitindo a formação de poros circulares [23]. A análise semiquantitativa por EDS revelou uma composição química média de 34,17% Zn, 12,84% Al e 8,13% Fe.

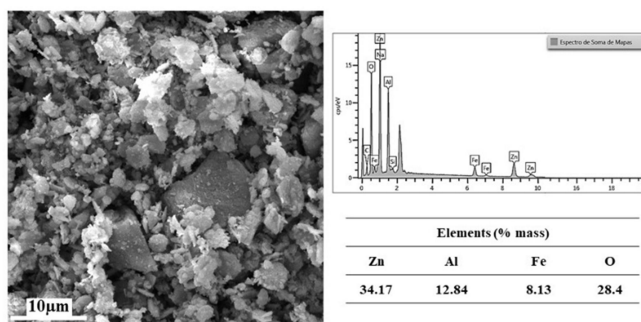


Fig 2. Fotomicrografia de óxidos mistos obtidos do HDL calcinado a 400 °C

A Fig. 3A mostra a porcentagem de remoção do amarelo de alizarina em diferentes pH após contato com óxidos mistos de ZnFeAl. Foi observado que a porcentagem máxima de remoção do amarelo de alizarina ocorreu em pH 3 (93,9%). Esse aumento na taxa de remoção pode ser devido à protonação do corante em um ambiente ácido. Neste caso, os grupos carboxilato e nitro estão presentes na estrutura e se tornam protonados em pH ácido, devido a carga positiva na superfície o que gera atração de íons corantes com o adsorvente e, portanto, sua remoção aumenta. Por outro lado, em um meio muito básico (pH > 11) a porcentagem de remoção diminui (23%) devido ao acúmulo de cargas negativas na superfície do adsorvente, o que tem um efeito repulsivo entre adsorvente-adsorbato [24]. As melhores taxas de remoção (56–50%) foram obtidas em pH 5–9 e, portanto, todos os testes de adsorção subsequentes foram realizados em pH 5. O ponto de carga zero (pHZPC) é o nível de pH da solução necessário para produzir uma carga líquida zero na superfície do adsorvente. O pHZPC dos óxidos mistos de ZnFeAl após a reação com o corante é mostrado na Fig. 3B. O valor obtido foi 3,6, portanto, em pH > 3,6 a superfície do óxido misto é carregada negativamente e será capaz de atrair as espécies de corante carregadas positivamente (Na^+ e N^+) por meio de interação eletrostática, o que favoreceu a adsorção do amarelo de alizarina nos óxidos mistos. O desempenho de adsorção favorável do ZnFeAl-400 para o amarelo de alizarina é devido ao seu efeito de memória e atração eletrostática. [25].

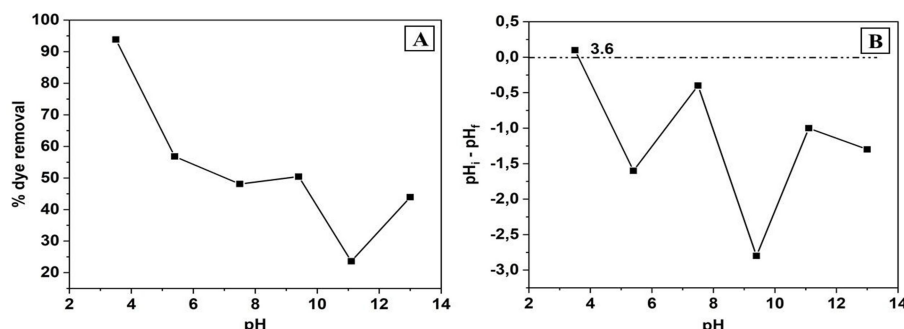


Fig 3.: (A) Efeito do pH, (B) Potencial zeta do ZnFeAL-400 após adsorção de amarelo de alizarina (dosagem do adsorvente: 0,030 g. V = 25 mL. Co = 200 mg/L).

CONCLUSÃO

Neste estudo, resíduos de bauxita da Amazônia, compostos de caulinita, gibbsita, quartzo, hematita e anatase, foram convertidos com sucesso em um material lamelar com uma estrutura de hidróxido duplo em camadas. Após tratamento térmico, esse material foi transformado em óxidos mistos de Zn/Al/Fe. Esses óxidos foram eficazes na retenção de um poluente orgânico emergente, especificamente o corante têxtil alizarina amarela, indicando que um subproduto do setor de mineração da Amazônia pode ser transformado em um produto de valor agregado de grande relevância para o campo de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPQ e ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (<http://www.microscopia.ufmg.br>) pelo fornecimento de equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

REFERÊNCIAS

1. AZARI, A.; NABIZADEH, R.; NASSERI, S.; MAHVI, A. H.; MESDAGHINIA, A. R. 2020. Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies. *Chemosphere*, 250.
2. AZEEZ ALAA A. 2012. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Alizarin Yellow 2G From Aqueous Solutions on α -Alumina. *Tikrit Journal of Pure Science*, 17(2).
3. BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603-643.
4. CHIZALLET, C., COSTENTIN, G., LAURON-PERNOT, H., CHE, M., BONHOMME, C., MAQUET, J., DELBECQ, F., SAUTET, P. 2007. Study of the Structure of OH Groups on MgO by 1D and 2D ^1H MAS NMR Combined with DFT Cluster Calculations. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 18279-18287.
5. 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, Chem. Eng.*, 4:1027152.
6. 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.
7. GHAEMMAGHAMI P-S, ZOLGHARNEIN J, MASOOMI M.Y, FARAHANI S.D. 2024. Remediation of Alizarin Yellow GG from aqueous sources by Quasi-UiO-66; Box-Bencken design optimization and adsorption characterization. *Inorganic Chemistry Communications*, 168: 112881.
8. GHOLIVAND, M. B.; YAMINI, Y.; DAYENI, M.; SEIDI, S.; TAHMASEBI, E. 2015. Adsorptive removal of alizarin red-S and alizarin yellow GG from aqueous solutions using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 529-540.
9. GUO X., SHANG Y., LIANG X., DIAO Z., G. SONG, D. CHEN, S. WANG, L. KONG. 2022. A comparison of Ni-co layered double oxides with memory effect on recovering U (VI) from wastewater to hydroxides, *Chem. Eng. J.*, 446,137220.
10. 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. *Nat. Commun.*, 13(1).

11. KAMAL N.M, RIDHA N.A-S, RUSIN L.A, HUSSEIN M.A. 2018. Removal of Alizarin yellow dye from aqueous solution by adsorption on the pomegranate crusts. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 454:012122.
12. KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R.; MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS, E. D. 2005. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. Química Nova, Campinas, 28(4), 629-632.
13. KULYUKHIN S.A., KRASAVINA E.P. 2016. Sorption of U(VI) onto Layered Double Hydroxides and Oxides of Mg and Al, Prepared Using Microwave Radiation. Radiochemistry, 58(4), 405–408.
14. LIU L, LUO X-B, DING L, LUO S-L. 2019. 4 - Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization Micro and Nano Technologies, 83-147.
15. MURESEANU 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).
16. NASCIMENTO R.S., CORRÊA J.A.M., FIGUEIRA B.A.M., P.A. PINHEIRO, J.H. SILVA, P.T. C. FREIRE, S. QUARANTA. 2022. From mining waste to environmental remediation: a nanoadsorbent from Amazon bauxite tailings for the removal of erythrosine B dye, Appl. Clay Sci. 222:106482.
17. NASCIMENTO R.S., CORRÊA J.A.M., FIGUEIRA B.A.M, Paris E.C, Quaranta S. 2025. High-performance, layered double hydroxides-derived mixed metal oxides from bauxite tailings as effective adsorbers for water remediation-ponceau 4R study. Journal of Water Process Engineering, 69: 106754.
18. WU H, ZHANG W, ZHANG H, GAO P, JIN L, PAN Y, PAN Z. 2022. Synthesis of Layered Double Hydroxides with Phosphate Tailings and Its Effect on Flame Retardancy of Epoxy Resin. Polymers, 14, 2516.
19. 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.
20. CHIZALLET, C., COSTENTIN, G., LAURON-PERNOT, H., CHE, M., BONHOMME, C., MAQUET, J., DELBECQ, F., SAUTET, P. 2007. Study of the Structure of OH Groups on MgO by 1D and 2D 1H MAS NMR Combined with DFT Cluster Calculations. Journal of Physical Chemistry C 111, 18279–18287.
21. 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, Chem. Eng, 4:1027152.
22. 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. Nat. Commun, 13(1).
23. 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 Mater Appl, 2(4).
24. GHOLIVAND, M. B.; YAMINI, Y.; DAYENI, M.; SEIDI, S.; TAHMASEBI, E. 2015. Adsorptive removal of alizarin red-S and alizarin yellow GG from aqueous solutions using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(1), 529-540.
25. GUO X., SHANG Y., LIANG X., DIAO Z., G. SONG, D. CHEN, S. WANG, L. KONG. 2022. A comparison of Ni-co layered double oxides with memory effect on recovering U (VI) from wastewater to hydroxides, Chem. Eng. J, 446,137220.