



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ALRIVAN GOMES DO RÊGO JÚNIOR

**ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL REATIVO BF-5G E AZUL DE METILENO
UTILIZANDO CINZAS DE BIOMASSA ORIUNDAS DA INDÚSTRIA CERAMISTA**

MOSSORÓ

2024

ALRIVAN GOMES DO RÊGO JÚNIOR

**ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL REATIVO BF-5G E AZUL DE METILENO
UTILIZANDO CINZAS DE BIOMASSA ORIUNDAS DA INDÚSTRIA CERAMISTA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Síntese de nanopartículas, biopolímeros e materiais nanoestruturados.

Orientador: Prof.^a, Dr.^a. Patrícia Mendonça
Pimentel

Co-orientador: Prof.^a Dr.^a. Kalyanne Keyly
Pereira Gomes

MOSSORÓ

2024

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)
Setor de Informação e Referência (SIR)

343a Rego Junior, Alrivan Gomes do.
ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL REATIVO BF-5G E
AZUL DE METILENO UTILIZANDO CINZAS DE BIOMASSA
ORIUNDAS DA INDÚSTRIA CERAMISTA / Alrivan Gomes do
Rego Junior. - 2024.
83 f. : il.

Orientadora: Patrícia Mendonça Pimentel.
Coorientadora: Kalyanne Keyly Pereira Gomes.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
--Seleção de um Curso ou Programa--, 2024.

1. Adsorção. 2. Azul Reativo BF-5G. 3. Azul de
Metileno. 4. Cinzas residuais. I. Mendonça
Pimentel, Patrícia, orient. II. Pereira Gomes,
Kalyanne Keyly, co-orient. III. Título.

Bibliotecário-Documentalista
Nome do profissional, Bib. Me. (CRB-15/10.000)

ALRIVAN GOMES DO RÊGO JÚNIOR

**ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL REATIVO BF-5G E AZUL DE METILENO
UTILIZANDO CINZAS DE BIOMASSA ORIUNDAS DA INDÚSTRIA CERAMISTA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Síntese de nanopartículas, biopolímeros e materiais nanoestruturados.

Defendida em: 23 / 08 / 2024

BANCA EXAMINADORA

Patrícia Mendonça Pimentel, Prof^a. Dr^a. (UFERSA)
Presidente

Kalyanne Keyly Pereira Gomes, Prof.^aDr^a. (UFERSA)
Co-Orientador

Francisco Klebson Gomes dos Santos (UFERSA)
Membro Examinador

Crislania Carla de Oliveira Morais, Prof. Dr^a.
Membro Examinador

Dedico essa dissertação a minha mãe , **Lusia Francisca** (*In memoriam*), e ao meu pai, **Alrivan Gomes** (*In memoriam*), que partiram antes do tempo. Suas ausências deixaram um vazio imenso, mas as lembranças continuam a iluminar meu caminho. As lições de vida, o amor incondicional e o apoio que sempre me deram foram fundamentais para eu chegar até aqui. Que esse trabalho seja uma pequena homenagem a tudo o que significaram para mim. Que a saudade seja sempre acompanhada de gratidão por tê-los tido em minha vida.

Esse trabalho a minha irmã **Lunara Gleika**, que é muito mais que uma irmã – é uma amiga, conselheira e exemplo de força e resiliência. Sua presença sempre foi um farol em minha vida, guiando-me com seu amor incondicional, sabedoria e determinação. Cada etapa dessa jornada acadêmica foi trilhada com a certeza de que, independentemente das dificuldades, eu tinha o apoio e o incentivo dela. Esta dissertação é uma homenagem à sua capacidade de inspirar e transformar, ao seu espírito incansável e ao laço único que compartilhamos, essa conquista é tanto minha quanto sua.

Também dedico ao meu cunhado, **Alisson Leonardo**, que junto com minha irmã forma uma dupla de apoio e amor que me sustenta em todos os momentos. A união de vocês são um constante lembrete de que a família é o nosso maior tesouro. Que essa dissertação seja uma pequena expressão do imenso apreço e amor que tenho por vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela força, sabedoria e proteção em todos os momentos desta jornada, ajudando-me a passar cada obstáculo. Sem a Sua graça, este trabalho não teria sido possível.

À minha mãe (*In memoriam*), Neide, e ao meu pai (*In memoriam*), Erivan, que estão sempre presentes em meu coração, agradeço pelo amor, pelos valores que me ensinaram e por serem a base de tudo o que sou. A saudade é grande, mas suas lembranças me deram forças para seguir adiante.

À minha irmã, Lunara Gleika, e ao meu cunhado, Alisson Leonardo, agradeço por todo o apoio, incentivo e compreensão ao longo desta caminhada. Vocês sempre acreditaram em mim e foram uma fonte constante de encorajamento.

À minha orientadora, Prof. Dr^a Patricia Pimental, expresso minha profunda gratidão pela orientação, paciência e constante incentivo. Sua dedicação e conhecimento foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. À minha co-orientadora, Prof^a Dr^a Kalyanne Keyly, agradeço pelo suporte técnico, pelos ensinamentos valiosos e pela disposição em contribuir com meu crescimento acadêmico.

Aos meus professores que estiveram comigo desde o início da minha jornada acadêmica, desde o curso de Ciência e Tecnologia, passando pela Engenharia Química, até os cursos técnicos de Petróleo e Gás e de Mecânica, saibam que vocês fazem parte desse momento. Em especial, agradeço à Prof.^a Dr^a Geraldine Angelica, que esteve ao meu lado em momentos difíceis; ao Prof. Dr. Alvaro Daniel, por me ajudar em um momento complicado nessa jornada; e à Prof^a Dr^a Izabelly Larissa, por sempre acreditar em mim e contribuir para que eu me tornasse o profissional que sou hoje. Agradeço também à minha orientadora no Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – IFRN, a Prof.^a Dr^a Ruthilene Catarina, pelos valiosos ensinamentos na área de Mecânica e Engenharia de Materiais.

Agradeço também à banca examinadora, pela leitura e pelas valiosas contribuições para o aprimoramento deste trabalho. À Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, minha gratidão pelo ambiente de aprendizado e pesquisa oferecido, que foi essencial para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Laboratório de Análise de Solo, Água e Planta do Semi-Árido – LASAPSA, onde encontrei uma família acadêmica que me recebeu de braços abertos. Em especial, ao

Laboratório de Química e Mineralogia do Solo – LQM, onde conheci pessoas extremamente importantes: Alcigério Queiroz, Helena Moraes, Diego Zidane, Rebeca Nairony, Renato Duarte e Arthur Allan. Este laboratório, coordenado pela Prof^aDr^a Carolina Malala, me acolheu como um "filho", pois assim mesmo ela trata seus orientandos, e foi exatamente assim que me senti, um filho querido. A você, Prof^a Carolina, meu muito obrigado por tudo. Lá, pude agregar muito aos meus conhecimentos e experiências pessoais. Como você mesma diz: “Júnior, você é o Engenheiro Químico mais agrônomo que eu conheço”. Saiba que todos os ensinamentos que encontrei ali me fizeram uma pessoa melhor e mais completa.

Ao Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM, agradeço por me acolherem nessa nova empreitada que foi a licenciatura. A todos os membros: Daniele, Larissa, Lima Neto, Tony, Ronildo, Laís, Eduarda, Jefferson, Raissa, Weslen, Beatriz, Ana Beatriz, Ana Laura, Ana Cláudia, Brenda e aos demais, meu muito obrigado. Agradeço também aos Professores que coordenam esse laboratório, Prof. Dr. Vinicius Patrício e a Prof^aDr^a Anne Gabriella, pelo apoio incondicional.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. À minha família, amigos e colegas que estiveram ao meu lado ao longo dessa jornada, oferecendo apoio emocional e encorajamento. A todos vocês, minha gratidão eterna, pois sem a colaboração e o carinho de cada um, este momento não seria possível. Este trabalho é dedicado a todos que acreditaram em mim e me ajudaram a alcançar este objetivo.

RESUMO

O avanço da produção industrial tem resultado em um aumento significativo na geração de resíduos e no descarte inadequado de efluentes contaminados com compostos orgânicos e inorgânicos, acarretando diversos problemas ambientais. Entre esses contaminantes, os corantes destacam-se devido à gravidade dos efeitos causados quando não tratados adequadamente. Diversos métodos são citados na literatura para a remoção de corantes em águas residuais; no entanto, o alto custo e a baixa eficiência de alguns processos tornam sua aplicação inviável. Este trabalho investigou o uso de resíduos cerâmicos (cinzas) oriundos de olarias no Vale do Açu como adsorventes para a remoção dos corantes Azul Reativo BF-5G (BF-5G) e Azul de Metileno (AM) por meio do processo de adsorção, utilizando uma solução modelo contendo os corantes em estudo. O adsorvente foi caracterizado por diversas técnicas, incluindo análise granulométrica, área superficial por BET, Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). Os ensaios de adsorção foram conduzidos pelo método de banho finito. Os dados cinéticos e de equilíbrio foram modelados, sendo a escolha do melhor modelo baseada no critério de Akaike. A área superficial do resíduo cerâmico foi de $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, e o pH_{PCZ} foi determinado como 11,07, indicando que o pH do meio não influenciou significativamente o processo de adsorção. A cinética de adsorção para o azul de metileno atingiu o equilíbrio em 3 horas, enquanto para o BF-5G, o equilíbrio foi alcançado em 2 horas. Os modelos cinéticos que melhor se adequaram aos dados experimentais foram o de pseudo-primeira ordem para o BF-5G e o de pseudo-segunda ordem para o AM. Os estudos de isotermas revelaram que o modelo de Langmuir foi o mais adequado para o AM, enquanto o modelo de Freundlich melhor descreveu a adsorção do BF-5G, com capacidades máximas adsorvidas de $17,22 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ para o BF-5G e $34,1 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ para o AM. A eficiência de remoção obtida foi de 38% para o BF-5G e 82% para o AM a 45°C . Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico. Os resultados deste estudo demonstraram que os resíduos cerâmicos possuem potencial como adsorventes para a remoção de corantes orgânicos e reativos em meio aquoso. O uso desses resíduos como adsorventes pode representar uma solução economicamente viável e ambientalmente sustentável para o tratamento de efluentes contaminados, sugerindo a possibilidade de aplicação em escala industrial.

Palavras-chave: Adsorção; Azul Reativo BF-5G; Azul de Metileno, Cinzas residuais.

ABSTRACT

The advancement of industrial production has resulted in a significant increase in the generation of waste and in the inadequate disposal of effluents contaminated with organic and inorganic compounds, causing several environmental problems. Among these contaminants, dyes stand out due to the severity of the effects caused when not treated properly. Several methods are cited in the literature for the removal of dyes in wastewater; however, the high cost and low efficiency of some processes make their application unfeasible. This research investigated the use of ceramic waste (ash) from potteries in the Açu Valley as adsorbents for the removal of the dyes Blue Reactive BF-5G (BF-5G) and Methylene Blue (AM) by adsorption process, using a model solution containing the dyes under study. The adsorbent was characterized by several techniques, including granulometric analysis, surface area by BET, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and determination of zero charge point (pH_{ZCP}). The adsorption tests were conducted by the finite bath method. The kinetic and equilibrium data were modeled, being the choice of the best model based on Akaike's criterion. The surface area of the ceramic residue was $40 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, and the pH_{ZCP} was determined as 11.07, indicating that the pH of the medium did not significantly influence the adsorption process. The adsorption kinetics for methylene blue reached equilibrium in 3 hours, while for BF-5G, equilibrium was reached in 2 hours. The kinetic models that best suited to the experimental data were the pseudo-first order for BF-5G and the pseudo-second order for AM. The isothermal studies revealed that the Langmuir model was the most suitable for AM, while the Freundlich model best described the adsorption of BF-5G, with maximum adsorbed capacities of $17.22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for BF-5G and $34.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for AM. The removal efficiency obtained was 38% for BF-5G and 82% for AM at 45°C . The thermodynamic parameters indicated that the adsorption process is spontaneous and endothermic. The results of this study demonstrate that ceramic residues have potential as adsorbents for the removal of organic and reactive dyes in aqueous media. The use of these wastes as adsorbents may represent an economically viable and environmentally sustainable solution for the treatment of contaminated effluents, suggesting the possibility of application on an industrial scale.

Keywords: Adsorption; Reactive Blue BF-5G; Methylene Blue, Residual Ash.

SÚMARIO

1 INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS ORIUNDOS DE APLICAÇÃO DE CORANTES.....	15
3.1.1 Classificação de corantes têxteis	16
3.2 AZUL DE METILENO	17
3.3 AZUL REATIVO BF-5G	17
3.4 INDÚSTRIA CERAMISTA.....	18
3.5 ADSORÇÃO	19
3.5.1 – Cinética de adsorção	23
3.5.1.1 - Pseudo – Primeira ordem.....	24
3.5.1.2 - Pseudo – Segunda Ordem	24
3.5.1.3 –Elovich.....	25
3.5.1.4 - Difusão Intrapartícula	25
3.5.1.5 –Avrami.....	25
3.5.2 - Isotermas de adsorção	26
3.6 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	30
3.6.1 Isoterma de Langmuir	30
3.6.2 Isoterma de Freundlich.....	31
3.6.3 Isoterma de Temkin	31
3.6.4 Isoterma de Sips	32
3.6.5 Isoterma de Toth	33
3.6.6 Isoterma de Redlich-Peterson	33
3.6.7 Isoterma de Radke-Prausnitz.....	34
3.6.8 Isoterma de Dubinin – Radushkevich	35
3.6.9 Isoterma de Khan.....	36
3.7 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	36
3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES	38
3.8.1 Difração de raios-x (DRX).....	39
3.8.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	40
3.8.3 - Fluorescência de raios-x – FRX.....	40
3.8.4 - Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero (PCZ).....	41

3.8.5 –Área superficial	42
3.9 CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO DE AKAIKE (AIC).....	42
4 – ESTADO DA ARTE	44
5 MATERIAL EMÉTODOS	48
5.1 PREPARO DO RESÍDUO	48
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	48
5.3 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO	49
5.4 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO	50
5.5 ANÁLISES DOS RESULTADOS	51
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
6.1 OBTENÇÃO DO ADSORVENTE	52
6.2 CARACTERIZAÇÕES DO RESÍDUO	53
6.2.1 – Difração de raios X.....	53
6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
6.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)	55
6.2.4 Potencial de Carga Zero (PCZ).....	56
6.2.5 Área Superficial Específica (BET).....	57
6.3 Influencia do pH.....	57
6.4 ESTUDO CINÉTICO	59
6.5 ESTUDO ISOTÉRMICO	61
6.6 ESTUDO TERMODINÂMICO	67
6.7 DEGRADAÇÃO DO CORANTE	69
7 CONCLUSÃO.....	70
8 REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

O setor industrial, em grande parte, utiliza água em seu processo produtivo e se destaca como um dos maiores poluidores de corpos hídricos, devido ao descarte de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, afetando tanto diretamente quanto indiretamente os seres vivos (DA SILVA *et al.*, 2020). A demanda de água utilizada pela indústria depende do processo produtivo e das tecnologias empregadas em cada etapa. Nesse contexto, o setor têxtil está entre as indústrias que mais consomem água, sendo também uma das que mais produzem efluentes (LUO *et al.*, 2023).

De maneira geral, o setor têxtil tem como objetivo tingir e manter a coloração nos tecidos, utilizando comumente produtos químicos como corantes, resinas, detergentes e umectantes. Esses componentes tornam o efluente resistente a tratamentos biológicos e mais difícil de degradar. Entre os contaminantes, destacam-se os corantes, pois, dependendo do processo e da matéria-prima a ser tingida, são utilizadas altas concentrações desses produtos, gerando efluentes com elevadas concentrações (FERREIRA; FRACACIO, 2023).

De acordo com Guilherme *et al.* (2021), quando os efluentes não são tratados de forma eficaz e são descartados no meio ambiente, eles podem causar danos significativos. A presença dessas substâncias impede a penetração da luz, o que resulta na alteração da fotossíntese e na consequente diminuição da quantidade de oxigênio disponível no ambiente aquático, causando efeitos nocivos à fauna e à flora (BENJELLOUN *et al.*, 2021).

Diversas técnicas são aplicadas para minimizar esses efeitos. Entre os processos de tratamento empregados para a remoção de corantes de efluentes, destacam-se a fotocatalise, coagulação e floculação, biodegradação, métodos eletroquímicos, adsorção e filtração por membrana (HACHEMAOUI *et al.*, 2020). Dentre esses processos, a adsorção se sobressai por ser considerada uma técnica simples, de baixo custo e versátil, além de possibilitar o reuso do adsorvente. Essa versatilidade se deve principalmente à ampla variedade de adsorventes que podem ser utilizados. O adsorvente mais comum é o carvão ativado, que possui alta capacidade de adsorção devido à sua elevada área superficial e estrutura porosa. No entanto, uma desvantagem do carvão ativado é a dificuldade de regeneração em comparação a outros adsorventes (CHAVES; CARVALHO; OLIVEIRA, 2022).

Nesse contexto, a busca por adsorventes de baixo custo impulsionou o desenvolvimento de diversas pesquisas que utilizaram uma variedade de materiais, como minerais (HOR *et al.*, 2016; RIDA; BOURAOUI; HADNINE, 2013), resíduos agroindustriais (SAGON *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019; SILVA; ZANUTTO;

PIETROBELLI, 2019; FERNANDEZ; MURGUÍA, 2020; SILVA *et al.*, 2022; MAHAJAN; JASPAL; MALVIYA, 2023) e resíduos industriais (MOHD SUHAIMY; ABDULLAH, 2020; SHAMSI *et al.*, 2021). A utilização desses materiais como adsorventes prolonga o ciclo de vida dos produtos, contribuindo para a sustentabilidade ambiental por meio do reaproveitamento de resíduos.

As cinzas são um coproduto resultante da queima de lenha em fornos para a produção de cerâmicas. Esse processo gera grandes quantidades de cinzas, que frequentemente não têm um destino específico. Cerca de 3% de toda a madeira queimada resulta em cinzas, o que equivale a milhões de toneladas. O descarte inadequado desse coproduto pode representar riscos ambientais, como a poluição do solo, dos corpos hídricos e do ar. Estudos recentes indicam que a utilização dessas cinzas ainda é limitada (SILVA *et al.*, 2020).

Dessa forma, este trabalho avalia a utilização de resíduos cerâmicos como material adsorvente no tratamento de águas contaminadas. Pretende-se analisar a remoção dos corantes azul de metileno e azul reativo BF-5G em soluções aquosas, fornecendo, assim, uma alternativa ambientalmente sensata para a gestão desses resíduos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o aproveitamento dos resíduos provenientes da indústria ceramista na remediação de efluentes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a eficiência adsortiva das cinzas na remoção do corante Azul de Metileno e Azul reativo BF – 5G.

Caracterizar o material usando as técnicas de: Difratometria de raios-X; Microscopia Eletrônica de Varredura, Potencial de Carga Zero, Área superficial pelo método BET; Fluorescência de raios-X .

Realizar a modelagem do sistema reacional e escolher o melhor modelo com base no critério de Akaike.

Determinar os parâmetros termodinâmicos: Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG), Variação da Entalpia (ΔH) e variação da Entropia (ΔS).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS ORIUNDOS DE APLICAÇÃO DE CORANTES

As indústrias de tingimento, impressão e processamento de couro costumam gerar uma grande quantidade de efluentes que contêm compostos orgânicos perigosos (THAO *et al.*, 2023). O setor têxtil representa um componente econômico dominante em todo o mundo, uma vez que possui uma extensa e complexa cadeia produtiva, sendo a tinturaria a etapa mais importante. Essa indústria emite vários poluentes ao longo de todas as fases do processamento de fibras, tecidos e vestuários. Para obter um produto com boa aparência, o tingimento é realizado utilizando diferentes corantes, alguns dos quais são classificados como perigosos e outros como não perigosos. Uma das principais preocupações ambientais da indústria têxtil é a quantidade de efluentes descartados e a carga química que esses contêm (HYNES *et al.*, 2020).

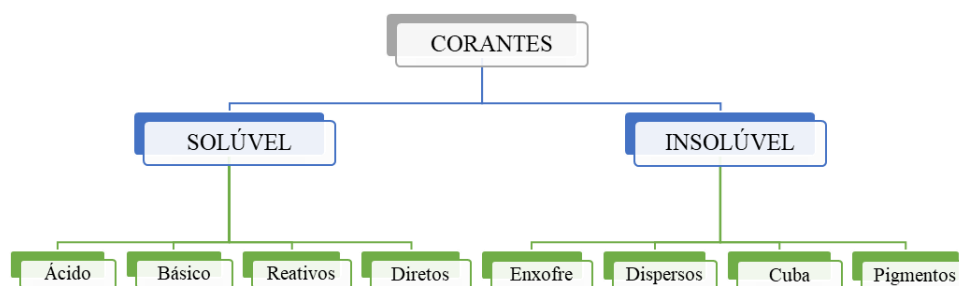
Moyo, Makhanya e Zwane (2022) afirmam que uma das mais importantes indústrias manufatureiras do mundo é a indústria têxtil. No entanto, essa indústria é também considerada uma das maiores poluidoras do meio ambiente. As etapas de processamento do setor têxtil compreendem lavagem, tingimento e acabamento, que consomem uma grande quantidade de produtos químicos, como álcalis, sais, surfactantes, corantes, pigmentos e água. Estima-se que essa indústria consuma cerca de 700 mil toneladas de corantes por ano, dos quais aproximadamente 15% não se degradam e acabam sendo liberados nos corpos hídricos.

Os corantes não afetam apenas a aparência da água, mas também desestabilizam a biota aquática, pois impedem a penetração da luz na água. Isso resulta em baixos níveis de oxigênio no ambiente, afetando negativamente os organismos aquáticos. O descarte inadequado desses rejeitos não tratados tornou-se uma grande preocupação em muitos países devido aos riscos que representam para a vida humana e aquática (MOYO; MAKHANYA; ZWANE, 2022). Segundo Dihom *et al.* (2022), esse descarte inadequado pode causar danos significativos, incluindo o potencial para efeitos carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos em humanos. Os corantes são frequentemente classificados em várias categorias com base em sua origem, estrutura e aplicação, como corantes azo, reativos, ácidos, básicos e orgânicos, entre outros (AL-TOHAMY *et al.*, 2022).

3.1.1 Classificação de corantes têxteis

Segundo Berradi *et al.* (2019), os corantes podem ser divididos em grupos cromóforos, auxocromos e estruturas aromáticas conjugadas, cada um apresentando características próprias e específicas. A Figura 1 classifica os corantes em duas categorias com base em sua solubilidade em água: os solúveis, que incluem corantes ácidos, básicos, reativos e diretos, e os insolúveis, que incluem corantes de enxofre, dispersos, cuba e pigmentos.

Figura 1 – Classificação de corantes têxteis.



Fonte: Autoria Própria

Os corantes ácidos são utilizados em processos de tingimento em soluções ácidas e são aplicados em fibras como lã e poliamida. Estes corantes representam cerca de 30 a 40% do consumo total de corantes. Derivados de bases orgânicas e ionizantes em água, os corantes básicos, ou catiônicos, são comercialmente fornecidos na forma de sais, geralmente cloretos e oxalatos. Amplamente utilizados devido à capacidade de seus grupos reativos se ligarem covalentemente ao substrato da fibra, os corantes reativos são populares pela sua alta resistência à umidade. Os corantes diretos são aplicados principalmente em produtos de papel, fibras celulósicas, lã e seda. Com moléculas grandes que podem formar cargas tanto positivas quanto negativas, esses corantes são atraídos eletrostaticamente pelas cargas das fibras, mas só podem ser lavados a frio devido à ausência de propriedades fixadoras (BENKHAYA; M'RABET; EL HARFI, 2020; BERRADI *et al.*, 2019; SHARMA J; SHARMA S; SONI, 2021).

Entre os corantes insolúveis, o corante de cuba é conhecido por apresentar boa resistência a agentes degradantes, melhor firmeza da cor e brilho, sendo amplamente utilizado em fibras como algodão, linho e lã. O índigo é o corante natural mais importante para o tingimento de jeans. Obtidos pela sulfuração de compostos orgânicos, os corantes de enxofre possuem alto peso molecular e são normalmente aplicados ao algodão para produzir

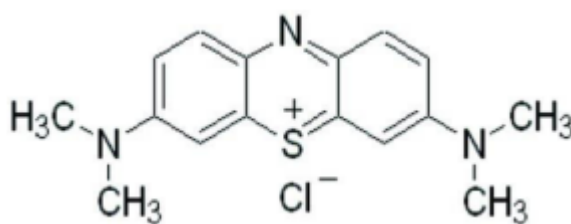
tons escuros. Os corantes dispersos são amplamente utilizados no tingimento de poliéster e poliamida, mantendo sua estabilidade durante o processo a altas temperaturas, sendo a classe dos azos a mais representativa entre eles. Os pigmentos, por sua vez, são habitualmente usados em processos de impressão. Derivados principalmente de compostos benzoicos e metálicos, devem ser aplicados em finas películas para permanecerem em suspensão (BENKHAYA; M'RABET; EL HARFI, 2020; BERRADI *et al.*, 2019; SHARMA J; SHARMA S; SONI, 2021).

3.2 AZUL DE METILENO

O azul de metileno é um corante orgânico básico (catiônico) com massa molar de 319,85 g/mol, solúvel em água e amplamente utilizado na indústria. Ele possui diversas aplicações, incluindo a identificação de surfactantes aniônicos, como indicador redox, em fins medicinais, e no tingimento de algodão, papel e lã (ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2007). Na área médica, é utilizado para identificar lesões e danos celulares em exames clínicos, como endoscopia e cirurgias (MONDAL *et al.*, 2016). Além disso, o azul de metileno demonstra potencial na remediação de doenças neurodegenerativas, como a doença de Alzheimer, entre outras (CANTO *et al.*, 2000).

O corante azul de metileno é classificado como uma fenotiazina devido à presença de um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre. Além disso, possui dois anéis aromáticos, cada um ligado a um átomo de nitrogênio, que interage com dois grupos metila (BONETTO, 2016). A estrutura do corante é representada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: Autoria Própria

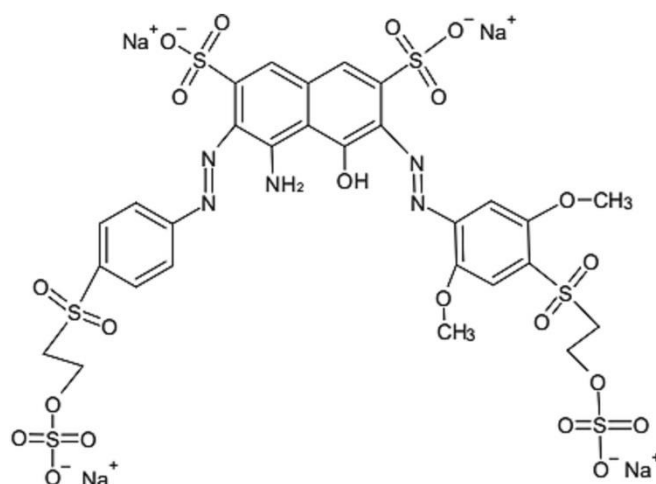
Embora o azul de metileno não seja considerado fortemente perigoso e tenha baixa toxicidade em comparação com os metais pesados, seu manuseio deve ser realizado com cuidado, pois pode causar efeitos prejudiciais à saúde. A exposição aguda à molécula pode provocar vômitos, taquicardia, choque, cianose, icterícia, quadriplegia e necrose tecidual (LEE *et al.*, 2017).

3.3 AZUL REATIVO BF-5G

O corante Reativo BF-5G, produzido pela indústria Texpal Química Ltda, é um dos principais corantes utilizados no setor têxtil devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez. Ele apresenta o grupo azo como cromóforo, ligado a dois sistemas reativos: um grupamento clorotiazina e um grupamento vinilsulfona, o que o torna bifuncional. Essa dupla possibilidade de reação, combinada com a escolha adequada do sistema cromóforo e dos grupos solubilizantes incorporados, contribui para a alta reprodutibilidade deste corante nos processos de tinturaria (TEXPAL, 2024).

Segundo Marin et al. (2015), o corante Azul BF-5G possui solubilidade de 100 g/L a 25 °C, um pH em solução aquosa variando entre 6,5 e 8,35, e uma massa molar de 815 g/mol. A densidade é de 5 g/L e o diâmetro médio das partículas é de 9 Å. O corante apresenta uma coloração azul esverdeado, com aspecto de pó escuro, e sua estrutura molecular está representada na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura química do corante reativo Azul BF-5G.



Fonte: Autoria Própria

3.4 INDÚSTRIA CERAMISTA

O setor cerâmico é um dos mais antigos do mundo, pois no período neolítico o homem utilizava a argila para vedar as cestas de palha, em seguida percebeu que poderia descartar a palha e trabalhar apenas com a argila na fabricação de potes, posteriormente identificou que com o calor o material tornava-se mais rígido e, então, utilizada para os mais diversos fins surgiu a cerâmica propriamente dita (CASSUNDE; COSTA, 2023).

Este setor é composto por diferentes materiais de natureza inorgânica, não metálicos, que geralmente são obtidos após processamento em temperaturas elevadas. Ele pode ser caracterizado como um ramo abrangente e heterogêneo, englobando diversos fatores, como

características físicas e áreas de utilização. Os produtos cerâmicos podem ser classificados como: materiais de revestimento (placas cerâmicas), cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, vidrados fritados e corantes, abrasivos, vidro, cimento e cal, cerâmica avançada, e, por fim, cerâmica vermelha ou estrutural, amplamente empregada na construção civil em forma de telhas, tijolos, blocos, bem como em utensílios domésticos e objetos de adorno (SANTOS; CASTILHO; COSTA, 2022).

Segundo a Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER), existem cerca de 5.578 empresas de cerâmica e olarias no Brasil, com uma produção anual de 2.261.565.000 telhas e 5.896.037.000 blocos cerâmicos. Isso totaliza aproximadamente 8.157.602.000 unidades de blocos e telhas produzidas por ano, além de cerca de 470.550 toneladas de outros acessórios cerâmicos, resultando em um total de 55.296.012 empregos gerados (ANICER, 2024).

Santos, Castilho e Costa (2021) relatam que os impactos ambientais da indústria da cerâmica vermelha são de caráter antrópico, ou seja, são causados por modificações decorrentes de práticas humanas diretas ou indiretas sobre o meio ambiente. Essa interação com o meio ambiente pode gerar impactos tanto positivos quanto negativos. Ao analisar as instalações dessas indústrias no país, observa-se que, em sua maioria, esses empreendimentos estão localizados próximos a jazidas de extração ou em regiões rurais próximas aos locais de transporte do material para o processamento (CASSUNDE; COSTA, 2023).

Destacam-se como impactos positivos da produção cerâmica a própria fabricação de produtos, que atende à demanda da construção civil, especialmente para a sociedade de menor poder aquisitivo, devido ao baixo custo desses materiais. Além disso, a geração de empregos contribui para a prevenção do êxodo populacional, evitando que as pessoas busquem trabalho em outras cidades. No entanto, os impactos negativos são os mais adversos, sendo os principais: a extração de argila, a emissão de gases poluentes que intensificam o efeito estufa, o uso predominante de lenha como material energético, a necessidade de grande quantidade de água, e a geração de resíduos que podem causar diversos impactos ao meio ambiente (SANTOS; CASTILHO; COSTA, 2022).

3.5 ADSORÇÃO

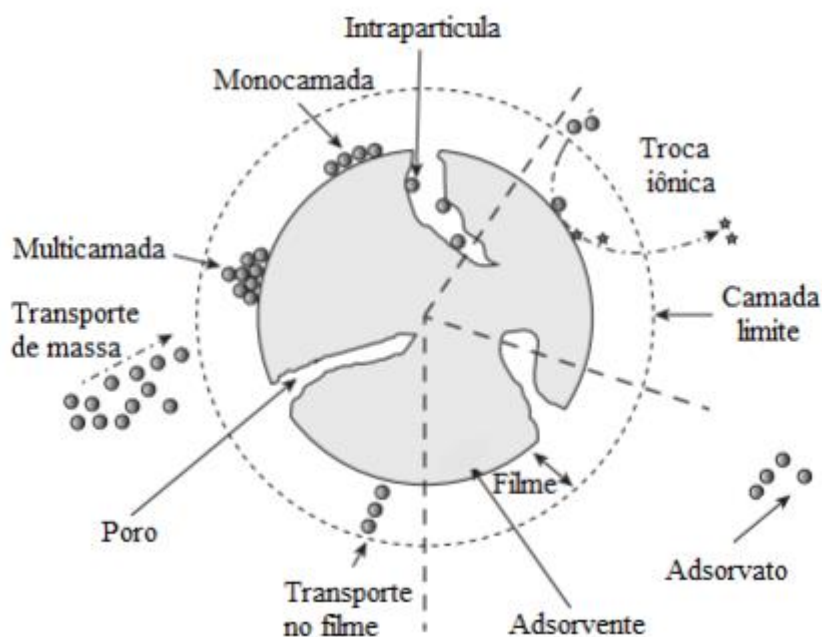
Segundo Kammerer D., Kammerer J. e Carle (2019), o fenômeno de atração das moléculas do adsorvato, geralmente líquido, pela superfície do adsorvente define o processo de adsorção. Esse processo pode ser dividido em três etapas: a difusão do adsorvato na

superfície do adsorvente; a formação da monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente, impulsionada pelas forças intermoleculares entre os dois; e, por fim, a migração do adsorvato para os poros do adsorvente, onde as partículas se distribuem na superfície e preenchem os poros, reagindo com os sítios ativos do adsorvente.

A transferência de massa em meio aquoso é governada por três fenômenos físico-químicos: o equilíbrio termodinâmico entre as duas fases que delimitam o processo, a cinética de adsorção e a competição entre os diferentes constituintes presentes. Diversos fatores influenciam esses fenômenos, incluindo o tamanho da partícula, a massa do adsorvente, a concentração inicial, o pH e a temperatura (BENJELLOUN *et al.*, 2021).

As diferentes interações entre o adsorvente e o adsorvato e as principais nomenclaturas regidas nos processos adsorptivos estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Interações entre o adsorvente e o adsorvato.



Fonte: Fuks; Herdzik-Koniecko (2020).

Dependendo da força de interação entre o adsorvente e o adsorvato, dois tipos de adsorção podem ser distinguidos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, e geralmente não é reversível. Por outro lado, na adsorção física, ou fisissorção, a maioria das moléculas é adsorvida rapidamente, envolvendo apenas forças de van der Waals, sendo reversível na maioria dos casos (KAUSAR *et al.*, 2018). Na Figura 4, pode-se observar também o fenômeno de troca iônica, um processo estequiométrico que envolve a troca de íons

entre dois eletrólitos ou entre íons e grupos funcionais presentes no adsorvente (FUKS; HERDZIK-KONIECKO, 2020).

De acordo com Nascimento *et al.* (2020), os conceitos de adsorção química e adsorção física são distintos; entretanto, os mecanismos que regem esses fenômenos não são completamente independentes. A distinção entre quimissorção e fisissorção não é sempre clara, pois, em muitos casos, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente em um mesmo adsorvente. Em suma, as diferenças entre adsorção física e química estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Comparação das principais características dos processos de fisissorção e quimissorção.

Adsorção Física	Adsorção Química
Não específica	Altamente específica
Calor de adsorção < 10 Kcal.mol ⁻¹	Calor de adsorção > 20 Kcal.mol ⁻¹
Não localizada – ocorre em toda a superfície do adsorvente	Localizada – ocorre somente nos sítios ativos
Ocorre por forças de Van der Waals e interações intermoleculares	Ocorre por força eletrostática e ligações covalentes
Sem transferência de elétrons, embora exista a possibilidade de polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons, e por isso, ocorre a ligação química entre adsorvato e adsorvente
Formação de multicamada	Formação de monocamada
Significante a baixas temperaturas	Possível sobre ampla faixa de temperatura
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Reversível	Irreversível

Fonte: Nascimento *et al.* (2020).

Diversos fatores influenciam o fenômeno de adsorção, e estes estão relacionados às condições de operação do sistema. Exemplos incluem o tempo de contato, a temperatura, a velocidade de agitação, a concentração inicial do soluto e o pH do meio. Além disso, há parâmetros inerentes ao adsorvente, tais como área superficial, tamanho dos poros, densidade, presença de grupos funcionais na superfície e hidrofobicidade. Também existem parâmetros relacionados às propriedades do adsorvato, como polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Conforme Nascimento *et al.* (2020), o tamanho molecular é um fator importante a ser considerado como propriedade do adsorvato, pois pode influenciar a taxa e a cinética de

adsorção devido à difusão do adsorvato do meio líquido para o interior dos sítios ativos. Outro fator relevante é a polaridade do adsorvato, que determina se ele tem maior afinidade pelo adsorvente ou pelo solvente. Isso influencia o processo de deslocamento do adsorvato no líquido, afetando a força motriz e a resistência na transferência de massa do adsorvato para os sítios ativos do adsorvente (ASSOUALAYE; DJONGYANG, 2021).

De acordo com Liu *et al.* (2020), Ji *et al.* (2021) e SuklaBaidya e Kuma (2021), a concentração inicial de corantes, sejam catiônicos ou aniônicos, influencia o processo de adsorção. Estudos mostram que quanto maior a concentração inicial de corante na solução, maior é a capacidade adsortiva, que reflete a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente.

A quantidade de massa de adsorvente pode impactar o potencial de adsorção, com uma possível diminuição desse potencial quando a quantidade de adsorvente é elevada. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que, em grandes quantidades, as partículas de adsorvente podem formar aglomerações, resultando em uma redução da área total disponível e, conseqüentemente, em uma queda na quantidade de adsorvato removida por unidade de massa de adsorvente utilizada (ALENE; ABATE; HABTE, 2020; BOUKHEMKHEM; RIDA, 2017).

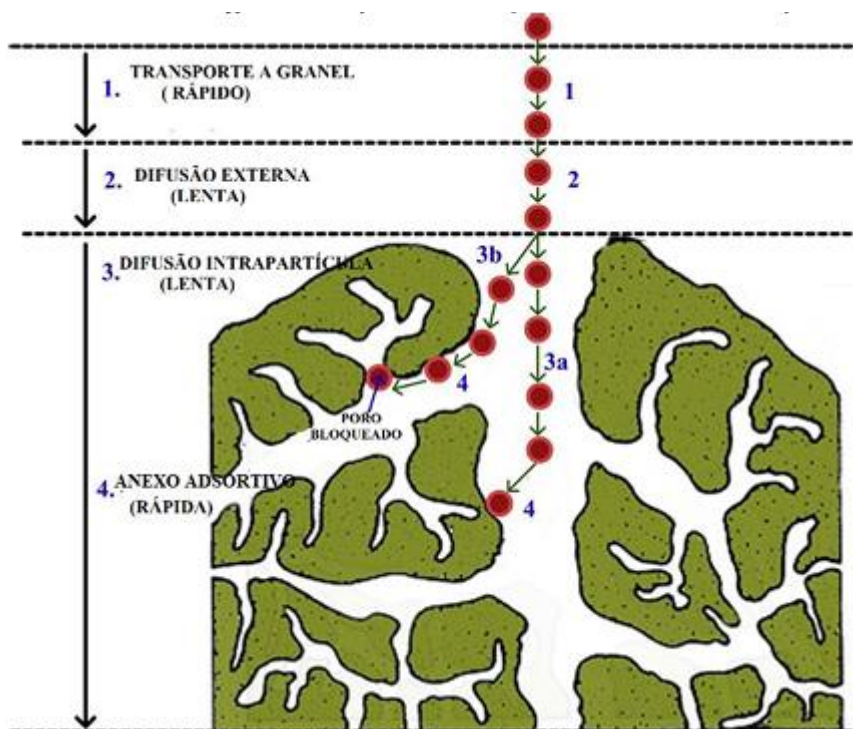
Segundo Wekoye *et al.* (2020), a granulometria do adsorvente está intimamente ligada à área de superfície disponível para adsorção, pois partículas pequenas apresentam uma maior área superficial, enquanto partículas de maiores dimensões têm um desempenho inferior no processo de adsorção. O pH das soluções também influencia a eficácia da adsorção: corantes aniônicos têm um melhor desempenho em soluções ácidas, enquanto soluções alcalinas são mais eficazes para corantes catiônicos. Em relação à temperatura, se a adsorção é favorecida em baixas temperaturas, o processo é caracterizado como endotérmico; caso contrário, é exotérmico (WANG *et al.*, 2021; ZHAO; WANG; LOU, 2021).

Em soluções com pH inferior ao Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ}), a carga superficial do adsorvente será positiva, o que favorece a adsorção de espécies carregadas negativamente. Por outro lado, quando o pH está acima do pH_{PCZ} , o adsorvente terá uma superfície carregada negativamente, o que favorece a adsorção de cátions devido à interação eletrostática (JOHN; DAVID; MMEREKI, 2018).

3.5.1 – Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é regida pelo processo de transferência de massa do soluto presente na fase fluida para a superfície do adsorvente (HOWE *et al.*, 2016). Portanto esta relaciona a concentração do adsorvato com o tempo e poderá ser conduzida por uma sequência de etapas, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Sequência do processo de adsorção.



Fonte: Freitas (2022).

1. Transporte no seio da solução: envolve a movimentação das moléculas do adsorvato através do seio da solução para a camada limite de líquido existente nas proximidades da partícula do adsorvente;

2. Transporte por difusão mediante a camada limite: o adsorvato é transportado por difusão através da camada limite até atingir a entrada dos poros do adsorvente, processo esse denominado de difusão externa;

3. Transporte através dos poros: ocorre quando o adsorvato é transportado no interior dos poros por uma combinação de (a) difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e (b) difusão interna, que consiste na difusão ao longo da superfície do adsorvente;

4. Adsorção: Nessa etapa ocorre a adsorção em um sítio do adsorvente, podendo ser de diferentes mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação (FREITAS, 2022).

A partir dessa investigação, com os dados cinéticos pode-se determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Com isso, diversos modelos são usados para avaliar o mecanismo em que o processo é regido, entre eles estão os modelos de pseudo - primeira ordem, pseudo - segunda ordem, Elovich, Avrami, Difusão Intrapartícula.

3.5.1.1 - Pseudo – Primeira ordem

Este modelo descreve a cinética de adsorção, através da equação diferencial ordinária de primeira ordem, esta mostra que a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à diferença da concentração do equilíbrio com a concentração da fase adsorvida. À medida que o tempo aumenta essa diferença diminui tornando – se zero quando o equilíbrio é atingido. O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser visto na Equação (1) (MOUSSOUT *et al.*, 2018; REVELLAME *et al.*, 2020).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1}), k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}), t é o tempo de contato (min).

3.5.1.2 - Pseudo – Segunda Ordem

Segundo Naderi *et al.* (2018) esse modelo descreve a adsorção em dois sítios ativos de superfície e desta forma pode ser expressa pela equação diferencial de segunda ordem de acordo com a equação (2).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1}), k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}), t é o tempo de contato (min).

3.5.1.3 –Elovich

Esse modelo foi inicialmente desenvolvido para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um sólido. Contudo, essa equação tem sido bastante aplicada na adsorção de diferentes adsorvatos em meio líquido, como no processo de adsorção de corantes a partir de soluções aquosas (RAFATI *et al.*, 2016).

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3)$$

Onde α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e β é a constante de dessorção (mg.g^{-1}).

3.5.1.4 - Difusão Intrapartícula

Esse modelo avalia a possibilidade da resistência da difusão intrapartícula afetar a cinética do processo de adsorção, derivado da lei de Fick, assume que a difusão do filme que circunda o adsorvente, é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (DEMIR *et al.*, 2008). A expressão matemática para esse modelo está mostrada na Equação 4:

$$q_t = k_{id} * \sqrt{t} + C \quad (4)$$

Onde k_{id} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$) e C é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg.g^{-1}).

3.5.1.5 –Avrami

Este foi proposto para explicar as mudanças nas taxas de adsorção em função da quantidade inicial do adsorvato e do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e de modelos cinéticos de ordem fracionária. Esse mecanismo pode seguir múltiplas ordens, que são alteradas durante o contato do adsorvato com adsorvente (SELÇUK *et al.*, 2017).

A equação que é utilizada para estudar a cinética está representada na Equação (5).

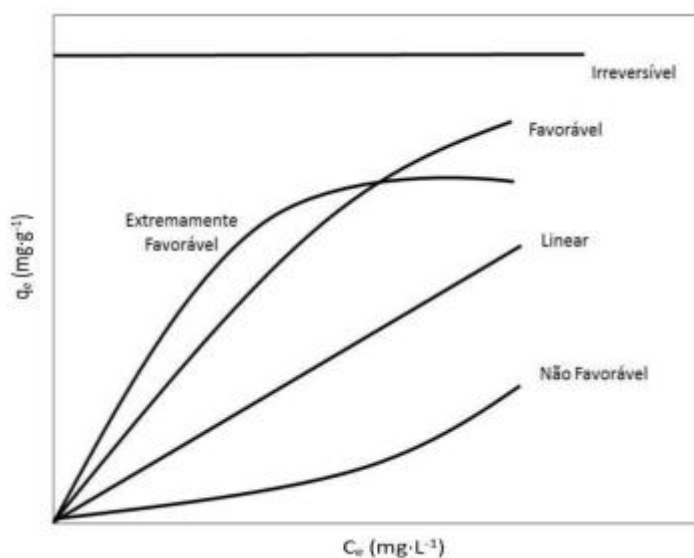
$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_{av}t)^n) \quad (5)$$

Onde q_t/q_e é a fração de adsorção no tempo t e k_{av} é a constante cinética de Avrami em min^{-1} e n é a ordem fracionária do processo, associada às mudanças de ordem de adsorção, de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

3.5.2 - Isotermas de adsorção

A investigação das condições de equilíbrio do processo de adsorção permite avaliar a capacidade de um determinado material remover o contaminante do meio líquido e retê-lo em sua superfície. Esses parâmetros operacionais são obtidos por meio das isotermas de adsorção, construídas por meio de equações matemáticas que expressam a relação de equilíbrio entre a quantidade adsorvida (q_e , em mg.g^{-1}) em relação a concentração do adsorvato após o equilíbrio (C_e , expresso em mg.L^{-1}), em uma temperatura fixa (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Diante desta análise sobre as isotermas obtêm-se informações importantes a respeito dos mecanismos de adsorção, como observado na Figura 6.

Figura 6 – Perfis de isotermas de adsorção.

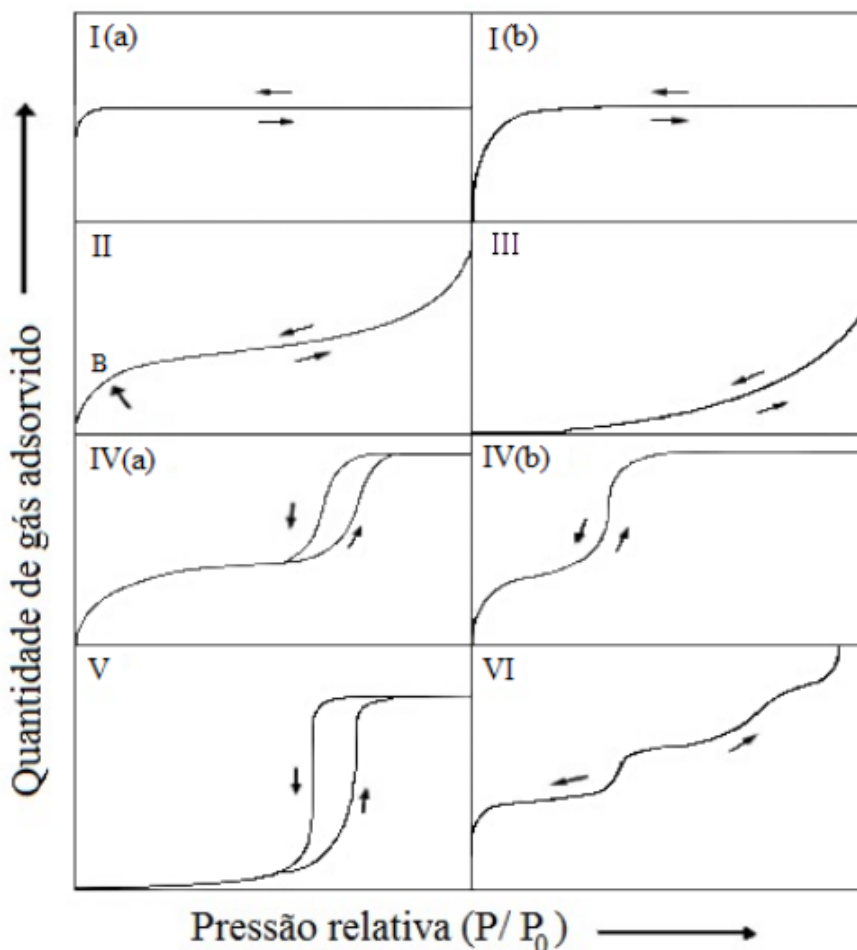


Fonte: MCCABE *et al.*, (2005).

Na Figura 6 observa-se que para o perfil linear a quantidade de soluto retido é proporcional à concentração no equilíbrio do adsorvato na solução. Para a isoterma favorável a relação de massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para menor concentração de equilíbrio do contaminante na fase líquida, em contrapartida nas isotermas irreversíveis e desfavorável essa relação é baixa independente da concentração de equilíbrio.

Em um equilíbrio de adsorção de gases, as isotermas são classificadas conforme *International Union of Pure and Applied Chemistry*(IUPAC), em seis tipos de acordo com as características do adsorvente, e estão apresentadas na Figura 7.

Figura 7 – Tipos de isotermas para sistemas sólido/gás conforme a IUPAC.



Fonte: Thommeset *al.*, (2015).

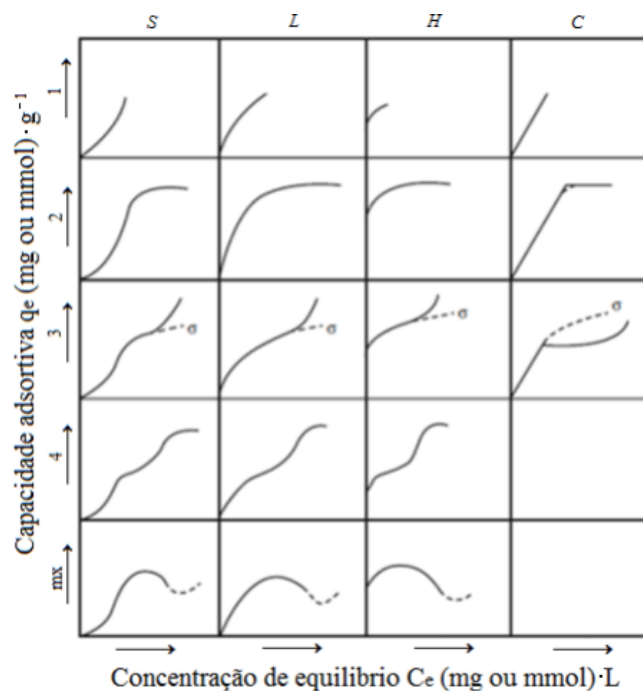
Os tipos de isotermas apresentadas na Figura 7 estão descritas a seguir:

- Isotermas do tipo I está associado a adsorventes microporosos no qual ocorrem de forma reversível e em monocamada. Sendo I(a) com poros inferiores a 1 nm e I(b) são atribuídas a ao tamanho de poro mais larga e até possíveis mesoporos estreitos podendo apresentar largura de 2,5 nm;
- O tipo II apresenta isotermas reversíveis, descrevem o processo de fisiossorção, que são caracterizados pela formação de monocamadas/multicamadas em materiais adsorventes não porosos ou macroporosos (diâmetro médio superior a 50nm). O ponto B representa a passagem da monocamada para multicamada;

- Isotermas do tipo III caracterizam-se por sólidos não porosos ou macroporosos, contudo não apresenta formação de monocamadas e possuem baixa interações entre o adsorvente e o adsorvato;
- As isotermas do tipo IV correspondem a materiais mesoporosos (diâmetro médio entre 2 e 50 nm). As interações adsorvente/adsorvato e as interações das moléculas no estado condensado caracterizam o comportamento da adsorção. No tipo IV(a) ocorre em materiais com diâmetro superior a 4 nm com apresentação do fenômeno de histerese com condensação capilar e nas isotermas do tipo IV(b) não ocorre o fenômeno de histerese, sólido mesoporos (largura inferior a 4 nm) e são isotermas completamente reversíveis;
- Isotermas do tipo V apresentam este perfil devido as interações pouca intensas entre adsorvente/adsorvato, e estão relacionadas a adsorção em adsorvente microporosos e mesoporosos como a isoterma do tipo III;
- Isotermas do tipo VI indicam adsorção camada a camada em superfícies não porosas e uniformes.

Enquanto para descrever o processo adsorptivo de sistemas sólido/líquido as isotermas de equilíbrio são classificadas de acordo com a inclinação inicial em quatro classes principais em *S*, *L*, *H* e *C* e em seguida subdivididas baseadas no comportamento da adsorção nos subgrupos 1, 2, 3, 4 e m_x como pode ser observado na Figura 8 (GILES *et al.*, 1960).

Figura 8 - Classificação isotérmica no sistema sólido/líquido.



Fonte: Giles *et al.*, (1960).

As formas observadas na Figura 8 são baseadas na interação entre adsorvato e o adsorvente, em que:

- Isotermas do tipo *S* (*Sigmoidal*) possuem inicialmente concavidade voltada para cima, ocorrem quando a interação entre as moléculas do adsorvato é mais forte do que a do adsorvente com o adsorvato/solução, indicando que a adsorção é reduzida para baixas concentrações e aumenta com o aumento da concentração;
- Isotermas do tipo *L* (*Langmuir*) correspondem a uma interação forte, possuem no começo concavidade voltada para baixo, é caracterizada pela presença de uma estagnação, que indica a saturação da fase sólida. O comportamento da isoterma indica que sítios ativos do adsorvente são energeticamente iguais (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2019).
- Isotermas do tipo *H* (*High affinity*) são apreciadas quando o adsorvente exibe elevada afinidade com o adsorvato, que faz a curva inicialmente ter um comportamento vertical, podendo ocorrer adsorção química ou física. Ademais, indica que o processo é isotérmico irreversível, devido à concentração da solução não alterar a capacidade adsorptiva do adsorvente (PICCIN *et al.*, 2017).
- Isotermas do tipo *C* (*Constant partition*) apresentam um comportamento linear, correspondendo a uma proporcionalidade constante do adsorvato entre o adsorvente e a solução, até o ponto de saturação onde admite um comportamento constante. Dessa maneira à medida que mais soluto é adsorvido, mais locais estão sendo criados.

Os subgrupos são classificados de acordo com as formas das partes superiores das curvas que se baseiam no comportamento da adsorção durante sua saturação, sendo:

- Subgrupo 1 corresponde ao estado de não saturação, apresenta na isoterma do tipo *S* comportamento vertical, provavelmente causada pela precipitação do adsorvato na superfície do adsorvente. Para as demais isotermas ocorre quando os sítios de adsorção não estavam totalmente ocupados;
- Subgrupo 2 a saturação ocorre em monocamada, é caracterizado pela presença de um platô. O comprimento deste pode dar indícios sobre a facilidade de atração que o adsorvente tem sobre o adsorvato. Sendo este curto pode denotar que o adsorvente tem maior facilidade em atrair o adsorvato, entretanto para um platô longo poderá ter uma redução na facilidade de atração à medida que o mesmo aumenta;
- Subgrupo 3 a saturação ocorre em multicamadas, ocorre a presença de uma estagnação curta em isotermas de comportamento crescente, o que pode representar que mesmo após as moléculas do adsorvato já terem sido adsorvidas ainda expressam a mesma afinidade que a superfície original, levando assim a formação das multicamadas;

- Subgrupo 4 ocorre a saturação total em multicamadas, apresenta uma segunda estagnação na isoterma, o que comumente está associado a conclusão da segunda camada em cima da primeira. Isso ocorre devido a reorientação das moléculas da primeira camada;
- E por último o subgrupo m_x reporta isotermas que apresentam o valor máximo da capacidade adsorptiva após determinada concentração do adsorvato. O aumento da concentração da solução favorece o aumento da atração do adsorvato pelo adsorvente.

3.6 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados de equilíbrio, também conhecidos como isotermas de adsorção, são fundamentais para compreender o perfil do processo adsorptivo e o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Além disso, esses dados possibilitam o cálculo da capacidade de adsorção do material sólido (FERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.*, 2019). Existem diversos modelos de isotermas propostos para descrever os dados de equilíbrio de adsorção e a remoção de contaminantes de águas residuais (OYMAK; DURAL, 2022). Entre os principais modelos utilizados relatados na literatura estão os as isotermas de Langmuir e Freundlich (GAYATHRI; GOPINATH; KUMAR, 2021). Além desses, outros modelos amplamente utilizados incluem: Sips, Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin-Radushekevich, Toth, Khan e Radke-Prausnitz.

3.6.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma é um modelo empírico que adota que a espessura da camada adsorvida é de monocamada, em que os sítios ativos só podem complexar uma única molécula de soluto, assume que a adsorção é homogênea com energia de ativação de sorção e entalpias constantes (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

A equação matemática (6) da isoterma de Langmuir pode ser escrita na forma não linear através da Equação (6) (CHAWLA *et al.*, 2017; HU *et al.*, 2018)

$$Q_e = \frac{K_L Q_{máx} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Onde $Q_{máx}$ é a capacidade máxima adsorvida (mg. g^{-1}); K_L é a constante isotérmica de Langmuir (L.mg^{-1}); C_e : Concentração de equilíbrio (mg. L^{-1}) e Q_e que expressa a quantidade de adsorvato no adsorvente em equilíbrio (mg. g^{-1}).

Além disso, definem o fator de separação R_L como uma constante adimensional, esta se relaciona com a constante K_L através da variação de área e da porosidade do adsorvente, onde uma maior capacidade de adsorção pode ser resultado de uma grande área superficial e volume de poros. O fator de separação expresso na Equação (7) pode assumir valores = 1, quando linear, = 0 quando irreversível, > 1 desfavorável ou favorável quando $0 < R_L < 1$ (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Onde, C_0 , refere-se à concentração inicial da solução em (mg. L⁻¹).

3.6.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo descreve o processo de adsorção reversível e não ideal. Diferente do modelo de Langmuir, este não se restringe à formação de uma monocamada sendo possível a formação de uma multicamada. Define a heterogeneidade da superfície bem como a distribuição exponencial dos sítios ativos (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Essa isoterma pode ser representada usando a Equação (8) (GUO; WANG, 2019; QIAN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017; ZAHEER; AL-ASFAR; AAZAM, 2019).

$$Q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Sendo K_F a constante isotérmica de Freundlich (mg. g⁻¹). (L.g⁻¹)ⁿ e 1/n demonstra a intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície, quando 1/n = 1 o processo é irreversível, 1/n > 1 desfavorável e $0 < 1/n < 1$ a adsorção é favorável (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

3.6.3 Isoterma de Temkin

O modelo Temkin sugere que a adsorção é um processo de múltiplas camadas. Leva em consideração a interação do adsorvente e o adsorvato, sendo ignorados os valores de concentrações extremamente grandes e baixos do adsorvato em fase líquida. Assume que com o aumento da cobertura da superfície do material adsorvente o calor da adsorção de todas as

moléculas decaem linearmente até o valor máximo da energia de ligação (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; GHAFARI *et al.*, 2017; GUO; WANG, 2019).

O modelo de Temkin é apresentado pela Equação (9).

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (9)$$

Onde A_T é a constante de equilíbrio de Temkin ($L \cdot g^{-1}$); b_T : constante isotérmica de Temkin ($J \cdot mol^{-1}$); R a constante universal do gás ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); e T a temperatura (K).

Tendo como principal vantagem a avaliação do calor de adsorção; valores positivos da constante b_T indica um processo exotérmico, bem como classificar o tipo de adsorção presente em química e física de acordo com os valores obtidos (ROSSETTO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022).

3.6.4 Isoterma de Sips

Esse modelo resulta na combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Esta isoterma é a melhor isoterma de três parâmetros para prever a adsorção de monocamada em sistemas homogêneos e heterogêneos, uma vez que evita as limitações do aumento da concentração do adsorvato (WANG; GUO, 2020).

A equação do modelo de Sips é descrita pela Equação (10):

$$q_e = \frac{q_{máx} * K_s * C_e^{1/n_s}}{1 + K_s * C_e^{1/n_s}} \quad (10)$$

Onde, $q_{máx}(mg \cdot g^{-1})$ é a capacidade máxima de adsorção, $K_s (L \cdot mg^{-1})$ é a constante isotérmica de Sips, n_s é o expoente do modelo isotérmico de Sips, também conhecido como fator de heterogeneidade. A adsorção homogênea ocorre quando n_s é igual a um, enquanto a adsorção heterogênea ocorre quando n_s é menor que um.

Os parâmetros da equação de Sips são governados principalmente pelas condições operacionais, como temperatura, pH e concentração inicial do adsorvato (MAJD *et al.*, 2022).

O modelo de Sips torna-se o modelo de Langmuir para prever a adsorção de monocamada quando $n_s = 1$. Quando a concentração é baixa, transforma-se no modelo de Freundlich.

3.6.5 Isoterma de Toth

O modelo da isoterma de Toth é outra variante da equação de Langmuir que foi desenvolvida para minimizar o valor do erro previsto experimentalmente para dados no equilíbrio. Este modelo é particularmente adequado para descrever sistemas de adsorção heterogêneos que satisfazem os limites superiores e inferiores da concentração do adsorvato (MANEECHAKR; MONGKOLLERTLOP, 2020). A Equação (11) apresenta a isoterma de Toth.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} * K_{TH} * C_e}{\left[1 + (K_{TH} * C_e)^{1/n_T}\right]^{n_T}} \quad (11)$$

Onde, K_T (mg.g^{-1}) e $b_T(\text{mg.L}^{-1})$ são as constantes de Toth, n_T denota o grau de heterogeneidade dos sistemas de adsorção.

Quando $n = 1$, a equação de Toth torna-se a equação de Langmuir; assim, o parametro n caracteriza a heterogeneidade do sistema de adsorção. Os valore de $n < 1$ denota superfícies heterogeneas com interações adsorvato-adsorvente mais fortes do que as moléculas adsorvidas. O caso inverso é representado por $n > 1$ (LAKSAR; HASHISHO, 2020).

3.6.6 Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson também é outro modelo híbrido que apresenta as características dos modelos de Freundlich e Langmuir. Este modelo integra três parâmetros de uma única equação, incluindo a relação da concentração exponenciais e lineares no denominador e no numerador, respectivamente, que mostram o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração e podem ser usadas em sistemas de adsorção homogêneo e heterogêneos (TSHEMESE *et al.*, 2021).

A Equação (12) apresenta o modelo de isoterma de Redlich-Peterson;

$$q_e = \frac{K_{RP} * C_e}{1 + \alpha_{RP} * C_e^\beta}, \text{ sendo } 0 \leq \beta \leq 1 \quad (12)$$

Em que K_{RP} , α_{RP} e β são as constantes de Redlich-Peterson. β é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser entre zero e um, e q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}). O modelo Redlich-Peterson representa as curvas divergentes em forma de C e L, respectivamente, quando $\beta = 0$ e $0 < \beta < 1$. Em ambos os casos, ele falha em descrever os comportamentos de saturação em altas concentrações. Os modelos Redlich-Peterson e Langmuir são matematicamente equivalentes quando $\beta = 1$, as curvas isotérmicas aumentam e depois diminuem quando $\beta > 1$, e o valor de q_e se aproxima de zero em altas concentrações (KHOSRAVI *et al.*, 2021).

3.6.7 Isoterma de Radke-Prausnitz

Esse modelo é uma relação empírica de três parâmetros que estabelecem as correlações para a previsão do equilíbrio da adsorção, a isoterma é expressa pela Equação (13) como:

$$q_e = \frac{a_R * r_R * C_e^{\beta_R}}{a_R + r_R * C_e^{\beta_R-1}} \quad (13)$$

Onde a_R e r_R são constantes do modelo Radke-Prausnitz e β_R é o expoente do modelo Radke-Prausnitz, mesmo sendo uma equação empírica ela tem importantes propriedades, sendo aplicável para muitos sistemas de adsorção (REZAKAZEMI, SHIRAZIAN, 2019).

O parâmetro β é restrito a um intervalo de 0 – 1, e possui diversas propriedades desejáveis: (i) Reduz-se à lei de Henry em baixas concentrações; (ii) torna-se a equação do tipo Freundlich em altas concentrações; e (iii) a equação do tipo Langmuir aparece apenas em $\beta = 0$. Não é uma função convergente do ponto de vista matemático. Assim, pode ser inválido em concentrações muito elevadas. Por outro lado, o modelo Radke-Prausnitz de três parâmetros apresenta-se mais flexível quando correlacionado com os dados experimentais. Consequentemente, o modelo Radke-Prausnitz também é amplamente utilizado para descrever o equilíbrio de adsorção em uma solução diluída (TRAN *et al.*, 2023).

3.6.8 Isoterma de Dubinin – Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich é uma equação fundamental para descrever quantitativamente a adsorção de gases e vapores nos adsorventes microporosos. O potencial de adsorção é termodinamicamente igual à diferença nos potenciais químicos do adsorvato no estado dissolvido e adsorvido na mesma temperatura. Este modelo possui distribuição de energia gaussiana em uma superfície heterogênea com lado direito alargado e assume que o mecanismo da adsorção em microporos está relacionado ao preenchimento do volume dos poros (DUDEK, KOLODYNSKA, 2022).

A isoterma pode ser representada pela Equação (14):

$$q_e = q_D * e^{(B_D \varepsilon_D^2)} \quad (14)$$

Onde q_D é a constante do modelo (mg.g^{-1}), B_D é a constante do modelo expressa em ($\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$), e ε_D o potencial de Polanyi. O potencial de Polanyi pode ser obtido pela Equação (15):

$$\varepsilon_D = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (15)$$

A energia média da adsorção, E , é calculada pela Equação (16):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (16)$$

A energia livre característica da adsorção E , é uma medida da força de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato. Representa a mudança de energia quando 1 mol de adsorvato são transferidos para a superfície sólida do adsorvente. No entanto, o uso de E para distinguir adsorção física e química é altamente controverso, principalmente porque a teoria do preenchimento de volume de microporos não se aplica à adsorção das substâncias dissolvidas na interface sólido/líquido (PUCCIA, AVENA, 2021).

3.6.9 Isoterma de Khan

A isoterma de Khan foi proposta para descrever o equilíbrio da adsorção em fase líquida que, para o caso de sistemas com apenas um soluto, pode ser descrito pela Equação (17), onde $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção, e b_K e a_K são parâmetros específicos para o sistema adsorvato-adsorvente analisado.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} * b_K * C_e}{(1 + b_K * C_e)^{a_K}} \quad (17)$$

Quando o termo $b_K C_e$ for baixo, seja pela obtenção de baixas concentrações de equilíbrio ou valores baixos para o parâmetro b_K , este modelo se aproximará da lei de Henry, contudo, quando este termo for elevado, o comportamento da Equação (17) se aproxima do obtido com a isoterma de Freundlich. Ainda, se a_K for igual a 1, a isotermas de Khan recai no modelo de Langmuir, de forma que os parâmetros $q_{\text{máx}}$ e b_K tenham a mesma interpretação dos parâmetros $Q_{\text{máx}}$ e K_L da Equação (6) (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

3.7 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Segundo Ullah *et al.* (2020) no processo de adsorção as propriedades termodinâmicas exercem um papel de extrema importância para determinação da espontaneidade do processo. Para a determinação do ΔG° deve-se considerar a entropia (ΔS°) e a entalpia (ΔH°). Se o valor da energia de Gibbs apresentar um valor negativo a uma temperatura determinada, a reação ocorre de forma espontânea. Para os valores entálpicos temos como classificação exotérmica a valores negativos e endotérmicos para valores positivos. Tendo os valores de entropia positivos que sugerem uma afinidade do adsorvente para o adsorvato (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

A termodinâmica é um processo fenomenológico macroscópico de transferência de matéria e energia entre sistemas e vizinhança. A obtenção dos parâmetros termodinâmicos pode ser conduzida para determinar a variação da energia livre de Gibbs, a variação de entalpia e, a variação da entropia de adsorção. Para obter os parâmetros termodinâmicos é necessário encontrar a constante de adsorção K_{ads} , Equação (18) (CHEN; DA; MA, 2021).

$$K_{\text{ads}} = K_L * MM_{\text{adsorvato}} * 55,5 * 1000 \quad (18)$$

Onde:

K_{ads} = Constante de equilíbrio de adsorção;

K_L = Constante de Langmuir;

MM = Massa Molar do adsorvato.

De posse do valor de K_{ads} obtêm-se o valor da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), Equação (19). Se o valor de ΔG° for negativo a reação de adsorção é espontânea, logo, valores positivos de ΔG° acarretará em reações não espontâneas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

$$\Delta G^\circ = - R. T. \ln(K_{ads}) \quad (19)$$

Onde:

ΔG° = Variação da energia livre de Gibbs padrão de adsorção ($J.mol^{-1}$);

R = Constante universal dos gases ($R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$);

K_{ads} = Constante de equilíbrio de adsorção;

T = Temperatura (em Kelvin).

A partir dos valores das constantes para cada temperatura pode-se traçar um gráfico de $\ln K_{ads}$ em função do inverso da temperatura, sendo que a variação da entropia e a variação da entalpia podem ser calculadas através da inclinação da reta e do seu coeficiente angular, respectivamente, conforme mostra a Equação (20) (SOUSA *et al.*, 2014).

$$\ln(K_{ads}) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (20)$$

Onde:

K_{ads} = Constante de equilíbrio de adsorção;

ΔH° = Variação da entalpia padrão de adsorção ($J.mol^{-1}$);

ΔS° = Variação da entropia padrão de adsorção ($J.mol^{-1}.K$);

R = Constante universal dos gases ($R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$);

T = Temperatura (em Kelvin).

A entalpia é uma grandeza que nos permite definir se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico. Valores negativos de entalpia caracterizam a liberação de calor onde o processo é denominado exotérmico, enquanto valores positivos determinam processos de absorção de calor, sendo assim chamado de processos endotérmicos, presente em quase todas as reações de adsorção. Enquanto o valor de entalpia nos permite determinar a aleatoriedade do sistema (SAHMOUNE, 2018).

Ademais, a entalpia nos permite identificar a natureza do processo, se é uma adsorção física ou química. Na quimissorção a interação é forte e ocorre somente no sítio ativo do adsorvente, onde ocorrerá o compartilhamento de elétrons e formação de uma nova ligação química entre o adsorvente e o adsorvato (KISHANI *et al.*, 2020). Entretanto, na fisissorção as interações são relativamente fracas, tendo seu valor da variação de entalpia na ordem de 20 KJ.mol⁻¹, enquanto na quimissorção o valor é de aproximadamente 200 KJ.mol⁻¹(KUANG; ZHANG; ZHOU, 2020).

3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

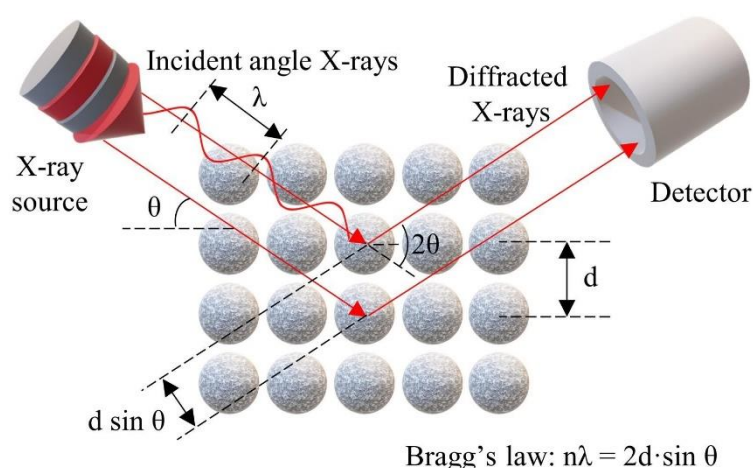
Ao longo dos anos o avanço na adsorção levou à descoberta e/ou síntese de muitos materiais adsorventes, que podem ser classificados de diversas maneiras. Podem ser classificados como adsorventes orgânicos, inorgânicos, híbridos, com diferentes tamanhos de partículas (nano e micro) e também de membranas. A fonte de matéria prima pode variar de materiais naturais a sintetizados, que podem ser brutos ou *in natura*, modificados física e/ou quimicamente, estruturados e materiais compósitos. Alguns dos materiais frequentemente aplicados são carvão ativado, zeólitas, materiais siliciosos, materiais argilosos, biomassa/biocarvão, nanomateriais de carbono, polímeros e outros (WU; VANECKHAUTE, 2022).

Além disso, devido à sua eficiência, baixo custo e simplicidade de operação, o processo de adsorção é uma das rotas mais importantes de remoção de poluentes, sendo amplamente aplicado em todo o mundo para remover uma grande variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Para essas aplicações, estudos envolvendo a caracterização do material adsorvente são essenciais para fornecer informações sobre estrutura, morfologia, estabilidade, composição e tamanho do material, entre outras propriedades importantes para os processos de adsorção (CHAI *et al.*, 2021).

3.8.1 Difração de raios-x (DRX)

O DRX é amplamente utilizado para estudar as propriedades cristalinas de materiais, avaliando o arranjo atômico, tamanho do cristal, parâmetro de rede e imperfeições. Portanto, um feixe de laser de raios-x é emitido em um determinado ângulo em direção a uma amostra colocada sobre uma superfície sólida. Em determinados ângulos de incidência do feixe, os átomos presentes no material o difratam com interferência construtiva (amplificação). Um detector, que se move no mesmo ângulo que o laser no lado oposto, captura esses picos de difração identificando o ângulo em que ocorreram (Figura 9). Com base no ângulo de difração é possível determinar o espaçamento entre átomos ordenados de uma amostra, utilizando a lei de Bragg (BUNACIU; UDRISTIOU; ABOUL-ENEIN, 2015).

Figura 9 – Análise de DRX; Ilustração esquemática do princípio de funcionamento da técnica.



Fonte: PELLENZ *et al.*, (2023).

Materiais adsorventes cristalinos têm picos de difração distintos em ângulos específicos, e alguns deles aparecem com maior intensidade; além disso, os picos largos do DRX indicam estrutura amorfa, enquanto picos agudos evidenciam o arranjo cristalino. Modificações químicas frequentemente alteram a estrutura do material, o que pode ser observado pela mudança na intensidade, largura e mudança de ângulo dos picos, bem como pelo surgimento de novos picos (WANG *et al.*, 2021).

3.8.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente aplicada para análise microestrutural de materiais adsorventes. Ela fornece informações sobre morfologia, características texturais, estrutura e defeitos no material (REIMER, 2000). A análise consiste na excitação da amostra por um feixe de elétrons que é gerado por um canhão de elétrons e atravessa um conjunto de lentes eletromagnéticas dentro de uma câmara de vácuo. O feixe atinge a amostra liberando elétrons secundários que são capturados pelos detectores, convertendo essa informação em uma imagem. Os materiais não condutores são revestidos com uma película ultrafina de metal condutor, geralmente ouro, para melhorar o sinal dos detectores (ANTON-VAZQUEZ, 2021).

O MEV é uma das técnicas de caracterização mais aplicadas, seja apenas para apresentar uma imagem de um material adsorvente e observar suas características, ou seja, para visualizar modificações de sua estrutura por tratamentos físico/químicos de sua superfície (MOHANTA *et al.*, 2021). A análise pode ser realizada em ampliações baixas (< 1000 vezes) para visualizar a forma e a estrutura porosa de adsorventes de micro tamanhos, ou ampliações maiores (< 30.000 vezes) em materiais de tamanho nano, além disso, poderia ser utilizada de forma estratégica para avaliar o adsorvente após o processo, bem como após os ciclos de adsorção/dessorção para verificar a estabilidade do material (SAHU *et al.*, 2020).

3.8.3 - Fluorescência de raios-x – FRX

Essa técnica é aplicada para identificação elementar e mapeamento composicional de uma amostra sólida. Consiste na excitação da amostra por raios X focalizados gerados por um canhão de elétrons. Alguns dos elétrons acelerados do feixe colidem com elétrons presentes em níveis de energia mais baixos dos átomos e os removem. Consequentemente, um elétron de um nível mais alto preenche o local do elétron removido e libera energia através dos raios x. A energia liberada pode ser medida por um detector que fornece informações sobre esse átomo específico (HODOROABA, 2020).

Diferentes elementos emitem sinais únicos quando excitados, permitindo a sua identificação, bem como a sua quantificação pela intensidade do sinal; pode ser usado para caracterizar o material, confirmar modificações químicas, verificar a presença de adsorvato em sua superfície e avaliar mudanças após ciclos de adsorção/dessorção (LIU *et al.*, 2022).

3.8.4 - Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero (PCZ)

O potencial Zeta é utilizado em processos de adsorção para investigar a carga superficial dos adsorventes e suas possíveis interações com os adsorvatos. Partículas sólidas dispersas em líquidos possuem em sua superfície uma dupla camada elétrica formada por íons fortemente aderidos à superfície da partícula (camada estacionária), e mais externamente, íons com distribuição variável (plano de deslizamento). O potencial elétrico no plano de deslizamento da partícula é conhecido como potencial Zeta e seu valor varia dependendo da superfície da partícula, do pH e da força iônica do meio (BHATTACHARJEE, 2016).

O potencial Zeta é medido experimentalmente através da mobilidade eletroforética das partículas. O método consiste na aplicação de um campo elétrico na suspensão, que induz o movimento das partículas a uma velocidade proporcional à sua carga superficial. Simultaneamente, um feixe de laser é emitido através da amostra e espalhado proporcionalmente à velocidade de movimento das partículas. Um detector lê o espalhamento eletroforético e fornece o potencial Zeta comparado com um laser de referência (BHATTACHARJEE, 2016).

Aumentar o pH de uma solução causa desprotonação dos adsorventes e reduz seu potencial Zeta. Uma medida simples e frequentemente aplicada em material adsorvente é o ponto isoelétrico, comumente conhecido como ponto de carga zero (PCZ), que identifica o valor de pH sob o qual o potencial Zeta é zero. O método consiste em adicionar o adsorvente a soluções dentro de uma faixa de valores de pH, a fim de verificar o ponto (valor de pH) em que não há alteração no pH da solução causada pelo material (JANUÁRIO *et al.*, 2022).

A carga do adsorvente é especialmente relevante na adsorção de moléculas carregadas, como metais e formas iônicas de compostos orgânicos, uma vez que pode ser favorecida ou dificultada por interações eletrostáticas e reações de complexação entre adsorvente e adsorvato (PAL *et al.*, 2021). Assim, considerando o mecanismo de interações eletrostáticas, os adsorventes com carga negativa têm mais afinidade com os adsorvatos com carga positiva e vice-versa. Isto se torna mais relevante quando os adsorventes são projetados para aplicações reais onde o pH não pode ser ajustado para adsorção (DELHIRAJA *et al.*, 2019).

3.8.5 –Área superficial

A área superficial proposta pela equação de BET de Brunauer-Emmet-Teller é uma das análises mais aplicadas em materiais porosos, incluindo muitos adsorventes. A técnica consiste com a amostra sendo desgaseificada e colocada sob vácuo. Em seguida é exposto a um gás inerte, costumeiramente nitrogênio, a temperatura constante (77 K) e pressão relativa crescente entre 0 e 1. As moléculas do gás são adsorvidas pelo material e cobrem primeiro os microporos, depois os mesoporos e macroporos, e, finalmente, formam uma monocamada de moléculas em toda a área da amostra. Além disso, mais camadas podem ser formadas à medida que a pressão do gás aumenta. A quantidade de gás adsorvido em função da pressão, bem como o processo de dessorção, pode ser medido (SINHA *et al.*, 2019). Com esses dados, o modelo BET, bem como outros modelos derivados como os modelos de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e Dollimore-Heal (DH) são capazes de estimar a área superficial específica, volume de poros e área, bem como a distribuição do tamanho dos poros do material (VILLARROEL-ROCHA; BARRERA; SAPAG, 2014).

A área superficial específica está diretamente relacionada às propriedades físicas como tamanho de partículas, porosidade, energia superficial e uniformidade do material. Como a área superficial e a porosidade influenciam muito na capacidade e adsorção, embora o tamanho de poros seja inversamente proporcional à área superficial, também é importante na avaliação do adsorvente, uma vez que os poros podem permitir maior ou menor difusão do adsorvato dentro do adsorvente. Grandes moléculas de compostos orgânicos normalmente ficam presas dentro de macroporos, enquanto pequenas espécies inorgânicas podem entrar nos microporos. Os macroporos (>50nm) permitem uma ampla gama de adsorvatos se difundam rapidamente dentro dos adsorventes, além de facilitar a regeneração do adsorvente ao permitir que os agentes eluentes se difundam através do material (SANKHI; TURGUT, 2020).

3.9 CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO DE AKAIKE (AIC)

Em 1973, Akaike encontrou uma relação entre a máxima verossimilhança (análise estatística) e a divergência de Kullback-Leibler (teoria da informação) e, com base nisso, definiu um critério de seleção de modelo, agora denominado Critério de Informação de Akaike (AIC). É uma metodologia para seleção de modelos em situação onde mais de um modelo foi ajustado aos dados experimentais e a triagem dos modelos candidatos é crucial para os objetivos da pesquisa (AKAIKE, 1998).

A forma geral de cálculo do AIC é dada como:

$$AIC = 2K - 2 \ln(L) \quad (21)$$

Onde K é o número de parâmetros no modelo, n é o número de pontos e L é o valor máximo da função de verossimilhança para o modelo.

Suponhamos que os erros do modelo sejam distribuídos normal e independentemente, seja n o número de pontos de dados e a soma dos quadrados dos resíduos (SSR), então a Equação 21 pode ser reescrita na forma da Equação 22 e se torna:

$$AIC = 2K - n \left[\ln \left(\frac{SSR}{(n-K)} \right) \right] \quad (22)$$

Quando o número de observações (n) é pequeno o AIC sofre um ajuste ou correção de viés para AIC_C expresso na Equação 23.

$$AIC_C = AIC + \left[\frac{2K(K+1)}{n-K-1} \right] \quad (23)$$

Como AIC_C converge para o AICC quando n tende ao infinito, recomenda-se que o AIC_C deva ser usado no lugar de AIC independentemente do número de observações. Para quantificar a plausibilidade de cada modelo como sendo o mais aproximado, precisamos de uma estimativa da probabilidade do nosso modelo, dados os nossos dados, ou seja, L (modelo/dados) (PORTET, 2020).

A Equação 24 aborda a normalização dos valores de probabilidade relativa do modelo;

$$w_i = \frac{e^{\left(-\frac{1}{2}\Delta_i\right)}}{\sum_{i=1}^n e^{\left(-\frac{1}{2}\Delta_i\right)}} \quad (24)$$

Onde w_i é o peso de Akaike para o i-ésimo modelo.

O modelo para o qual o AIC_C é mínimo é selecionado como o melhor modelo que melhor descreve os dados experimentais obtidos. O AIC_C não é um teste em nenhum sentido: nenhuma hipótese única é considerada “nula”, não existe um nível α arbitrário e não existe uma noção arbitrária de “significância”. Em vez disso, existem conceitos de evidência e de uma “melhor” inferência, facultados os dados e os conjuntos de modelos a priori que representam as hipóteses científicas de interesse. A abordagem geral de Akaike não só permite identificar o melhor modelo, mas também permite a classificação dos restantes modelos em consideração (PORTET, 2020).

4 – ESTADO DA ARTE

Impactando negativamente o meio ambiente por meio do uso excessivo dos recursos naturais, a indústria têxtil possui o desafio de reduzir esses impactos ambientais, deve realizar a escolha dos produtos para o processo, tratar os efluentes, e aprimorar o reaproveitamento da matéria prima. Um dos maiores problemas é o consumo de água, pois grande quantidade desta é desperdiçada durante o processo de tingimento. Os corantes presentes no efluente são estáveis e não se degradam facilmente, além disso, podem sofrer alterações e produzir subprodutos, impedindo a penetração da luz solar na água, resultando em uma redução dos níveis de oxigênio, entre outros.

Tratamentos físico, químico e o biológico, podem ser aplicados para reduzir os contaminantes provenientes dessas águas. Dentre eles, o processo de adsorção se distingue dos demais, por ser um método de baixo custo operacional, simples operação e alta eficiência. Essa viabilidade se mostra principalmente devido à utilização de materiais adsorventes alternativos e renováveis. A literatura reporta vários estudos de remoção de corantes de efluentes têxteis. As Tabelas 1 e 2 resumizam a capacidade de adsorção de diferentes materiais na remoção dos corantes Azul de Metileno e azul BF-5G.

Tabela 1 – Comparação de remoção de corantes em diferentes adsorventes.

Corante Azul de Metileno					
Adsorvente	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	pH	Modelo Cinético	Modelo Isotérmico	Referencia
Resíduos de algas	943,37	-	-	Langmuir	Wang <i>et al.</i> , 2020
Casca de arroz	40	6,5 - 7	Pseudo-segunda ordem	Freundlich	Bilal <i>et al.</i> , 2022
C.A casca de café	88,1	8,12	Pseudo-segunda ordem	Langmuir-Freundlich	Deivasigamiet <i>al.</i> , 2023
Fécula do colmo de milho	7,05	-	Pseudo-segunda ordem	Freundlich	Li <i>et al.</i> , 2022
Resíduo do caroço de algodão	208,77	7	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Haqueet <i>al.</i> , 2020
Resíduos de linho	163,93	5 - 7	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Deyet <i>al.</i> , 2021
Carvão de lignina	1119,65	-	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Tan <i>et al.</i> , 2021
Mandioca <i>In natura</i>	133,33	7	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Sulaiman <i>et al.</i> , 2021
Bambu <i>in natura</i>	35,7	7	Pseudo-segunda ordem	-	Rego Junior et al., 2022
Biocarvão	385	7	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Zhang et al., 2022
C.A semente de Moringa	436,68	7	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Ofgea; Tura; Fanta, 2022
C.A semente de Tamara	165,3	-	Pseudo-segunda ordem	Langmuir e Temkin	Alsulaili; Refaie; Garcia, 2023
Fibra da casca do mamão	66,67	7	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Nipaet <i>al.</i> , 2023
Nanocompósitos	529,1	7	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Hassan <i>et al.</i> , 2023

Nota: C.A: Carvão Ativado; q_{máx}: Quantidade máxima adsorvida

Fonte: Autoria própria

Tabela 2 – Resumo dos principais estudos na adsorção do corante azul BF-5G em diferentes materiais adsorventes

Azul reativo BF – 5G					
Adsorvente	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	pH	Modelo Cinético	Modelo Isotérmico	Referencia
Casca de <i>M.E.C</i>	92,92	0	Pseudo-primeira ordem	Langmuir	Silva <i>et al.</i> , 2022
Bagaço de malte	42,58	3	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Juchenet <i>al.</i> , 2018
Casca de soja	72,43	2	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Honório <i>et al.</i> , 2016
Resíduos de bananeira	72,21	1	Pseudo-segunda ordem e Elovich	Langmuir	Riguetto <i>et al.</i> , 2021
Casca de Ovo	86,8	5,5	Pseudo-primeira ordem	Langmuir	Do Nascimento <i>et al.</i> , 2021
Carvão de pinha	7,84	2	Pseudo-primeira ordem	DR e Temkin	Bagari; Nasiri; Bahrami, 2018
Bagaço de malte	-	3	Pseudo-segunda ordem	-	Arrielet <i>al.</i> , 2019
Grãos residuais de cervejaria	83,42	3	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	Costa <i>et al.</i> , 2022
Material adsorvente cerâmico	0,765	3	Elovich	Langmuir	Freire Boina <i>et al.</i> , 2024

Nota: M.A.C: *Manihot Esculenta Crantz*; q_{máx}: Quantidade máxima adsorvida; DR: Dubinin-Radushkevich

Fonte: Autoria própria

De acordo com a Tabela 1, a quantidade máxima adsorvida de azul de metileno encontrada na literatura possui uma variabilidade grande desde valores de 7,05 a 1119,65 mg.g^{-1} , que correspondem a fécula do colmo do milho e ao carvão de lignina respectivamente. Entretanto constata-se uma uniformidade em relação ao potencial hidrogeniônico e ao modelo cinético que melhor se adequa aos dados experimentais, estes representam um pH neutro com valores em torno de 7 e ao modelo de pseudo-segunda ordem. Quando reportarmos o modelo isotérmico este se mostrou com maior representatividade aos estudos o modelo de Langmuir com algumas variações.

De forma semelhante, na Tabela 2 são apresentados os estudos sobre o corante Azul reativo BF-5G encontrados na literatura. Houve certa dificuldade em encontrar trabalhos recentes sobre o referido contaminante, porém os trabalhos sobre o mesmo revelaram uma maior versatilidade dos parâmetros analisados. O pH se enquadrou na faixa ácida, mas seu range foi de 0 – 5,5, enquanto a capacidade máxima adsortiva teve seus valores abaixo comparado ao azul de metileno e apresentou como seu valor inferior em mg.g^{-1} 0,765 e superior com 92,92. Em relação ao modelo cinético, identificamos estudos cujos dados foram mais bem ajustados ao de pseudo-segunda ordem em sua maioria, com variações entre pseudo-primeira ordem e o modelo de Elovich. Para os modelos de isotermas, apenas um estudo encontrou o modelo de Dubinin-Radushkevich e Temkin em seu comportamento, sendo o modelo de Langmuir presente nos demais.

5 MATERIAL EMÉTODOS

Neste tópico são descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do estudo adaptada de (WANG *et al.*, 2022). Para melhor entendimento, a metodologia foi dividida em: preparação do resíduo, caracterização do material adsorvente, experimento de adsorção, análises dos resultados. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Análise Química da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), campus Mossoró.

5.1 PREPARO DO RESÍDUO

O resíduo foi coletado em uma olaria do Vale do Assú/RN, A amostra foi seca em estufa a 105 °C por 24 h para remoção da umidade. Após a secagem as cinzas foram trituradas no moinho de bolas e foi feito o processo de peneiramento em peneiras de Tyler 100, 150 e 200.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A estrutura cristalina foi analisada por difração de raios X (DRX), usando um difratômetro de Raios X da Shimadzu, modelo XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram obtidos na faixa de 2θ de 0 a 80 graus. Para seleção das cartas foi usado o software *X'Pert HighScore Plus*.

A morfologia da amostra foi observada através da técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas ampliações de 200X, 1K, 5K, 15K e 20K. As imagens foram capturadas com um detector de elétrons secundário (SE) em MEV (VEJA 3 LMU), Tescan, República Tcheca, operando com feixe de elétrons de 20 kV. As amostras foram montadas em “stubs” e metalizadas com uma camada de ouro de 9 nm de espessura. Este procedimento foi utilizado para melhorar a condutividade do material, gerando uma imagem de maior qualidade.

A composição química do resíduo foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), usando um EDX – 700 da Shimadzu, equipado com tudo de Rh, feixe de 10 mm de diâmetro. A amostra foi colocada em um suporte de polipropileno, realizando a medição em atmosfera a ar, com tempo de aquisição de 100s por canal analítico.

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado utilizando 0,1 g do adsorvato imerso em soluções de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ variando o pH do meio entre 1 e 12, permanecendo por 24 horas sobre agitação a 25 °C. Após o termino do tempo, o pH final foi medido e um gráfico de pH inicial versus pH final foi gerado e determinado o ponto isoelétrico.

5.3 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO

Os corantes Azul de metileno e azul reativo BF-5G foram utilizados como adsorvato nos experimentos de adsorção tendo como concentração de estudo uma solução modelo de 50 ppm sob uma agitação de 160 rpm.

A influência do pH na adsorção foi estudada em uma faixa de pH de 1 – 12. Os valores foram ajustados utilizando soluções de 0,1 mol.L⁻¹ NaOH e 0,01 mol.L⁻¹ HCl.

O estudo cinético foi realizado através do método de banho finito. O procedimento consistiu em colocar aproximadamente 0,1 g do adsorvente em contato com 20 mL da solução modelo, com pH 7, em um erlenmeyer sob agitação constante e temperatura de 25°C. Para cada ponto analisado, foi considerado um sistema finito para não comprometer o balanço de massa. Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de 0 a 360 minutos para o BF-5G e de 0 a 1080 minutos para o AM. Em seguida, as alíquotas foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos. As concentrações das soluções foram medidas por espectrofotometria UV-Vis nas faixas de 665 nm e 620 nm para o AM e o BF-5G, respectivamente. Os ensaios para determinar as isotermas de adsorção foram conduzidos usando soluções aquosas nas concentrações iniciais de 50, 100, 150, 200, 300 e 500 mg.L⁻¹, nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

A quantidade adsorvida e a eficiência de remoção foram calculadas de acordo com as equações (7) e (8):

$$Q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] x V \quad (25)$$

$$\eta = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] x 100 \quad (26)$$

Onde Q_e é a quantidade adsorvida (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio da solução (mg.L⁻¹), respectivamente, m é a massa do adsorvente, V é o volume da solução (l), η é a eficiência de remoção.

Obtidas as isotermas de adsorção ajustou-se os dados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Toth, Redlich-Peterson, Radke-Prausnitz, Dubinin-Radushkevich e Khan, expressos respectivamente pelas Equações 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 17.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram utilizados para analisar os dados cinéticos. Suas formas linearizadas estão descritas respectivamente na equação (27) e (28).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 t \quad (27)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e} \quad (28)$$

Onde Q_e são as quantidades de adsorvato adsorvido no equilíbrio e Q_t (mg/g) são as quantidades de adsorvato adsorvido em t (min). O K_1 (min^{-1}) é a constante da velocidade de adsorção. O K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem.

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados pelas seguintes equações:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{ads}) \quad (29)$$

$$\ln(K_{ads}) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (30)$$

Onde R é a constante do gás ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K). Os valores de ΔH° e ΔS° foram calculados a partir da inclinação e do coeficiente angular de $\ln(K_{ads})$ versus $-1/T$.

5.4 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO

O estudo consistiu em analisar as concentrações das soluções modelo sem a presença do adsorvente em diferentes valores de pH (3, 7 e 10) ao longo do tempo. As concentrações de cada amostra foram medidas, com leituras realizadas em intervalos de tempo de 0 a 360 minutos para o BF-5G e de 0 a 1080 minutos para o AM.

$$\% \text{Degradação} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (31)$$

Onde C_0 representa a concentração inicial da solução, C_t a concentração da solução em cada tempo e ambas as concentrações expressas em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.5 ANÁLISES DOS RESULTADOS

O coeficiente de regressão (R^2) o coeficiente de determinação R^2_{aj} , Soma dos quadrados dos resíduos, desvio padrão residual, o teste do qui-quadrado (χ^2) e os critérios de Akaike (AIC) , o corrigido (AIC_C) e o peso W_i serão adotados para verificar quais modelos podem realmente representar os resultados experimentais.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 OBTENÇÃO DO ADSORVENTE

A distribuição granulométrica foi realizada por meio de peneiramento em três frações de retidos e optou-se por trabalhar com o retido obtido em maior quantidade. O diâmetro médio das partículas, massa e a fração são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Distribuição granulometria do resíduo.

Tyler	Diâmetro	Massa (g)	Fração de retidos
100	0,100 mm	86,3256	0,2878
150	0,106 mm	76,2886	0,2543
200	0,075 mm	72,9321	0,2431
Fundo	< 0,075 mm	64,4537	0,2148
Total (g)		300	1

Fonte: Autoria Própria

De posse dos dados da Tabela 3, a fração escolhida para o estudo foi a fração de Tyler 100 que obteve uma fração de retido de aproximadamente 30% da amostra total.

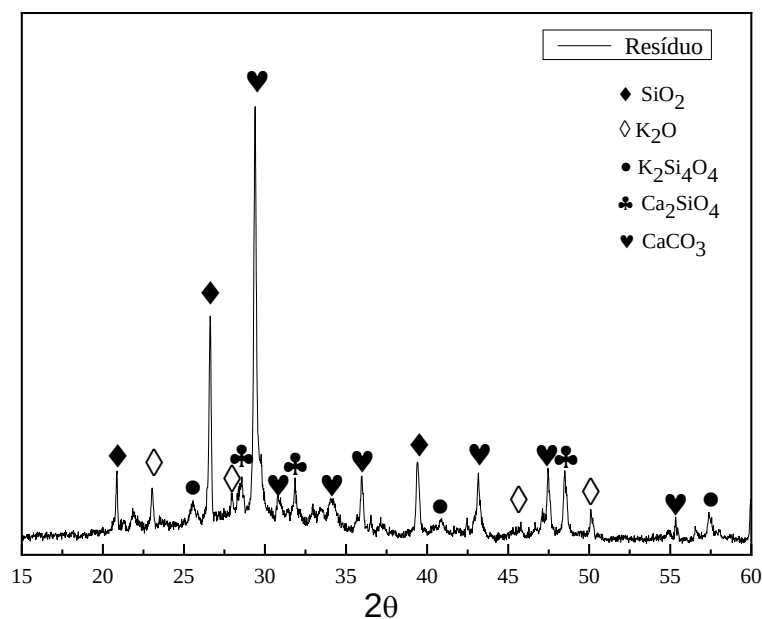
No estudo de Darcie (2019) sobre a remoção de rodamina B utilizando diferentes resíduos, observou-se que o aumento do tamanho da partícula de adsorvente resultava na diminuição da área de contato entre o adsorvente e o adsorvato, dificultando o processo de adsorção. No entanto, no estudo de Silva (2022), que investigou a adsorção do corante azul reativo BF-5G em cascas de *Manihotesculenta* Crantz, não foi observada uma alteração significativa na quantidade máxima de adsorção com diferentes granulometrias estudadas. Isso sugere que a escolha da fração com maior representatividade da amostra pode ser mais relevante.

6.2 CARACTERIZAÇÕES DO RESÍDUO

6.2.1 – Difração de raios X

A Figura 10 apresenta o difratograma do resíduo ceramista *in natura*. Foi possível identificar as seguintes fases: Carbonato de cálcio (CaCO_3), Óxido de potássio (K_2O), Quartzo (SiO_2), Silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), Silicato de potássio ($\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$).

Figura 10 – Difratograma do material Adsorvente (resíduo ceramista).



Fonte: Autoria Própria

Os picos característicos da amostra foram determinados com o auxílio do programa computacional X'Pert High Score Plus e a biblioteca usada foi do *Internacional Center of Diffractional Data* (JCPDS). As cartas que foram identificadas estão especificadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Cartas JCPDS utilizadas.

Carta	Elemento
JCPDS 28-0775	CaCO_3
JCPDS 23-0493	K_2O
JCPDS 34-0717	SiO_2
JCPDS 23-1045	Ca_2SiO_4
JCPDS 26-1463	$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$
JCPDS 28-07758	CaO

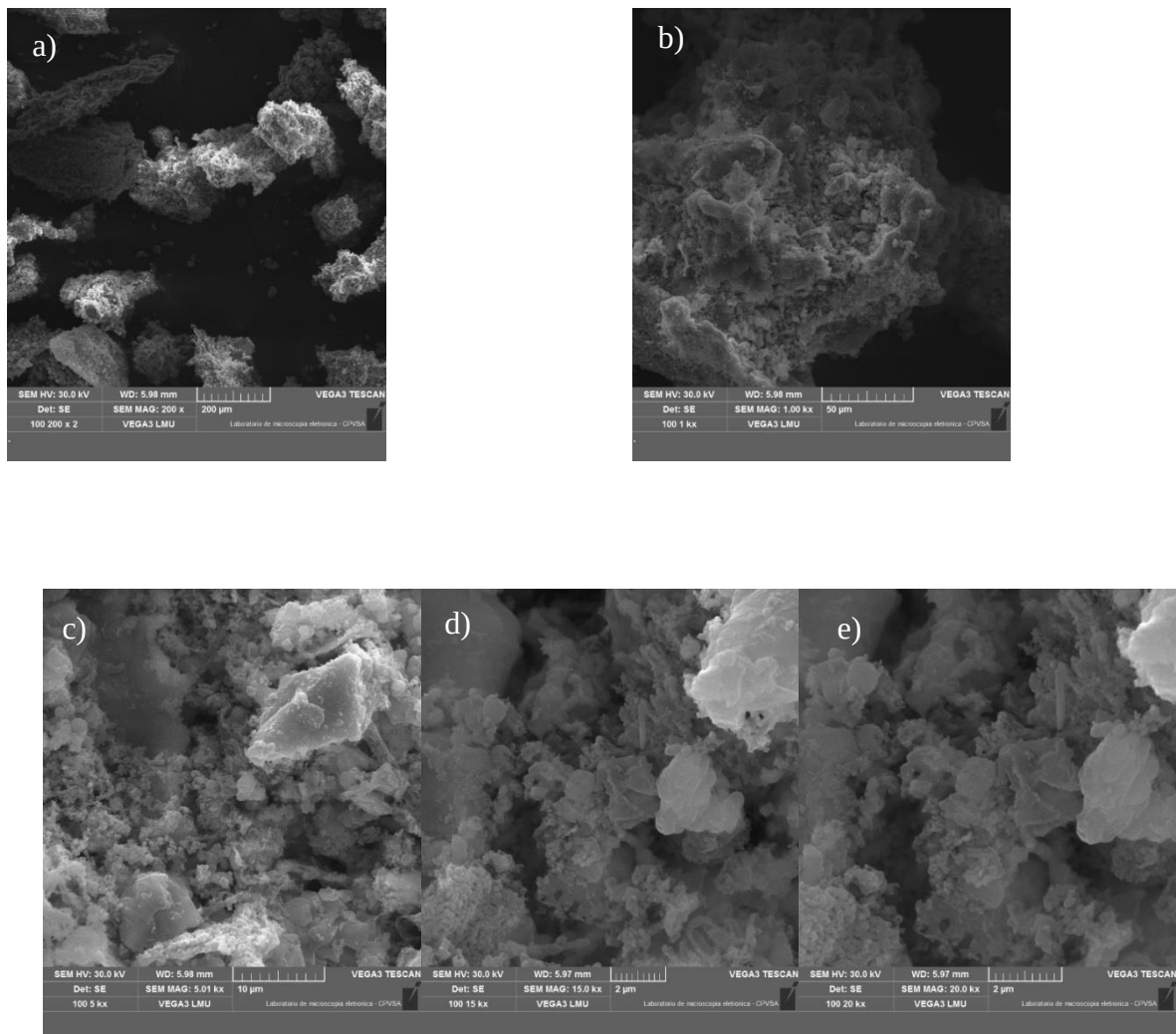
Fonte: Autoria Própria

Observando a Figura 10 identificamos uma maior cristalinidade para o carbonato de cálcio o que é evidenciado pela intensidade do pico. Existem de forma semelhante picos de menor intensidade de outros óxidos, estes por sua vez já eram esperados por se tratar de um resíduo que sofreu o processo de calcinação nos fornos. De forma semelhante foi encontrado no estudo de Nascimento *et al.*, (2019), quando estudou as cinzas de biomassa como material em sistemas cimentícios.

6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos resíduos são mostradas na Figura 11, as mesmas apresentaram tamanho e formas diferentes, com partículas aglomeradas e presença de poros.

Figura 11 –Imagens de MEV [(a) –200X; (b) – 1.000X; (c) – 5.000X; (d) – 15.000X; (e) – 20.000X].



Essa mesma heterogeneidade foi encontrada nos estudos de Silva *et al.*, (2022), quando estudou a caracterização microestrutural de cinzas de biomassa, por se tratar de um material provenientes de diferentes matérias primas. As variadas formas encontradas na amostra corroboram com os diferentes tipos de óxidos identificados nas análises de DRX.

6.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

O resultado da análise de composição química do resíduo pela fluorescência de raios X estão descritos na Tabela 5 e 6, onde encontramos as análises elementares dos componentes e os óxidos que a compõem em percentagem, respectivamente.

Tabela 5 – Teores percentuais dos elementos químicos encontrados na amostra.

Elementos	Composição (%)
Ca	46,832
K	26,226
Si	10,951
Al	6,372
Fe	3,095
S	2,500
P	1,603
Mn	1,047
Outros elementos	1,374

Fonte: Autoria Própria

De acordo com a tabela 5, podemos observar que aproximadamente 73% do material é composto pelos teores de cálcio e potássio, sendo o silício e o alumino os responsáveis por cerca de 17% do restante da composição do material.

Tabela 6 – Teores de óxidos do resíduo.

Óxidos	Composição (%)
K ₂ O	52,342
CaO	26,616
Al ₂ O ₃	8,166
SiO ₂	7,148
Fe ₂ O ₃	2,521
P ₂ O ₅	1,679
Outros óxidos	1,528

Fonte: Autoria Própria

Conforme a Tabela 6, que apresenta os dados da análise química do resíduo em percentuais de óxidos, observamos que o resíduo contém percentuais bastante significativos de óxidos de potássio e óxido de cálcio, correspondendo a cerca de 80% da composição do material. No entanto, o percentual de cálcio se mostrou maior em relação ao percentual de seu óxido, o que sugere que o cálcio presente na amostra está na forma de carbonato, como identificado no difratograma de raios-X do resíduo.

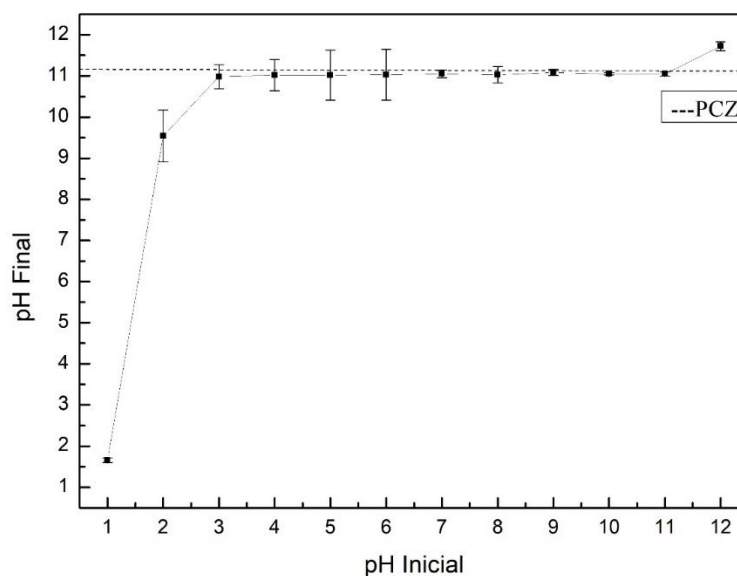
No trabalho de Davi (2020), que estudou a utilização das cinzas residuais como pigmento cerâmico, foi encontrada uma composição química semelhante. No entanto, o óxido de cálcio estava presente em maior quantidade na amostra analisada por Davi.

.

6.2.4 Potencial de Carga Zero (PCZ)

A Figura 12 mostra o gráfico da relação do pH inicial e o final com seus respectivos desvios padrões para determinação do ponto isoelétrico do resíduo *in natura* para a Tyler de 100.

Figura 12 – Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ}).



Fonte: Autoria Própria

Pela análise do gráfico, observa-se um aumento abrupto do pH final, que subiu de 1 para 9,5 e depois estabilizou-se em torno de 11. Isso resultou em um ponto de carga zero (PCZ) de $11,07 \pm 0,24$ para a granulometria escolhida.

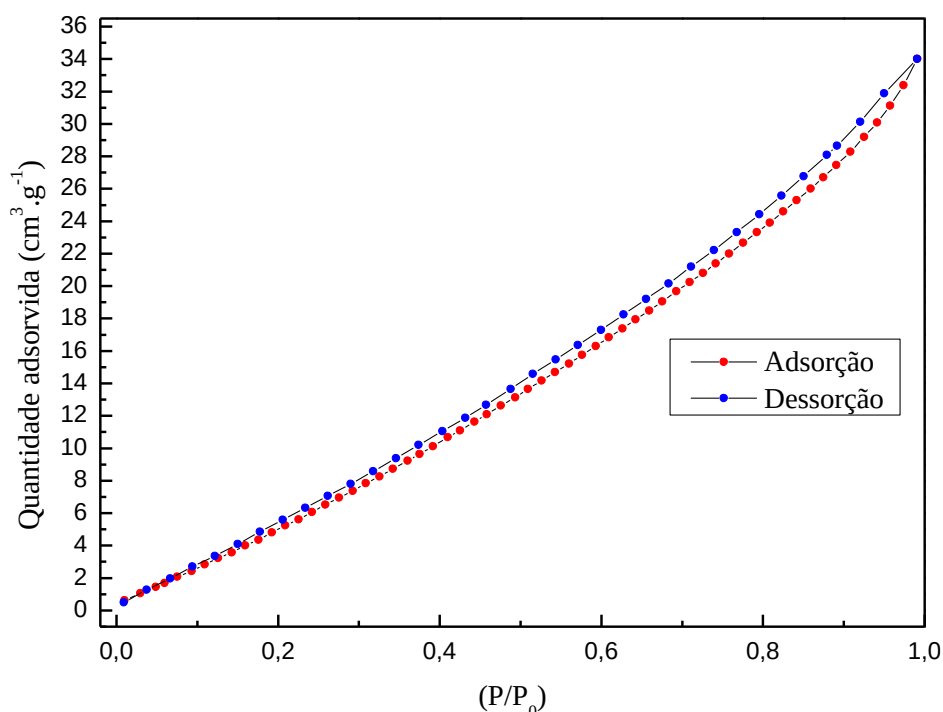
Ao atingir o pH_{PCZ} , pode-se inferir que as cargas positivas predominam na superfície do sólido quando, em solução, o pH é inferior ao pH_{PCZ} . Isso favorece a adsorção de

compostos carregados negativamente. Quando o pH é superior ao pH_{PCZ} , predominarão cargas negativas na superfície do adsorvente, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas.

6.2.5 Área Superficial Específica (BET)

Observando a Figura 13 é possível identificar segundo Thommes *et al.*, (2015) que o perfil encontrado corresponde a Isoterma do tipo III, que está relacionada com interações adsorvente-adsorvato relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície do sólido macroporoso.

Figura 13 – Adsorção/dessorção de N_2 do material adsorvente.



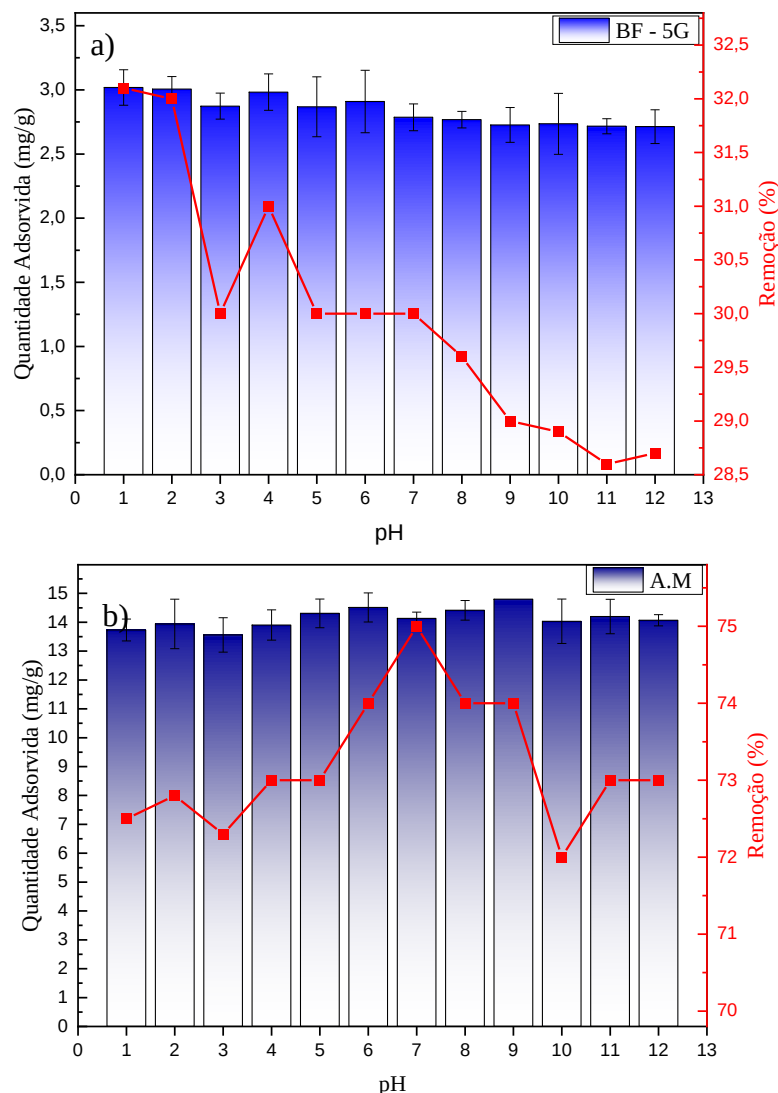
Fonte: Autoria Própria

Pelas isotermas foi possível determinar os valores da área superficial específica e volume total de poros, obtendo-se uma área considerada relativamente pequena de $40,0015 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ e $0,0475 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ em seu volume poroso.

6.3 Influência do pH

O impacto do pH da solução foi avaliado pela capacidade de remoção do corante Azul Reativo BF-5G (BF-5G) e do Azul de Metileno (AM) pelo resíduo ceramista. Os resultados obtidos para diferentes valores de pH (variando de 1 a 12), com um tempo de contato de 24 horas, concentração inicial das soluções de 50 ppm e utilizando 0,1 g do adsorvente para ambos os corantes, estão apresentados na Figura 14.

Figura 14–Efeito do pH [(a) Azul reativo BF – 5G; (b) Azul de Metileno].



Fonte: Autoria Própria

Os resultados mostraram que não houve variação significativa na quantidade adsorvida tanto para o BF-5G quanto para o AM, indicando que o pH do meio não influenciou substancialmente o processo de adsorção. No entanto, a capacidade máxima de adsorção foi discrepante entre os corantes: para o BF-5G, a capacidade máxima foi de $3,022 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 1, com 32% de remoção, enquanto para o AM, foi de $14,8 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 9, com 74% de remoção. Diante desses resultados, o pH neutro foi escolhido para os demais ensaios, pois o pH do meio não interferiu consideravelmente no sistema, apresentando uma variação de apenas 1% no percentual de remoção para ambos os corantes.

6.4 ESTUDO CINÉTICO

Os modelos cinéticos aplicados à adsorção do Azul Reativo BF-5G e do Azul de Metileno em cinzas residuais são apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. A escolha do modelo foi baseada nos parâmetros estudados pelo critério de Akaike e comparados com o peso de Akaike. Os dados experimentais e os valores calculados pelos modelos estão representados nas Figuras 15 e 16.

Tabela 7 – Modelos cinéticos aplicados à adsorção dos efluentes em cinzas residuais como adsorvente ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; 160 rpm; pH = 7).

Azul reativo BF – 5G									
Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critério de seleção							
		SQR	DPR	R^2	R^2_{aj}	X^2	AIC	AIC _C	W_i
Pseudo 1ª ordem	$q_e = 0,46$ $K_1 = 0,0688$	0,0003	0,008	0,988	0,980	0,001	-56,21	-52,21	0,9909
Pseudo 2ª ordem	$q_e = 0,49$ $K_2 = 0,2517$	0,0020	0,022	0,908	0,846	0,005	-44,06	-40,06	0,0023
Difusão intrapartícula	$K_{id} = 0,011$ $C = 0,316$	0,0096	0,049	0,556	0,260	0,025	-34,63	-30,63	0,0000
Elovich	$\beta = 21,656$ $\alpha = 5,566$	0,006	0,039	0,716	0,526	0,016	-37,30	-33,30	0,0001
Avrami	$q_e = 0,46$ $K_{av} = 0,1415$ $n = 0,486$	0,0003	0,009	0,988	0,970	0,001	-54,21	-42,21	0,0067

Nota: q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g-1); K_1 = constante de pseudo 1ª ordem (min-1); K_2 = constante de pseudo 2ª ordem (g.mg-1.min-1); K_{id} = coeficiente de difusão intrapartícula (mg.g-1.min-0,5); C = é a constante relacionada a espessura da camada de difusão (mg.g-1); α = taxa de adsorção inicial (mg.g-1.min-1); β = constante de dessorção (mg.g -1); K_{av} = constante de Avrami (min-1); n é a ordem fracionária do processo.

Fonte: Autoria Própria

Tabela 8 – Modelos cinéticos aplicados à adsorção dos efluentes em cinzas residuais como adsorvente ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; 160 rpm; pH = 7).

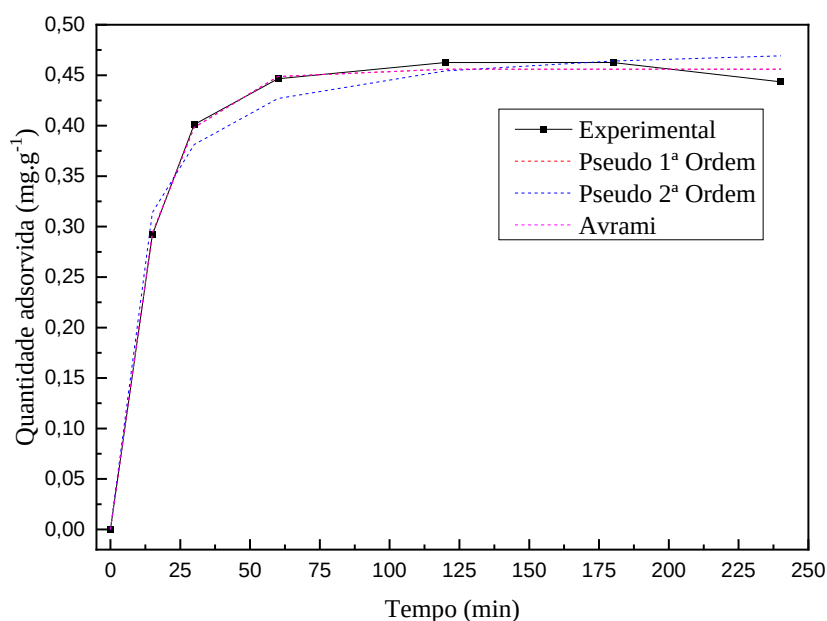
Azul de metileno									
Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critério de seleção							
		SQR	DPR	R^2	R^2_{aj}	X^2	AIC	AIC _C	W_i
Pseudo 1ª ordem	$q_e = 13,81$ $K_1 = 0,0919$	5,030	0,793	0,919	0,896	0,542	-2,87	-1,16	0,0048
Pseudo 2ª ordem	$q_e = 14,45$ $K_2 = 0,0103$	0,2461	0,1754	0,996	0,995	0,019	-33,05	-31,33	0,9905
Difusão intrapartícula	$K_{id} = 0,186$ $C = 9,986$	30,798	1,962	0,505	0,364	2,706	15,25	16,96	0,0000
Elovich	$\beta = 0,718$ $\alpha = 106,14$	10,62	1,152	0,829	0,781	0,984	4,60	6,31	0,0000
Avrami	$q_e = 13,81$ $K_{av} = 0,303$ $n = 0,305$	5,030	0,848	0,919	0,879	0,542	-0,87	3,218	0,0047

Nota: q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g-1); K_1 = constante de pseudo 1ª ordem (min-1); K_2 = constante de pseudo 2ª ordem (g.mg-1.min-1); K_{id} = coeficiente de difusão intrapartícula (mg.g-1.min-0,5); C = é a constante relacionada a espessura da camada de difusão (mg.g-1); α = taxa de adsorção inicial (mg.g-1.min-1); β = constante de dessorção (mg.g -1); K_{av} = constante de Avrami (min-1); n é a ordem fracionária do processo.

Fonte: Autoria Própria

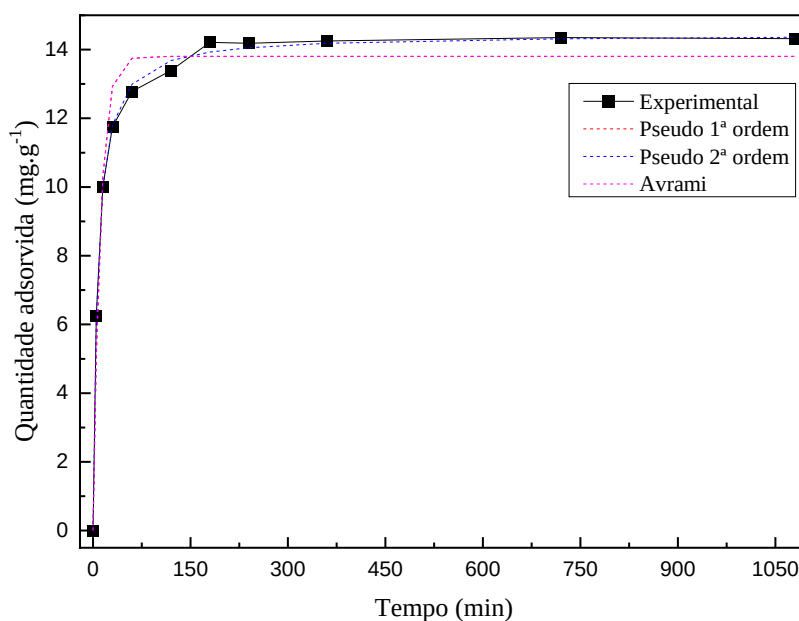
A partir dos dados das Tabelas 7 e 8 e de acordo com os valores do peso de Akaike (W_i) e dos demais parâmetros obtidos, observamos que a cinética de pseudo-primeira ordem é a que mais se adequa aos dados experimentais da adsorção do Azul Reativo BF-5G, correspondendo a 99,1%. Em contraste, o estudo da adsorção do Azul de Metileno revelou que 99% de sua cinética é representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Figura 15– Cinética do processo adsorvivo do corante Azul reativo BF -5G pelo resíduo ceramista.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 16– Cinética do processo adsorvivo do corante Azul de Metileno pelo resíduo ceramista.



Fonte: Autoria Própria

Ao observar a Figura 15, inferimos que o tempo de equilíbrio para a adsorção do Azul Reativo BF-5G foi de 120 minutos, com uma capacidade adsortiva de $0,45 \text{ mg.g}^{-1}$. Conforme exposto na Tabela 7, o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem. De forma semelhante, o tempo para alcançar o equilíbrio na adsorção do Azul de Metileno, apresentado na Figura 16, foi de 180 minutos, com uma capacidade adsortiva de 14 mg.g^{-1} . De acordo com os dados da Tabela 8, o modelo que melhor descreve a cinética reacional para o Azul de Metileno foi o de pseudo-segunda ordem.

Os resultados corroboram com os estudos de Silva et al. (2022) e Nascimento et al. (2021), que identificaram o modelo de pseudo-primeira ordem como o melhor ajuste para representar a cinética da adsorção do Azul Reativo BF-5G em diferentes adsorventes. No que se refere à adsorção do Azul de Metileno, os estudos de Bilal et al. (2022), Tan et al. (2021) e Rego Júnior et al. (2022) confirmam os achados deste trabalho, mostrando que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adequou aos dados experimentais. Esses estudos são detalhados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

6.5 ESTUDO ISOTÉRMICO

As isotermas de adsorção foram obtidas e, de forma semelhante ao estudo cinético, o modelo mais adequado foi escolhido com base nos mesmos critérios estabelecidos no tópico 6.4. Os dados foram inseridos em nove modelos de isotermas de adsorção, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos isotérmicos para adsorção do Azul reativo BF-5G e do Azul de Metileno usando o resíduo ceramista (Cinzas residuais), nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Modelos	Parâmetros	Azul BF-5G			Azul de Metileno		
		Temperatura			Temperatura		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
LANGMUIR	$q_{\text{máx}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	17,22	9,10	7,75	32,1	32,1	34,1
	$K_L (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0,0008	0,0019	0,0030	0,0418	0,0448	0,0496
	RL	0,7 - 0,96	0,51 - 0,91	0,4 - 0,87	0,7 - 0,96	0,49 - 0,91	0,36 – 0,85
	DPR	0,0068	0,0232	0,1247	5,55	6,20	5,11
	R^2	0,9968	0,9872	0,9362	0,9354	0,9287	0,9482
	R^2_{aj}	0,9960	0,9841	0,9203	0,9192	0,9109	0,9353
	X^2	0,0175	0,0845	0,1844	1,16	1,30	1,10
	AIC	-25,92	-18,57	-8,49	14,28	14,95	13,79
	AIC _C	-21,92	-14,57	-4,49	18,28	18,95	17,79
	W_i	0,8608	0,1578	0,2065	0,825	0,810	0,857
FREUNDLICH	n	1,13	1,32	1,56	4,21	4,2	3,9
	$K_F(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0,021	0,045	0,093	7,6110	7,9555	7,5044
	DPR	0,0129	0,0134	0,0819	21,14	22,65	19,76
	R^2	0,9939	0,9927	0,9581	0,7537	0,7395	0,7998
	R^2_{aj}	0,9924	0,9908	0,9477	0,6921	0,6743	0,7497
	X^2	0,0333	0,0294	0,1193	4,67	4,96	4,43
	AIC	-22,09	-21,89	-11,01	22,31	22,72	21,90
	AIC _C	-18,09	-17,89	-7,01	26,31	26,72	25,90
	W_i	0,1268	0,8302	0,7290	0,015	0,017	0,015
TEMKIN	B	1627,55	1956,46	2020,31	418,3	437,9	410,8
	$K_T (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	0,026	0,036	0,047	0,6144	0,6858	0,5526
	DPR	0,1554	0,1801	0,1977	12,83	14,19	11,04
	R^2	0,9273	0,9012	0,8990	0,8505	0,8368	0,8881
	R^2_{aj}	0,9091	0,8765	0,8737	0,8132	0,7959	0,8602
	X^2	0,9105	0,9006	0,3543	2,59	2,89	2,29
	AIC	-7,17	-6,29	-5,73	19,31	19,92	18,41

	AIC _C	-3,17	-2,29	-1,73	23,31	23,92	22,41
	W _i	0,001	0,0003	0,0519	0,067	0,068	0,085
SIPS	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	11,88	14,5	28,6	30,0	29,7	31,6
	K _S (mg.L ⁻¹)	6,695*10 ⁻⁴	2,993*10 ⁻³	4,014*10 ⁻⁴	0,0136	0,0115	0,0144
	n _S	1,117	0,808	0,648	1,383	1,476	1,371
	DPR	0,0056	0,0108	0,1100	4,78	5,13	4,83
	R ²	0,9980	0,9926	0,9578	0,9582	0,9557	0,9633
	R ² _{aj}	0,9967	0,9877	0,9297	0,9303	0,9262	0,9389
	X ²	0,0164	0,0299	0,1196	0,85	0,92	0,82
	AIC	-25,15	-18,12	-7,25	15,39	15,81	15,44
	AIC _C	-13,15	-6,12	4,75	27,39	27,81	27,44
	W _i	0,0108	0,0023	0,0020	0,009	0,010	0,007
TOTH	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	0,022	0,045	0,093	180,84	179,51	90,195
	K _{TH} (mg.L ⁻¹)	5,046	1,820	1,012	56,638	53,724	42,365
	t	8,978	4,362	2,800	0,779	0,779	0,861
	DPR	0,0169	0,0178	0,1092	3,86	4,43	5,31
	R ²	0,9941	0,9927	0,9581	0,9662	0,9617	0,9597
	R ² _{aj}	0,9901	0,9878	0,9302	0,9437	0,9362	0,9328
	X ²	0,0324	0,0294	0,1193	0,62	0,70	0,82
	AIC	-18,49	-18,17	-7,29	14,11	14,94	16,02
	AIC _C	-6,49	-6,17	4,71	26,11	26,94	28,02
	W _i	0,0004	0,0024	0,0021	0,016	0,015	0,005
REDLICH - PETERSON	K _{RP} (L.g ⁻¹)	0,088	150,11	1,90	0,8	1,00	1,1
	a _{RP} (L.mg ⁻¹)	3,291	0,045	21,51	0,0051	0,0091	0,0147
	β _{RP}	0,135	0,757	0,366	1,2779	1,2084	1,1313
	DPR	0,0170	0,0178	0,1093	3,96	4,14	5,07
	R ²	0,9940	0,9927	0,9581	0,9654	0,9643	0,9615
	R ² _{aj}	0,9901	0,9878	0,9302	0,9423	0,9405	0,9358
	X ²	0,0328	0,0295	0,1190	0,70	0,66	0,77
	AIC	-18,45	-18,16	-7,28	14,26	14,52	15,74
	AIC _C	-6,45	-6,16	4,72	26,26	26,52	27,74
	W _i	0,0004	0,0024	0,0021	0,015	0,018	0,006

RADKE-PRAUSNITZ	$a_{RP} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	149,74	150,11	150,51	1,3	1,4	1,4
	$K_{RP} \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,031	0,045	0,093	32,09	32,14	33,97
	β_{RP}	0,830	0,757	0,642	0,001	0,001	0,002
	DPR	0,0172	0,0178	0,1092	7,40	8,27	6,82
	R^2	0,9940	0,9927	0,9581	0,9354	0,9287	0,9481
	R^2_{aj}	0,9899	0,9878	0,9302	0,8923	0,8811	0,9136
	X^2	0,0333	0,0294	0,1193	1,16	1,30	1,11
	AIC	-18,36	-18,16	-7,29	18,01	18,67	17,52
	AIC _C	-6,36	-6,16	4,71	30,01	30,67	29,52
	W_i	0,0004	0,0024	0,0021	0,002	0,002	0,002
DUBININ-RADUSHKEVICH	$q_{\text{máx}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	4,02	3,68	3,61	28,4	28,2	29,9
	$K_D \text{ (mol}^{-2} \cdot \text{J}^{-2}\text{)}$	0,0024	0,0017	0,0008	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
	$E \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	14,3	17,6	25,0	83,8	98,2	93,1
	DPR	0,2102	0,3909	0,5612	16,07	16,17	17,13
	R^2	0,9016	0,7856	0,7131	0,8128	0,8140	0,8264
	R^2_{aj}	0,8771	0,7320	0,6414	0,7660	0,7675	0,7830
	X^2	1283,51	973,16	43,37	159,48	66,89	155,78
	AIC	-5,36	-1,64	0,53	20,66	20,70	21,05
	AIC _C	-1,36	2,36	4,53	24,66	24,70	25,05
	W_i	0,0000	0,0000	0,0023	0,034	0,046	0,023
KHAN	$q_{\text{máx}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,47	0,49	0,13	61,1	60,6	50,9
	K_{KH}	1,569	1,273	0,973	0,02	0,02	0,02
	n_{KH}	0,394	0,280	0,363	1,323	1,312	1,179
	DPR	0,0170	0,0179	0,1095	3,93	4,41	5,30
	R^2	0,9940	0,9926	0,9580	0,9665	0,9619	0,9597
	R^2_{aj}	0,9901	0,9877	0,9300	0,9442	0,9365	0,9329
	X^2	0,0326	0,0298	0,1184	0,61	0,69	0,81
	AIC	-18,45	-18,13	-7,27	14,06	14,91	16,00
	AIC _C	-6,45	-6,13	4,73	26,06	26,91	28,00
	W_i	0,0004	0,0023	0,0021	0,017	0,015	0,005

Fonte: Autoria Própria

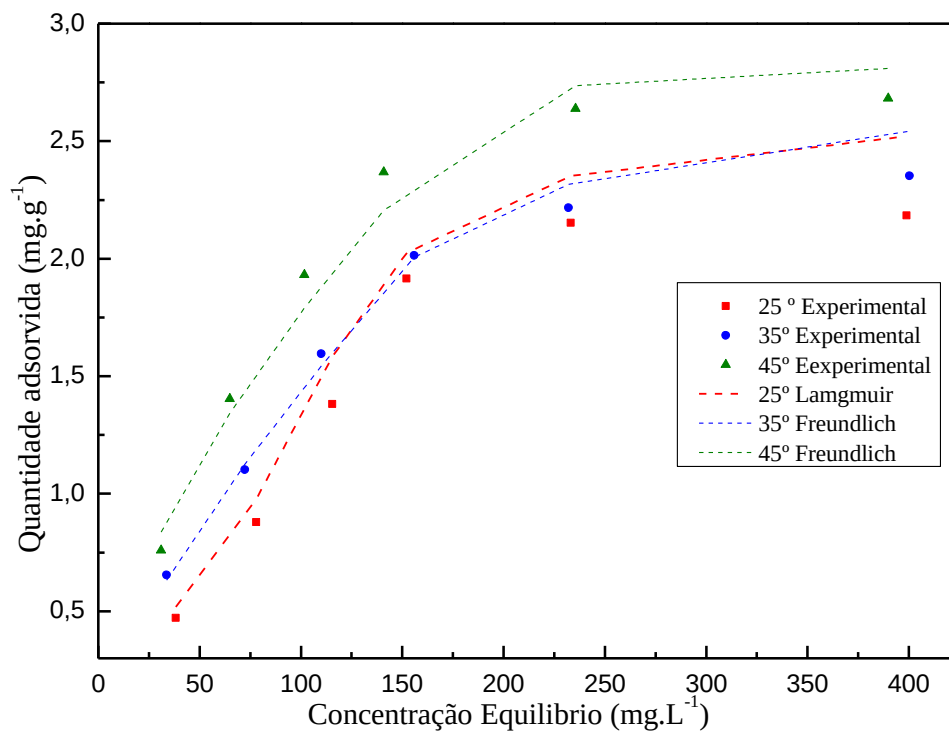
Mediante a análise dos fatores de correlação obtidos, apresentados na Tabela 9, observa-se que as isotermas de Langmuir (25°C) e Freundlich (35°C e 45°C) foram as que apresentaram melhor correlação com os dados experimentais referentes ao estudo isotérmico da adsorção do corante BF-5G. O modelo de Langmuir representou 86% na temperatura de 25°C, enquanto os modelos de Freundlich apresentaram 83% e 73% para 35°C e 45°C, respectivamente. De forma análoga, o estudo do Azul de Metileno mostrou que, para todas as temperaturas estudadas, o modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou aos dados experimentais, obtendo em todos os casos percentuais acima de 80% de adequação do modelo. Esses resultados são melhor visualizados nas Figuras 17 e 18, que apresentam os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais.

O fator de separação R_L apresentou valores entre 0 e 1, valores que são característicos de sistema de adsorção favorável. Evidencia-se que a adsorção do corante AM apresentou uma maior quantidade adsorvida comparada ao BF-5G em torno de 3 vezes maior, isso pode ser explicado devido ao material adsorvente apresentar um comportamento macroporoso e devido ao tamanho do BF-5G ser maior que a molécula de AM, o que pode ter acontecido um acúmulo maior de moléculas nos poros vazios do material e com o tipo de ligação entre os materiais.

De acordo com Muller (2019), a adsorção do azul de metileno é geralmente eficiente, com estudos indicando que diferentes materiais, podem alcançar eficiências de remoção superiores a 97% em condições otimizadas. A cinética de adsorção do azul de metileno, frequentemente se ajusta ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a velocidade do processo é limitada pela quantidade de sítios disponíveis no adsorvente.

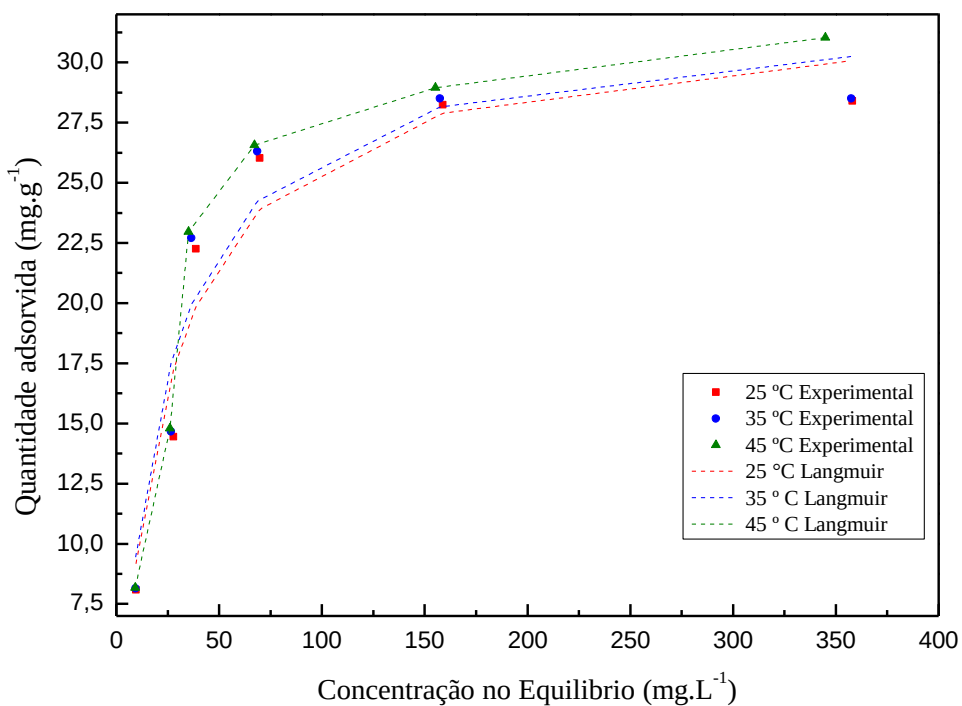
Em contraste, a adsorção do azul reativo BF-5G revela uma dependência significativa do pH. Estudos mostram que a maior eficiência de remoção ocorre em pH entre 0 e 2, com resultados de até 92,92 mg.g⁻¹ de corante adsorvido em condições ideais. O comportamento cinético do BF-5G também se ajusta a modelos como pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, mas com ênfase na formação de ligações primárias entre o adsorvente e o adsorbato, sem a formação de múltiplas camadas (SILVA et al. 2022).

Figura 17 – Isotermas de adsorção do Azul reativo BF-5G com resíduos ceramistas.



Fonte: Autoria Própria

Figura 18 – Isotermas de adsorção do Azul reativo BF-5G com resíduos ceramistas.



Fonte: Autoria Própria

6.6 ESTUDO TERMODINÂMICO

Os parâmetros termodinâmicos são essenciais para compreender a viabilidade e a dinâmica do processo de adsorção, pois influenciam diretamente a eficiência e a aplicabilidade do adsorvente em diferentes condições. A análise conjunta desses parâmetros proporciona uma compreensão mais aprofundada das interações entre o adsorvente e o adsorvato, oferecendo uma base sólida para a otimização do processo de adsorção. Isso é crucial para a transposição de processos laboratoriais para aplicações em larga escala, contribuindo para práticas industriais mais sustentáveis e eficientes.

Desta forma, a Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante Azul reativo BF – 5G e Azul de Metileno. Para obtenção desses parâmetros utilizaram os valores experimentais das constantes de adsorção obtidas pelos dados isotérmicos do modelo de Langmuir que melhor se adequaram aos dados experimentais.

Tabela 10 –Parâmetros termodinâmicos para adsorção de corante usando as cinzas residuais (resíduo ceramista) .

Corante	T (K)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
BF – 5G	298,15	- 26,49	53,0	0,27
	308,15	- 29,64		
	318,15	- 31,82		
AM	298,15	-33,51	6,8	0,14
	308,15	-34,81		
	318,15	-36,21		

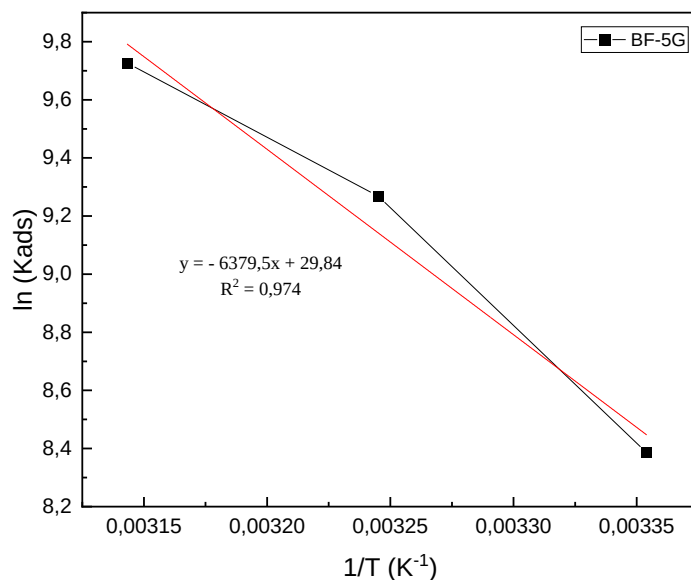
Fonte: Autoria Própria

Os valores negativos de ΔG° e ΔH° indicam que a adsorção é um processo espontâneo e endotérmico, enquanto que a variação da entropia está relacionada com o grau de desordem do sistema quanto maior for o valor de ΔS° , mais aleatório será o sistema.

De acordo com Nascimento et al. (2020), para o Azul de Metileno (AM), o valor de ΔH° indica um processo de fisissorção, enquanto para o Azul Reativo BF-5G (BF-5G), esse valor se encontra acima do processo de fisissorção e abaixo do calor de sorção típico da quimissorção. Isso sugere que ambos os processos podem ocorrer simultaneamente. Assim, é importante considerar as atrações eletrostáticas, as pontes de hidrogênio e as reações de troca iônica entre a molécula do BF-5G e o adsorvente.

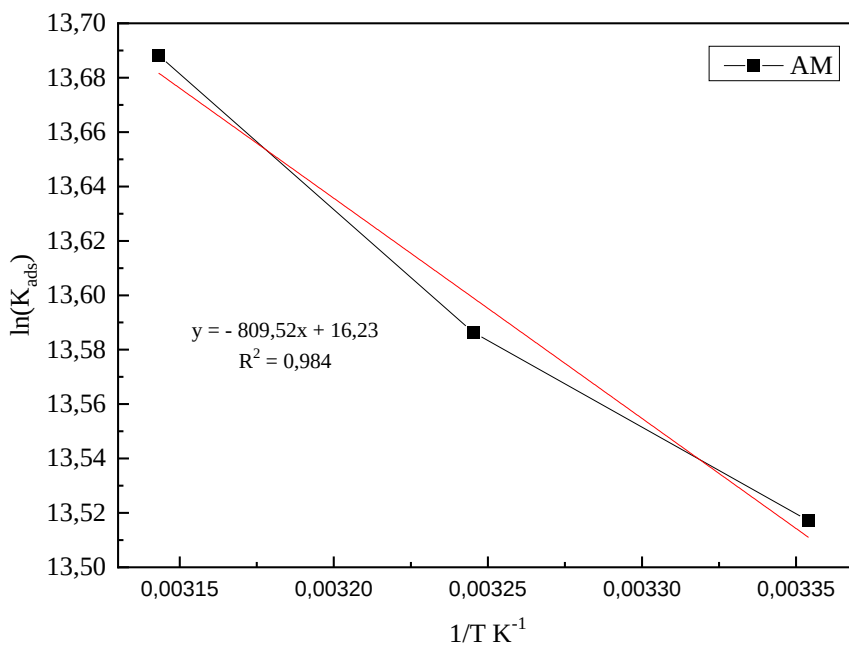
As Figura 19 e 20 mostram os dados termodinâmicos pelo qual foi possível determinar os parâmetros mostrados na Tabela 10, referentes a adsorção do efluente têxtil BF-5G e o Azul de metileno usando o resíduo ceramista (cinzas residuais).

Figura 19–Termodinâmica do processo de adsorção para o Azul reativo BF- 5G com Cinzas residuais.



Fonte: Autoria Própria

Figura 20 – Termodinâmica do processo de adsorção para o Azul de metileno com Cinzas residuais.

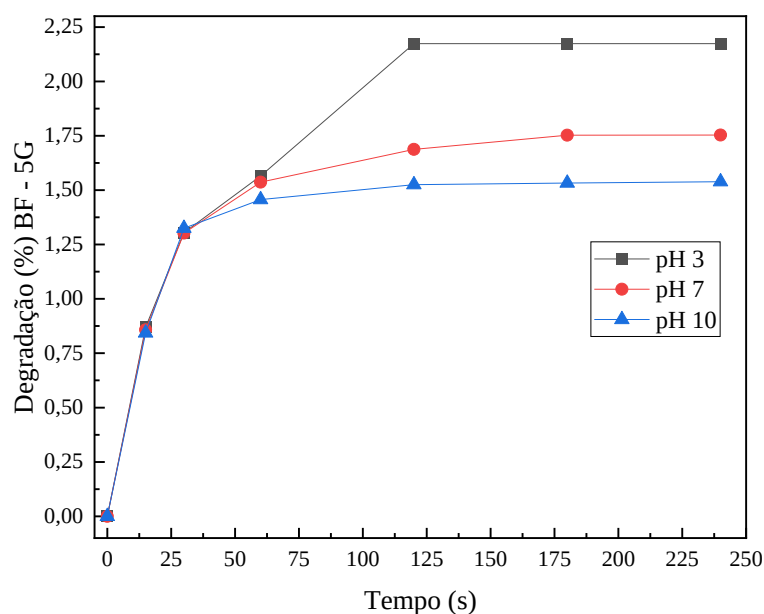


Fonte: Autoria Própria

6.7 DEGRADAÇÃO DO CORANTE

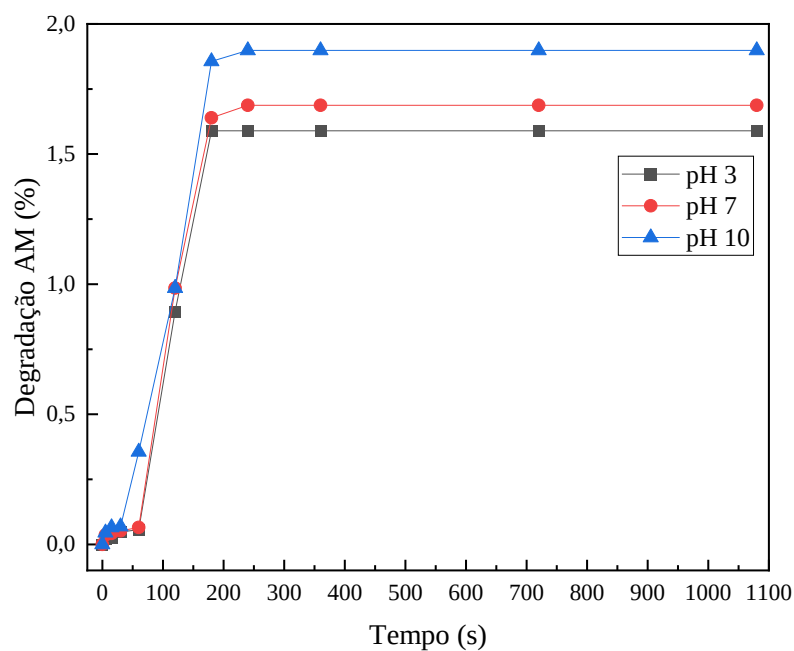
Os perfis descritos nas Figuras 21 e 22 indicam que não há influência significativa do pH do meio no sistema reacional, o que comprova que a quantidade adsorvida, conforme estudos anteriormente, é atribuída ao material adsorvente.

Figura 21 – Estudo da degradação do corante BF-5G em função do pH.



Fonte: Autoria Própria

Figura 20 – Estudo da degradação do corante AM em função do pH.



Fonte: Autoria Própria

7 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou os resultados de um estudo desenvolvido visando a utilização do resíduo ceramista como adsorvente de corantes orgânicos e reativos em efluentes têxteis, tendo como parâmetros os estudos de adsorção em soluções sintéticas. Diante disso, conclui-se:

As caracterizações físico-químicas do resíduo ceramista revelaram uma granulometria heterogênea, com caráter básico, devido a grande presença de óxidos em sua composição. O difratograma de raios-Xe a análise de fluorescência de raios-Xe evidenciou a heterogeneidade do resíduo.

O estudo dos modelos cinéticos possibilitou a análise do perfil da adsorção ao longo do tempo, bem como identificou os modelos que representavam melhor cada processo de adsorção estudado para os diferentes corantes. De posse dos valores do peso de Akaike, conclui-se que para a adsorção do AM, o modelo que apresenta uma probabilidade maior de descrever os dados experimentais é o modelo de pseudo-segunda ordem. Para a adsorção do BF-5G o modelo mais adequado foi o de Pseudo-Primeira ordem.

Os resultados do estudo das isotermas de adsorção mostram que os modelos de Langmuir e Freundlich foram os modelos que apresentaram melhor correlação com os dados experimentais, embora a maior compatibilidade tenha se dado com o modelo de Langmuir. Evidenciando que provavelmente o mecanismo de adsorção é de natureza físico-química, com formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente.

No processo de adsorção do corante Azul de metileno, os valores dos parâmetros termodinâmicos demonstram que o processo é espontâneo e endotérmico, caracterizando-se como um processo de fisissorção. Enquanto para o estudo do corante de BF-5G, o processo se apresentou como uma mistura de fisissorção e quimissorção.

Com base nos resultados obtidos, foi possível identificar as condições ideais que maximizam a capacidade de remoção dos corantes pelo resíduo ceramista. Entre as variáveis estudadas (pH, temperatura e concentração), destacaram-se a temperatura e a concentração como os fatores mais influentes no processo de adsorção. Em particular, as melhores condições foram observadas a 45 °C e em pH neutro, com uma concentração de 50 ppm. Nessas condições, as eficiências de remoção foram de 38% para o BF-5G e 82% para o AM, evidenciando a capacidade máxima de remoção alcançada. Esses resultados sugerem que a otimização dessas variações pode potencializar a aplicação do resíduo ceramista em sistemas de tratamento de efluentes.

Em síntese, pode-se afirmar que é possível a utilização do resíduo ceramista como material adsorvente para o tratamento de efluentes têxtil orgânicos quanto reativos. Sobretudo, não houve necessidade de tratamento prévio ou modificação para sua utilização, o que diminui consideravelmente os custos do adsorvente, principalmente por se tratar de um rejeito industrial.

Além dessas vantagens, o uso do resíduo ceramista como adsorvente de corantes têxtil contribui para a minimização dos impactos ambientais negativos dos descartes das águas e das cinzas no meio ambiente.

8 REFERÊNCIAS

- AKAIKE, Hirotugu. Information theory and an extension of the maximum likelihood principle. In: Selected papers of hirotugu akaike. New York, NY: **Springer New York**, 1998. p. 199-213.
- ALENE, A. N.; ABATE, G. Y.; HABTE, A. T. Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent. **Journal of Chemistry**, v. 2020, 2020.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review.** **Journal of Hazardous Materials Elsevier B.V.**, , 5 jul. 2020.
- ALSULAILI, Abdalrahman D.; REFAIE, Abdelrahman A.; GARCIA, Hector A. Adsorption capacity of activated carbon derived from date seeds: Characterization, optimization, kinetic and equilibrium studies. **Chemosphere**, v. 313, p. 137554, 2023.
- AL-TOHAMY, R. et al. **A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety.** **Ecotoxicology and Environmental Safety Academic Press**, , 1 fev. 2022.
- ANICER. Disponível em: <https://www.anicer.com.br/>. Acesso em: 18 jan. 2024.
- ANTON-VAZQUEZ, Vanesa *et al.* Rapid versus standard antimicrobial susceptibility testing to guide treatment of bloodstream infection. **Cochrane Database of Systematic Reviews**, v. 2021, n. 5, 4 maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/14651858.cd013235.pub2>.
- ARRIEL, Luiz Fernando Pereira et al. Adsorção do corante reativo azul BF-5G em bagaço de malte bruto e lavado. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 18496-18503, 2019.
- ASSOUALAYE, G.; DJONGYANG, N. Influence of Pore Size and Isosteric Heat of Adsorption of Some Metal–Organic Frameworks on The Volumetric and Gravimetric Adsorption Capacities of Hydrogen at Room Temperature. **Polymer Bulletin**, 2021, 78, 4987.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. **Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms.** **Journal of Chemistry Hindawi Limited**, , 2017.
- BAGHERI, Marzieh; NASIRI, Mohammad; BAHRAMI, Bahareh. Reactive Blue 203 dye removal using biosorbent: A study of isotherms, kinetics, and thermodynamics. **Avicenna Journal of Environmental Health Engineering**, v. 5, n. 2, p. 91-99, 2018.
- BENJELLOUN, M. et al. **Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types.** **Arabian Journal of Chemistry Elsevier B.V.**, , 1 abr. 2021.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. **A review on classifications, recent synthesis and application of textile dyes.**

Inorganic Chemistry Communications Elsevier B.V., , 1 maio 2020.

BERRADI, M. et al. **Textile finishing dyes and their impact on aquatic environments.** **Heliyon** Elsevier Ltd, , 1 nov. 2019.

BHATTACHARJEE, Sourav. DLS and zeta potential – what they are and what they are not?. **Journal of controlled release**, v. 235, p. 337-351, 2016.

BHATTACHARYA, K. G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 51–59, 2005.

BILAL, Muhammad et al.

Remediation of different dyes from textile effluent using activated carbon synthesized from *Buxus Wallichiana*. **Industrial Crops and Products**, v. 187, p. 115267, 2022.

BONETTO, L.R. Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã. **Dissertação de M.Sc.**, UCS, Caxias do Sul, RS, Brasil, 2016.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURAN-VALLE, C. J. Adsorption in Water Treatment. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. Elsevier, 2019.

BOUKHEMKHEM, A.; RIDA, K. Improvement of adsorption capacity of methylene blue on modified Tamazert kaolin. **Adsorption Science and Technology**, v. 35, n. 9–10, p. 753–773, 1 dez. 2017.

BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena Gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289-299, 2015.

CANTO, M.; SETRAKIAN, S.; WILLIS, J.; CHAK, A.; PETRAS, R.; POWE, N.; SIVAK, M. Methylene Blue-Directed Biopsies Improve Detection of Intestinal Metaplasia and Dysplasia in Barrett's Esophagus. **Gastrointestinal Endoscopy**, 2000, 51, 560.

CASSUNDE, J. R. DE O.; COSTA, A. P. L. BREVE ANÁLISE DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA NA COMUNIDADE ESPINHO NO MUNICÍPIO DE LIMOEIRO DO NORTE/CE. **EmpíricaBR - Revista Brasileira de Gestão Negócio e Tecnologia da Informação**, v. 2, n. 1, p. 1–16, 14 fev. 2023.

CHAI, Wai Siong et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 126589, 2021.

CHAVES, N. O.; CARVALHO, L. C. F.; OLIVEIRA, R. M. P. B. AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE CORANTES DAS ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL: UMA REVISÃO. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia - ISSN: 1984-5693**, v. 14, 23 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.22407/1984-5693.2022.v14.p.e20221406>. Acesso em: 23 fev. 2024.

CHAWLA, S. et al. Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from wastewater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 68–74, 1 jan. 2017.

CHEN, Siji *et al.* Preparation of porous carbon-based material from corn straw via mixed alkali and its application for removal of dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 568, p. 173-183, maio 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.008>. Acesso em: 23 fev. 2024.

COSTA, Fabíola Melazo Amorim Silva *et al.* Use of brewery spent grains as a biosorbent for reactive blue 5G dye removal: batch and continuous flow studies. **Chemical Engineering Communications**, p. 1-18, 2 fev. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2021.2009809>. Acesso em: 3 fev. 2024.

DA SILVA, Maryne Patrícia *et al.* Adsorptive and photocatalytic activity of Fe₃O₄-functionalized multilayer graphene oxide in the treatment of industrial textile wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, 29 set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10926-6>. Acesso em: 18 fev. 2024.

DARCIE, Leticia dos Reis. **Estudo da utilização de biomassas lignocelulósicas como adsorvente para a remoção de rodamina B**. 2019. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alenas, Poço de Caldas, 2019.

DEIVASIGAMANI, Prabu *et al.* Deep insights into kinetics, optimization and thermodynamic estimates of methylene blue adsorption from aqueous solution onto coffee husk (Coffea arabica) activated carbon. **Environmental Research**, v. 236, p. 116735, 2023.

DELHIRAJA, Krithika *et al.* Development of highly water stable graphene oxide-based composites for the removal of pharmaceuticals and personal care products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 8, p. 2899-2913, 2019.

DEMIR, Hasan; MOBEDI, Moghtada; ÜLKÜ, Semra. A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 9, p. 2381-2403, dez. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.005>. Acesso em: 23 fev. 2024.

DEY, Prithwiraj *et al.* Flax processing waste—A low-cost, potential biosorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater. **Industrial Crops and Products**, v. 174, p. 114195, 2021.

DIHOM, H. R. *et al.* **Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review**. **Journal of Water Process Engineering** Elsevier Ltd, , 1 jun. 2022.

DO NASCIMENTO, GE, dos Santos, JHL, de Santana, SO *et al.* Remoção de uma mistura de corantes têxteis azul BF-5G e marrom chocolate por meio de adsorção e degradação: uma avaliação dos processos individuais e combinados. **Água Ar Poluição do Solo** 232, 361 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05280-3>.

DOS SANTOS, A. H. V.; MOURA DE CASTILHO, C. J.; DE OLIVEIRA COSTA, V. S. Avaliação de impactos ambientais em indústrias de cerâmicas vermelhas. **Desenvolvimento em Questão**, v. 20, n. 58, p. e12351, 15 set. 2022.

DUDEK, Sebastian; KOŁODYŃSKA, Dorota. Arsenate removal on the iron oxide ion exchanger modified with Neodymium (III) ions. **Journal of Environmental Management**, v. 307, p. 114551, 2022.

FERNANDEZ, Maria Emilia; MURGUÍA, Marcelo Cesar.

Biosorption of an anionic dye by peanut shell modified with geminisurfactants: A study on the stability of the modification and the removal efficiency. **Journal of Molecular Liquids**, v. 317, p. 114262, nov. 2020.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114262>. Acesso em: 23 fev. 2024.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ J. A.; ANGOSTO J. M.; ROCA M. J.; MIÑARRO M. D. Taguchi design-based enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 55-63, 2019.

FERREIRA, Pablo; FRACACIO, Renata. “Aspectos ecotoxicológicos do corante sintético índigo blue e índigo natural por meio de biomarcadores histopatológicos do tecido nervoso de Daniorerio antes e após recuperação biológica”. **STUDIES IN ENVIRONMENTAL AND ANIMAL SCIENCES**, v. 4, n. 1, p. 40-56, 22 fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.54020/seasv4n1-003>. Acesso em: 23 fev. 2024.

FREIRE BOINA, Rosane *et al.* Ceramic adsorbent material in removing reactive blue bf 5G dye from synthetic wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 331, p. 125555, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125555>. Acesso em: 3 fev. 2024.

FREITAS, Livia Dias Campêlo de. *Processamento do abacaxi: secagem da polpa e aproveitamento da coroa da fruta como adsorvente do corante amarelo tartrazina*. 2022. 114 f., il.; tab. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

FUKS, L.; HERDZIK-KONIECKO, I. Metal-selective sorbents. In: Solid-Phase Extraction. **Elsevier**, 2020. p.185-213.

GAYATHRI, R.; GOPINATH, K.P.; KUMAR S. P.

Adsorptive separation of toxic metals from aquatic environment using agro waste biochar: Application in electroplating industrial wastewater. **Chemosphere**, v. 262, p. 128031, 2021.

GHAFFARI, H. R. et al. Linear and Nonlinear Two-Parameter Adsorption Isotherm Modeling: A Case-Study. **The International Journal of Engineering and Science**, v. 6, n. 9, p. 01–11, 5 set. 2017.

GILES, C. H. *et al.* 786. 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 areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973, 1960. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>. Acesso em: 23 fev. 2024.

GUILHERME, G. K. da S.; SANTOS, M. C. de M.; SANTOS, G. L. dos; SANTOS, C. P. F. dos. Estudo de adsorção dos corantes têxtil azul de metileno e violeta brilhante remazol por casca de arroz. Anais do **VI Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**. Campina Grande, 2021.

GUO, X.; WANG, J. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, 15 dez. 2019.

HACHEMAOUI, Mohammed *et al.* Composites beads based on Fe₃O₄@MCM-41 and calcium alginate for enhanced catalytic reduction of organic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 468-479, dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.128>. Acesso em: 23 fev. 2024.

HAQUE, Abu Naser Md Ahsanul *et al.* Kinetics and equilibrium adsorption of methylene blue on cotton gin trash bioadsorbents. **Cellulose**, v. 27, p. 6485-6504, 2020.

HASSAN, Asaad F. *et al.* Efficient adsorption of methylene blue on novel triple-nano composites of potassium Kappa-carrageenan, calcium alginate and nano hydroxyapatite obtained from sea scallop shells. **Applied Surface Science Advances**, v. 13, p. 100388, 2023.

HODOROABA, Vasile-Dan. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In: **Characterization of Nanoparticles**. Elsevier, 2020. p. 397-417.

HONORIO, Jacqueline Ferandin *et al.* Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics, equilibrium and influencing factors. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 5, p. 1166-1174, 2016.

HOR, Kar Yan *et al.* Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 197-209, abr. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.056>. Acesso em: 23 fev. 2024.

HOWE, Richard C. T. *et al.* Surfactant-aided exfoliation of molybdenum disulfide for ultrafast pulse generation through edge-states saturable absorption. **physica status solidi (b)**, v. 253, n. 5, p. 911-917, 13 jan. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssb.201552304>. Acesso em: 23 fev. 2024.

HU, Q. *et al.* Predicting equilibrium time by adsorption kinetic equations and modifying Langmuir isotherm by fractal-like approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 728-733, 15 out. 2018.

HYNES, N. R. J. *et al.* **Modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector - A comprehensive review.** **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 1 nov. 2020.

JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo *et al.* Application of activated carbon functionalized with graphene oxide for efficient removal of COVID-19 treatment-related pharmaceuticals from water. **Chemosphere**, v. 289, p. 133213, 2022.

Ji, Y. et al. Efficient and fast adsorption of methylene blue dye onto a nanosheet MFI zeolite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 295, 1 mar. 2021.

JOHN, Y.; DAVID, V.; MMEREKI, D. A. Comparative Study on Removal of Hazardous Anions from Water by Adsorption: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**, 2018.

JUCHEN, Patricia Trevisani *et al.* Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7111-7118, dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.009>. Acesso em: 2 fev. 2024.

KAMMERER, D. R.; KAMMERER, J.; CARLE, R. Chapter 19 - Adsorption and Ion Exchange for the Recovery and Fractionation of Polyphenols: Principles and Applications. In: WATSON, R. R. (Ed.). **Polyphenols in Plants (Second Edition)**. Second Edition ed. [s.l.] Academic Press, 2019. p. 327–339.

KAUSAR, A. et al., Dye adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KHALID, Khadijah *et al.* Comparative Adsorption of Methylene Blue Dye on Hexane-Washed and Xanthated Spent Grated Coconut (*Cocos nucifera* L.): Isotherms, Thermodynamics and Mechanisms. **Journal of Ecological Engineering**, v. 23, n. 3, p. 1-11, 1 mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.12911/22998993/145675>. Acesso em: 11 jan. 2024.

KHOSRAVI, Mina *et al.* Synthesis of TiO₂/ZnO electrospun nanofibers coated with sewage sludge carbon for adsorption of Ni (II), Cu (II), and COD from aqueous solutions and industrial wastewaters. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 42, n. 6, p. 802-812, 2021.

KISHANI, Saina *et al.* Entropy drives the adsorption of xyloglucan on cellulose surfaces – A molecular dynamics study. **Journal of Colloid and Interface Science**, dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.113>. Acesso em: 31 jan. 2024.

KUANG, Yu; ZHANG, Xiaoping; ZHOU, Shaoqi. Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification. **Water**, v. 12, n. 2, p. 587, 21 fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w12020587>. Acesso em: 31 jan. 2024.

LASKAR, Imranul I.; HASHISHO, Zaher. Insights into modeling adsorption equilibria of single and multicomponent systems of organic and water vapors. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116681, 2020.

LEE, B.; SUH, Y.; CHUNG, Y.; YU, K.; PARK, C. Shedding Light on Alzheimer's β -Amyloidosis: Photosensitized Methylene Blue Inhibits Self-Assembly of β -Amyloid Peptides and Disintegrates Their Aggregates. **Scientific Reports**, 2017, 7, 7523.

LI, Jiaqi *et al.* Adsorption behavior of three-dimensional bio-adsorbent from maize stalk pith for methylene blue. **Industrial Crops and Products**, v. 188, p. 115717, 2022.

LIU, Mingyu *et al.* Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 238-242, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.11.006>. Acesso em: 23 fev. 2024.

LIU, Y. et al. Comparison of adsorption properties for anionic dye by metal organic frameworks with different metal ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, 5 fev. 2020.

LIU, Yongli et al. Highly efficient and rapid removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from environmental samples based on a eco-friendly ZIF-67-molecularly imprinted composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 443, p. 136396, 2022.

LUO, Jing *et al.* Impact of natural resource rents and economic growth on environmental degradation in the context of COP-26: Evidence from low-income, middle-income, and high-income Asian countries. **Resources Policy**, v. 80, p. 103269, jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2022.103269>. Acesso em: 23 fev. 2024.

MAHAJAN, P.; JASPAL, D.; MALVIYA, A. Adsorption of dyes using custard apple and wood apple waste: A review. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, ID 100948, 2023.

MAJD, Mahdiah Mozaffari et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 151334, 2022.

MANEECHAKR, Panya; MONGKOLLERTLOP, Suthep. Investigation on adsorption behavior of heavy metal ions (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} and Pb^{2+}) through low-cost/active manganese dioxide-modified magnetic biochar derived from palm kernel cake residue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104467, 2020.

MCCABE, Sean Esteban *et al.* Non-medical use of prescription stimulants among US college students: prevalence and correlates from a national survey. **Addiction**, v. 100, n. 1, p. 96-106, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1360-0443.2005.00944.x>. Acesso em: 23 fev. 2024.

MOHANTA, Jhilirani et al. Alkali assisted hydrophobic reinforcement of coconut fiber for enhanced removal of cationic dyes: equilibrium, kinetics, and thermodynamic insight. **International Journal of Phytoremediation**, v. 23, n. 13, p. 1423-1431, 2021.

MOHD SUHAIMY, Suhanna Natalya; ABDULLAH, Luqman Chuah. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Using Electrical Arc Furnace (EAF) Slag. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 113, 31 dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.22146/ijc.40910>. Acesso em: 23 fev. 2024.

MONDAL, N.; DAS, K.; DAS, B.; Sadhukhan, B. Effective Utilization of Calcareous Soil Towards the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 2016, 18, 867.

MOUSSOUT, H. et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244–254, 1 jun. 2018.

MOYO, S.; MAKHANYA, B. P.; ZWANE, P. E. Use of bacterial isolates in the treatment of textile dyewastewater: A review. **Heliyon**, v. 8, n. 6, p. e09632, jun. 2022.

MÜLLER, L. C. et al.. Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 4, p. 687–695, jul. 2019.

NADERI, P. et al. Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with *Centaurea* stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, p. 372–381, 15 nov. 2018.

NASCIMENTO, J. E. F. et al.. Cinza de biomassa rica em calcário como material carbonático em sistemas cimentícios de base Portland. **Cerâmica**, v. 65, n. 373, p. 85–91, jan. 2019.

NASCIMENTO, R., F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. A.; MELO, D., Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 2. ed. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NIPA, Sumaya Tarannum et al. Adsorption of methylene blue on papaya bark fiber: Equilibrium, isotherm and kinetic perspectives. **Results in Engineering**, v. 17, p. 100857, 2023.

OFGEA, Natinael Mekonnen; TURA, Alemu Mekonnen; FANTA, Gada Muleta. Activated carbon from H₃PO₄-activated *Moringa stenopetala* seed husk for removal of methylene blue: optimization using the response surface method (RSM). **Environmental and Sustainability Indicators**, v. 16, p. 100214, 2022.

OYMAK, T.; DURAL, E.. Determination of sunset yellow, allura red, and fast green using a novel magnetic nano adsorbent modified with *Elaeagnus angustifolia* based on magnetic solid-phase extraction by HPLC. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, p. e20884, 2022.

PAL, Sachin et al. Enhanced surface adsorption of Congo red dye by the metastable α -LiAlO₂ over LiAl₂(OH)₇·2H₂O. **Solid State Sciences**, v. 120, p. 106724, 2021.

PELLENZ, Leandro et al. A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. **Separation and Purification Technology**, v. 305, p. 122435, jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>. Acesso em: 31 jan. 2024.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer, 2017. p. 1–256.

PORTET, Stéphanie. A primer on model selection using the Akaike Information Criterion. **Infectious Disease Modelling**, v. 5, p. 111–128, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.idm.2019.12.010>. Acesso em: 31 jan. 2024.

PUCCIA, Virginia; AVENA, Marcelo J. On the use of the Dubinin-Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 41, p. 100376, 2021.

QIAN, W. C. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, p. 300–306, 15 ago. 2018.

RAFATI, L. et al.

Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen on to functionalized nano-clay composite adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 832–841, 2016.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAL, M. S. G.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 398–414, 2014.

RÊGO JÚNIOR, A. G. do.; NOBREGA, G. A. S. da.; SILVA, R. C. L. da.; GOMES, D. Ângelo A. . Study of the removal of methylene blue dye from aqueous solutions using in natura bamboo (*Bambusa Vulgaris*) as adsorbent. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 11, n. 6, p. e46711629314, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i6.29314. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/29314>.

REIMER, Ludwig. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. **Measurement Science and Technology**, v. 11, n. 12, p. 1826–1826, 2000.

REVELLAME, E. D. et al. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2020.

REZAKAZEMI, Mashallah; SHIRAZIAN, Saeed. Lignin-chitosan blend for methylene blue removal: adsorption modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, p. 778–791, 2019.

RIDA, Kamel; BOURAOU, Sarra; HADNINE, Selma. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 99–105, out. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.015>. Acesso em: 23 fev. 2024.

RIGUETO, Cesar Vinicius Tonicilli *et al.* Agroindustrial Wastes of Banana Pseudo-stem as Adsorbent of Textile Dye: Characterization, Kinetic, and Equilibrium Studies. **Chemistry Africa**, 7 jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42250-021-00263-7>. Acesso em: 2 fev. 2024.

ROSSETTO, R. et al. Açaí pulp and seeds as emerging sources of phenolic compounds for enrichment of residual yeasts (*Saccharomyces cerevisiae*) through biosorption process. **LWT - Food Science and Technology**, v. 128, 1 jun. 2020.

SAHMOUNE, Mohamed Nasser. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 697–704, 8 out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00819-z>. Acesso em: 31 jan. 2024.

SAHU, Sumanta et al. Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, p. 113743, 2020.

SANGON, Suwihat et al. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon-based adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1128-1139, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.210>. Acesso em: 23 fev. 2024.

SANKHI, Babu R.; TURGUT, Emrah. A low-cost vibrating sample magnetometry based on audio components. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 502, p. 166560, 2020.

SANTOS, A. H. V. DOS; DE CASTILHO, C. J. M.; DE OLIVEIRA COSTA, V. S. Tecnologias ambientais para minimização dos passivos gerados nas indústrias ceramistas. **Revista Brasileira de Planejamento e Desenvolvimento**, v. 10, n. 4, p. 627, 31 dez. 2021.

SELÇUK, M. Zeynep et al. Inverted Polymer Solar Cells Using CdS Thin Film Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method as Electron Transport Layer. **Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics**, v. 12, n. 7, p. 642-650, 1 jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jno.2017.2092>. Acesso em: 23 fev. 2024.

SHAMSI, Zahra et al. Magnetic adsorbent based on the electric arc furnace dust for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 40, n. 5, 10 mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ep.13636>. Acesso em: 23 fev. 2024.

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science** Elsevier B.V., , 1 jun. 2021.

SILVA, B. C.; ZANUTTO, A.; PIETROBELLI, J. M. T. A. Thermodynamic Evaluation of Reactive Yellow Dye Removal Using Malt Bagasse as Biosorbent. **Chemical Engineering Transactions**, v. 74, p. 877-882, 2019.

SILVA, J. H. da .; LIMA, K. P. B. de A. .; CUNHA, A. L. X. .; SANTOS, J. J. dos .; CRAVO, J. M. .; MEDEIROS, R. M. de .; CAVALCANTI, K. V. M. .; LIMA, F. B. de .; HOLANDA, R. M. de; ARAÚJO, F. W. C. de . Microstructural and mineralogical characterization of biomass ash from burning in jeans laundry boilers. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 11, n. 14, p. e183111436246, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i14.36246. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/36246>. Acesso em: 8 fev. 2024.

SILVA, L. H. P. et al. Characterization of pottery kilns ash for application on pozzolanic cement. **Revista Materia**, v. 25, n. 1, 2020.

SILVA, Simone Keily Costa et al. Adsorção de corante azul reativo BF-5G utilizando casca de Manihot Esculenta Crantz. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, n. 1, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620220001.1346>. Acesso em: 2 fev. 2024.

SINHA, Priya et al. Surface area determination of porous materials using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method: limitations and improvements. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 33, p. 20195–20209, 2019.

SOUSA, Rita de Cássia Superbi de *et al.* ADSORPTION OF ALPHA-LACTALBUMIN FROM MILK WHEY ON HYDROXYAPATITE: EFFECT OF pH AND TEMPERATURE AND THERMODYNAMIC ANALYSIS. **Química Nova**, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140149>. Acesso em: 10 jan. 2024.

SUKLA BAIDYA, K.; KUMAR, U.

Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto chemically modified areca nut husk. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 33–43, 1 jan. 2021.

SULAIMAN, Nurul Syuhada et al. Kinetics, thermodynamics, and isotherms of methylene blue adsorption study onto cassava stem activated carbon. **Water**, v. 13, n. 20, p. 2936, 2021.

TAN, Yujiao et al. Preparation of lignin-based porous carbon as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue. **Industrial Crops and Products**, v. 171, p. 113980, 2021.

TEXPAL. Lavanderia. Disponível em: <<http://www.texpal.com.br/lavanderia7.html>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2024.

THAO, L. T. et al. Orange G

degradation by heterogeneous peroxy monosulfate activation based on magnetic MnFe₂O₄/α-MnO₂ hybrid. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 124, p. 379–396, 1 fev. 2023.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>. Acesso em: 23 fev. 2024.

TRAN, Hai Nguyen et al. How to avoid mistakes in treating adsorption isotherm data (liquid and solid phases): Some comments about correctly using Radke–Prausnitz nonlinear model and Langmuir equilibrium constant. **Journal of Environmental Management**, v. 325, p. 116475, 2023.

TSHEMESE, Siyabulela J.; MHIKE, Washington; TICHAPONDWA, Shepherd M. Adsorption of phenol and chromium (VI) from aqueous solution using exfoliated graphite: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 103160, 2021.

ULLAH, S. et al. Synthesis and characterization of mesoporous MOF UMCM-1 for CO₂/CH₄ adsorption; an experimental, isotherm modeling and thermodynamic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 294, 1 mar. 2020.

VILLARROEL-ROCHA, Jhonny; BARRERA, Deicy; SAPAG, Karim. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 200, p. 68–78, 2014.

WANG, C. et al. Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale. **Agricultural Water Management**, v. 180, p. 205–211, 31 jan. 2017.

WANG, Dengfeng et al.

Activated carbon fiber derived from the seed hair fibers of *Metaplexis japonica*: Novel efficient adsorbent for methylene blue. **Industrial crops and products**, v. 148, p. 112319, 2020.

WANG, H. et al.

Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, 1 ago. 2021.

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, Y. et al. Preparation of novel biochar containing graphene from waste bamboo with high methylene blue adsorption capacity. **Diamond and Related Materials**, v. 125, p. 109034, 2022.

WANG, Yuting et al. Polypyrrole-functionalized magnetic Bi₂MoO₆ nanocomposites as a fast, efficient and reusable adsorbent for removal of ketoprofen and indomethacin from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 592, p. 51-65, 2021.

WEKOYE, J. N. et al. Kinetic and equilibrium studies of Congo

red dye adsorption on cabbage waste powder. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 2, p. 24–31, 2020.

WU, Haotian; VANEECKHAUTE, Céline. Nutrient recovery from wastewater: A review on the integrated physicochemical technologies of ammonia stripping,

adsorption and struvite precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, p. 133664, 2022.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Separation of methylene blue

from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 55, n. 1, p. 117-124, 2007.

ZAHEER, Z.; AL-ASFAR, A.; AAZAM, E. S.

Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fenano composite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms. **Journal of Molecular Liquids**, v. 283, p. 287–298, 1 jun. 2019.

ZHANG, Huiyan *et al.* Preparation of porous biochar from heavy bio-oil for

adsorption of methylene blue in wastewater. **Fuel Processing Technology**, v. 238, p. 107485, dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107485>. Acesso em: 2 fev. 2024.

ZHAO, X.; WANG, X.; LOU, T.

Preparation of fibrous chitosan/sodium alginate composite foams for the adsorption of cationic and anionic dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, 5 fev. 2021.