







Potencial de resíduo não processado proveniente da obtenção do silício metálico como adsorvente do corante vermelho de metila

Potential of unprocessed residue from obtaining silicon metal as an adsorbent of methyl red dye

Cristian Santos Nunes¹, Andreza de Souza Castillo¹, Jaqueline Pinheiro Ramos²,
Laércio Gouvêa Gomes³, Fábio José Bonfim Cardoso¹, Karyme do Socorro de Souza Vilhena¹

¹Universidade Federal do Pará, Laboratório de Química Multidisciplinar, Campus Universitário de Tucuruí. BR-422, km 13, 68.455-747, Tucuruí, PA, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Campus Altamira. Rodovia Ernesto Alcycioli, Km – 3, 68.377-630, Altamira, PA, Brasil.

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Campus Belém, Avenida Almirante Barroso, 1155, 66093-020, Belém, PA, Brasil.

e-mail: christian_tur@gmail.com.br; andrezzacastillo@gmail.com; jkpramos@gmail.com; laercio.gomes@ifpa.edu.br; fabiojbcardoso@gmail.com; karyme@ufpa.br

RESUMO

Efluentes industriais contendo contaminantes orgânicos e inorgânicos são despejados em mananciais causando prejuízo aos organismos aquáticos e, conseqüentemente, sérias doenças ao ser humano. Nesta pesquisa foi investigada a capacidade de adsorção frente ao azo corante vermelho de metila pelo resíduo industrial proveniente da fabricação do silício metálico, os resultados foram ajustados aos modelos de isotermas de adsorção de Temkin, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Realizou-se a caracterização granulométrica, morfológica e química do material. Técnicas como MEV-EDS e ICP-OES foram utilizadas. Para o resíduo foi determinado o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e a influência do pH e da velocidade de agitação na capacidade de adsorção. As características do equilíbrio de adsorção foram determinadas aplicando-se os modelos lineares de isotermas de adsorção de Freundlich, Tempkin e Dubinin-Radushkevich, já os processos cinéticos foram avaliados utilizando-se os modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. A caracterização por MEV/EDS indicou que o resíduo apresenta um teor de 63,75% de SiO_2 . O percentual de remoção do corante em meio aquoso chegou a 80% a partir da concentração de 15 mg/L. O modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2 igual a 1,0000 e Q^2 de 0,9999, foi o que melhor se ajustou às condições de cinética de adsorção e o de Temkin, cujos valores de R^2 e Q^2 foram 0,9008 e 0,7929, respectivamente, foi o que melhor representou o equilíbrio. O processo de adsorção foi caracterizado como sendo favorável e os resultados indicam que o resíduo apresenta potencial para ser utilizado como adsorvente do corante vermelho de metila.

Palavras-chave: Mecanismo de adsorção; Vermelho de metila; Cinética; Isotermas.

ABSTRACT

Industrial effluents containing organic contaminants and inorganics are discharged into water sources, causing damage to aquatic organisms and, consequently, serious diseases to humans. In this research we investigated the adsorption capacity against methyl red dye nitrogen (adsorbent) by the industrial residue (adsorbent) from the manufacture of silicon metal, the results were adjusted to the adsorption isotherm models. The granulometric, morphological and chemical characterization of the material was performed. Techniques such as SEM-EDS and ICP-OES were used. For the residue, the zero load point (pHPCZ), influence of pH and agitation velocity on the adsorption capacity were measured. The characteristics of the adsorption equilibrium were determined by applying the Freundlich, Tempkin and Dubinin-Radushkevich linear adsorption isotherms, while the kinetic processes were availed using the linear models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. The pseudo-second order model, with R^2 equal to 1,0000 and Q^2 of 0,9999, was the best fit to the adsorption kinetic condition and Temkin model, whose R^2 and Q^2 values were 0,9008

and 0,7929, respectively, was the one that best represented the equilibrium observed. The adsorption process was characterized as being favorable and the results indicated that the residue has potential to be used as an absorbent for methyl red dye.

Keywords: Adsorption mechanism; Methyl red; Kinetic; Isotherms.

1. INTRODUÇÃO

A poluição das águas e mananciais naturais é um dos problemas mais graves que tem sido enfrentado globalmente. Grandes quantidades de águas residuais são produzidas e descartadas no meio ambiente todos os anos, causando graves prejuízos aos corpos hídricos naturais. Dentre os diferentes tipos de águas residuais e efluentes industriais, aqueles provenientes das indústrias de tecido, papéis, cosméticos, plásticos e tinturas merecem atenção significativa. No último século, com o desenvolvimento contínuo dos processos industriais grandes quantidades de efluentes contendo corantes e contaminantes de diferentes classes têm sido descartados no meio ambiente [1].

Os corantes são compostos químicos que se ligam à superfície dos materiais para dar cor ou modificá-la. A maioria consiste em moléculas orgânicas complexas resistentes à degradação que são usadas em processos tecnológicos nas indústrias para tingimento de tecido, processamento de alimentos e bebidas, plásticos e indústria farmacêutica [2]. Esse tipo de molécula, quando descartada em corpos hídricos afeta a atividade fotossintética da vida aquática devido à diminuição da luz que penetra na água, além de serem considerados tóxicos [3]. São considerados carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos frente às espécies microbiológicas e de peixes. Adicionalmente, podem causar sérios danos à saúde humana provocando disfunções no sistema reprodutivo, sistema nervoso central, sistema respiratório, rins, fígado e cérebro [4].

Os corantes do tipo azo, caracterizados pela presença de grupo amina associada ao anel aromático, são considerados como o tipo de poluente mais problemático, pois além de serem os mais prejudiciais ao ambiente aquático, são produzidos (7×10^5 toneladas/ano) e descartados ($2,8 \times 10^5$ toneladas/ano) em larga escala [5]. Como forma de evitar os danos ambientais causados por esse tipo de contaminante foram desenvolvidas várias técnicas de tratamento específicas para corantes. Tratamentos de efluentes baseados em técnicas de degradação fotocatalítica e biológica são efetivos, porém, também são considerados de alto custo, difícil implantação, baixa regeneração e entupimentos e incrustações são problemas recorrentes [6].

A adsorção, por sua vez, é considerada um dos processos mais eficientes, de baixo custo e ecológico que permite o uso de resíduos para o tratamento de efluentes industriais, especialmente aqueles contendo corantes. As indústrias vêm aplicando cada vez mais esse método para reduzir a concentração de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em seus efluentes [2, 4]. O processo de adsorção se baseia na transferência do composto (corante) de uma fase fluida para uma fase sólida e a tecnologia é associada à altas taxas de remoção (poluente/corante) e baixo custo operacional [4].

Na busca por tecnologias que possam ser aplicadas com o propósito de evitar que contaminantes tóxicos, como azo corantes, poluam os recursos hídricos é fundamental que se apliquem métodos ecologicamente corretos, eficientes e de baixo custo para remoção de corantes de efluentes industriais. Nesse sentido, este estudo buscou avaliar o potencial de adsorção do resíduo proveniente da produção do silício metálico frente a remoção do azo corante vermelho de metila em meio aquoso. Ressalta-se que o material utilizado como adsorvente não tem destinação adequada e, segundo a empresa Dow Corning, são produzidas cerca de 40 toneladas/mês do material [7]. A capacidade de adsorção foi analisada aplicando-se os modelos de isoterma de adsorção. Os dados experimentais de cinética de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (Weber e Morris); para o ensaio de equilíbrio de adsorção foram aplicados modelos de Freundlich, Tempkin e Dubinin-Radushkevich (D-R).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização do resíduo industrial (adsorvente)

A caracterização granulométrica do resíduo foi realizada em agitador mecânico (Solotest) por 3 minutos. Antes da caracterização, o resíduo foi seco em estufa por 24 horas até a massa permanecer constante e em seguida esfriado até temperatura ambiente, para isso foram utilizadas duas amostras.

Para obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a amostra foi fixada em *stubs*, com fita de carbono adesivo e metalizada aplicando-se um fino filme de ouro pelo método *sputtering* para tornar a superfície da amostra condutora. O equipamento utilizado foi MEV modelo VEGA 3 LMU, da fabricante TESCAN. O referido equipamento também é equipado com sistema microanálise por energia dispersiva (EDS), modelo AZTec Energy X-Act, resolução 129eV (Oxford) para avaliação morfológica e de elementos químicos constituintes.

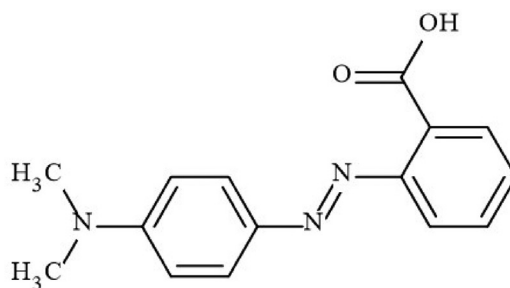


Figura 1: Estrutura química bidimensional do corante vermelho de metila, $C_{15}H_{15}N_3O_2$.

O resíduo também foi analisado por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). Inicialmente, o resíduo foi calcinado a 700 °C e submetido ao processo de digestão utilizando solução de ácido fluorídrico e ácido nítrico (1:1), a amostra foi então retomada com ácido nítrico e adicionada em frasco volumétrico contendo água destilada. A determinação quantitativa dos elementos ionizados foi realizada com plasma indutivo de argônio em equipamento OPTMA 5300 DV, Perkim-Elmer.

2.2. Corante vermelho de metila (adsorvato)

O vermelho de metila – VM (Figura 1), $C_{15}H_{15}N_3O_2$, é classificado como um azo corante pois apresenta na sua estrutura uma ligação do tipo -N=N- associada a dois sistemas aromáticos [8]. Além disso, é considerado de difícil degradação química e biológica devido ao grupamento carboxila na posição *orto* em relação ao grupo azo [9].

A concentração do corante vermelho de metila nos ensaios foi determinada a partir da elaboração da curva-padrão. Preparou-se uma solução estoque inicial, em água destilada, com concentração de 100 mg/L a partir do corante sólido (Vetec, CAS 493-52-7), grau analítico e pureza de 99,99%. A partir dessa solução foram preparadas diluições, também em água destilada, em concentrações variando em 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg/L. O comprimento de onda máximo do vermelho de metila (520 nm) foi determinado através de varredura na faixa espectral entre 380 e 550 nm em espectrofotômetro UV-VIS modelo FEMTO (800Xi) com incrementos variando de 1 a 5 nm. A partir dos dados de absorvância obtidos para as soluções nas concentrações de 2,5 a 20,0 mg/L construiu-se a curva de calibração. O gráfico referente à curva de calibração foi plotado considerando-se as concentrações analisadas (eixo x) versus absorvância (eixo y), determinou-se a equação da reta e coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9747$).

2.3. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado por meio de ensaio em batelada e em triplicata onde o adsorvente (resíduo) foi colocado em meio aquoso em condições de pH variando de 3 a 11 (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11). O procedimento para determinação do pH_{PCZ} se baseou na metodologia descrita na literatura [10, 11].

Em frascos de Erlenmeyer de 50 mL foram adicionados 20 mg do adsorvente (granulometria inferior a 0,075 mm) e 20 mL de solução de NaCl 0,1 mol/L, esse componente iônico se faz necessário para que sejam disponibilizados eletrólitos em solução resultando, assim, em acúmulo de carga positiva ou negativa na superfície do material [10, 11]. O pH das soluções foi ajustado de 3 a 11 com soluções de HCl e NaOH ambas na concentração de 0,1 mol/L. O processo de homogeneização foi realizado em mesa agitadora tipo Kline a 120 RPM durante 1 hora e a temperatura de 25 °C. As amostras foram mantidas em repouso por 24 horas, filtradas em papel de filtro qualitativo (Whatman, nº 41) e o pH final das soluções foi medido em pHmetro de bancada.

O PCZ foi determinado para o resíduo a partir da elaboração do gráfico relativo ao $pH_{final} - pH_{inicial}$ (eixo y) versus $pH_{inicial}$ (eixo x). O PCZ do resíduo corresponde ao valor do pH no qual a curva intercepta o eixo x ($pH_{inicial}$) [12].

2.4. Influência do pH na remoção do corante

Estudou-se a influência da variação do pH da solução na capacidade de remoção do corante vermelho de metila (adsorvato) pelo resíduo (adsorvente). O efeito do pH foi avaliado por meio de ensaio de adsorção em batelada utilizando-se 40 mg de resíduo (adsorvente) com granulometria inferior a 0,075 mm, 20 mL de solução do corante (concentração inicial da solução de 20,0 mg/L), 120 RPM, tempo de agitação de 60 minutos e temperatura de 25 °C.

Os ensaios foram realizados em duplicata e em batelada, após o tempo de contato as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 RPM e uma alíquota foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS (FEMTO 800Xi) a 520 nm. Plotou-se o gráfico da quantidade de corante adsorvida (q_e , mg/g, eixo x) versus pH (eixo y) para identificar em qual condição o pH da solução da solução favoreceria o processo de adsorção.

2.5. Ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados em frascos de Erlenmeyers contendo 40 mg do adsorvente (granulometria inferior a 0,075 mm) e 20 mL da solução aquosa do corante vermelho de metila em concentrações que variaram entre 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 30,0 mg/L. As amostras foram mantidas sob agitação por 60 minutos, a 25 °C e o pH inicial do meio foi ajustado para 4 utilizando-se solução de HCl 0,1 mol/L durante o ensaio e, caso necessário, antes da leitura em espectrofotômetro. Para avaliar a influência da velocidade de agitação foram realizados ensaios a 80, 120 e 140 rotações por minuto (RPM). Após o período especificado, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 RPM e o sobrenadante separado para análise em espectrofotômetro UV-VIS (FEMTO 800Xi) em 520 nm.

A quantidade de corante adsorvida (q_e , mg/g) por massa de resíduo foi determinada utilizando-se a Equação 1. O percentual de remoção (% R) em função da variação na velocidade de agitação foi calculado pela Equação 2:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Nas Equações acima, q_e (mg/g) corresponde à massa de corante adsorvida por massa de resíduo no equilíbrio, C_0 e C_e (mg/L) correspondem à concentração inicial do corante e no equilíbrio, respectivamente. A massa do resíduo é representada por m (g) e o volume da solução é V (L).

O estudo isotérmico de equilíbrio é importante para investigar o processo adsorptivo e otimizar o sistema de adsorção [13]. Os dados do equilíbrio de adsorção do VM pelo resíduo foram analisados ajustando-se os dados experimentais do ensaio de equilíbrio às isotermas dos modelos lineares de Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

O modelo de isotermas de Freundlich foi proposto considerando a quantidade de material adsorvido e a concentração do corante em solução [14]. O modelo se aplica aos sistemas não ideais de características heterogêneas com adsorção em multicamadas e considera que existem vários sítios de adsorção com energias adsorptivas diferentes [15, 16]. A Equação da isoterma de Freundlich (Equação 3) pode ser representada linearmente da seguinte forma:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3)$$

Na Equação 6, q_e (mg/g) corresponde à massa de corante adsorvida por massa de resíduo no equilíbrio, C_e (mg/L) corresponde à concentração do corante no equilíbrio, $1/n$ é a constante relacionada à intensidade de adsorção e K_f ($\text{mg}^{1-(1/n)}(\text{g}^{-1})\text{L}^{1/n}$) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

O modelo de isoterma de Temkin pode ser aplicado para determinar o calor de adsorção das moléculas entre as camadas e esse fator diminui linearmente com o aumento da cobertura do adsorvente devido às interações adsorvente-adsorvato, desconsiderando concentrações baixas ou elevadas. Além disso, caracteriza-se pela distribuição uniforme das energias de ligação até um máximo [14, 17]. A forma linear da isoterma de Temkin é descrita pela Equação 4, a seguir:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_t + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (4)$$

Para a Equação 4, q_e (mg/g) corresponde à massa de corante adsorvida por massa de resíduo no equilíbrio, R é a constante universal dos gases (J/mol.K), T corresponde à temperatura em Kelvin (K), b_T é a variação

da energia de adsorção (J/mol), K_T é a constante da isoterma de Temkin (L/mg) e C_e (mg/L) corresponde à concentração do corante em equilíbrio.

Por fim, a Equação 5 representa a Equação de Dubinin-Radushkevich (D-R) e foi proposta para processos nos quais os poros do adsorvente, de superfície não homogênea, são preenchidos por vapores supercríticos [14]. A forma linearizada da Equação 5 é representada abaixo e vem sendo aplicada também em processos que ocorrem em meios aquosos [18]:

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (5)$$

Para a Equação 5, q_e (mg/g) corresponde à massa de corante adsorvida por massa de resíduo no equilíbrio, q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol/g), k corresponde à constante D-R associada à energia de adsorção (mol/g) e ε é o potencial de Polanyi. Esse potencial, ε , é representado pela Equação 6, a seguir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

O estudo do potencial cinético de adsorção do corante pelo resíduo foi avaliado variando-se o tempo de contato da solução do corante com o adsorvente (resíduo). Os ensaios foram realizados em batelada e em duplicada para cada tempo considerado. Em frascos de Erlenmeyers de 50 mL foram adicionados 40 mg do resíduo (granulometria inferior a 0,075 mm) e 20 mL da solução aquosa do corante na concentração inicial de 20,0 mg/L. Os sistemas foram mantidos sob agitação a 120 RPM, os tempos de adsorção considerados foram: 2,5; 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 120 e 180 minutos, temperatura de 25 °C e o pH do meio foi ajustado para 4 com solução de HCl 0,1 mol/L.

Após os intervalos de tempo considerados, a amostra foi centrifugada por 10 minutos a 3000 RPM e uma alíquota da solução foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS (FEMTO 800Xi) a 520 nm. O mecanismo controlador do processo de adsorção foi examinado utilizando-se três modelos cinéticos lineares, que foram: pseudo-primeira ordem [19], pseudo-segunda ordem [16], Elovich e Weber – Morris (W-M) – também conhecido como difusão intrapartícula [14].

Os modelos cinéticos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são utilizados para avaliar o mecanismo que controla a adsorção. Tais mecanismos ocorrem devido à transferência de massa, controle de difusão ou devido à uma reação química [14]. Em 1989, Lagergren propôs um modelo cinético baseado na capacidade de adsorção do sólido, conhecido como modelo de pseudo-primeira ordem que, posteriormente, foi adaptado por Ho e Mckay para a forma mostrada na Equação 7, mais utilizada atualmente [19]:

$$\ln [q_e - q_t] = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

Na Equação 7, k_1 (min^{-1}) corresponde à constante de adsorção para a reação de pseudo-primeira ordem, q_e (mg/g) é referente à quantidade adsorvida em massa de corante por massa de resíduo no equilíbrio, q_t (mg/g) quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t .

Um segundo modelo também aplicado com frequência é o de pseudo-segunda ordem, proposto por Ho e Mckay em 1999 [19]. A forma linearizada do modelo proposto é mostrada na Equação 8:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Na Equação 8, k_2 (g/mg.min) corresponde à constante de adsorção para a reação de pseudo-segunda ordem, q_e (mg/g) quantidade adsorvida em massa de corante por massa de resíduo no equilíbrio, q_t (mg/g) quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t .

Outro modelo cinético aplicado para os dados obtidos foi o de Elovich. Proposto em 1970, com o intuito de entender o mecanismo em estudos cinéticos de adsorção de gases na superfícies de sólidos e tem sido aplicado com êxito na adsorção de espécies em meio líquido [14]. A forma linear é representada pela Equação 9:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (9)$$

Onde, o parâmetro α corresponde à taxa de sorção inicial (mg/g.min) e β à constante de dessorção (g/mg) [20]. A determinação dos parâmetros foi realizada a partir da elaboração dos gráficos de regressão linear aplicando-se métodos dos mínimos quadrados parciais.

Foi utilizado também o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris em 1963, no qual se destaca que se a velocidade de adsorção é determinada pelo fator de difusão intrapartícula, logo a remoção do corante (adsorvato) irá variar com a raiz quadrada do tempo [14]. A equação de regressão linear que representa o processo é mostrada na Equação 10:

$$q_t = K_d \times t^{1/2} + C \tag{10}$$

Para a Equação 10, q_t (mg/g) corresponde à quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t , K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg/g.min^{-1/2}) e C indica a constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g). Os parâmetros dos modelos aplicados aos dados experimentais foram definidos a partir da curva de regressão linear e o tratamento estatístico foi realizado no software Build-QSAR 2.2 [21] para as isotermas de equilíbrio e cinética.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do resíduo (adsorvente)

Os resultados referentes à composição granulométrica do resíduo são mostrados na Tabela 1. A partir da análise granulometria do material observou-se que a maior parte do resíduo ficou retida nas peneiras de abertura 0,6, 0,3 e 0,15 mm, cujos percentuais retidos foram de 14,63, 51,55 e 17,09%, respectivamente. Para o estudo de adsorção foi utilizada a fração do resíduo de granulometria inferior a 0,075 mm pois considerou-se que quanto menor o tamanho das partículas maior a área externa disponível do sólido, como o processo de adsorção é um fenômeno de superfície, a utilização da granulometria inferior a 0,075 mm aumenta a área externa superficial disponível aumentando a capacidade de adsorção do corante pelo adsorvente [22].

Na Figura 2 (A–D) são mostradas as imagens obtidas a partir das análises por MEV do resíduo. É possível observar que o material apresenta característica morfológica diversificada (Figura 2, A e B), com superfícies irregulares e heterogêneas. Algumas formas se apresentam uniformes com característica mais lisa e laminada (Figura 2, C) e outras mais angulosas (Figura 2, D). Observam-se ainda estruturas porosas, fissuras e macroporos.

Na Tabela 2 estão destacadas as concentrações aparentes dos elementos identificados por EDS na superfície do sólido e na Figura 3 (A–F) são observados os gráficos que representam os componentes elementares identificados por energia dispersiva (EDS). Por se tratar de uma amostra com característica morfológica diversificada e heterogênea foram analisados por EDS 6 pontos diferentes (Pt1–Pt6) do resíduo. Nos pontos 1 (Figura 3A), 3 (Figura 3C) e 5 (Figura 3E) predominam a presença do elemento C (carbono) que é proveniente do processo de queima do carvão vegetal e do cavaco, ambos de origem orgânica, utilizados no processo de fusão redutora do quartzo (Tabela 2). Nos pontos 2 (Figura 3B), 4 (Figura 3C) e 6 (Figura 3D) observa-se a predominância do elemento Si (silício) que é proveniente do quartzo (minério de silício) utilizado para produção do silício metálico (Tabela 2). Outros elementos como Mg (magnésio), Ca (cálcio), Na (sódio) e K (potássio) também foram identificados porém em quantidades inferiores.

Tabela 1: Distribuição granulométrica do resíduo utilizado como adsorvente.

PENEIRA (mm)	MASSA RETIDA MÉDIA (g)	PERCENTUAL RETIDO (ΔX %)	PERCENTUAL PASSANTE (X %)
4,75	5,6	1,99	98,01
2,36	8,7	3,10	94,91
1,18	15,3	5,46	89,45
0,6	41,0	14,63	74,82
0,3	144,5	51,55	23,27
0,15	47,9	17,09	6,18
0,075	16,4	5,85	0,33
<0,075	0,2	0,06	0,26
Total	279,6	99,75	–

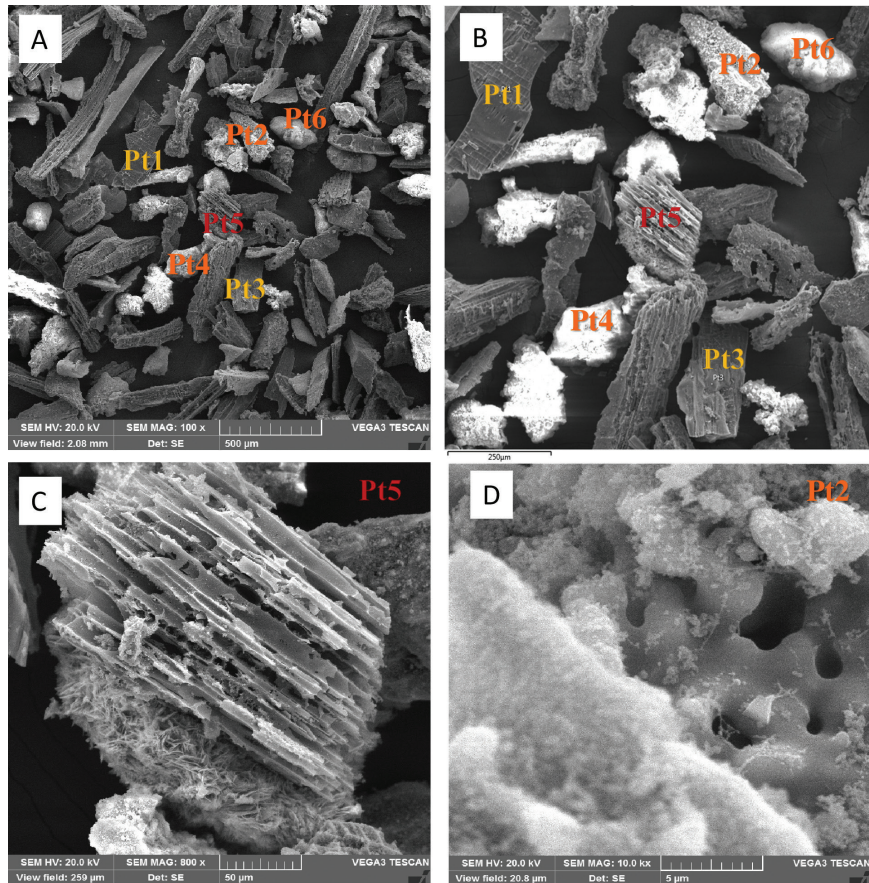


Figura 2: Imagens obtidas por MEV do resíduo estudado. Ampliação de 100× (A); 200× (B); 800× – Pt5 (C) e 5000× – Pt2 (D).

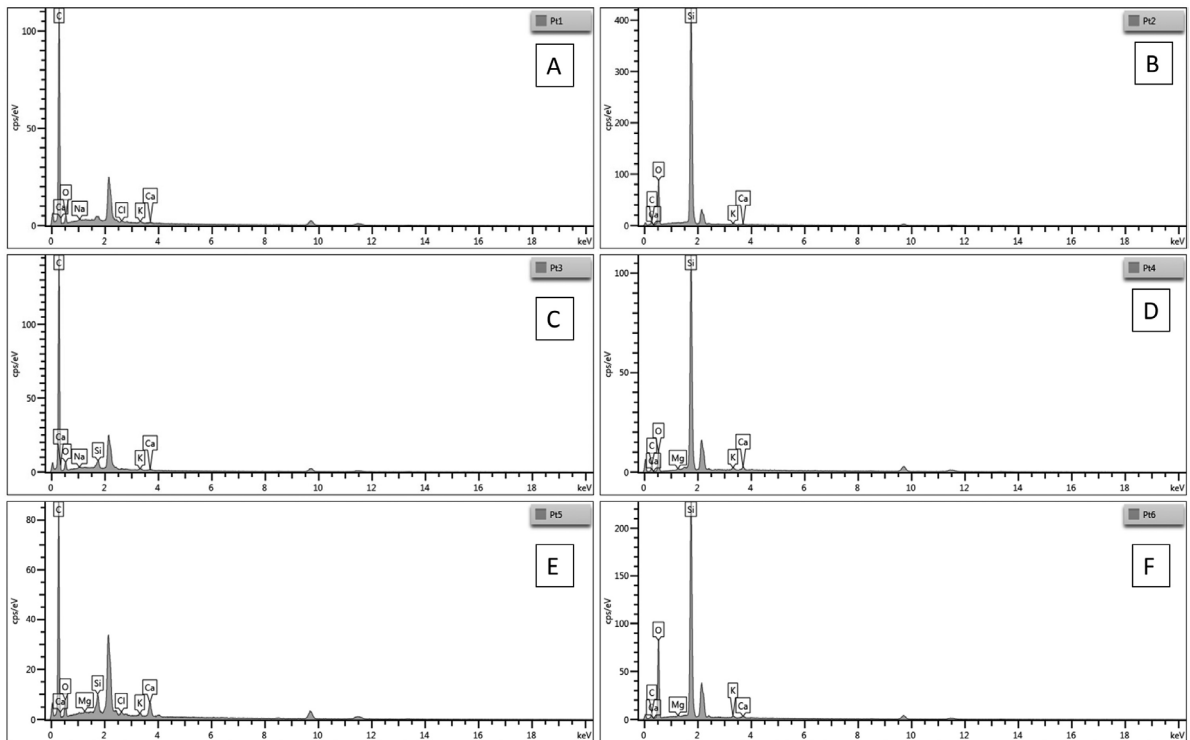


Figura 3: Gráficos de mapeamento com energia dispersiva por (EDS) demonstrando os valores percentuais dos elementos caracterizados na superfície do resíduo, Pt1 – A, Pt2 – B, Pt3 – C, Pt4 – D, Pt5 – E e Pt6 – F.

Tabela 2: Concentração aparente dos elementos caracterizados por EDS na superfície do resíduo nos pontos de 1 a 6.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO APARENTE					
	Pt1	Pt2	Pt3	Pt4	Pt5	Pt6
C	55,39	3,73	71,47	1,68	42,88	3,06
O	2,43	52,33	3,19	6,18	4,01	49,52
Na	0,18	–	0,23	–	–	–
Cl	0,25	–	–	–	–	–
Mg	–	–	–	0,14	0,12	0,26
Si	–	86,4	0,93	21,87	1,37	46,63
K	0,36	0,49	0,37	0,47	0,39	0,74
Ca	0,17	0,35	0,22	0,66	2,26	0,70

O resultado da análise por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) indicou que o material utilizado como adsorvente é constituído por elementos como Ca (Cálcio) e Mg (Magnésio), além desses, foram identificados em quantidades inferiores teores de Al (Alumínio), Fe (Ferro), Na (Sódio) e K (Potássio). Os elementos descritos foram caracterizados na forma de seus óxidos, cuja composição foi identificada a partir da transformação de metal para óxido, considerando os fatores de cada elemento. A quantidade de SiO₂ foi determinada a partir do cálculo da quantidade total desse composto subtraindo-se da quantidade total dos demais óxidos presentes (Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O). O teor em percentagem de SiO₂ identificado no resíduo foi de 63,76% [23].

3.2. Análise do ponto de carga zero e influência do pH

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é uma característica importante para os materiais pois demonstra o valor de pH em solução no qual a carga na superfície do material é eletricamente nula, o que resulta da igualdade entre o número de cargas positivas e negativas [24]. Na Figura 4 é mostrada a curva utilizada para determinação do ponto de carga zero para o adsorvente. O pH_{PCZ} foi atingido em pH igual a 9,29. A partir desse resultado pode-se inferir que as cargas positivas predominam na superfície do sólido quando, em solução, o pH é inferior ao pH_{PCZ} ($pH < pH_{PCZ}$), nessa circunstância é favorecida a adsorção de compostos carregados negativamente, ou seja, na forma de ânions. Quando, em solução, o pH é superior ao pH_{PCZ} ($pH > pH_{PCZ}$) predominam cargas negativas na superfície do sólido e fica favorecida a adsorção de espécies carregadas positivamente, ou seja, cátions.

Para o ensaio utilizando o corante VM optou-se por trabalhar com o pH da solução igual a 4, ou seja, $pH < pH_{PCZ}$ e a carga na superfície do resíduo positiva. Optou-se pelo pH igual a 4 pois considerou-se, além da carga superficial, o equilíbrio de ionização do vermelho de metila em solução aquosa, cuja forma predominante em meio ácido é a de coloração vermelha e se caracteriza por $\lambda_{máx}$ entre 520–550 nm [25].

Para avaliar a influência do pH da solução na capacidade de adsorção do resíduo foram realizados testes variando-se o pH inicial da solução aquosa, já que este influencia diretamente na carga na superfície do resíduo e também no equilíbrio de ionização do corante. O gráfico que representa o efeito do pH sobre a capacidade adsorptiva do resíduo é mostrado na Figura 5. Observa-se que em meio alcalino, com valores de pH iguais a 8 e 10 a capacidade de adsorção do corante pelo resíduo foram as menores, próximo de 31,0 mg de corante para cada grama de resíduo. As melhores condições de adsorção foram observadas em meio ácido, com valores de pH variando entre 2 e 6. Sendo que o valor máximo de capacidade adsorptiva foi observada em pH igual a 4, cerca de 33,0 mg de corante para cada grama de resíduo.

A diminuição do potencial de adsorção do VM em condições de pH mais elevado, geralmente a partir de 6, pode estar associada a um fenômeno de competição que ocorre entre o excesso de íons hidroxila (OH⁻) presentes em solução aquosa e os grupos aniônicos do corante VM no sítio de adsorção do material sólido [26]. A menor eficiência de adsorção do corante VM em pH mais elevado é um fenômeno já relatado na literatura [26–29]. Além disso, um estudo avaliou o potencial de adsorção de um resíduo agrícola obtido da casca da batata branca frente ao corante VM e os resultados indicaram que, em diferentes condições de pH (2, 4, 6, 8 e 10), o percentual de remoção mais elevado do VM chegou a 90,5% em pH igual a 2 [29].

3.3. Resultados de cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção tem como objetivo identificar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio químico reacional entre o adsorvente e o adsorvato e a influência do tempo de contato na velocidade de remoção do corante pelo adsorvente (resíduo) [30].

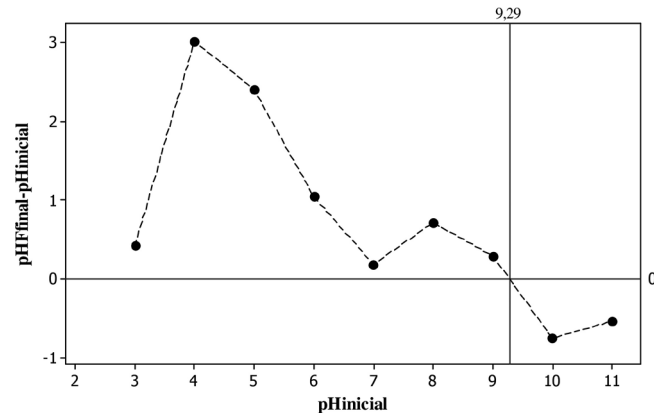


Figura 4: Curva para determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o resíduo utilizado como adsorvente.

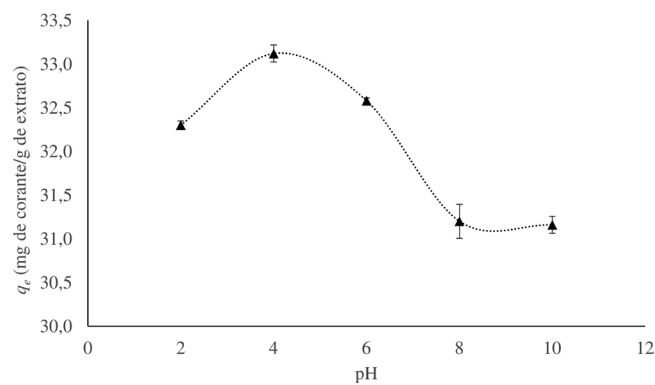


Figura 5: Capacidade de adsorção do resíduo industrial em função do pH da solução do corante VM. ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $m = 40\text{ mg}$, $C_0 = 20,0\text{ mg/L}$, $t = 60\text{ minutos}$, 120 RPM).

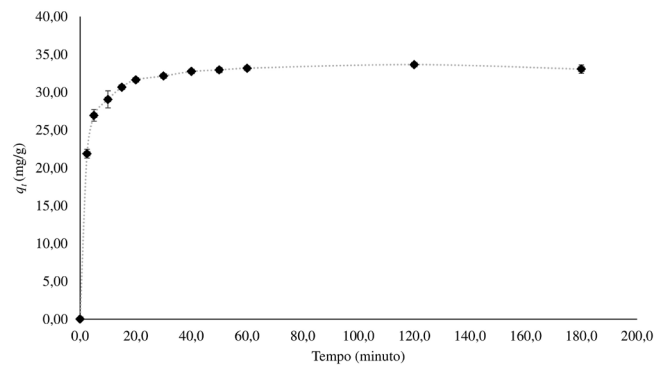


Figura 6: Gráfico de cinética de adsorção do corante VM utilizando o resíduo industrial como adsorvente ($V = 20\text{ mL}$, 120 RPM , $C_0 = 20,0\text{ mg/L}$, $pH = 4$, $m = 40\text{ mg}$, granulometria inferior a $0,075\text{ mm}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

O gráfico que representa o processo experimental de cinética de adsorção é mostrado na Figura 6. A adsorção do vermelho de metila (adsorvato) pelo resíduo (adsorvente) é considerada rápida no início do contato, entre 0 e 10 minutos, e, a partir do tempo de 20 minutos, tende ao equilíbrio pois a partir desse momento a curva apresenta-se na forma de um platô.

Nas Figuras 7 a 10 são mostradas as curvas referentes ao ajuste dos dados experimentais com aqueles dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber-Morris, respectivamente. Ao analisar as curvas que comparam os dados experimentais com aqueles ajustados é possível observar que há semelhança entre os dados obtidos experimentalmente e aqueles obtidos a partir dos modelos de pseudo-primeira ordem (Figura 7), pseudo-segunda ordem (Figura 8) e Elovich (Figura 9). Contudo, ao se

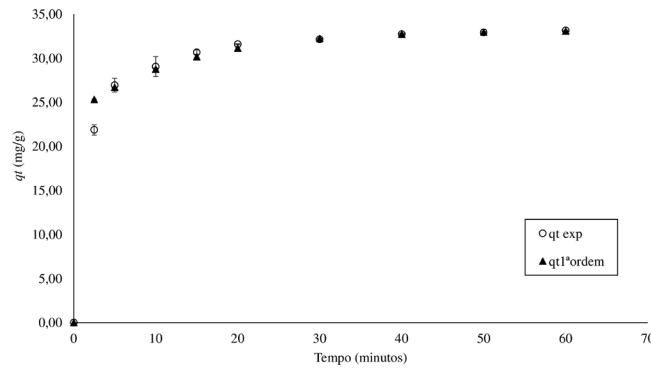


Figura 7: Gráfico de cinética de adsorção do corante VM pelo resíduo (q_t exp) ajustado ao modelo de pseudo-primeira ordem ($V = 20$ mL, 120 RPM, $C_0 = 20,0$ mg/L, pH = 4, $m = 40$ mg, granulometria inferior a 0,075 mm, $T = 25$ °C).

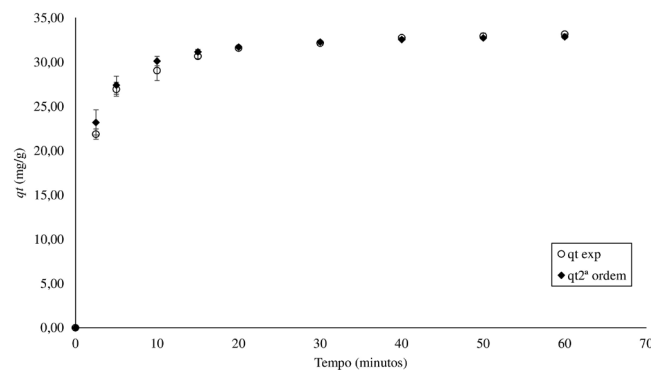


Figura 8: Gráfico de cinética de adsorção do corante VM pelo resíduo (q_t exp) ajustado ao modelo de pseudo-segunda ordem ($V = 20$ mL, 120 RPM, $C_0 = 20,0$ mg/L, pH = 4, $m = 40$ mg, granulometria inferior a 0,075 mm, $T = 25$ °C).

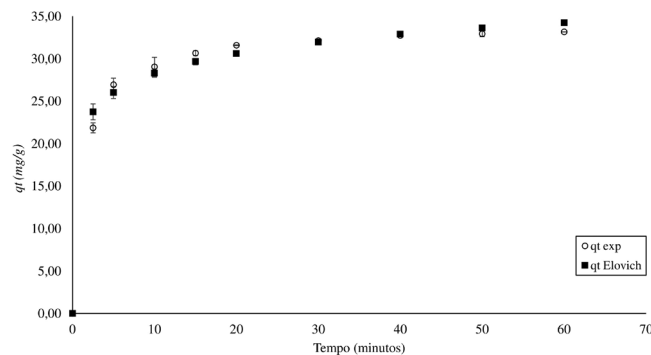


Figura 9: Gráfico de cinética de adsorção do corante VM pelo resíduo (q_t exp) ajustado ao modelo de Elovich ($V = 20$ mL, 120 RPM, $C_0 = 20,0$ mg/L, pH = 4, $m = 40$ mg, granulometria inferior a 0,075 mm, $T = 25$ °C).

comparar os dados obtidos a partir do modelo de Weber-Morris (Figura 10) com os experimentais foi possível observar que a curva não apresentou um bom ajuste quando comparada às demais. Essa observação é corroborada pelos parâmetros listados na Tabela 3.

Os parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos cinéticos de adsorção estão listados na Tabela 3. Os termos entre parênteses correspondem ao intervalo de confiança dos coeficientes de regressão dos modelos lineares. A significância estatística desses coeficientes foi testada mediante o cálculo de seus intervalos de confiança (T) referentes a um nível de 95%. Na Tabela também são apresentados os valores de n (número de amostras), R^2 (coeficiente de determinação), $R^2_{ajustado}$ (coeficiente de determinação ajustado), teste F e Q^2 (coeficiente de predição).

O coeficiente de determinação R^2 corresponde à fração da variabilidade total que é explicada pelo modelo. Um modelo com $R^2 = 0,9$ é dito capaz de explicar 90% da variabilidade total dos valores observados em torno

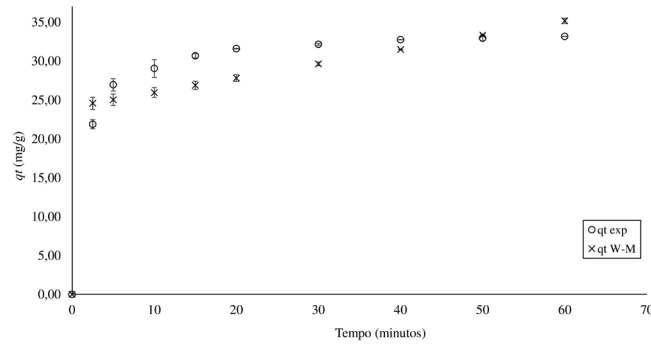


Figura 10: Gráfico de cinética de adsorção do corante VM pelo resíduo (q_t , exp) ajustado ao modelo de difusão intrapartícula – Weber e Morris ($V = 20$ mL, 120 RPM, $C_0 = 20,0$ mg/L, pH = 4, $m = 40$ mg, granulometria inferior a $0,075$ mm, $T = 25$ °C).

Tabela 3: Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados para remoção do vermelho de metila pelo resíduo industrial determinados para o ensaio de cinética de adsorção.

MODELO	PARÂMETROS	VALOR	GRÁFICO LINEAR
Pseudo-primeira ordem	k_1 (min^{-1})	0,0771 ($\pm 0,0113$)	$\ln(q_e - q_t)$ versus t
	$\ln q_e$	2,2540 ($\pm 0,3040$)	
	q_e (mg/g)	9,53	
	n	8	
	R^2	0,9788	
	R^2_{ajustado}	0,9753	
	$F_{(1,6)}$ calculado	277,33	
	$F_{(1,6)}$ tabelado *	5,99	
	Q^2	0,9597	
Pseudo-segunda ordem	$1/(k_2 \cdot q_e^2)$	0,0442 ($\pm 0,0055$)	t/q_t versus t
	$1/q_e$	0,0295 ($\pm 0,0002$)	
	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,0197	
	q_e (mg/g)	33,89	
	n	9	
	R^2	1,0000	
	R^2_{ajustado}	1,0000	
	$F_{(1,7)}$ calculado	$165,47 \times 10^3$	
	$F_{(1,7)}$ tabelado *	5,59	
Q^2	0,9999		
Elovich	$1/\beta \ln(\alpha\beta)$	20,7098 ($\pm 2,5901$)	q_t versus $\ln t$
	$1/\beta$	3,3022 ($\pm 0,8566$)	
	α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	1747,95	
	β (g/mg)	0,3028	
	n	9	
	R^2	0,9223	
	R^2_{ajustado}	0,9112	
	$F_{(1,7)}$ calculado	83,12	
	$F_{(1,7)}$ tabelado *	5,59	
Q^2	0,7936		
Difusão intrapartícula (Weber-Morris)	K_d ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	1,5183 ($\pm 0,7291$)	q_t versus $t^{1/2}$
	C (mg/g)	23,0375 ($\pm 3,7056$)	
	n	9	
	R^2	0,7760	
	R^2_{ajustado}	0,7441	
	$F_{(1,7)}$ calculado	24,26	
	$F_{(1,7)}$ tabelado *	5,59	
	Q^2	0,5333	

*[31]

da sua média [32]. Os valores referentes à R^2 e $R^2_{ajustado}$ foram superiores à 0,9 em todos os casos analisados, indicando que os modelos lineares apresentam capacidade de explicação acima de 90%, exceto para o modelo de difusão intrapartícula, cujos valores de R^2 e $R^2_{ajustado}$ foram de 0,7760 e 0,7441, respectivamente.

A significância estatística do coeficiente de determinação (R^2) foi avaliada a partir do teste F, para isso, comparou-se o valor de F obtido no modelo ($F_{calculado}$) com o valor de referência ($F_{tabelado}$). Nota-se que os valores de $F_{calculado}$ para os modelos lineares estudados são superiores aos valores de $F_{tabelado}$ ($F_{calculado} > F_{tabelado}$), isso demonstra que os coeficientes de determinação dos modelos apresentam significância estatística. No entanto, dentre os modelos analisados, o de difusão intrapartícula foi o que apresentou menor grau de significância (menor valor de $F_{calculado}$), enquanto que, o modelo de pseudo-segunda ordem demonstrou o maior grau de significância estatística (maior valor de $F_{calculado}$).

Os valores dos intervalos de confiança calculados foram todos menores que os valores dos coeficientes de regressão dos modelos lineares, portanto, apresentam significância estatística e isso implica que as variáveis contribuem para a explicação da variabilidade dos valores observados de y (resposta).

A capacidade preditiva dos modelos cinéticos foi avaliada pelo coeficiente de predição (Q^2). De maneira geral nota-se que a capacidade de predição dos modelos estudados foram superiores à 50%, destaca-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou excelente capacidade preditiva ($Q^2 = 0,9999$) da variável que representa a resposta (y) nas equações lineares. Com base na análise anterior é possível concluir que o modelo de pseudo-segunda ordem demonstrou a melhor capacidade de ajuste aos dados cinéticos de adsorção pois foi o que apresentou o maior grau de explicação, mais significante estatisticamente e melhor perfil de preditividade.

3.4. Resultados de equilíbrio de adsorção

Uma isoterma de adsorção representa um processo no qual um adsorvente (sólido) entra em contato com um adsorvato (geralmente em meio aquoso e em soluções de diferentes concentrações). Diz-se que o sistema alcança o equilíbrio químico quando, após certo tempo, a concentração do adsorvato no meio não é mais modificada, a partir desse momento tem-se então a concentração de equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção no equilíbrio do adsorvente (q_e). Na Figura 11 são apresentados os percentuais de remoção do corante VM em função da velocidade de agitação (80, 120 e 140 RPM). Ao avaliar a influência da velocidade de agitação do sistema, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre as três velocidades de agitação testadas (80, 120 e 140 RPM). Nas três condições analisadas, os percentuais de remoção (%R) do corante pelo adsorvente foram próximos de 80% a partir da concentração inicial da solução de 15,0 mg/L.

Destaca-se que, para concentrações de equilíbrio a partir de 20 mg/L e 140 RPM, é observado um decréscimo no percentual de remoção do corante, que é de 70,42%, quando comparado com 80 e 120 RPM, na mesma concentração, que foram de 79,22 e 81,49%, respectivamente. Isso se deve ao fato de que, ao aumentar a velocidade de agitação pode haver um processo de dessorção resultando na diminuição do percentual de remoção do corante nessas condições [14].

As isotermas de equilíbrio de adsorção do VM pelo resíduo são mostrados na Figura 12. A literatura destaca que as isotermas são classificadas como: irreversíveis, não-favoráveis, lineares, favoráveis e extremamente

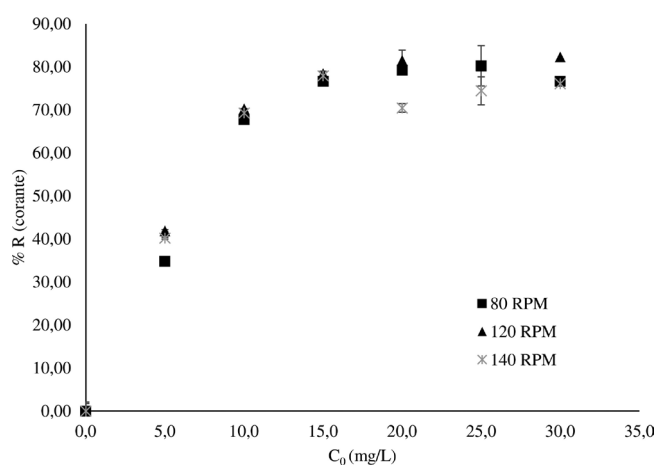


Figura 11: Gráfico de percentual de remoção do corante VM pelo resíduo em função da concentração inicial para as diferentes velocidades de agitação – 80, 120 e 140 rotações por minuto – RPM ($V = 20$ mL, $pH = 4$, $m = 40$ mg, granulometria inferior a 0,075 mm, $T = 25$ °C).

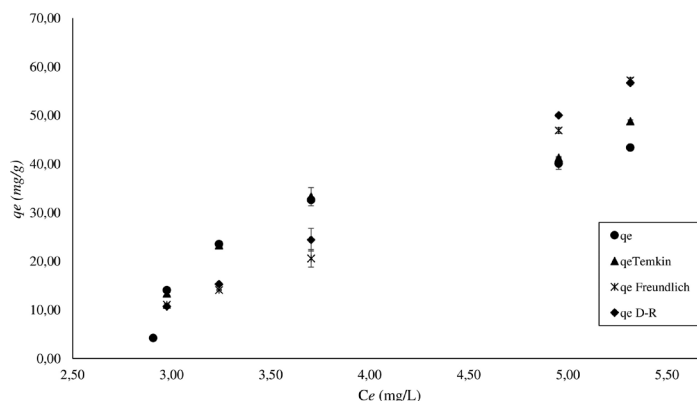


Figura 12: Gráfico de isoterma de adsorção de Temkin, Freundlich e Dubinin-Radushevich comparadas com a isoterma experimental (q_e) ($V = 20$ mL, $pH = 4$, $m = 40$ mg, granulometria inferior a $0,075$ mm, $T = 25$ °C).

favoráveis [14]. De acordo com as formas de isoterma observadas é possível classificar o processo de adsorção do corante pelo resíduo como um processo favorável pois a quantidade de corante retida por unidade de massa do resíduo é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do VM em meio aquoso. A forma da isoterma experimental, indicada por q_e , demonstra que inicialmente os valores de q_e (mg/g) aumentam moderadamente até que, para valores mais elevados de C_e (mg/L) tendem a atingir a capacidade uma saturação constante, isso se deve à saturação dos sítios de adsorção do adsorvente.

Ao analisar as curvas que comparam a isoterma obtida para os dados experimentais (q_e) com o de Temkin (q_e Temkin), Freundlich (q_e Freundlich) e Dubinin-Radushevich (q_e D-R), Figura 12, podemos observar maior semelhança entre a isoterma experimental e a curva de Temkin. Essa semelhança é estatisticamente confirmada pelos dados observados na Tabela 4.

Na Tabela 4 estão listados os parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos de isoterma para os ensaios de equilíbrio de adsorção. Os termos entre parênteses correspondem ao intervalo de confiança dos coeficientes de regressão dos modelos lineares. A significância estatística desses coeficientes foi testada mediante o cálculo de seus intervalos de confiança (T) referentes a um nível de 95%. Na Tabela também são apresentados os valores de n (número de amostras), R^2 (coeficiente de determinação), $R^2_{ajustado}$ (coeficiente de determinação ajustado), teste F e Q^2 (coeficiente de predição).

Os valores referentes à R^2 e $R^2_{ajustado}$ foram superiores à 0,8 apenas para o modelo de Temkin, indicando que, dentre os modelos lineares, esse foi o único que apresentou capacidade de explicação de 80%, ou seja, capaz de explicar 80% da variabilidade total dos valores observados em torno da sua média. Os menores valores de R^2 e $R^2_{ajustado}$ foram observados para o modelo de Freundlich, que foram de 0,6601 e 0,5752, respectivamente.

Observou-se nos resultados dos parâmetros calculados para o ensaio de equilíbrio de adsorção que os valores de $F_{calculado}$ para os modelos lineares são todos superiores aos valores de $F_{tabelado}$ ($F_{calculado} > F_{tabelado}$), isso demonstra que os coeficientes de determinação dos modelos apresentam significância estatística. No entanto, dentre os modelos analisados, o de Temkin foi o que apresentou maior grau de significância (maior valor de $F_{calculado}$), enquanto que, o modelo de Freundlich demonstrou o menor grau de significância estatística (menor valor de $F_{calculado}$).

É importante destacar que a capacidade de predição dos modelos estudados, avaliada pelo coeficiente de predição (Q^2), foi superior à 50% apenas para o modelo de Temkin, que apresentou capacidade preditiva ($Q^2 = 0,7929$) da variável que representa a resposta (y) nas equações lineares. Para os modelos de Freundlich e Dubinin-Radushevich as capacidades preditivas calculadas foram baixas e de 0,2710 e 0,3683, respectivamente. Considerando os parâmetros calculados e a análise descrita anteriormente pode-se concluir que o modelo de Temkin foi o que demonstrou a melhor capacidade de ajuste aos dados de equilíbrio de adsorção pois foi o que apresentou o maior grau de explicação, mais significante estatisticamente e melhor perfil de preditividade.

Destacamos que em estudos anteriores do nosso grupo já foi relatado o potencial desse material como adsorvente de corantes orgânicos [23, 33]. Em pesquisa analisando o potencial de adsorção do resíduo empregando a fração de granulometria $0,075$ mm frente ao azo corante aniônico alaranjado de metila, o processo de adsorção foi favorável, sendo o mecanismo de cinética característico de uma reação de pseudo-segunda ordem, assim como no presente estudo. Já em relação ao mecanismo de equilíbrio, o modelo de Dubinin-Radushkevich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais [23].

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados para remoção do vermelho de metila pelo resíduo industrial determinados para o ensaio de equilíbrio de adsorção.

MODELO	PARÂMETROS	VALOR	GRÁFICO LINEAR
Freundlich	$K_f(\text{mg}^{1-(1/n)}(\text{g}^{-1})\text{L}^{1/n})$	0,5062 (\pm 3,7766)	$\log q_e$ versus $\log C_e$
	$1/n$	2,8302 (\pm 2,8186)	
	n	6	
	R^2	0,6601	
	R^2_{ajustado}	0,5752	
	$F_{(1,4)} \text{ calculado}$	7,77	
	$F_{(1,4)} \text{ tabelado}^*$	7,71	
	Q^2	0,2710	
Temkin	$K_T (\text{L/mg})$	0,4184 (\pm 1,2343)	q_e versus $\ln C_e$
	RT/b_T	61,0329 (\pm 28,1129)	
	n	6	
	R^2	0,9008	
	R^2_{ajustado}	0,8760	
	$F_{(1,4)} \text{ calculado}$	36,32	
	$F_{(1,4)} \text{ tabelado}^*$	7,71	
	Q^2	0,7929	
Dubinin-Radushevich	$k (\text{mol/g})$	0,00005 (\pm 0.0000)	$\ln q_e$ versus ε^2
	$q_m (\text{mol/g})$	141,2738 (\pm 1,6953)	
	n	6	
	R^2	0,7337	
	R^2_{ajustado}	0,6672	
	$F_{(1,4)} \text{ calculado}$	11,02	
	$F_{(1,4)} \text{ tabelado}^*$	7,71	
	Q^2	0,3683	

*[31]

Em outra pesquisa avaliamos a capacidade de adsorção da mesma fração perante o corante verde malaquita [33]. O processo de adsorção também foi caracterizado como sendo favorável, atingindo o equilíbrio no tempo de 60 minutos com percentual de remoção de 86,3%, enquanto que neste estudo o máximo de adsorção para o corante vermelho de metila chegou próximo de 80,0%. O melhor ajuste e linearidade também foram obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem, em relação aos dados cinéticos e, para o modelo de isoterma de equilíbrio de adsorção, o melhor ajuste foi observado quando aplicado o modelo de Temkin. Os dados desse último estudo corroboram os observados neste trabalho, já que os mecanismos de cinética e equilíbrio seguiram os mesmos comportamentos de pseudo-segunda ordem e de Temkin, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

A caracterização por MEV/EDS demonstrou que o material utilizado como adsorvente, resíduo proveniente da produção do silício metálico, apresenta características heterogêneas de superfície e que o constituinte químico majoritário é o óxido de silício (SiO_2) com um teor de 63,76% na sua composição, apesar de outros componentes também serem encontrados em menor quantidade. Para o corante vermelho de metila as melhores condições de adsorção em meio aquoso foram observadas em condição de pH igual a 4 e velocidade de agitação entre 80, 120 e 140 RPM. O pH_{pCZ} , ponto onde a carga superficial no resíduo é nula, ocorre em pH de 9,29 e o aumento na capacidade de adsorção é observado em valores de pH inferiores a 6.

O estudo de cinética de adsorção demonstrou que o mesmo segue um mecanismo característico de uma reação de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de equilíbrio de adsorção que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos é o de Temkin, o que indica que o processo de adsorção do corante VM diminui à medida que a cobertura do adsorvente aumenta, independentemente da concentração no meio. A partir dos resultados observados é possível considerar que o resíduo apresenta potencial como adsorvente para remediação do corante orgânico vermelho de metila.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] ZHOU, Y., LU, J., ZHOU, Y., *et al.*, “Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review”, *Environmental Pollution*, v. 252, pp. 352–365, Set. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>. PubMed PMID: 31158664.
- [2] YAGUB, M.T., SEN, T.K., AFROZE, S., *et al.*, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, pp. 172–184, Jul. 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>. PubMed PMID: 24780401.
- [3] AHMAD, M.A., AHMED, N.B., ADEGOKE, K.A., *et al.*, “Sorption studies of methyl red dye removal using lemon grass (*Cymbopogon citratus*)”, *Chemical Data Collections*, v. 22, pp. 100249, Ago. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100249>.
- [4] MARQUES, B.S., FRANTZ, T.S., CADAVAL JUNIOR, T.R.S., *et al.*, “Adsorption of a textile dye onto piaçava fibers: kinetic, equilibrium, thermodynamics, and application in simulated effluents”, *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 26, n. 28, pp. 28584–28592, Out. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-3587-5>. PubMed PMID: 30377973.
- [5] ZAHEER, Z., AL-ASFAR, A., AAZAM, E.S., “Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: isotherms, kinetics and mechanisms”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 283, pp. 287–298, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.030>.
- [6] AHMAD, M., YOUSAF, M., NASIR, A., *et al.*, “Porous Eleocharis@MnPE layered hybrid for synergistic adsorption and catalytic biodegradation of toxic azo dyes from industrial wastewater”, *Environmental Science & Technology*, v. 53, n. 4, pp. 2161–2170, Jan. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.8b05866>. PubMed PMID: 30673285.
- [7] SOUZA, G.T., GOUVEIA, F.P., “Estudo da aplicação do resíduo da produção de silício metálico como adição mineral na produção do cimento AÇAI”, *Revista de Engenharia Civil*, v. 55, pp. 29–35, Jul. 2018.
- [8] OLUKANNI, O., AWOTULA, A., OSUNTOKI, A., *et al.*, “Influence of redox mediators and media on methyl red decolorization and its biodegradation by *Providencia rettgeri*”, *SN Applied Science*, v. 1, n. 7, pp. 697, Jun. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-019-0668-0>.
- [9] PATIL, N., BHOLAY, A., KAPADNIS, B., *et al.*, “Biodegradation of model azo dye methyl red and other textile dyes by isolate *Bacillus circulans* NPP1”, *Journal of Pure & Applied Microbiology*, v. 10, n. 4, pp. 2793–2800, Dez. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.22207/JPAM.10.4.38>.
- [10] GIACOMNI, F., MENEGAZZO, M.A.B., SILVA, M.G., *et al.*, “Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 2, pp. e11827, Abr. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170002.0159>.
- [11] REGALBUTO, J.R., ROBLES, J., *The engineering of Pt/carbon catalyst preparation*, Chicago, University of Illinois, 2004.
- [12] SILVA, T., BARBOSA, C., GAMA, B., *et al.*, “Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, n. 1, pp. e11947, Jan. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0283>.
- [13] CHAROLA, S., PRASANTANA, D., MAITI, S., “Dye adsorption using low cost carbon adsorbent from agrowaste – pearl millet cob husk”, *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 26, pp. 35–43, 2019.
- [14] NASCIMENTO, R.F., LIMA, A.C.A., VIDAL, C.B., *et al.*, *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 2. ed., Fortaleza, Imprensa Universitária, 2014.
- [15] RANGABHASHIYAM, S., SELVARAJU, N., “Efficacy of unmodified and chemically modified *Swietenia mahagoni* shells for the removal of hexavalent chromium from simulated wastewater”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 209, pp. 487–497, Set. 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.06.033>.
- [16] PICCIN, J.S., DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A., “Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 2, pp. 295–304, Jun. 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322011000200014>.
- [17] SALH, D.M., AZIZ, B.K., KAUFHOLD, S., “High adsorption efficiency of topkhana natural clay for methylene blue from medical laboratory wastewater: a linear and nonlinear regression”, *Silicon*, v. 12, n. 1, pp. 87–99, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s12633-019-00100-0>.
- [18] MANSOUR FARAJ, M.E., “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm studies of equilibrium sorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Mulberry tree (*Morus nigra* L.) roots powder”, *Journal of Pure & Applied Science*, v. 17, n. 1, pp. 100–107, Jul. 2018.

- [19] SIMONIN, J., “On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics”, *Chemical Engineering Journal*, v. 300, pp. 254–263, Set. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
- [20] FONTANA, K.B., CHAVES, E.S., SANCHEZ, J.D.S. *et al.*, “Biossorção de pb(ii) por casca de urucum (*Bixa orellana*) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico”, *Química Nova*, v. 39, pp. 1078–1084, Nov. 2016.
- [21] DE OLIVEIRA, D.B., GAUDIO, A.C., “BuildQSAR: a new computer program for QSAR analysis”, *Quant. Struct. Relationships*, v. 19, n. 6, pp. 599–601, Dez. 2000. doi: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3838\(200012\)19:6<599::AID-QSAR599>3.0.CO;2-B](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3838(200012)19:6<599::AID-QSAR599>3.0.CO;2-B).
- [22] FOO, K.Y., HAMEED, B.H., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, pp. 2–10, Jan. 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [23] RAMOS, J.P., PAVÃO, M.F.U., BARRA, E.C., *et al.*, “Potencial de adsorção do resíduo proveniente do processo de obtenção do silício metálico”, *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 2, pp. 751–763, Abr. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170046>.
- [24] TAGLIAFERRO, G.V., PEREIRA, P.H.F., RODRIGUES, L.A., *et al.*, “Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea”, *Química Nova*, v. 34, n. 1, pp. 101–105, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000100020>.
- [25] JIAN-HUA, Z., QIONG, L., YU-MIAO, C., *et al.*, “Determination of acid dissociation constant of methyl red by multi-peaks gaussian fitting method based on UV-Visible absorption spectrum”, *Wuli Huaxue Xuebao*, v. 28, n. 05, pp. 1030–1036, Mar. 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB201203025>.
- [26] AHMAD, M.A., AHMED, N.B., ADEGOKE, K.A., *et al.*, “Sortion studies of methyl red dye removal using lemon grass (*Cymbopogon citratus*)”, *Chemical Data Collections*, vol. 22, pp. 100249, Ago. 2019.
- [27] SANTHI, T.S., MANONMANI, S., SMITHA, T., “Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona Squamosa* seed by adsorption”, *Chemical Engineering Research Bulletin*, v. 14, n. 1, pp. 10–18, Jun. 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.3329/cehb.v14i1.3767>.
- [28] KHAN, E.A., SHAHJAHAN, KHAN, T.A., “Adsorption of methyl red on activated carbon derived from custard apple (*Annona squamosa*) fruit shell: equilibrium isotherm and kinetic studies”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 249, pp. 1195–1211, Jan. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.125>.
- [29] ENENEBEAKU, C.K., OKOROCHA, N.J., ENENEBEAKU, U.E., *et al.*, “Adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder”, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, v. 72, pp. 52–64, Jan. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.56431/p-02ri34>.
- [30] OLIVEIRA, F.M., COELHO, L.M., MELO, E.I., “Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, n. 4, pp. e12223, Jul. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0557>.
- [31] BOX, G.E.P., HUNTER, J.S., HUNTER, W.G., *Statistic for experimenters: design, innovation, and discovery*, 2. ed., New Jersey, Wiley-Interscience, 2005.
- [32] GAUDIO, A.C., ZANDONADE, E., “Proposição, validação e análise dos modelos que correlacionam estrutura química e atividade biológica”, *Química Nova*, v. 24, n. 5, pp. 658–671, Out. 2001. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000500013>.
- [33] CASTILLO, A.S., SOUZA, M.E.A.M., VALENTE, C.S., *et al.*, “Adsorção do corante verde malaquita utilizando fração oriunda de resíduo proveniente da fabricação do silício metálico”, *Brazilian Journal of Development*, v. 8, n. 9, pp. 64616–64634, Set. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv8n9-278>.