



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JOSÉ ADSON PEREIRA DOS SANTOS**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO BLUE DE EFLUENTE  
AQUOSO POR ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO DERIVADO DE RESÍDUO  
SIDERÚRGICO: ESTUDO DOS MECANISMOS DE REMOÇÃO**

**FORTALEZA**

**2025**

JOSÉ ADSON PEREIRA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO BLUE DE EFLUENTE AQUOSO  
POR ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO DERIVADO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO:  
ESTUDO DOS MECANISMOS DE REMOÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S235a Santos, José Adson Pereira dos.  
Avaliação da remoção do corante índigo blue de efluente aquoso por adsorvente de baixo custo derivado de resíduo siderúrgico : estudo dos mecanismos de remoção / José Adson Pereira dos Santos. – 2025.  
86 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2025.  
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
1. índigo blue. 2. lama de alto-forno. 3. dispersão coloidal. 4. mecanismo. 5. adsorção. I. Título.  
CDD 540
-

JOSÉ ADSON PEREIRA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO BLUE DE EFLUENTE AQUOSO  
POR ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO DERIVADO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO:  
ESTUDO DOS MECANISMOS DE REMOÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 29 /11 /2024

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Diego de Quadros Melo  
Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IF-Sertão PE)

---

Dr. Tiago Melo Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha mãe Lenilda, a minha esposa  
Macileide e à minha filha Estela.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por Sua infinita misericórdia, que me permitiram vivenciar grandes experiências.

À minha esposa, que esteve ao meu lado durante toda esta jornada, me apoiando e incentivando-me e por sua compreensão e abnegação.

À minha mãe ou meu pai e aos meus irmãos Lucas, Andreizy e Julia, que sempre me apoiaram e com quem sempre posso contar.

Aos meus amigos do DQAFQ, Andréa, Cristina, Dafne, Tiago, Jéssica e Klayton, por estarem sempre à disposição, pelo apoio, incentivo e compreensão, durante toda essa jornada.

Aos meus amigos Natália e Venícios, por todo incentivo, ajuda e disposição, pelas conversas e conselhos.

Aos colegas dos laboratórios LabPOA e LAT, Thiago Vasconcelos, Juliene, Rose, Joaquim, Jonas e Jefferson, e aos alunos de iniciação científica Inácio, Felipe, João Victor JV, João Victor, Mário, Pedro e Davi.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela oportunidade, compreensão, apoio e orientação indispensáveis.

Ao Prof. LD. Francisco Belmino Romero, por sua ajuda, dedicação, por seu empenho e conselhos valiosos.

Ao Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola, à Profa. Dra. Elisane Longhinotti e ao Prof. Antoninho Valentini, pelas valiosas colaborações e sugestões durante a qualificação.

À Me. Nádia Pitombeira, pela ajuda e disponibilidade na realização das análises de FTIR e potencial zeta.

Agradeço também ao Laboratório de Raios-X da UFC por fornecer a análise de DRX e FRX, ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) da UFC pelas análises de FTIR e a Central Analítica UFC/CT-INFRA/MCTI - SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES.

## RESUMO

O índigo blue (IB) é um dos corantes mais utilizados no tingimento de jeans e também um dos que representam maiores desafios do ponto de vista ambiental, principalmente devido à sua resistência à degradação. Esse fator exige a aplicação de múltiplos processos para a remoção eficaz desse corante, tornando o tratamento mais complexo e oneroso. Neste estudo, buscou-se investigar o processo de remoção do corante IB presente em efluente sintético utilizando um resíduo siderúrgico, a lama de alto-forno (LAF), como adsorvente de baixo custo. Para a realização dos experimentos, o corante foi disperso em solução aquosa com o agente dispersante naftaleno sulfonato de sódio (NSS), simulando o processo de tingimento industrial. A remoção foi avaliada por meio de ensaios em batelada, utilizando LAF previamente seca. A caracterização por FTIR, DRX, FRX, MEV, TG e adsorção/dessorção de  $N_2$  indicou que a LAF é formada principalmente por óxido de ferro apresentando uma estrutura meso e macroporosa em forma de agregados. As análises de caracterização juntamente com a modelagem cinética e de isotermas, evidenciaram os processos de adsorção do corante IB e do dispersante NSS pela LAF. Os resultados indicaram que a alta afinidade do dispersante NSS pela LAF, demonstrada pela alta taxa de remoção de 70% nos primeiros 2 minutos, foi atribuída à presença de óxidos na superfície do adsorvente, que promoveram a remoção do dispersante e facilitaram a floculação e sedimentação do IB. Os dados cinéticos foram melhor descritos pelos modelos de pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich, com base no coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,99$ ) e na soma dos erros quadráticos (SSE). A isoterma de adsorção foi melhor ajustada ao modelo de Langmuir ( $R^2 > 0,98$ , baixo SSE), com uma capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) de 25,89 mg g<sup>-1</sup> e fator de separação ( $R_L$ ) de 0,378, indicando que a adsorção de NSS pela LAF é favorável. A variação no pH, condutividade e concentração do dispersante indicou que o aumento no tamanho das partículas de IB é um fator limitante no processo de adsorção deste corante. Os resultados demonstraram que a remoção do corante IB pelo LAF ocorre por meio de processos de adsorção e floculação/sedimentação, resultando em uma remoção total de aproximadamente 80% após esses processos. Além disso, constatou-se que o sistema coloidal formado pelo IB desempenha um papel fundamental no mecanismo de remoção e, conseqüentemente, na eficiência do tratamento, o que abre novas perspectivas para o estudo e desenvolvimento de processos voltados ao tratamento de efluentes que contenham esse corante.

**Palavras-chave:** índigo blue; lama de alto-forno; dispersão coloidal; mecanismo; adsorção.

## ABSTRACT

Indigo blue (IB) is one of the most widely used dyes in denim dyeing and one of the most challenging from an environmental perspective, mainly due to its resistance to degradation. This characteristic necessitates the application of multiple processes to effectively remove this dye, making its treatment more complex and costly. This study investigated the removal process of IB dye present in synthetic effluent using a steelmaking by-product, blast furnace sludge (BFS), as a low-cost adsorbent. For the experiments, the dye was dispersed in an aqueous solution with sodium naphthalene sulfonate (SNS) as a dispersing agent, simulating the industrial dyeing process. The removal efficiency was evaluated through batch tests using pre-dried BFS. Characterization techniques, including FTIR, XRD, XRF, SEM, TGA, and N<sub>2</sub> adsorption/desorption, revealed that BFS primarily consists of iron oxide with a mesoporous and macroporous aggregate structure. The characterization analyses, along with kinetic and isotherm modeling, highlighted the adsorption processes of the IB dye and the SNS dispersant by BFS. The results indicated that the high affinity of the SNS dispersant for BFS, demonstrated by a high removal rate of 70% within the first 2 minutes, was attributed to the presence of oxides on the adsorbent surface, which promoted dispersant removal and facilitated the flocculation and sedimentation of IB. The kinetic data were best described by the pseudo-second-order (PSO) and Elovich models, based on the determination coefficient ( $R^2 > 0.99$ ) and the sum of squared errors (SSE). The adsorption isotherm was best fitted to the Langmuir model ( $R^2 > 0.98$ , low SSE), with a maximum adsorption capacity ( $q_{\max}$ ) of 25.89 mg g<sup>-1</sup> and a separation factor ( $R_L$ ) of 0.378, indicating that the adsorption of SNS by BFS is favorable. Variations in pH, conductivity, and dispersant concentration indicated that the increase in IB particle size is a limiting factor in the adsorption process of this dye. The results demonstrated that the removal of IB dye by BFS occurs through adsorption and flocculation/sedimentation processes, resulting in a total removal of approximately 80% after these processes. Furthermore, it was found that the colloidal system formed by IB plays a crucial role in the removal mechanism and, consequently, in the treatment efficiency, opening new perspectives for the study and development of processes aimed at treating effluents containing this dye.

**Keywords:** indigo blue; blast furnace sludge; colloidal dispersion; mechanism; adsorption.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Processo de produção do ferro gusa e geração de resíduos .....	19
Figura 2 – Parte do processo de tingimento com índigo blue .....	21
Figura 3 – Reação de redução oxidação do índigo blue utilizando ditonito de sódio .....	22
Figura 4 – Distribuição do leuco-índigo com a variação do pH .....	22
Figura 5 – Diagrama das etapas do processamento úmido .....	23
Figura 6 – Diagrama da dupla camada elétrica .....	27
Figura 7 – Representação esquemática da variação de $F_{el}$ , $F_A$ e $F_T$ em função de $h$ .....	29
Figura 8 – Índigo blue na sua forma solúvel, leuco-índigo, solução amarelo-esverdeada, e suspensão coloidal de índigo blue na forma insolúvel, de cor azul .....	31
Figura 9 – Procedimentos realizados para os estudos de remoção do IB por adsorção floculação/sedimentação .....	37
Figura 10 – Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier da LAF .....	42
Figura 11 – Espectro de FTIR: (a) LAF antes do processo de remoção, (b) corante índigo blue, (c) LAF após o processo de remoção e (d) dispersante NSS .....	43
Figura 12 – Difratoograma de raios-X obtido da LAF .....	45
Figura 13 – (a) isoterma de adsorção/dessorção de $N_2$ da LAF; (b) distribuição do tamanho de poros .....	46
Figura 14 – Curva TG e DTG da LAF, (a) antes da remoção do IB e (b) após remoção do IB .....	46
Figura 15 – Micrografias das amostras da LAF: (a)–(d) antes do ensaio de remoção .....	47
Figura 16 – Micrografias das amostras da LAF: (a)–(d) após ensaio de remoção .....	48
Figura 17 – Microscopia confocal de fluorescência da LAF após adsorção do dispersante .....	49
Figura 18 – Potencial zeta de suspensão da LAF em diferentes valores de pH .....	50
Figura 19 – (a) espectro UV-Vis da solução padrão de índigo blue; (b) curva de calibração do IB, condições 1% TEA e 0,2% NSS .....	52
Figura 20 – (a) Distribuição dos resíduos em relação aos níveis de concentração; (b) Distribuição normal dos resíduos em torno da média e (c) Histograma da distribuição dos resíduos .....	55

Figura 21 – (a) Efeito Tyndall em uma suspensão coloidal de índigo blue filtrada e (b) Distribuição do tamanho de partícula do índigo blue em uma suspensão coloidal após filtração .....	57
Figura 22 – Efeito da concentração do dispersante na estabilidade da suspensão coloidal de índigo blue: (a) após centrifugação a 3000 rpm por 1 minuto, logo após o preparo da suspensão; (b) estabilidade da suspensão coloidal após 24 horas em repouso a $28 \pm 2$ °C .....	58
Figura 23 – (a) espectro Uv-vis da remoção do índigo blue pela LAF em relação ao tempo de contato; (b) efeito do tempo de contato com a LAF na remoção do índigo blue. Dosagem da LAF $4,0 \text{ g L}^{-1}$ ; concentração inicial do IB $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; concentração inicial do NSS $30 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 10,0; condutividade $8,0 \text{ mS cm}^{-1}$ e temperatura $28$ °C .....	59
Figura 24 – Floculação/sedimentação da suspensão de IB com variação do tempo de repouso .....	60
Figura 25 – (a) Percentual de remoção do IB por floculação/sedimentação em repouso, após diferentes tempos de contato com a LAF; (b) Variação no diâmetro das partículas de IB após 0, 10, 60 e 120 minutos de contato com a LAF .....	61
Figura 26 – Variação do potencial zeta das partículas do corante IB e no adsorvente LAF após o contato. Condições experimentais: dosagem de LAF $4,0 \text{ g L}^{-1}$ ; concentração inicial de IB $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; concentração inicial de NSS $30 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 10,0; condutividade $8,0 \text{ mS cm}^{-1}$ ; temperatura $28$ °C .....	62
Figura 27 – Remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação com o aumento da dosagem de LAF. Condições experimentais: concentração inicial de IB $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; concentração inicial de NSS $30 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 10,0; condutividade $8,0 \text{ mS cm}^{-1}$ ; temperatura $28$ °C .....	63
Figura 28 – Remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação em função da variação do pH. Condições experimentais: dosagem de LAF $4,0 \text{ g L}^{-1}$ , concentração inicial do IB $200 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração inicial de NSS $30 \text{ mg L}^{-1}$ , condutividade $8,0 \text{ mS cm}^{-1}$ e temperatura $28$ °C .....	64
Figura 29 – Remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação em função da variação da condutividade. Condições experimentais: dosagem de LAF $4,0 \text{ g L}^{-1}$ , concentração inicial do IB $200 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração inicial do NSS $30 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10,0 e temperatura $28$ °C .....	65

Figura 30 – Remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação em função da variação da concentração do dispersante NSS. Condições experimentais: dosagem de LAF 4,0 g L <sup>-1</sup> , concentração inicial do IB 200 mg L <sup>-1</sup> ; pH 10,0, condutividade 8,0 mS cm <sup>-1</sup> e temperatura 28 °C .....	66
Figura 31 – Variação no tamanho das partículas do corante em diferentes temperaturas de contato com a LAF. Condições experimentais: dosagem da LAF de 4,0 g L <sup>-1</sup> , concentração inicial do IB 200 mg L <sup>-1</sup> ; concentração inicial do NSS 30 mg L <sup>-1</sup> ; pH 10,0 e condutividade de 8,0 mS cm <sup>-1</sup> .....	67
Figura 32 – Tamanho das partículas do corante em diferentes concentrações iniciais de IB em contato com a LAF. Condições experimentais: dosagem de LAF de 4,0 g L <sup>-1</sup> , pH 10,0 e condutividade de 8,0 mS cm <sup>-1</sup> .....	68
Figura 33 – Remoção do NSS em função do tempo de contato com a LAF. Condições experimentais: dosagem de LAF 4,0 g L <sup>-1</sup> , concentração inicial de NSS 30 mg L <sup>-1</sup> , temperatura 28 °C, pH 10,0 e condutividade 8,0 mS cm <sup>-1</sup> .....	69
Figura 34 – Ajuste não linear dos modelos cinéticos: (a) pseudo-primeira ordem; (b) pseudo-segunda ordem; (c) Elovich; (d) Weber-Morris e (e) gráfico de $qt$ versus $t^{1/2}$ para o intervalo de 0 a 10 minutos .....	70
Figura 35 – Ajuste não linear dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção de NSS por LAF .....	71
Figura 36 – Ajuste não linear dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do IB por LAF .....	72
Figura 37 – Processos envolvidos na remoção do IB pela LAF .....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da solução estoque e do banho de tingimento .....	22
Tabela 2 – Poluentes associados às etapas do processamento úmido .....	23
Tabela 3 – Relação dos reagentes utilizados nos procedimentos experimentais .....	29
Tabela 4 – Condições operacionais para análise de metais por espectrometria de absorção atômica com chama, utilizando chama de Ar/Acetileno .....	36
Tabela 5 – Modelos de isoterma de adsorção aplicados aos dados experimentais .....	39
Tabela 6 – Modelos de cinética de adsorção aplicados aos dados experimentais .....	41
Tabela 7 – Composição química da LAF determinada por FRX antes e após ensaios de remoção .....	44
Tabela 8 – Concentração dos metais lixiviados da LAF com relação ao pH; dosagem $8 \text{ g L}^{-1}$ , agitação por 24 horas à $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , determinação por espectrometria de absorção atômica com chama .....	51
Tabela 9 – ANOVA para método linear .....	53
Tabela 10 – Estimativa dos coeficientes e estatística dos parâmetros .....	53
Tabela 11 – Parâmetros para o cálculo do teste de Cochran .....	54
Tabela 12 – Dados da análise para falta de ajuste do modelo linear .....	55
Tabela 13 – Comparação dos valores de LD e LQ para diferentes métodos analíticos para determinação do IB .....	56
Tabela 14 – Comparação entre os percentuais de remoção de IB para diferentes métodos de remoção .....	61
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos para adsorção do NSS na LAF .....	70
Tabela 16 – Parâmetros isoterma para adsorção do NSS na LAF .....	71
Tabela 17 – Parâmetros isoterma para adsorção do IB na LAF .....	72

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	OBJETIVOS .....	17
2.1	Objetivo geral .....	17
2.2	Objetivos específicos .....	17
3	REVISÃO DE LITERATURA .....	18
3.1	Resíduo siderúrgico .....	18
3.2	Indústria de denim .....	20
3.3	Efluente têxtil .....	23
3.4	Estabilidade coloidal .....	24
4	METODOLOGIA .....	29
4.1	Reagentes e materiais .....	29
4.2	Preparação do efluente sintético .....	30
4.3	Preparação da solução padrão e obtenção da curva de calibração do índigo Blue .....	31
4.4	Validação do método analítico .....	32
4.4.1	<i>Linearidade</i> .....	32
4.4.2	<i>Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)</i> .....	32
4.4.3	<i>Exatidão</i> .....	33
4.4.4	<i>Precisão</i> .....	33
4.5	Caracterização da lama de alto-forno (LAF) antes e após remoção do IB .....	33
4.5.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	34
4.5.2	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	34
4.5.3	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i> .....	34
4.5.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	34
4.5.5	<i>Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub></i> .....	34
4.5.6	<i>Microscopia de fluorescência confocal</i> .....	35
4.5.7	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i> .....	35
4.5.8	<i>Análise de potencial zeta da LAF com variação do pH</i> .....	35
4.5.9	<i>Concentração de metais lixiviados da LAF com variação do pH</i> .....	35
4.6	Estudo da remoção do índigo blue (IB) .....	36
4.6.1	<i>Efeito do tempo de contato no espectro de absorção UV-Vis e na remoção</i>	

	<i>do IB</i> .....	37
4.6.2	<i>Efeito da dosagem da LAF, pH, condutividade e concentração do dispersante na remoção do IB</i> .....	38
4.6.3	<i>Efeito da adsorção no potencial zeta do efluente sintético e da LAF</i> .....	38
4.6.4	<i>Determinação do tamanho das partículas do IB no efluente sintético</i> .....	38
4.6.5	<i>Isoterma de adsorção do corante índigo blue</i> .....	39
4.6.6	<i>Remoção do NSS pela LAF</i> .....	40
4.6.7	<i>Cinética e isoterma de adsorção do NSS</i> .....	40
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
5.1	<b>Caracterização da lama do alto forno (LAF)</b> .....	42
5.1.1	<i>Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ante e após remoção do IB</i> .....	42
5.1.2	<i>Caracterização por fluorescência de Raios-X (FRX) antes e após remoção IB</i> ..	44
5.1.3	<i>Caracterização por difração de raios-X (DRX)</i> .....	44
5.1.4	<i>Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub></i> .....	45
5.1.5	<i>Análise termogravimétrica da LAF antes e após remoção do IB</i> .....	46
5.1.6	<i>Análise da LAF por MEV antes e após remoção do IB</i> .....	47
5.1.7	<i>Análise da LAF por microscopia de fluorescência confocal após adsorção do dispersante NSS</i> .....	48
5.1.8	<i>Potencial zeta da LAF com a variação do pH</i> .....	49
5.1.9	<i>Teste de lixiviação de metais da LAF em diferentes valores de pH</i> .....	50
5.2	<b>Validação de método para quantificar o corante IB no efluente aquoso</b> .....	51
5.2.1	<b>Linearidade</b> .....	52
5.2.1.1	<i>Avaliação estatística dos parâmetros da curva de calibração e linearidade</i> .....	52
5.2.1.2	<i>Avaliação da homocedasticidade e da normalidade</i> .....	53
5.2.1.3	<i>Teste para ajuste da regressão</i> .....	55
5.2.2	<b>Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)</b> .....	55
5.2.3	<b>Exatidão</b> .....	56
5.2.4	<b>Precisão</b> .....	56
5.3	<b>Caracterização do efluente sintético</b> .....	56
5.4	<b>Efeito da concentração do dispersante na estabilidade do efluente sintético</b> ....	58
5.5	<b>Estudo de remoção do índigo blue</b> .....	59
5.5.1	<i>Efeito do tempo de contato LAF efluente no espectro UV-vis e na remoção do IB por adsorção</i> .....	59

5.5.2	<i>Efeito do tempo de contato LAF efluente na remoção do IB por floculação/sedimentação</i> .....	59
5.5.3	<i>Efeito da interação adsorbato-adsorvente na variação do potencial zeta</i> .....	62
5.5.4	<i>Efeito da dosagem do adsorvente, pH inicial, condutividade e concentração do dispersante NSS na remoção do IB por adsorção, floculação/sedimentação</i> .....	62
5.5.4.1	<i>Efeito da dosagem do adsorvente (LAF)</i> .....	63
5.5.4.2	<i>Influência do pH</i> .....	64
5.5.4.3	<i>Efeito da condutividade</i> .....	64
5.5.4.4	<i>Influência da concentração do dispersante NSS</i> .....	65
5.5.5	<i>Efeito da variação da temperatura e concentração do IB no tamanho de partícula da suspensão após contato com a LAF</i> .....	66
5.5.5.1	<i>Efeito da temperatura</i> .....	66
5.5.5.2	<i>Efeito da concentração do índigo blue</i> .....	67
5.5.6	<i>Aplicação dos modelos teóricos</i> .....	68
5.5.6.1	<i>Estudo de remoção do dispersante NSS</i> .....	68
5.5.6.2	<i>Cinética de adsorção do NSS</i> .....	69
5.5.6.3	<i>Isoterma de adsorção do NSS</i> .....	70
5.5.6.4	<i>Isoterma de adsorção do IB pela LAF</i> .....	71
5.6	<b>Proposta de mecanismos de remoção</b> .....	72
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	74
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	77

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de aço gera grandes volumes de resíduos sólidos, como poeiras, lamas e escórias. Estima-se que, para cada tonelada de aço produzida, sejam geradas até 4 toneladas de resíduos (Das *et al.*, 2007). O descarte inadequado desses materiais em pilhas, barragens e aterros representa riscos significativos ao meio ambiente e à saúde humana. O reaproveitamento desses resíduos é uma estratégia eficaz para mitigar esses riscos, além de oferecer oportunidades para melhorar a eficiência dos processos siderúrgicos e atender às crescentes demandas por sustentabilidade.

A lama de alto-forno (LAF) é um resíduo siderúrgico gerado durante as etapas de despoeiramento úmido, composta principalmente por partículas de coque e minério. Esse material pode conter entre 20% e 40% de ferro, além de outros metais, como cálcio, magnésio, zinco e chumbo (Mansfeldt; Dohrmann, 2004). Diversos estudos têm investigado o potencial da LAF como adsorvente de baixo custo para a remoção de poluentes, incluindo fosfato (Silva, *et al.*, 2022), metais pesados (Soria-Aguilar *et al.*, 2021; López-Delgado; Pérez; López, 1998) e corante (Zhao *et al.*, 2016).

O índigo blue (IB) é o principal corante utilizado no tingimento de denim (jeans azul). Devido às suas propriedades físico-químicas, esse corante confere características específicas ao tecido, facilitando o processo de acabamento e personalização, essenciais para a indústria de vestuário (Choudhury, 2017). Em 2019, o mercado de jeans movimentou aproximadamente 90 bilhões de dólares, com estimativas de crescimento anual de 6,8%. Esse aumento expressivo na produção também resulta em um crescente consumo de recursos e na geração de resíduos (Uncu *et al.*, 2020).

Em média, são utilizados entre 50 a 100 L de água para produzir 1 kg de tecido (Mahmood, 2012), o que representa um consumo elevado de água e a geração de grandes volumes de efluentes contendo corantes e outras substâncias empregadas no processamento têxtil. Estima-se que até 20% de todo corante utilizado no tingimento seja perdido nos efluentes (Buscio; Crespi; Gutiérrez-Bouzán, 2014), o que constitui um desafio para o tratamento, considerando as características recalcitrantes de diversos tipos de corantes.

O IB é um corante pouco solúvel ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) em meio aquoso, por isso precisa ser reduzido à sua forma solúvel (leuco-índigo) para ser aplicado nas fibras. A forma leuco-índigo, no entanto, é extremamente instável e rapidamente se oxida, voltando à forma insolúvel de IB em contato com o oxigênio. Esse mecanismo é fundamental no processo de tingimento com índigo blue: inicialmente, o corante é reduzido à forma solúvel e adsorvido pelas fibras. Em

seguida, ao ser exposto ao oxigênio do ar, ele se oxida novamente, retornando à forma insolúvel de IB, ficando fixado fisicamente à fibra (Paul; Blackburn; Bechtold, 2021; Choudhury, 2017).

Os efluentes têxteis contendo IB apresentam intensa coloração, elevada demanda química de oxigênio (DQO), altos níveis de sólidos suspensos, pH elevado e a presença de substâncias auxiliares, como dispersantes e surfactantes, além de uma variedade de subprodutos formados durante o processo de tingimento (Rai *et al.*, 2021). No efluente, o IB permanece insolúvel, mas, devido à presença de substâncias auxiliares como dispersantes, as partículas formam uma dispersão estável que dificulta a sedimentação (Rai *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022). Esse comportamento contribui para a geração de um efluente com compostos de difícil degradação, que requer múltiplas etapas de tratamento (Paul, Blackburn; Bechtold, 2021; Fongsatitkul *et al.*, 2004).

Diferentes métodos de tratamento foram propostos para águas residuais contendo IB, incluindo tratamento biológico (Khelifi *et al.*, 2008), coagulação e floculação (Albuquerque *et al.*, 2013), eletrocoagulação (Zaldivar-Díaz *et al.*, 2023), processos oxidativos avançados (Almazán-Sánchez *et al.*, 2017), filtração (Sahinkaya *et al.*, 2008) e adsorção (Zhu *et al.*, 2016). Entretanto, não foram encontrados estudos que tenham considerado a natureza coloidal do IB no efluente aquoso. Conseqüentemente, a influência do pH e da força iônica na estabilidade do corante não é considerada. Além disso, o papel de agentes auxiliares, como dispersantes, também é negligenciado, dificultando o desenvolvimento de métodos eficazes para o tratamento de águas residuais contendo IB.

No geral, os resíduos de aço não têm uso comercial significativo, e uma parcela ainda é descartada em lagoas ou aterros sanitários. O descarte inadequado desses subprodutos pode levar à poluição da água e do solo, interromper os ciclos ecológicos e representar riscos ambientais (Dieguez *et al.*, 2019; Conejo *et al.*, 2020). A conversão de cinzas volantes em zeólitas é uma alternativa viável para a reciclagem desse material, dado seu alto teor de sílica e alumínio, componentes fundamentais na formação de zeólitas (Amoni *et al.*, 2022; Santos *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2023). No entanto, esse processo incorre em custos adicionais de produção. Por outro lado, utilizar esses resíduos em sua forma natural como potenciais adsorventes de corantes pode oferecer benefícios econômicos e ambientais significativos (Santos *et al.*, 2025).

Neste estudo, investigou-se a remoção do corante IB de efluente aquoso sintético utilizando a LAF, um resíduo siderúrgico abundante e de baixo custo. Pela primeira vez, os mecanismos envolvidos na remoção do IB foram investigados considerando a influência do sistema coloidal, destacando-se o papel do dispersante na estabilidade das partículas do corante,

bem como a influência do pH e da condutividade nos processos de remoção. Além disso, foi desenvolvido e validado um método espectrofotométrico para quantificação do corante em efluentes aquosos. As análises de caracterização da LAF, realizadas antes e após a remoção do IB, juntamente com a avaliação da distribuição do tamanho de partículas, do potencial zeta e das modelagens cinéticas e de isothermas de adsorção, forneceram insights valiosos sobre os mecanismos envolvidos na remoção do IB.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Investigar o processo de remoção do corante índigo blue (IB) presente em efluente sintético utilizando um resíduo siderúrgico, a lama de alto-forno (LAF), como adsorvente de baixo custo.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o efluente sintético quanto às propriedades físicas, como potencial zeta e diâmetro das partículas, para evidenciar a formação de um sistema coloidal;
- Desenvolver um método espectrofotométrico para quantificar o corante IB em amostras de efluente aquoso;
- Caracterizar a LAF, usando as técnicas de FTIR, DRX, FRX, MEV, TG e adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a fim de relacioná-las com os aspectos da remoção do IB;
- Avaliar os efeitos do pH, condutividade, dosagem do adsorvente e concentração do dispersante naftaleno sulfonato de sódio (NSS) na remoção do IB;
- Aplicar modelos teóricos de cinética e isoterma para estudar os mecanismos envolvidos na remoção do IB de efluentes aquosos;
- Propor mecanismos da remoção do corante IB utilizando LAF como adsorvente;
- Verificar o potencial da lama de alto-forno (LAF) na remoção do corante índigo blue.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Resíduo siderúrgico

O Brasil produziu 32 milhões de toneladas de aço em 2020, representando 54,9% da produção total da América Latina. De acordo com dados do Instituto Aço Brasil (2021), o processo de fabricação de aço gera aproximadamente 662 kg de coprodutos e resíduos para cada tonelada de aço produzida.

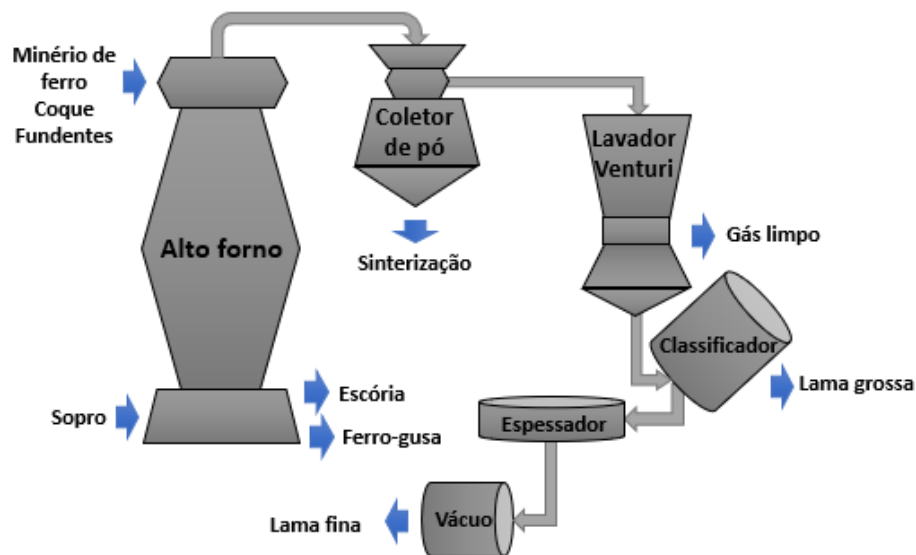
Os produtos de aço podem ser obtidos por duas principais rotas: a redução do minério de ferro em altos-fornos e a siderurgia com forno a arco elétrico, utilizada para a fusão de sucata metálica (Geerdes *et al.*, 2020). A rota baseada no uso do alto-forno envolve a redução do minério de ferro, que pode estar na forma de minério granulado, sinter ou pelotas, utilizando fundentes e coque (Helle; Helle; Saxén, 2011). O ferro fundido produzido no alto-forno, conhecido como ferro-gusa, apresenta cerca de 4% de carbono, além de outras impurezas. Para a obtenção de aço de alta qualidade, essas impurezas devem ser removidas. O refinamento do ferro gusa ocorre em um forno de oxigênio básico, no qual o oxigênio de alta pureza é injetado para oxidar e remover as impurezas (Germeshuizen; Blom, 2013).

As principais matérias-primas empregadas na produção de aço incluem o minério de ferro, o coque ou carvão vegetal e os fundentes. O minério de ferro pode apresentar diferentes formas mineralógicas, como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e limonita (óxidos de ferro hidratados), sendo a hematita e a magnetita as mais importantes comercialmente. O principal agente redutor utilizado é o coque metalúrgico, produzido pela destilação do carvão mineral a uma temperatura de aproximadamente 1000 °C, que também atua como fonte de calor no processo. Os fundentes, por sua vez, são materiais adicionados à carga com o objetivo de formar escórias que capturam impurezas, controlando sua composição, basicidade/acidez e potencial de oxidação. Normalmente, os fundentes consistem em óxidos ou carbonatos de cálcio, magnésio, silício ou bário (Mourão, 2007).

Para a produção do ferro-gusa, o minério de ferro, o coque ou carvão vegetal e os fundentes são carregados pela parte superior do alto-forno. A carga sólida desce contracorrente dos gases ascendentes, gerados pela injeção de ar na base do forno. A combustão do coque resulta na formação de gases quentes, que promovem a redução e a fusão dos óxidos de ferro. O ferro fundido e a escória são extraídos pela base do forno, enquanto os gases gerados são captados na parte superior para reaproveitamento ou tratamento (Helle; Helle; Saxén, 2011; Mourão, 2007).

Os principais coprodutos e resíduos gerados durante a produção do aço incluem: lamas (2%), pós e finos (8%), agregados siderúrgicos de aciaria (29%), agregados siderúrgicos de alto-forno (39%) e outros materiais (20%). As principais aplicações desses materiais estão distribuídas da seguinte forma: 76% são utilizados como base e sub-base para pavimentação de estradas, 5% para nivelamento de terrenos, 3% na produção de cimento, 2% em aplicações agronômicas, e os 14% restantes em outras finalidades diversas (Instituto Aço Brasil, 2021). A Figura 1 apresenta uma visão geral do processo de produção do ferro-gusa, destacando as etapas principais e os resíduos gerados.

Figura 1 – Processo de produção do ferro gusa e geração de resíduos



Fonte: elaborada pelo autor.

Os gases gerados no alto-forno são captados e submetidos a diversos processos de tratamento antes de sua liberação na atmosfera. Durante a etapa de despoeiramento, ocorre a separação de partículas, originando um pó grosso, frequentemente reaproveitado na própria siderúrgica, e uma lama fina (Andersson *et al.*, 2019). Embora esta lama fina contenha altos teores de ferro e carbono, sua reutilização é inviabilizada devido à presença de zinco, chumbo e metais alcalinos que podem comprometer o funcionamento do alto-forno (Das *et al.*, 2007).

A lama de alto-forno (LAF) é composta predominantemente por óxido de ferro (20 a 50%) e coque, além de outros compostos em menores concentrações, como óxidos de alumínio, silício, zinco e chumbo, bem como carbonatos e óxidos de cálcio e magnésio (López-Delgado; Pérez; López, 1998; Mansfeldt; Dohrmann, 2004). Devido à sua composição complexa, este resíduo geralmente apresenta dificuldades para reutilização, sendo

frequentemente descartado por meio de empilhamento ou disposição em aterros superficiais (Andersson *et al.*, 2019).

Diversas alternativas têm sido investigadas para a reutilização da lama de alto-forno, com o objetivo de reduzir seu impacto ambiental e agregar valor ao resíduo (Das *et al.*, 2007). Entre as estratégias propostas, destacam-se a remoção de álcalis por separação granulométrica, a partir da separação das frações mais concentrada (Das *et al.*, 2002), a lixiviação de zinco e chumbo utilizando ácidos (Herck *et al.*, 2000), a separação de zinco por flotação (Piecuch; Dabrowska, 1938 *apud* Das *et al.*, 2007), a recuperação de coque por flotação (Das *et al.*, 2002), a extração de magnetita por separação magnética (Das *et al.*, 2002), reciclagem da fração de baixo teor de zinco por meio de briquetes aglomerados a frio (Andersson *et al.*, 2019; Drobíková *et al.*, 2016) e a aplicação da lama como adsorvente de baixo custo para diferentes tipos de poluentes (Silva *et al.*, 2022; López-Delgado; Pérez; López, 1998; Soria-Aguilar *et al.*, 2021).

### 3.2 Indústria de denim

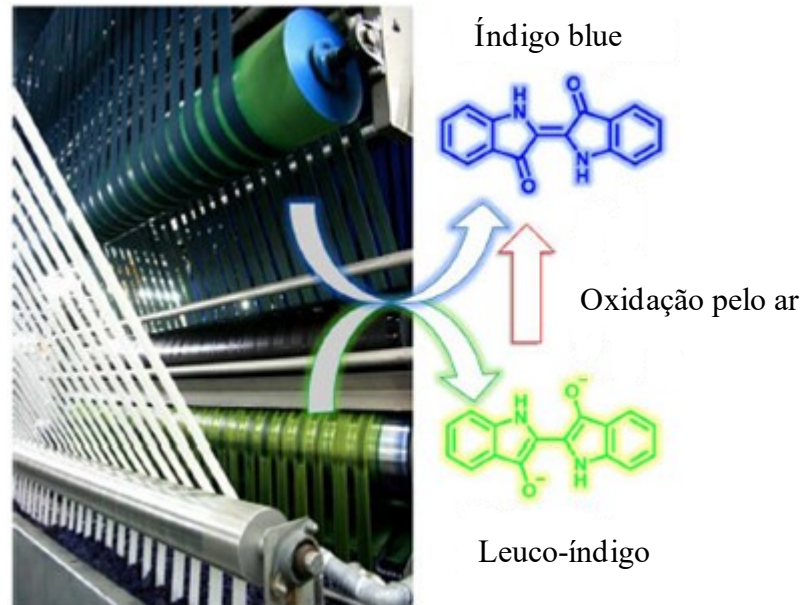
O tecido denim é um dos materiais mais utilizados no mundo, impulsionando um mercado que movimentou cerca de 90 bilhões de dólares em 2019 (Aki *et al.*, 2020). Principalmente utilizado na confecção de jeans, o denim é valorizado por sua alta solidez de cor e resistência à luz e umidade — qualidades conferidas pelo corante índigo blue, amplamente empregado no tingimento. Além disso, a adsorção do índigo blue (IB) apenas na superfície das fibras permite a criação de uma variedade de peças, agregando versatilidade ao vestuário confeccionado com esse tecido (Benkhaya; M'rabet; Harfi, 2020; Kaplan; Seferoğlu, 2023).

O IB é classificado como corante indigoide em relação ao grupo cromóforo e classificado como corante de cuba quanto à forma de aplicação, devido à sua insolubilidade, que requer sua redução em cubas para aplicação nas fibras (Benkhaya *et al.*, 2020). O IB apresenta notável estabilidade ambiental, atribuída à sua capacidade de formar ligações de hidrogênio tanto intermoleculares quanto intramoleculares (Volkov *et al.*, 2020). Industrialmente, o IB é sintetizado a partir da anilina, em um processo proposto por Heumann e posteriormente aprimorado por Johannes Pflieger em 1901 (Reva; Lapinski; Nowak, 2024)

O processo de tingimento com IB envolve a imersão dos fios em um banho de tingimento contendo leuco-índigo por um período de 12 a 20 segundos. Em seguida, os fios são prensados para remover entre 70% e 80% da umidade. Após essa etapa, os fios são expostos ao ar por aproximadamente 80 segundos para promover a oxidação do leuco-índigo. Esse processo

pode ser repetido de quatro a oito vezes, dependendo da tonalidade desejada. Posteriormente, os fios são lavados em diversos banhos de água para remover o corante não fixado e, então, passam para as etapas de acabamento (Choudhury, 2017; Paul; Blackburn; Bechtold, 2021). A Figura 2 mostra parte do processo de tingimento utilizando o índigo blue.

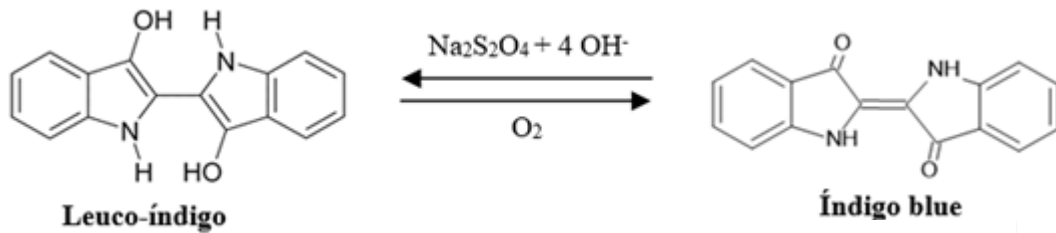
Figura 2 – Parte do processo de tingimento com índigo blue



Fonte: adaptada de Kaplan e Seferoğlu (2023).

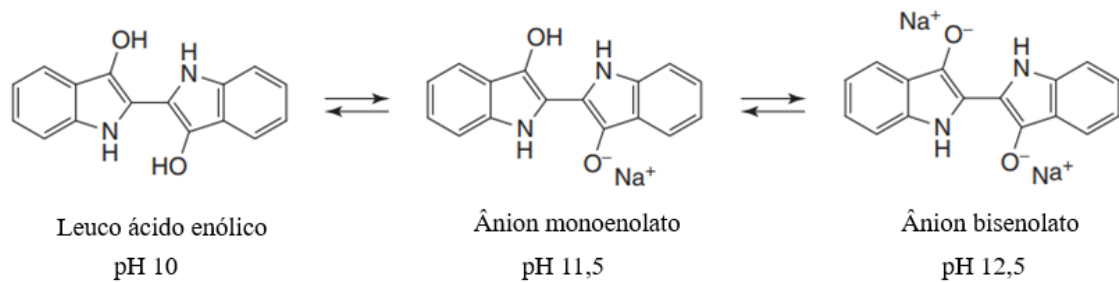
O banho de tingimento é preparado convertendo o IB em sua forma reduzida, leuco-índigo, por meio de uma reação com ditonito de sódio em meio alcalino, conforme ilustrado na Figura 3. Durante o processo, parâmetros como pH e a concentração de ditonito são constantemente monitorados e ajustados para garantir a uniformidade do tingimento. O pH influencia diretamente a distribuição das espécies de leuco-índigo em solução. Dependendo do pH, o leuco-índigo pode existir em três formas: a forma ácida enólica não iônica, o ânion monoenolato e o ânion bisenolato, conforme mostrado na Figura 4. Entre essas formas, o ânion monoenolato apresenta maior afinidade pela fibra, proporcionando maior rendimento e uniformidade no tingimento. Para favorecer essa espécie, o pH precisa ser mantido em uma faixa de 10,8 a 11,2 (Choudhury, 2017; Paul; Blackburn; Bechtold, 2021).

Figura 3 – Reação de redução oxidação do índigo blue utilizando ditionito de sódio



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4 – Distribuição do leuco-índigo com a variação do pH



Fonte: elaborada pelo autor.

Uma formulação para preparo do banho de tingimento foi proposta por Shore, (1995) apud Choudhury, (2017). A Tabela 1 mostra a composição da solução estoque e do banho de tingimento. A solução estoque é preparada aquecendo a solução entre 60 – 65 °C por 15 a 30 minutos.

Tabela 1 – Composição da solução estoque e do banho de tingimento

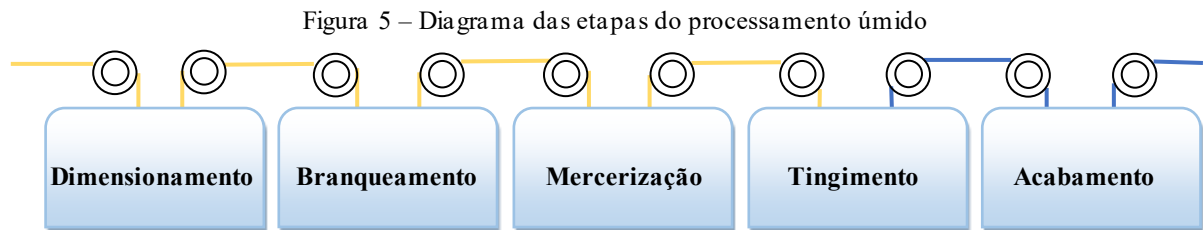
<b>Solução estoque</b>	
<b>Composição</b>	<b>Concentração</b>
Índigo blue	80,0 g L <sup>-1</sup>
Agente dispersante (Setamol WS)	4,0 g L <sup>-1</sup>
Agente umectante	1,0 g L <sup>-1</sup>
Hidróxido de sódio (27% em massa)	130 mL L <sup>-1</sup>
Ditionito de sódio	60,0 g L <sup>-1</sup>
<b>Banho de tingimento</b>	
Hidróxido de sódio (27% em massa)	5,0 mL L <sup>-1</sup>
Ditionito de sódio	1,5 g L <sup>-1</sup>
Solução estoque	62,5 mL L <sup>-1</sup>

Fonte: Shore, (1995) apud Choudhury, (2017).

### 3.3 Efluente têxtil

Durante o processamento das fibras, entre 5 e 15 litros de água são consumidos para o preparo de 1 kg de tecido, e até 20% do corante pode ser perdido nas etapas de tingimento e acabamento. Esse processo gera grandes volumes de efluentes contaminados com corantes, substâncias auxiliares e subprodutos, que contribuem para a formação de um efluente de difícil degradação, demandando múltiplas etapas de tratamento (Paul; Blackburn; Bechtold, 2021).

A intensa coloração desses efluentes representa um risco significativo para os corpos d'água, afetando diretamente a atividade fotossintética das plantas e comprometendo o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. Além disso, a mineralização de corantes aromáticos e heterocíclicos apresenta grande desafio, devido à formação de subprodutos altamente tóxicos para o meio ambiente e a saúde humana. O processamento úmido, que inclui as etapas de pré-tratamento, tingimento e acabamento, é responsável pela maior parte dos efluentes e constitui a principal fonte de contaminantes nas águas residuais. (Khan *et al.*, 2023; Panhwar *et al.*, 2024). A Figura 5 apresenta o diagrama das etapas que envolve o processamento úmido.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Tabela 2 apresenta os principais poluentes associados às etapas do processamento úmido (Dasgupta *et al.*, 2015; Holkar *et al.*, 2016; Khan *et al.*, 2023; Madhu; Chakraborty, 2017).

Tabela 2 – poluentes associados às etapas do processamento úmido

<b>Etapas do processamento úmido</b>	<b>Poluentes</b>
Dimensionamento	Enzimas, peróxido de hidrogênio e ácidos
Branqueamento	Peróxido de hidrogênio e ácido peracético
Mercerização	Hidróxido de sódio concentrado
Tingimento	Corantes, surfactantes, antiespumantes, dispersantes e outros aditivos
Acabamento	Amaciantes, corantes, biocidas, solventes e resinas

Fonte: elaborada pelo autor.

Em geral, o efluente têxtil apresenta uma composição complexa devido à presença de corantes, sais inorgânicos, enxofre, fosfatos, metais tóxicos como chumbo, arsênio e mercúrio, além de substâncias auxiliares como surfactantes, dispersantes e umectantes. Normalmente, esses efluentes apresentam altas temperaturas e elevados valores de pH. Compostos coloidais, como corantes, resinas e ceras, que aumentam a carga de matéria orgânica e conferem coloração e odores desagradáveis ao efluente (Holkar *et al.*, 2016; Khan *et al.*, 2023).

A relação DQO/DBO é um indicativo importante por permitir estimar a biodegradabilidade do efluente. Quando essa relação é inferior a 2,5, o tratamento biológico é uma alternativa viável; para valores entre 2,5 e 3,5, torna-se necessário avaliar a eficiência da aplicação dos métodos físico-químicos ou biológicos. Para valores superiores a 3,5, métodos biológicos não são suficientes, sendo necessários combinar os tratamentos físico-químicos para uma remoção eficaz (Pepper *et al.*, 1996 *apud* Kumar; Dhall; Kumar, 2010; Ramos, *et al.*, 2021). De modo geral, os efluentes têxteis apresentam uma relação DQO/DBO superior a 3,5, o que torna necessária a combinação de diferentes métodos de tratamento (Azanaw *et al.*, 2022).

Segundo Orhon, Babuna e Insel (2001), o elevado teor de sólidos suspensos e a baixa concentração de nutrientes, em relação à demanda química de oxigênio (DQO), representam características limitantes para aplicação de tratamentos biológicos aos efluentes têxteis. Como consequência, esse tipo de efluente requer pré-tratamento e longos tempos de retenção para uma remoção adequada dos contaminantes utilizando tratamento biológico.

### **3.4 Estabilidade coloidal**

Sistemas coloidais são formados por partículas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na faixa de 1 nm a 1  $\mu$ m. Algumas propriedades físico-químicas são especialmente importantes para a investigação desses sistemas, incluindo as dimensões das partículas, sua forma e flexibilidade, propriedades de superfície, interações partícula-partícula e interações partícula-solvente (Shaw, 1975). Algumas propriedades características dos coloides decorrem de suas dimensões, como a grande área superficial, que possibilita o desenvolvimento de fenômenos como a adsorção e a formação de uma dupla camada elétrica. Em decorrência disso, as propriedades das partículas podem diferir significativamente das propriedades da matéria em massa, bem como das moléculas e átomos correspondentes (Hiemenz; Rajagopalan, 1997).

O termo estabilidade em sistemas coloidais está diretamente relacionado à

estabilidade cinética frente ao processo de agregação, embora, do ponto de vista termodinâmico, esses sistemas sejam instáveis. Consequentemente, um sistema coloidal tende a se agregar espontaneamente, formando partículas maiores ao longo do tempo, um processo que em alguns casos pode levar dias ou até anos (Hiemenz; Rajagopalan, 1997). A estabilidade de suspensões contra a agregação é governada pelas forças que atuam entre as partículas, incluindo as forças de atração de van der Waals, a repulsão eletrostática e a estabilização estérica, esta última resultante da adsorção de polímeros na superfície das partículas (Overbeek, 1977).

Uma teoria quantitativa que descreve a estabilidade e a instabilidade de sistemas coloidais foi proposta, de forma independente, por Derjaguin e Landau (Derjaguin; Landau, 1941), e por Verwey e Overbeek (Verwey; Overbeek, 1948). Conhecida como teoria DLVO, ela serve como base para explicar os fenômenos relacionados à estabilidade coloidal. Essa teoria combina as forças de atração de van der Waals com as forças de repulsão da dupla camada elétrica. A partir dessa combinação, é possível estabelecer uma curva de energia em função da distância entre as partículas, permitindo descrever as condições de estabilidade ou instabilidade do sistema coloidal (Tadros, 2011).

Para átomos e moléculas individuais, as forças de atração de van der Waals resultam da contribuição de três tipos de interação: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão de London. No entanto, como as partículas coloidais são formadas por agregados de moléculas ou átomos, as interações dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido tendem a se cancelar devido à sua natureza vetorial. Assim, as forças de dispersão de London são as principais responsáveis pela atração entre partículas coloidais. Essas forças são explicadas em termos de flutuações de carga dentro de átomos ou moléculas, associadas ao movimento dos elétrons (Tadros, 2011).

A energia de atração de London tem um alcance muito curto, sendo inversamente proporcional à sexta potência da distância intermolecular. Em uma primeira aproximação, às forças de atração de London podem ser consideradas aditivas, permitindo calcular a energia de atração entre duas partículas somando as interações existentes entre todos os pares de moléculas atuando entre as partículas (Tadros, 2011). A energia de atração de van der Waals entre duas partículas coloidais idênticas, com raio  $R$ , separadas por uma distância  $h$  no vácuo, é descrita pela Equação 1.

$$F_A = -\frac{A_{11}}{6} \left[ \frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left( \frac{s^2-4}{s^2} \right) \right] \quad (1)$$

Onde  $s=(2R+h)/R$  e  $A_{11}$  é a constante de Hamaker, dada pela Equação 2, em que  $\beta_{11}$  corresponde à constante de dispersão de London, associada à interação entre átomos ou moléculas, enquanto  $q$  é o número de átomos ou moléculas por unidade de volume.

$$A_{11} = \pi^2 q^2 \beta_{11} \quad (2)$$

Para distâncias de separação muito curta entre as partículas ( $h \ll R$ ) a Equação 1 pode ser aproximada pela Equação 3.

$$F_A = -\frac{RA_{11}}{12h} \quad (3)$$

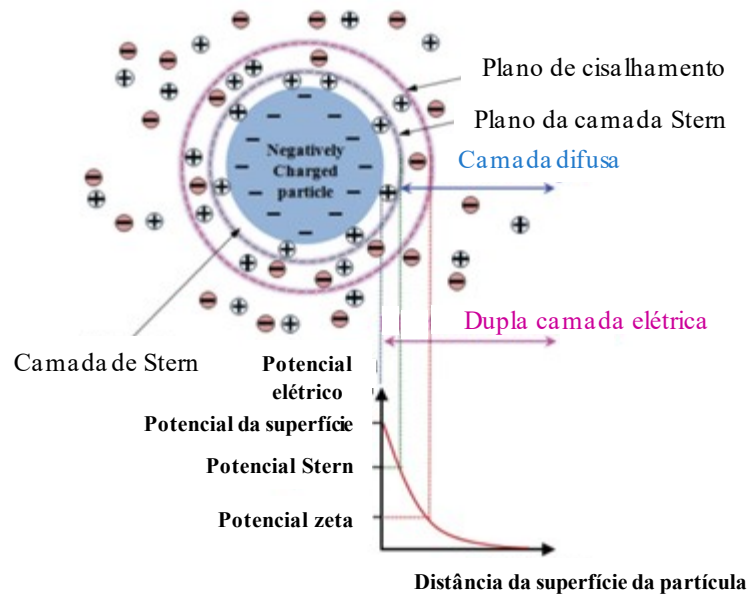
As equações apresentadas anteriormente aplicam-se ao caso de partículas no vácuo. No entanto, na presença de um meio de dispersão entre as partículas, a constante de Hamaker deve ser substituída por uma constante efetiva, calculada de acordo com a Equação 4.

$$A_{12} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 \quad (4)$$

Onde as constantes  $A_{11}$  e  $A_{22}$  referem-se, respectivamente, ao meio de dispersão e às partículas. A atração entre as partículas será menos intensa quando estas forem quimicamente semelhantes ao meio de dispersão, pois  $A_{11}$  e  $A_{22}$  terão valores próximos, resultando em um valor reduzido para  $A_{12}$  (Shaw, 1975).

A formação da dupla camada elétrica pode ser atribuída a processos como a dissociação de grupos funcionais presentes na superfície das partículas (OH, COOH, SO<sub>4</sub>Na) e à adsorção de espécies iônicas específicas, como surfactantes e dispersantes (Hiemenz; Rajagopalan, 1997). A dupla camada elétrica é explicada pela separação de cargas, causada pela adsorção de íons específicos na superfície da partícula, conforme proposto por Stern. Esse processo gera uma carga superficial, que é compensada pela distribuição desigual de contra-íons e co-íons na solução circundante, formando a camada difusa, de acordo com o modelo de Gouy e Chapman. O potencial na superfície  $\Psi_0$  decresce linearmente até um valor  $\Psi_d$  localizado no centro dos contra-íons na camada de Stern. A partir desse ponto, o potencial diminui exponencialmente com o aumento da distância  $h$ , atingindo zero na solução em massa (Tadros, 2011). A Figura 6 apresenta um esquema ilustrativo da dupla camada elétrica.

Figura 6 – Diagrama da dupla camada elétrica



Fonte: adaptada de Soo-Jin e Seo (2011).

A espessura da dupla camada elétrica é influenciada pela concentração do eletrólito e pela valência dos íons, sendo inversamente proporcional ao parâmetro de Debye-Hückel, conforme descrito na Equação 5.

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2n_0 Z^2 e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Onde  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $n_0$  é o número de íons de cada tipo presentes na fase em massa,  $Z$  é a valência dos íons e  $e$  é a carga eletrônica.

O parâmetro  $1/\kappa$  aumenta com a diminuição da concentração do eletrólito e a diminuição da valência do íon. Isso reflete na repulsão da dupla camada elétrica que aumenta com a diminuição da concentração do eletrólito (Shaw, 1975).

Quando duas partículas, cada uma com uma espessura de dupla camada  $1/\kappa$ , se aproximam a ponto de ocorrer a sobreposição de suas duplas camadas, inicia-se uma repulsão devido ao seguinte efeito: antes da sobreposição, as duplas camadas podem se desenvolver livremente, com o potencial de superfície decaindo para zero na distância média entre as partículas. Contudo, ao ocorrer a sobreposição, as duplas camadas deixam de se desenvolver de

forma irrestrita, pois o espaço limitado impede o completo decaimento do potencial na distância média entre as partículas, gerando repulsão (Tadros, 2011). A energia eletrostática de repulsão,  $F_{el}$  é descrita pela expressão apresentada na Equação 6.

$$F_{el} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0R^2\psi_d^2\exp(-\kappa h)}{2R+h} \quad (6)$$

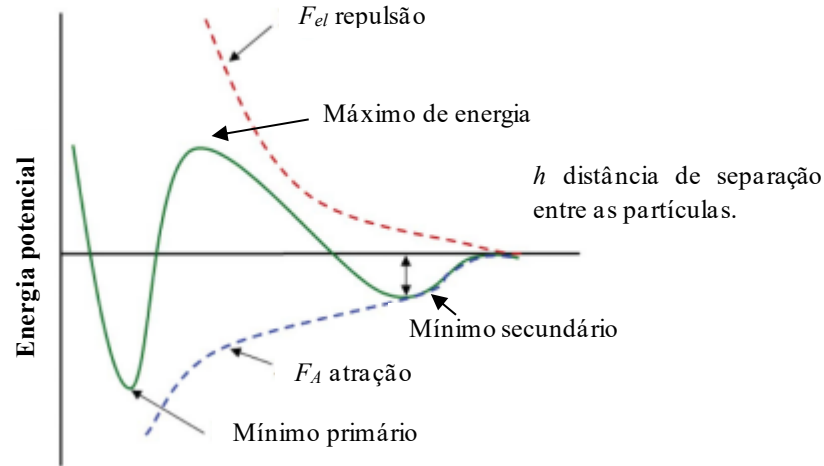
A Equação 6 mostra que  $F_{el}$  decai exponencialmente com o aumento de  $h$ , aproximando-se de zero em grandes distâncias. A taxa de diminuição de  $F_{el}$  com o aumento de  $h$  depende de  $1/\kappa$ ; quanto maior o valor de  $1/\kappa$ , mais lento é o decaimento do potencial. Isso significa que, com a diminuição da concentração de eletrólitos ou da valência dos íons, o valor de  $F_{el}$  aumenta devido ao aumento de  $1/\kappa$  (Tadros, 2011).

A energia total de interação entre duas partículas  $F_T$  é dada pela soma de  $F_A$  e  $F_{el}$  para cada valor  $h$ , indicada na Equação (7).

$$F_T = F_{el} + F_A \quad (7)$$

Uma representação esquemática da variação de  $F_{el}$ ,  $F_A$  e  $F_T$  em função de  $h$  é apresentada na Figura 7. Observa-se que  $F_{el}$  decai exponencialmente com o aumento de  $h$ , aproximando-se de zero em grandes distâncias. Por outro lado,  $F_A$ , que segue uma lei de potência inversa com  $h$ , não decai para zero em grandes distâncias. A curva de  $F_T$  exibe dois mínimos e um máximo: um mínimo raso em  $h$  elevado, caracterizado como o mínimo secundário, e um mínimo profundo em curtas distâncias, referido como o mínimo primário. O máximo de energia em distâncias intermediárias depende do potencial de superfície (Stern ou Zeta), bem como da concentração e valência do eletrólito. A estabilidade coloidal é alcançada quando esse máximo de energia é muito maior que a energia térmica, que é da ordem de  $kT$ . Essa condição ocorre em sistemas com alto potencial zeta ( $> 40$  mV) e baixa concentração de eletrólito ( $< 10^{-2}$  mol L $^{-1}$ ) (Tadros, 2011).

Figura 7 – Representação esquemática da variação de  $F_{el}$ ,  $F_A$  e  $F_T$  em função de  $h$



Fonte: adaptada de Soo-Jin e Seo (2011).

## 4 METODOLOGIA

Os ensaios de remoção foram realizados no Laboratório de Análise de Traços (LAT), Laboratório Núcleo de Água (LANAGUA) e Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LABPOA) situados no Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ), sendo todos estes localizados no Campus do Pici, na Universidade Federal do Ceará.

### 4.1 Reagentes e materiais

A lama de alto forno (LAF) utilizado como material adsorvente foi fornecida pela Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP). Os demais reagentes utilizados nos procedimentos experimentais são especificados na Tabela 3.

Tabela 3 – Relação dos reagentes utilizados nos procedimentos experimentais

Reagentes	Fórmula química	CAS	Pureza (%)	Marca
Ácido clorídrico	HCl	7647-01-0	-	Synth
Cloreto de sódio	NaCl	7647-14-5	99,5	Vetec
Ditionito de sódio	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7775-14-6	87	Neon
Hidróxido de sódio	NaOH	131073-2	99	Vetec
Índigo blue	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	482-89-3	95	Sigma Aldrich
Naftaleno sulfonato de sódio	CH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa	9084-06-4	90	Auros Química
Sulfato de ferro II	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	7782-63-0	99	Dinâmica
Trietanolamina (TEA)	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO	102-71-6	99,5	Dinâmica

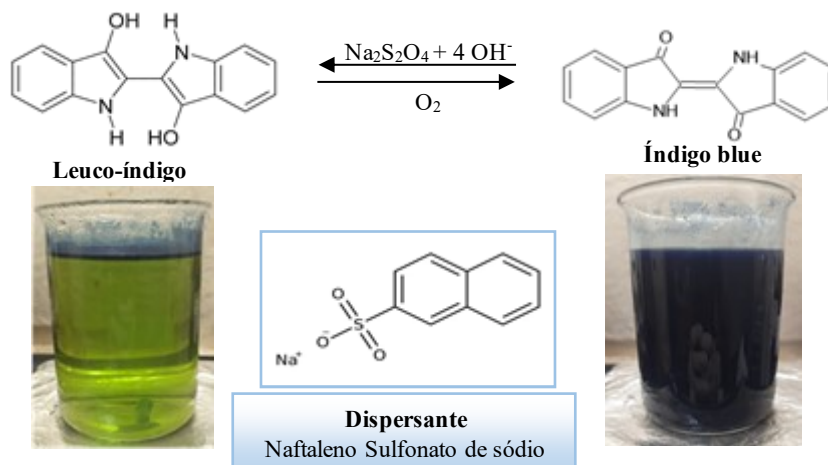
Fonte: elaborada pelo autor.

## 4.2 Preparação do efluente sintético

O corante índigo blue foi reduzido à sua forma leuco-índigo utilizando ditionito de sódio em meio básico e, em seguida, oxidado novamente à sua forma insolúvel na presença do dispersante naftaleno sulfonato de sódio (NSS), para formar uma suspensão coloidal simulando o processo industrial (Choudhury, 2017). Inicialmente, 0,200 g de índigo blue foram adicionados a 1,0 L de uma solução contendo  $30 \text{ mg L}^{-1}$  do dispersante NSS. Em seguida, o sistema foi submetido à sonicação em um sonificador de ponteira Vibra-Cell modelo VCX 750 por 5 minutos, com pulsos de 2 segundos, amplitude de 60% e temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, o sistema foi mantido sob aquecimento a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  em uma chapa aquecedora com agitação magnética, sendo então adicionados 2 mL de uma solução de NaOH a 27% e, logo após, 1,0 g de ditionito de sódio. A formação de uma solução esverdeada, sem cristais de índigo blue visíveis, indicou a conversão para a forma leuco-índigo, momento em que o aquecimento foi interrompido e a solução deixada para esfriar até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, a solução de leuco-índigo foi submetida à borbulhamento de ar com o auxílio de um compressor até atingir completa oxidação, confirmada pelo aparecimento de uma coloração azul intensa. Em seguida, a dispersão foi filtrada a vácuo utilizando filtro qualitativo de celulose. A Figura 8 mostra a solução de cor amarelo-esverdeada formada pelo índigo blue em sua forma solúvel, o leuco-índigo, preparada a partir da redução do índigo blue pelo ditionito de sódio em meio básico.

O pH do efluente sintético foi ajustado para 10,0 e a condutividade para  $8,0 \text{ mS cm}^{-1}$ , valores que foram encontrados para o efluente têxtil real (Lucena, 2021). O ajuste de pH foi realizado com soluções de NaOH ( $0,1$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e HCl ( $0,1$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), enquanto a condutividade foi ajustada utilizando uma solução de NaCl  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 8 – Índigo blue na sua forma solúvel, leuco-índigo, em solução amarelo-esverdeada, e suspensão coloidal de índigo blue na forma insolúvel, de cor azul



Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.3 Preparação da solução padrão e obtenção da curva de calibração do índigo blue

A dispersão do IB foi preparada utilizando o complexo Fe(II)-trietanolamina em meio alcalino para reduzir o corante índigo blue à sua forma solúvel, sendo posteriormente oxidado novamente para a forma insolúvel na presença do dispersante NSS, formando uma dispersão coloidal estável (Manian *et al.*, 2023; Şahin *et al.*, 2004). O complexo redutor foi preparado misturando 5,0 g de trietanolamina com 3 mL de NaOH (27%) seguido pela adição de 0,50 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  previamente dissolvido em 100 mL de água destilada. Posteriormente, 10 mg de índigo blue, juntamente com 20 mL do dispersante NSS ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ), foram adicionados à solução do complexo redutor. O sistema foi submetido a um banho ultrassônico Odontobras, com frequência de 40kHz por 20 minutos, para assegurar a completa redução do IB. Após a redução, a solução foi manualmente agitada até a oxidação do corante, transferida para um balão volumétrico de 500 mL, e o volume foi completado com água destilada.

A dispersão estoque foi diluída nas seguintes concentrações 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando uma solução 0,2% de TEA para as diluições adequadas. A absorbância de cada dispersão padrão foi medida no comprimento de onda máximo em 663 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-vis (modelo, Shimadzu UV-1800) com cubeta de vidro de caminho óptico de 1 cm. A curva de calibração (por padronização externa) foi obtida por regressão linear usando o método dos mínimos quadrados.

Para determinar a concentração de índigo blue no efluente aquoso, retirou-se uma alíquota do efluente entre 200  $\mu\text{L}$  e 1000  $\mu\text{L}$ , conforme a concentração do corante, utilizando uma micropipeta. Essa alíquota foi transferida para um balão volumétrico de 5 mL,

completando-se o volume com uma solução de 0,2% de TEA. Em seguida, a absorbância foi medida em 663 nm.

#### 4.4 Validação do método analítico

O método para quantificação do IB proposto neste estudo foi validado considerando as seguintes figuras de méritos: linearidade, limites de detecção (*LD*) e quantificação (*LQ*), exatidão e precisão.

##### 4.4.1 Linearidade

A linearidade foi avaliada por meio da análise estatística da dispersão dos resíduos, dos parâmetros da equação da reta estimada pelo método dos mínimos quadrados, e pelo coeficiente de determinação (Brasil, 2017). Foram utilizadas três curvas padrão externo independentes. A análise da linearidade foi realizada a partir dos seguintes teste ao nível de 5% de significância:

- Determinação do coeficiente de determinação ( $R^2$ );
- Análise de variância (ANOVA);
- Avaliação da homocedasticidade (teste de Cochran);
- Avaliação da homocedasticidade e da normalidade (análise gráfica);
- Teste para a falta de ajuste (Lack of fit).

##### 4.4.2 Limites de detecção (*LD*) e quantificação (*LQ*)

Os limites de detecção (*LD*) e de quantificação (*LQ*) foram determinados a partir do desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração, com base em medidas de três curvas de calibração (Brasil, 2017). Os valores de *LD* e *LQ* foram calculados com base nas Equações 8 e 9 respectivamente (Brasil, 2017).

$$LD = \frac{DP}{b} \times 3,3 \quad (8)$$

$$LQ = \frac{DP}{b} \times 10 \quad (9)$$

Onde,  $DP$  é o desvio padrão do intercepto com relação ao eixo das ordenadas e  $b$  o valor da inclinação da curva analítica.

#### 4.4.3 Exatidão

A exatidão foi estimada pela recuperação percentual de medidas em três níveis de concentração: baixa (1,0 mg L<sup>-1</sup>), média (5,0 mg L<sup>-1</sup>) e alta (10,0 mg L<sup>-1</sup>). A porcentagem de IB recuperado foi calculada de acordo com a Equação 10.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_a}{C_t} \times 100 \quad (10)$$

Onde,  $C_a$  é a concentração (mg L<sup>-1</sup>) de IB obtida pelo método proposto e  $C_t$ , concentração teórica de IB na solução padrão.

#### 4.4.4 Precisão

A precisão foi avaliada por meio da repetibilidade, considerando a dispersão dos resultados para três níveis de concentração: baixa (1,0 mg L<sup>-1</sup>), média (5,0 mg L<sup>-1</sup>) e alta (10,0 mg L<sup>-1</sup>). A repetibilidade e a precisão foram avaliadas por meio do coeficiente de variação (C.V., %).

### 4.5 Caracterização da lama de alto-forno (LAF) antes e após remoção do IB

Para os ensaios de caracterização e remoção, a LAF foi previamente seca em estufa a 105 °C por 24 horas. Após o resfriamento, foi macerada utilizando almofariz e pistilo até obter-se um pó visualmente uniforme.

Para a caracterização da LAF após a remoção do IB, 100 mg de LAF foram adicionados a 25 mL de efluente sintético, preparado conforme descrito no item 4.2. As amostras permaneceram sob agitação constante a 200 rpm por 3 horas a temperatura de 28 ± 2 °C. Em seguida, o sistema foi filtrado usando filtro qualitativo de celulose, e a LAF foi seca em estufa a 105 °C por 24 horas para posterior análise.

#### **4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de FTIR foram realizadas usando um espectrofotômetro Shimadzu (modelo IRTracer-100), na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas como pastilhas com pó de KBr.

#### **4.5.2 Difração de raios-X (DRX)**

Análises de DRX, foram realizadas no Laboratório de Raios-X (LRX) do Departamento de Física da UFC em um difratômetro para amostras policristalinas, (modelo PANalytical X'pert Pro MPD), utilizando irradiação  $\text{CoK}\alpha$  ( $k = 1,789010 \text{ \AA}$ ) e o tubo operado a 40 kV e 25 mA, com  $2\theta$  angular faixa de 5 a 80°. A identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando o software X'PertHighScore Plus e as fichas referentes às fases encontradas foram obtidas por meio da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

#### **4.5.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A composição química das partículas da LAF foi estimada através de medidas de FRX com o auxílio do espectrômetro de fluorescência de raios-X (modelo Rigaku ZSX-Mini), localizado no Laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará.

#### **4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia da LAF foi analisada por MEV usando um microscópio (modelo Quanta 450-FEG – FEI), operando a uma tensão de 20 kV. Para minimizar os efeitos de carga, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 20 nm.

#### **4.5.5 Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$**

A técnica de adsorção e dessorção de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) foi utilizada para a determinação da área superficial específica e distribuição do tamanho de poro da LAF, utilizando analisador Micromeritics (modelo ASAP 2050). Antes das medidas de fisissorção, a amostra com massa de aproximadamente 100 mg, foi tratada a 200 °C, sobre vácuo, durante 8 h.

#### **4.5.6 Microscopia de fluorescência confocal**

A distribuição do dispersante naftaleno sulfonato de sódio (NSS) na LAF após adsorção foi analisada por microscopia de fluorescência confocal, utilizando o microscópio confocal (modelo LM-710 – Zeiss). As amostras foram excitadas com um laser de 488 nm, e a visualização do material foi realizada com uma lente objetiva de 40x.

#### **4.5.7 Análise termogravimétrica (TG)**

Os ensaios de termogravimetria (TG) foram realizados aquecendo a amostra de 30 °C a 800 °C sob fluxo de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em um analisador termogravimétrico (modelo Netzsch TG 209F3). Para os testes, foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra.

#### **4.5.8 Análise de potencial zeta da LAF com variação do pH**

As análises do potencial zeta foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LabPol) do departamento de química orgânica e inorgânica da UFC, utilizando o equipamento Zetasizer (modelo Malvern, ZS 3600), com laser de 633 nm e ângulo de espalhamento de 17°. Para o estudo do potencial zeta da LAF com variação de pH, as amostras foram preparadas pela adição de 100 mg de LAF em 25 mL de soluções aquosas com condutividade inicial de 8,0 mS cm<sup>-1</sup> e valores de pH inicial ajustados para 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, e 12,0, utilizando soluções de NaOH (0,1 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>) e HCl (0,1 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>) sendo a condutividade ajustada utilizando uma solução de NaCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>. As amostras foram mantidas sob agitação constante a 200 rpm por 24 horas a temperatura de 28 ± 2 °C. As medições do potencial zeta foram feitas em duplicata, com três leituras para cada replicata.

#### **4.5.9 Concentração de metais lixiviados da LAF com variação do pH**

As análises de metais foram realizadas no Laboratório de Análise de Traço (LAT) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ) da UFC, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (modelo Varian 220FS). Os parâmetros de análise seguiram as especificações descritas no manual do equipamento, conforme demonstrado na Tabela 4.

Para o estudo de lixiviação de metais da LAF em diferentes valores de pH, foram preparadas amostras em triplicata, adicionando-se 200 mg de LAF a 25 mL de soluções

aquosas, com condutividade inicial de  $8,0 \text{ mS cm}^{-1}$  e pH ajustado para 4,0, 8,0 e 12,0. As amostras foram mantidas sob agitação constante a 200 rpm por 24 horas, a uma temperatura de  $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em seguida, as dispersões da LAF foram filtradas com papel filtro qualitativo, e o filtrado foi utilizado para a determinação dos metais por espectrometria de absorção atômica com chama.

Tabela 4 - Condições operacionais para análise por espectrometria de absorção atômica com chama, utilizando chama de Ar/Acetileno

Elemento	Comprimento de onda (nm)
Ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ )	248,30
Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ )	324,70
Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ )	232,00
Manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ )	279,50
Chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ )	217,00
Zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ )	213,90
Cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ )	228,80
Cromo ( $\text{Cr}^{2+}$ )	357,90
Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )	422,70
Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ )	285,20

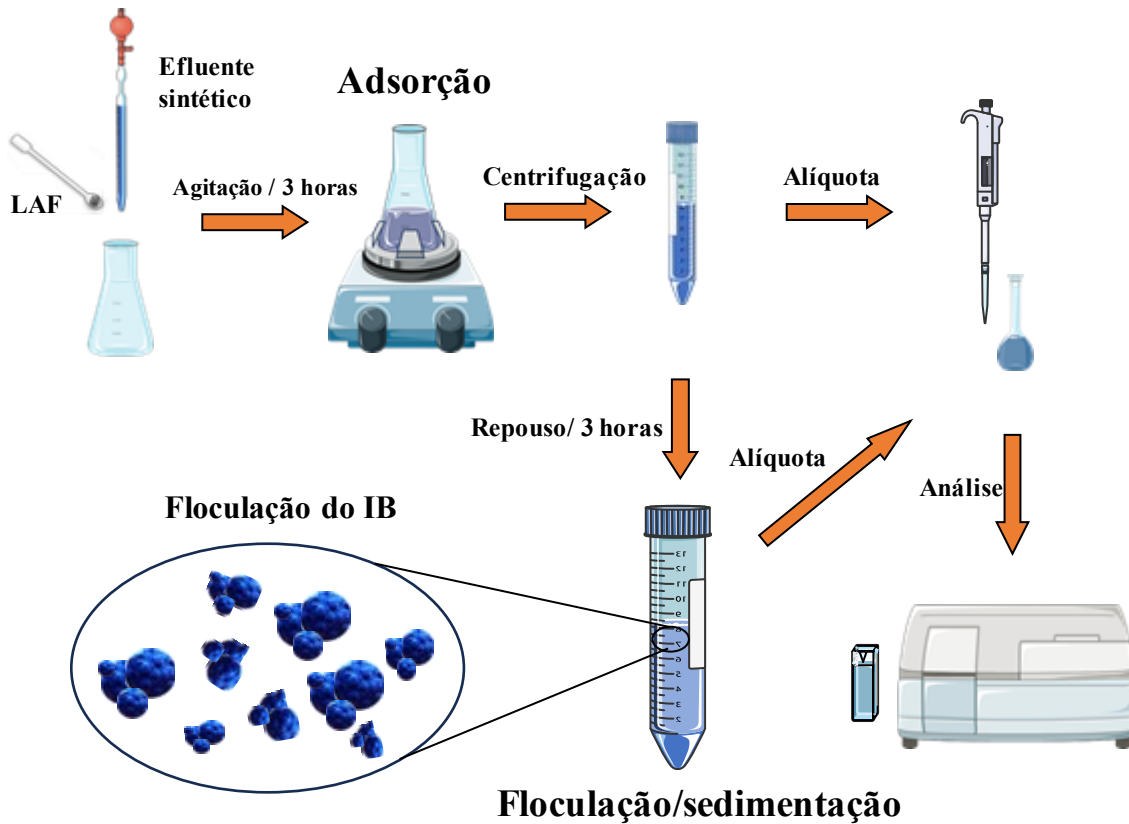
Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.6 Estudo da remoção do índigo blue (IB)

Os estudos de remoção do corante IB pela LAF envolveram os processos de adsorção e floculação/sedimentação. Os ensaios de adsorção foram realizados no modo batelada (em triplicata), com a adição de 100 mg de LAF em 25 mL de efluente sintético, preparado conforme descrito no item 4.2. As amostras permaneceram sob agitação constante a 200 rpm por 3 horas, a uma temperatura de  $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após o tempo de contato, a dispersão foi centrifugada a 3000 rpm por 1 minuto, e o sobrenadante foi analisado segundo o procedimento descrito no item 4.3.

Para avaliar a remoção por floculação/sedimentação, após o ensaio de adsorção o sobrenadante foi separado da LAF e deixado em repouso por 3 horas em um tubo Falcon. Após esse período o sobrenadante foi analisado conforme o procedimento descrito no item 4.3. A Figura 9 apresenta, de forma esquemática, os procedimentos realizados para os estudos de remoção por adsorção e floculação/sedimentação.

Figura 9 – Procedimentos realizados para os estudos de remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação



Fonte: adaptado de SERVIER, [S.d.].

#### 4.6.1 Efeito do tempo de contato no espectro de absorção UV-Vis e na remoção do IB

O efeito do tempo de contato no espectro de absorção UV-Vis do efluente sintético e na de remoção do IB (%) foi determinado conforme o procedimento descrito no item 4.6, considerando a etapa de adsorção. Os espectros foram registrados entre 400 e 800 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu (modelo UV-1800) e cubeta de vidro com caminho óptico de 1 cm. Aliquotas de 200  $\mu\text{L}$  foram retiradas do sobrenadante após tempos de contato de 0, 10, 30, 60, 120 e 180 minutos, sendo em seguida diluídas com água destilada em balão volumétrico de 5 mL.

Para calcular a porcentagem de remoção, a concentração do IB no efluente sintético foi determinada seguindo o procedimento descrito no item 4.3. O percentual de remoção do IB foi calculado de acordo com a Equação 11, em que  $C_0$  representa a concentração inicial de IB no efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_t$  a concentração no tempo  $t$ .

$$\text{Remoção(\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (11)$$

#### ***4.6.2 Efeito da dosagem da LAF, pH, condutividade e concentração do dispersante na remoção do IB***

O efeito da dosagem de LAF, dos valores iniciais de pH, condutividade e concentração do dispersante na remoção do IB foi avaliado considerando os processos de adsorção e floculação/sedimentação. A variação desses parâmetros foi analisada em ensaios de remoção realizados conforme o procedimento descrito no item 4.6.

#### ***4.6.3 Efeito da adsorção no potencial zeta do efluente sintético e da LAF***

As medições do potencial zeta da LAF após o ensaio de adsorção foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LabPol) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da UFC. As medidas foram realizadas em duplicata, sendo que para cada réplica foram feitas três leituras. O preparo das amostras seguiu o procedimento descrito no item 4.5. Após o preparo, 100 mg da LAF foram dispersos em 25 mL de uma solução aquosa com condutividade de 8,0 mS cm<sup>-1</sup> e pH 10,0. As amostras permaneceram sob agitação constante a 200 rpm durante 24 horas, a uma temperatura de 28 ± 2 °C. No efluente sintético, as medições de potencial zeta foram realizadas antes e após os ensaios de adsorção, seguindo o procedimento descrito para a LAF.

#### ***4.6.4 Determinação do tamanho das partículas do IB no efluente sintético***

As medidas do diâmetro hidrodinâmico das partículas do efluente sintético foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LabPol) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da UFC, utilizando o equipamento Zetasizer (modelo Malvern ZS 3600) equipado com um laser de 633 nm, utilizando o ângulo de espalhamento de 173°. As análises foram conduzidas com o efluente sintético antes e após os ensaios de adsorção, variando os parâmetros de tempo de contato, temperatura e concentração de IB. Foram realizadas quatro medições para cada amostra, e os valores médios, juntamente com os desvios-padrão correspondentes, foram reportados para todos os experimentos.

#### 4.6.5 Isoterma de adsorção do corante índigo blue

Para o estudo de equilíbrio, utilizou-se efluente sintético preparado conforme descrito no item 4.2, as concentrações iniciais de IB foram, respectivamente: 43,93 74,88 142,84 178,79 e 292,12 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram conduzidos em triplicata, seguindo as condições descritas no item 4.6. Para a avaliação dos dados experimentais, foram aplicados os modelos de isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906), cujas equações estão apresentadas na Tabela 5. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) foi calculada pela Equação 12, onde  $C_0$  representa a concentração inicial,  $C_e$  a concentração no equilíbrio,  $V$  o volume (L), e  $W$  a massa do adsorvente (g).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (12)$$

Tabela 5 – Modelos de isoterma de adsorção aplicados aos dados experimentais

Modelo	Parâmetros
<b>Langmuir</b>	
	$q_{\max}$ = capacidade de máxima de adsorção (mg g <sup>-1</sup> );
$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$K_L$ = constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg <sup>-1</sup> );
	$C_e$ = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L <sup>-1</sup> );
$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	$q_e$ = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g <sup>-1</sup> );
	$R_L$ = fator de separação.
<b>Freundlich</b>	
$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$	$K_F$ = constante de Freundlich (L <sup>1/n<sub>F</sub></sup> ·mg <sup>1-1/n<sub>F</sub></sup> ·g <sup>-1</sup> );
	$n_F$ = constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

Fonte: elaborada pelo autor.

Além do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), os modelos foram avaliados pela soma dos quadrados residuais (SSE), calculado conforme a Equação 13.

$$SSE = \sum_{n=0}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (13)$$

Onde  $q_{e,exp}$  representa a capacidade de adsorção experimental no equilíbrio para isothermas e no tempo  $t$  para a cinética, enquanto  $q_{e,cal}$  é a quantidade adsorvida calculada a partir dos modelos cinético e isotérmico.

#### 4.6.6 Remoção do NSS pela LAF

O estudo da remoção de naftaleno sulfonato de sódio (NSS) pela LAF foi conduzido em triplicata, utilizando 25 mL de uma solução aquosa contendo 30 mg L<sup>-1</sup> de NSS e 100 mg de LAF. A solução foi preparada dissolvendo-se o NSS em água destilada, com a condutividade ajustada para 8,0 mS cm<sup>-1</sup> por meio da adição de NaCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> e pH ajustado para 10,0 com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As misturas foram submetidas a agitação em mesa agitadora orbital a 200 rpm, mantendo-se a temperatura em 28 ± 2 °C, durante intervalos de tempo variando entre 2 e 60 minutos. Após o processo de adsorção, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 1 minuto e a concentração da fração não adsorvida foi determinada por espectrofotometria UV-vis. O percentual de remoção do NSS foi calculado de acordo com a Equação 11.

Para a quantificação, uma curva de calibração foi construída utilizando as concentrações do padrão NSS de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup>, preparadas a partir de uma solução estoque de 50 mg L<sup>-1</sup> de NSS dissolvida em água destilada. As leituras de absorbância foram realizadas em cubeta de quartzo com percurso óptico de 1 cm, no comprimento de onda de 227 nm.

#### 4.6.7 Cinética e isoterma de adsorção do NSS

O estudo cinético foi conduzido em triplicata, conforme procedimento descrito no item 4.6.6, utilizando uma solução de 27 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg de LAF. As amostras foram coletadas nos intervalos de tempo de 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. Para a avaliação dos dados experimentais, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho, Mckay, 1999), Elovich (Elovich, Larionov, 1962) e Weber e Morris (Weber; Morris, 1964), as equações dos respectivos modelos estão apresentadas na Tabela 6. As estimativas dos parâmetros cinéticos e isotérmicos para a seleção dos modelos envolveram a análise do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e da soma dos quadrados residuais (SSE).

Para o estudo de equilíbrio, os ensaios foram realizados em triplicata, conforme procedimento descrito no item 4.6.6, utilizando concentrações iniciais de 23,88, 47,03, 74,80, 101,49, 128,58, 151,75, 173,40 e 207,05 mg L<sup>-1</sup> de NSS, com tempo de contato de 60 minutos. Para a avaliação dos dados experimentais, foram aplicados os modelos de isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906), cujas equações estão apresentadas na Tabela 5. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) foi calculada utilizando a Equação 12.

Tabela 6 – Modelos de cinética de adsorção aplicados aos dados experimentais

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ $q_t$ = capacidade de adsorção (mg·g <sup>-1</sup> ) no tempo $t$ ; $k_1$ = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min <sup>-1</sup> ); $q_e$ = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg·g <sup>-1</sup> ).
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ $k_2$ = constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ).
<b>Elovich</b>	$q_t = \frac{1}{b_E} \ln(1 + \alpha_E b_E t)$ $\alpha_e$ = constante da taxa de adsorção inicial (mg·g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ); $b_e$ = taxa de variação da energia de ativação com cobertura de superfície (g mg <sup>-1</sup> ).
<b>Weber e Morris</b>	$q_t = K_d t^{1/2} + C$ $K_d$ = coeficiente de difusão intrapartícula (mg·g <sup>-1</sup> · min <sup>-1/2</sup> ); $C$ = constante relacionada com a resistência à difusão (mg·g <sup>-1</sup> ).

Fonte: elaborada pelo autor.

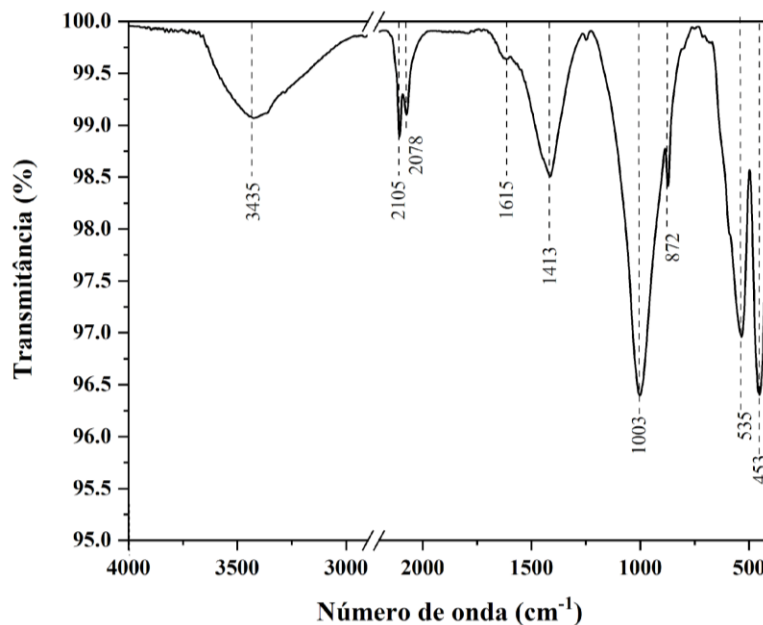
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da lama do alto forno (LAF)

#### 5.1.1 Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ante e após remoção do IB

O espectro de FTIR da LAF antes do processo de remoção é mostrado na Figura 10. As bandas em  $3435$  e  $1615$   $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à presença de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (Navarro; Díaz; Villa-García, 2010). As bandas em  $2105$  e  $2078$   $\text{cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações de estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , atribuídas à presença de complexos envolvendo  $\text{Fe-CN}$  (Rennert *et al.*, 2007; Sut-Lohmann; Raab, 2017). O espectro também revela duas bandas em  $1413$  e  $872$   $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento da ligação  $\text{C-O}$  e à deformação angular fora do plano das ligações das ligações  $\text{CO}_3^{2-}$ , provenientes da calcita (Bessler; Rodrigues, 2008). A banda de alta intensidade em  $1003$   $\text{cm}^{-1}$  está associada às vibrações das ligações  $\text{O-H}$  dos óxi-hidróxidos de ferro, bem como às ligações  $\text{O-S-O}$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  provenientes da sílica, silicatos e óxido de alumínio (Navarro; Díaz; Villa-García, 2010). As bandas em  $535 - 453$   $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações de estiramento da ligação  $\text{Fe-O}$  dos óxidos de ferro (D'Antonio *et al.*, 2009).

Figura 10 – Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier da LAF

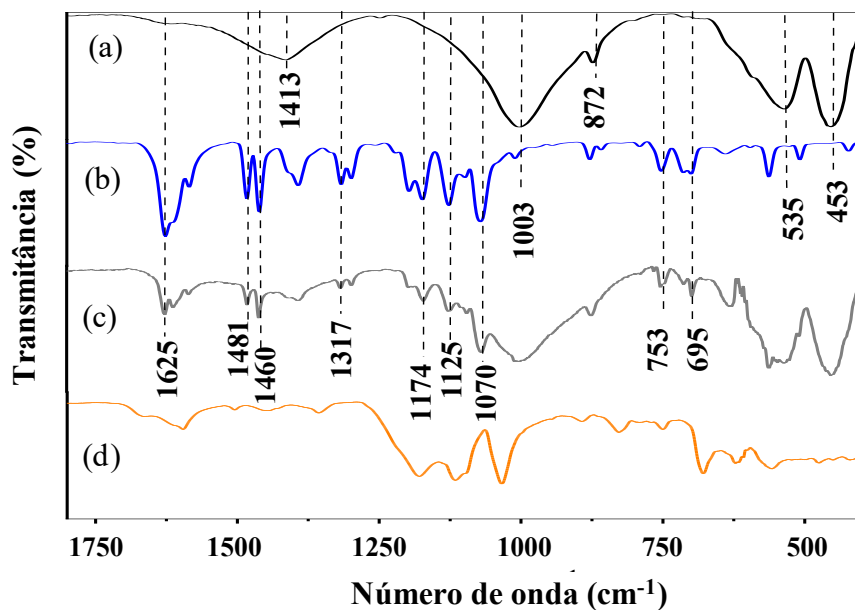


Fonte: elaborada pelo autor.

O espectro de FTIR mostrado na Figura 11c indica a presença do corante IB na LAF após o processo de remoção. Ao comparar o espectro da Figura 11a com o da Figura 11c, observa-se o surgimento das bandas características do corante IB, conforme mostrado na Figura 11b. A banda de alta intensidade em  $1625\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O; as bandas entre  $1600$  e  $1475\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação C=C presente no anel aromático; as bandas entre  $1350$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento de aminas (C-N); e as bandas entre  $900$  e  $690\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de dobramento fora do plano da ligação C-H no anel aromático (Bouzidi *et al.*, 2017).

Comparando o espectro da Figura 11c com o espectro do dispersante NSS, mostrado na Figura 11d, não foi possível identificar bandas na LAF que pudessem ser claramente atribuídas à presença do dispersante NSS após o processo de remoção. O espectro da LAF após a remoção, Figura 11c, apresentou uma alteração significativa que pode estar relacionada ao desaparecimento da banda em  $1413\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação C-O, característica da calcita. Esse resultado é corroborado com o teste de lixiviação, que indicou a lixiviação significativa de cálcio. A partir da análise de FTIR, não foram observadas outras alterações na composição da LAF após o processo de remoção.

Figura 11 – Espectro de FTIR: (a) LAF antes do processo de remoção, (b) corante índigo blue, (c) LAF após o processo de remoção e (d) dispersante NSS



Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.1.2 Caracterização por fluorescência de Raios-X (FRX) antes e após remoção IB

A Tabela 7 apresenta a composição química da LAF, determinada por fluorescência de raios-X. Os resultados da caracterização indicam que a composição e os percentuais dos elementos são consistentes com os valores relatados por outros autores (Ashrit; Chatti; Sarkar, 2021; Tim Mansfeldt; Reiner Dohrmann, 2004; Trung *et al.*, 2011). Ferro e zinco são os elementos predominantes, sendo o elevado teor de ferro esperado devido ao processo de formação desse resíduo no alto-forno. Cálcio, silício, chumbo e alumínio também foram detectados, porém em concentrações menores.

Após a remoção do IB, observa-se uma redução nos teores de potássio, cálcio, enxofre e cloreto, elementos que tendem a formar compostos solúveis em meio aquoso, conforme evidenciado pelos resultados do teste de lixiviação. A diminuição desses elementos resultou em um aumento proporcional dos compostos formados pelos demais elementos presentes na LAF.

Tabela 7 – Composição química da LAF determinada por FRX antes e após ensaios de remoção

Elemento	Massa (%)	
	Antes da remoção	Após remoção
Fe	45,765	54,205
Zn	19,986	22,955
K	8,778	3,338
Ca	7,351	6,071
S	6,819	2,750
Si	4,969	4,180
Pb	2,797	2,995
Al	2,077	2,648
Cl	0,899	0,173
Rb	0,314	0,437
Mn	0,246	0,245

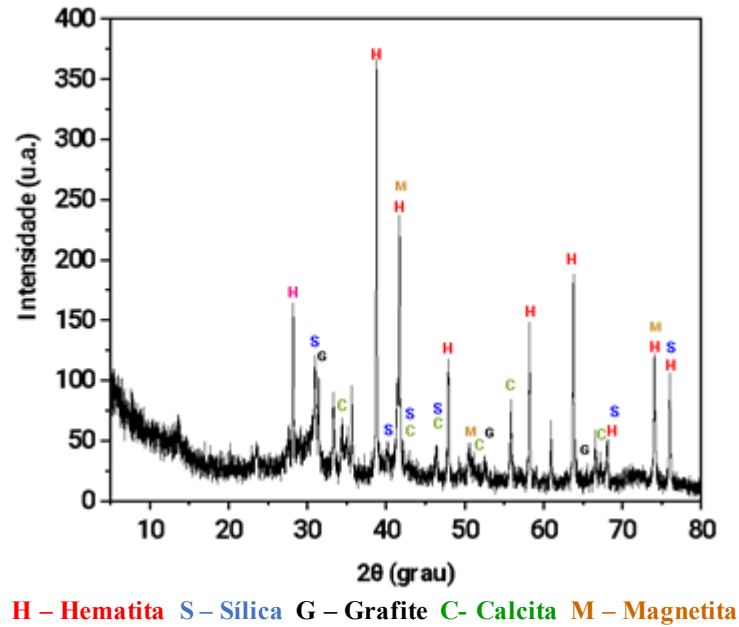
Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.1.3 Caracterização por difração de raios-X (DRX)

O padrão de DRX observado na Figura 12 indica a presença da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ICSD 064599), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ICSD 085806), sílica ( $\text{SiO}_2$ , 044273) grafite (C, ICSD 53781) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ , ICSD 037241). A presença dessas fases cristalinas está em concordância com os resultados obtidos pela análise de FTIR. Essas mesmas fases foram identificadas em estudos de caracterização da lama do alto-forno realizada por outros autores (Silva *et al.*, 2022; Trung *et al.*, 2011; Das *et al.*, 2007; Zhong *et al.*, 2017), demonstrando que a LAF é

predominantemente composta por óxidos de ferro, como hematita e magnetita, óxidos de silício, calcita e partículas de coque.

Figura 12 – Difratoograma de raios-X obtido da LAF



Fonte: elaborada pelo autor.

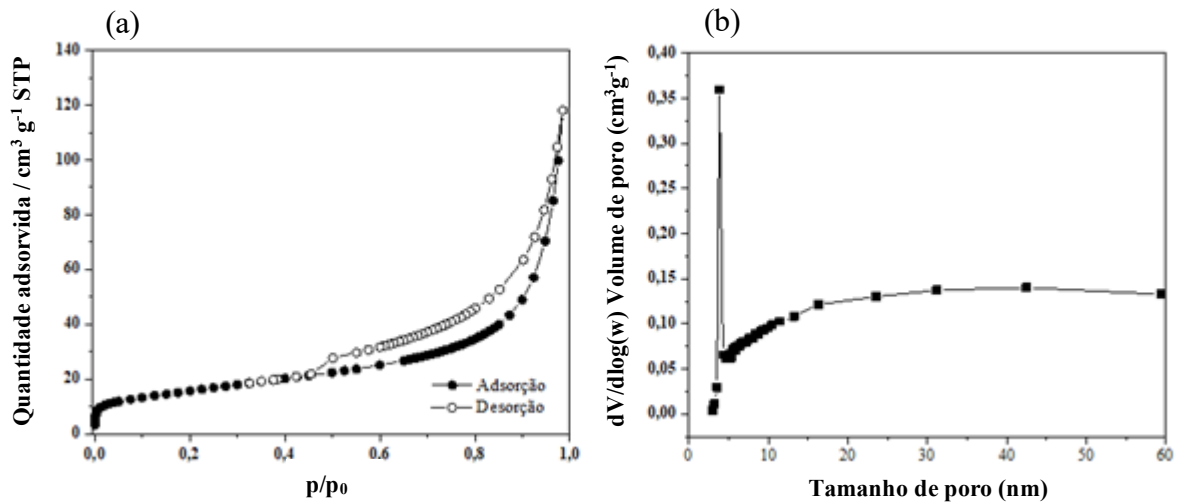
#### 5.1.4 Adsorção/Dessorção de $N_2$

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para a LAF são apresentadas na Figura 13a. A isoterma apresenta perfil condizente com o tipo 4 de acordo com a classificação da IUPAC (Thommes *et al.*, 2015). Nesta, a presença de histerese aponta a existência de mesoporos na estrutura da amostra. A histerese corresponde ao tipo H3, que pode estar associado à presença de agregados de partículas achatadas ou ainda com macroporosidade de acesso limitado (Bardestani *et al.*, 2019).

A área superficial específica (ASE), determinada pelo método BET, foi de  $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Tim Mansfeldt e Einer Dohrmann (2004) reportaram valores de ASE para a LAF em uma faixa de 15 a  $89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , atribuindo esses valores à presença de partículas extremamente finas que compõem a LAF. Outros autores também registraram ASE dentro dessa faixa, como  $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Jain *et al.*, 2004) e  $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Silva *et al.*, 2022).

A distribuição do tamanho de poros, calculado pelo método BJH, é apresentada na Figura 13b. A LAF possui uma faixa estreita de distribuição de tamanho de poros, com a maior parte dos poros apresentando diâmetro em torno de 3,8 nm, caracterizando um material mesoporoso (Lowell *et al.*, 2004).

Figura 13 - (a) isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da LAF; (b) distribuição do tamanho de poros



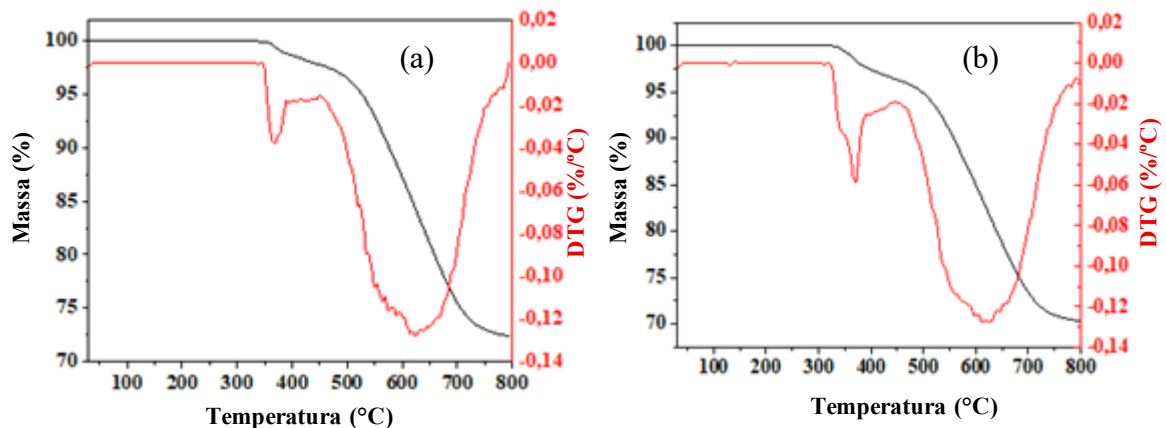
Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.1.5 Análise termogravimétrica da LAF antes e após remoção do IB

A Figura 14a apresenta as curvas de TG e DTG da LAF antes da adsorção do índigo blue. O termograma mostra um primeiro evento térmico na faixa de 348–465 °C, associado à liberação de água quimicamente ligada devido à decomposição de hidratos (Robinson, 2005), com uma perda de massa de aproximadamente 2,5%. O segundo evento térmico ocorre na faixa de 500–800 °C, sendo atribuído à combustão do carbono e à decomposição do carbonato de cálcio (Drobíková *et al.*, 2016; Gabal; Hoff; Kasper, 2007), resultando em uma perda de massa de cerca de 24%.

A Figura 14b exibe as curvas de TG e DTG da LAF após a adsorção do índigo blue. O surgimento de um novo evento térmico na faixa de 350–400 °C provavelmente está associado à degradação do corante IB adsorvido sobre a LAF (Hizal *et al.*, 2022, Paul *et al.*, 2021).

Figura 14 – Curva TG e DTG da LAF, (a) antes da remoção do IB e (b) após remoção do IB

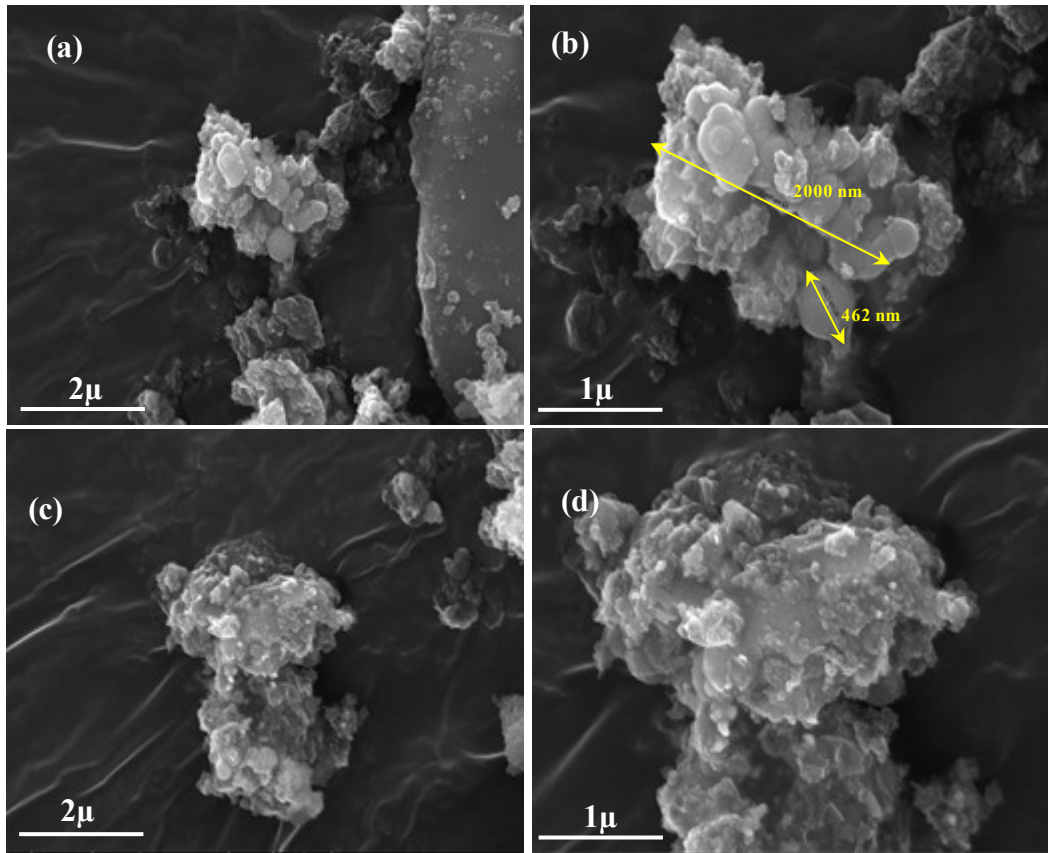


Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.1.6 Análise da LAF por MEV antes e após remoção do IB

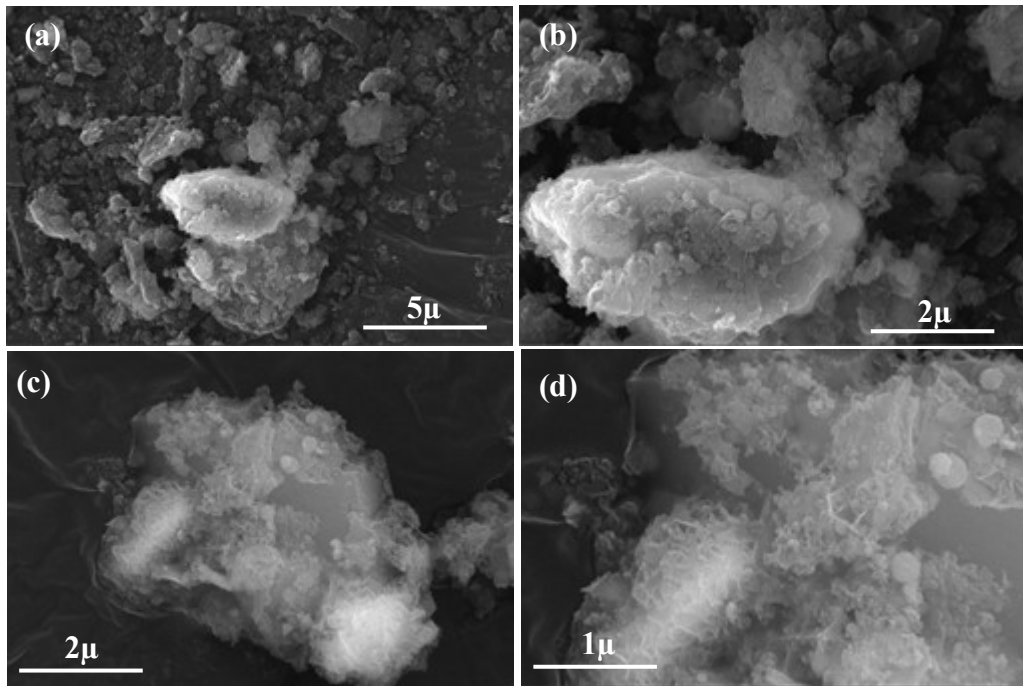
As Figura 15 apresentam a morfologia da LAF analisada por MEV antes da adsorção. Observa-se partículas com formas irregulares, compostas por agregados em formato de placas. Após a adsorção, como ilustrado nas Figura 16, observa-se a modificação da superfície das partículas que compõem a LAF, o que pode ser atribuído à adsorção do corante e/ou dispersante.

Figura 15 – Micrografias das amostras da LAF: (a)–(d) antes do ensaio de remoção



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 16 – Micrografias das amostras da LAF: (a)–(d) após ensaio de remoção

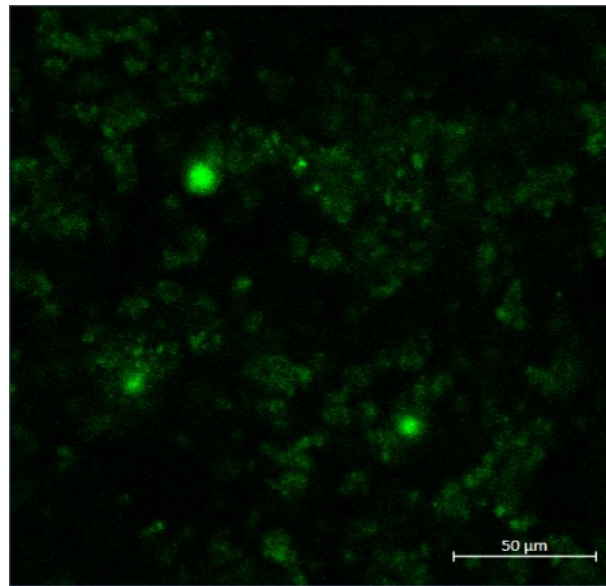


Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.1.7 *Análise da LAF por microscopia de fluorescência confocal após adsorção do dispersante NSS*

A Figura 17 apresenta a imagem obtida por microscopia de fluorescência confocal da LAF após a adsorção do dispersante NSS. O dispersante apresentou fluorescência intensa com excitação em 488 nm e emissão em 562 nm, enquanto a LAF não apresenta fluorescência nessa faixa de emissão. A imagem mostra que o NSS se distribui de forma heterogênea na LAF, com regiões mais concentradas de dispersante. Essa distribuição provavelmente está relacionada à heterogeneidade da LAF e à preferência do NSS por adsorver-se em sítios específicos.

Figura 17 – Microscopia confocal de fluorescência da LAF após adsorção do dispersante

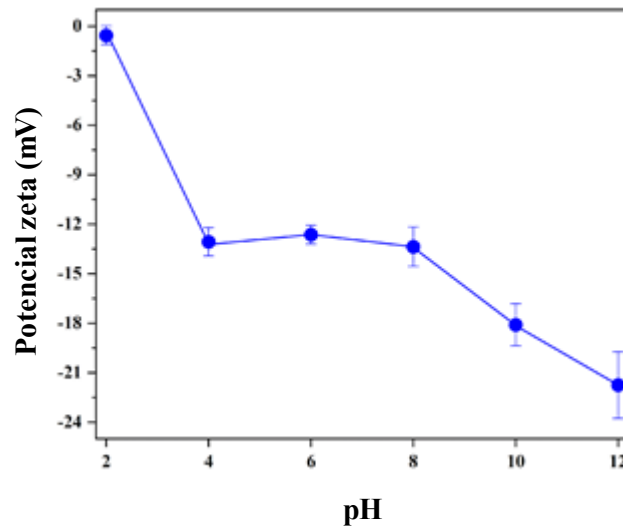


Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.1.8 Potencial zeta da LAF com a variação do pH

A variação do potencial zeta para as suspensões da LAF em valores de pH 2,0 – 12,0 são apresentados na Figura 18. Em pH 2,0, o potencial zeta é próximo de 0 mV; em pH 4,0, o potencial diminui para -13,0 mV, e se mantém estável até pH 8,0. A partir desse ponto, o potencial volta a diminuir conforme o pH aumenta. A presença de aluminatos ( $-O-AlO-$ ), silicatos ( $-O-SiO_2-$ ), óxi-hidróxidos e carbonatos podem favorecer a diminuição do potencial zeta com o aumento do pH, devido à desprotonação dessas espécies (Gunasekara *et al.*, 2015, Fuerstenau; Pradip, 2005, Zarean *et al.*, 2024, Liu *et al.*, 2018). O potencial zeta do adsorvente, depende tanto das propriedades específicas do próprio material, como a composição, quanto das características do meio, como o pH e a força iônica. No estudo do mecanismo de adsorção, a variação do potencial zeta pode ser um indicativo de transferência de massa associada à transferência de carga elétrica.

Figura 18 – Potencial zeta de suspensão da LAF em diferentes valores de pH



Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.1.9 Teste de lixiviação de metais da LAF em diferentes valores de pH

O pH inicial pode influenciar diretamente a concentração dos metais lixiviados na solução. A Tabela 8 apresenta a concentração dos metais lixiviados da LAF (Fe, Pb, Zn, Mn, Mg e Ca) em diferentes valores de pH inicial. Observa-se que, com exceção do ferro, todos os demais metais analisados apresentaram aumento de concentração em pH 4,0, enquanto, para o ferro, o aumento na concentração ocorreu em pH 12,0. Esse comportamento do ferro pode ser atribuído à formação de complexos metálicos envolvendo espécies de ferro carregadas negativamente, resultante do aumento do pH, como observado por Byrne e Kester (1976). O cálcio é a espécie que apresenta maior lixiviação para a solução. Conforme observado nas análises por DRX, o qual está presente na LAF principalmente como carbonato, sendo facilmente lixiviado em pH ácido. É importante destacar o papel de cátions divalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , na estabilidade de sistemas coloidais. Esses cátions podem ser adsorvidos na camada interna (Stern) da dupla camada elétrica, diminuindo a magnitude do potencial zeta e, em alguns casos, alterando o sinal do potencial na camada difusa (Derkani *et al.*, 2022). Como consequência, a estabilidade das partículas é comprometida pela redução da repulsão eletrostática proporcionada pela dupla camada elétrica.

As análises para cobre, níquel, cádmio e cromo apresentaram resultados abaixo do limite de detecção do equipamento. Além disso, as concentrações dos metais lixiviados foram encontradas abaixo do limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA n° 430/2011, considerando as condições experimentais deste estudo.

Tabela 8 – Concentração dos metais lixiviados da LAF com relação ao pH; dosagem 8 g L<sup>-1</sup>, agitação por 24 horas à 28 ± 2 °C, determinação por espectrometria de absorção atômica com chama

Elemento	pH	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Ferro	4,0	0,00 ± 0,00
	8,0	0,00 ± 0,00
	12,0	3,04 ± 0,30
Chumbo	4,0	0,22 ± 0,04
	8,0	0,18 ± 0,05
	12,0	0,06 ± 0,00
Zinco	4,0	2,50 ± 0,29
	8,0	0,62 ± 0,24
	12,0	0,06 ± 0,00
Manganês	4,0	1,16 ± 0,00
	8,0	0,31 ± 0,01
	12,0	0,06 ± 0,00
Magnésio	4,0	7,87 ± 0,00
	8,0	6,28 ± 0,00
	12,0	0,17 ± 0,00
Cálcio	4,0	937,15 ± 58,35
	8,0	875,95 ± 104,85
	12,0	298,80 ± 6,80

Fonte: elaborada pelo autor.

## 5.2 Validação de método para quantificar o corante IB no efluente aquoso

Devido a características específicas, como a baixa solubilidade do IB e a instabilidade de sua forma leuco-índigo (forma solúvel), há poucos métodos descritos na literatura para a quantificação desse corante em amostras de efluentes. Os poucos estudos disponíveis utilizam técnicas de extração do IB com clorofórmio e outros solventes, titulação e métodos espectrofotométricos em fluxo (Buscio; Crespi, Gutiérrez-Bouzán, 2014). Esses métodos envolvem uma série de procedimentos complexos e demorados, cuja precisão depende significativamente das condições experimentais.

O método para quantificação do IB proposto neste trabalho baseia-se na redução do IB à sua forma leuco (solúvel), utilizando um complexo formado com trietanolamina (TEA) e ferro II em um meio contendo o dispersante naftaleno sulfonato de sódio (NSS). Após a redução, o IB é novamente oxidado à sua forma insolúvel, que, na presença de TEA e NSS, forma uma dispersão estável (Şahin *et al.*, 2004). Esta dispersão pode ser utilizada para preparar uma curva de calibração utilizando espectrofotometria UV-Vis.

### 5.2.1 Linearidade

O comprimento de onda de máxima absorbância foi de 663 nm, conforme mostrado na Figura 19a. O gráfico de absorbância (*abs*) versus a concentração de IB foi obtido na faixa de 0,5 - 10 mg L<sup>-1</sup>, apresentado na Figura 19b. O modelo ajustado pelo método dos mínimos quadrados resultou na Equação 14, apresentando um coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9995$ ).

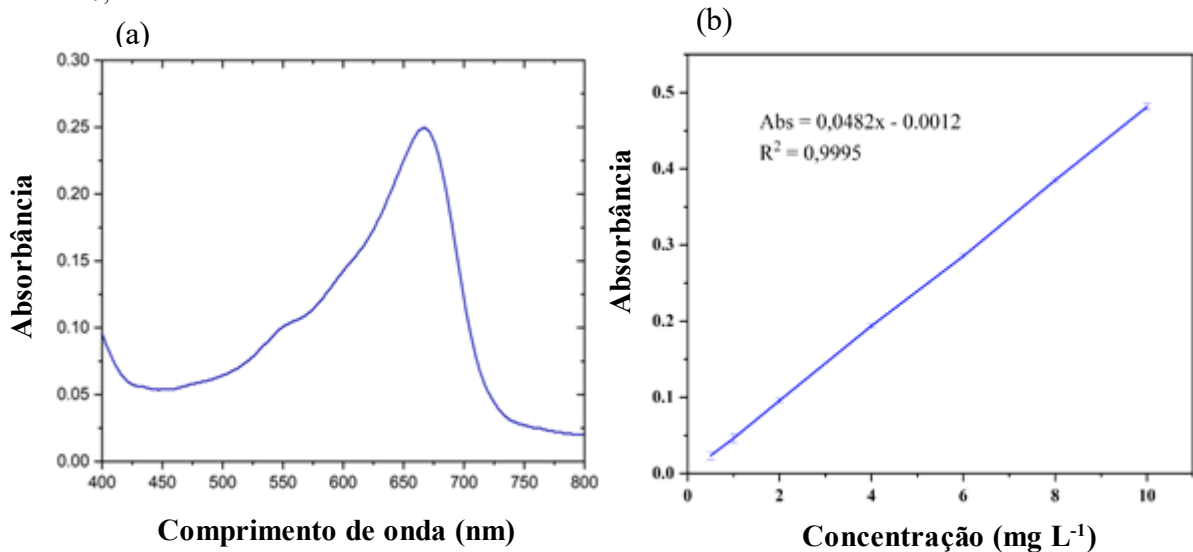
$$abs = 0,0482 \cdot [IB] - 0,0012 \quad (14)$$

Em que:

*abs* é a absorbância no comprimento de onda 663 nm;

[IB] é a concentração do índigo blue.

Figura 19 – (a) espectro UV-Vis da solução padrão de índigo blue; (b) curva de calibração do IB, condições 1% TEA e 0,2% NSS



Fonte: elaborada pelo autor.

#### 5.2.1.1 Avaliação estatística dos parâmetros da curva de calibração e linearidade

Conforme resolução da ANVISA foram avaliados outros parâmetros a fim de confirmar a linearidade do método. A avaliação da significância do coeficiente angular foi realizada através do teste F da ANOVA da Tabela 9 para um nível de confiança de 95% e grau de liberdade igual a 19, em que foram testadas as seguintes hipóteses:

H<sub>0</sub>: coeficiente angular igual a zero;

H<sub>1</sub>: coeficiente angular diferente de zero.

Tabela 9 - ANOVA para método linear

	GL	SQ	MQ	Fcal	Ftab	p-valor
<b>Modelo</b>	1	0,5543	0,5543	41867,0161	4,38	3,1293E-33
<b>Resíduos</b>	19	0,00025154	0,000013239			
<b>Total</b>	20	0,5545				

Fonte: elaborada pelo autor.

Como o F calculado foi significativamente maior que o F tabelado ao nível de 5% (0,05); rejeita-se a hipótese  $H_0$ , ou seja, o coeficiente angular é significativamente diferente de zero, conforme estabelecido pela resolução da ANVISA (BRASIL, 2017).

A significância do coeficiente linear foi avaliada por meio do teste t de Student para um nível de confiança de 95% e grau de liberdade igual 19 em que foi avaliado se o coeficiente linear é ou não significativamente diferente de zero, para tal as seguintes hipóteses foram analisadas:

$H_0$ : coeficiente linear igual a zero;

$H_1$ : coeficiente linear diferente de zero.

A Tabela 10 apresenta as estimativas dos parâmetros da regressão, coeficiente linear e angular, também traz a estatística t de Student para o modelo.

Tabela 10 - Estimativa dos coeficientes e estatística dos parâmetros

	Valor	Desvio padrão	Estatística t	P-valor
<b>Coeficiente linear</b>	-0,0012	0,0013	-0,8849	0,3873
<b>Coeficiente angular</b>	0,0482	0,0002356	204,6143	3,1293e-33

Fonte: elaborada pelo autor.

O p-valor da estatística t para o coeficiente linear é maior que 0,05, logo não se rejeita a hipótese  $H_0$ , ou seja, o coeficiente linear ao nível de 5% não é significativamente diferente de zero. Sendo assim, o valor do coeficiente linear que deve ser considerado é o valor teórico igual a zero (Danzer, Currie, 1998).

### 5.2.1.2 Avaliação da homocedasticidade e da normalidade

A avaliação da homocedasticidade foi verificada pelo teste de Cochran (Farias *et al.*, 2015), baseado no teste calculado pela razão entre a maior variância observada e a soma das variâncias observadas para todos os níveis. Neste caso, o valor calculado  $C$  calculado pelo

teste é comparado com um valor crítico  $C$  ao nível de 95% de significância, a Equação 15 demonstra o cálculo do valor  $C$ .

$$C = \frac{S_{mai}^2}{\sum_i^n S_{yi}^2} = \frac{\text{maior variância em } y}{\text{soma de todas as variâncias em } y} \quad (15)$$

As hipóteses são:

$$H_0: \sigma_{y1}^2 = \sigma_{y2}^2 = \sigma_{yi}^1 \dots = \sigma_{yn}^2$$

$H_1$ : pelo menos um dos  $\sigma_{yi}^2$  são diferentes,  $i = 1, 2, \dots, n$

A Tabela 11 mostra os valores de  $C$  calculado e de  $C$  crítico em relação aos dados da curva de calibração padrão, sendo o valor de  $C$  calculado menor do que o valor de  $C$  crítico, ou seja, não se rejeita a hipótese  $H_0$  de que as variâncias são iguais ao nível de 95% de significância, o que implica na homocedasticidade dos danos.

Tabela 11 – Parâmetros para o cálculo do teste de Cochran

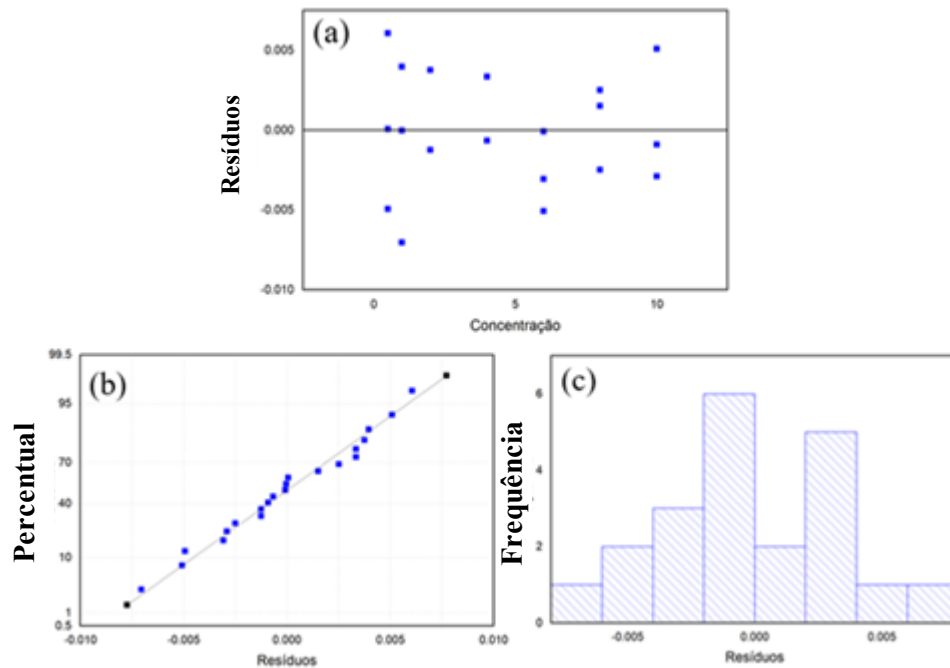
Número de réplicas	Número de níveis	Maior Variância	Soma das Variâncias	C calculado	C crítico
3	7	0,000031	0,00010567	0,293	0,561

Fonte: elaborada pelo autor.

A homocedasticidade dos dados também pode ser verificada a partir do gráfico de distribuição dos resíduos em relação aos níveis de concentração da curva padrão. Na Figura 20a é observada uma dispersão aleatória dos resíduos em torno do zero, isso indica um caráter homocedástico dos resíduos, caracterizando uma uniformidade na variância dos resíduos nos níveis da calibração.

A normalidade na distribuição dos resultados pode ser observada, através do gráfico de probabilidade normal e do histograma de distribuição dos resíduos. Figura 20b mostra o gráfico de probabilidade normal dos resíduos em que, observa-se, que os resíduos apresentam uma distribuição uniforme em torno da média, indicando o caráter de normalidade dos dados, assim como na Figura 20c, o histograma apresenta um perfil normal na distribuição dos resíduos.

Figura 20 - (a) Distribuição dos resíduos em relação aos níveis de concentração; (b) Distribuição normal dos resíduos em torno da média e (c) Histograma da distribuição dos resíduos



Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.2.1.3 Teste para ajuste da regressão

A Tabela 12 mostra os dados da análise para a falta de ajuste do modelo linear, observa-se que o F calculado é menor que o F tabelado, assim como o p – valor maior que 0,05 indicando que ao nível de 95% de significância, aceita a hipótese nula, o modelo linear está ajustado.

Tabela 12 – Dados da análise para falta de ajuste do modelo linear

	GL	SQ	MQ	Fcal	Ftab	P-valor
<b>Falta de ajuste</b>	5	0,000040203	0,0000080405	0,5327	2,96	0,7483
<b>Erro puro</b>	14	0,00021133	0,000015095			
<b>Erro</b>	19	0,00025154				

Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.2.2 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) foi de 0,09 mg L<sup>-1</sup>, enquanto o limite de quantificação (LQ) foi de 0,27 mg L<sup>-1</sup>. A Tabela 13 apresenta a comparação entre os valores de LD e LQ para diferentes métodos de análise do IB em meio aquoso. Os limites de detecção e quantificação reportados neste estudo estão próximos dos menores valores encontrados na literatura. No

entanto, o método proposto se destaca por sua menor complexidade de execução em comparação com outros métodos na mesma faixa de limites de detecção e quantificação.

Tabela 13 – Comparação dos valores de LD e LQ para diferentes métodos analíticos para determinação do IB

Método Analítico	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )	Referências
Extração do IB com clorofórmio e análise por espectrofotometria UV-Visível	0,02	0,08	(Buscio; Crespi, Gutiérrez-Bouzán, 2014)
Análise do IB na forma Leuco por espectrofotometria UV-Visível	0,03	0,10	(Buscio; Crespi, Gutiérrez-Bouzán, 2014)
Titulação Redox	5,5	16,7	(Buscio; Crespi, Gutiérrez-Bouzán, 2014)
Análise do IB na forma de dispersão coloidal por espectrofotometria UV-Visível	0,09	0,27	Este estudo

Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.2.3 Exatidão

Os valores obtidos para a recuperação (%) nos níveis baixo, médio e alto foram  $106,40 \pm 3,00$ ,  $106,58 \pm 2,52$  e  $104,95 \pm 0,53$ , respectivamente. O intervalo de aceitação para essa faixa de concentração é de 80 a 110 de recuperação. Dessa forma, todos os níveis de concentração estudados atendem ao critério de aceitação do INMETRO (2020).

### 5.2.4 Precisão

Os valores obtidos para o coeficiente de variação (C.V, %) nos níveis baixo, médio e alto foram 2,82%, 2,37% e 0,51%, respectivamente. Os valores de C.V, como critério de aceitação da repetibilidade, devem estar abaixo de 7,3% para a faixa de concentração estudada. Dessa forma, todos os níveis de concentração estudados atendem ao critério de aceitação do INMETRO (2020).

## 5.3 Caracterização do efluente sintético

O efluente sintético desenvolvido para este estudo foi preparado promovendo a redução do índigo blue à sua forma solúvel na presença do dispersante naftaleno sulfonato de sódio (NSS) e, em seguida, sua oxidação à forma insolúvel por meio do borbulhamento de ar na solução reduzida. Quando o leuco-índigo é oxidado na presença do dispersante NSS, formam-se partículas do corante IB, que permanecem em suspensão, conferindo ao efluentes características de uma suspensão coloidal, como alta turbidez. Esse procedimento foi realizado

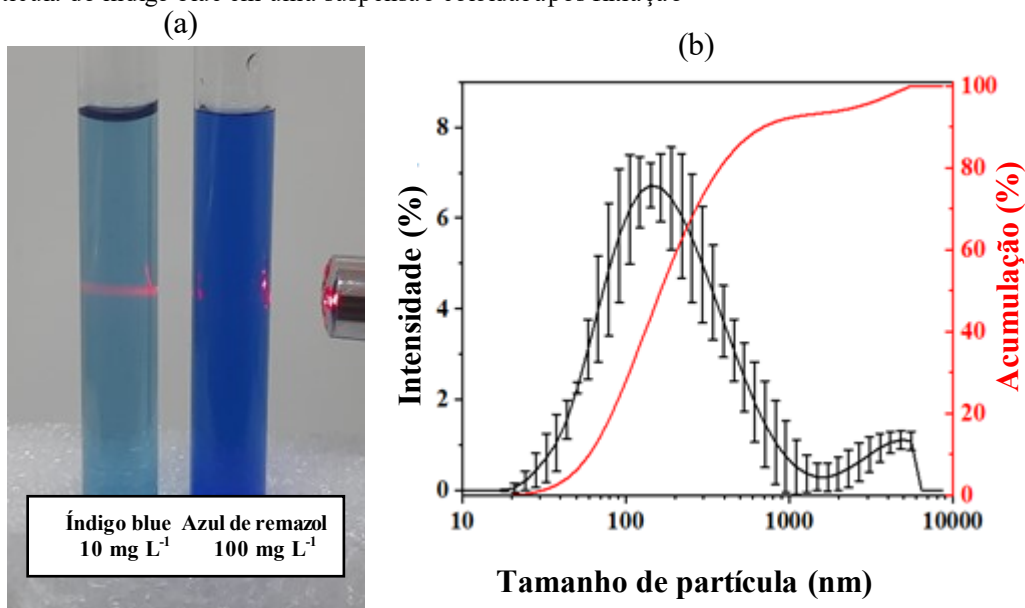
para simular o efluente real da indústria de denim, composto por índigo blue disperso em solução aquosa devido a atuação de substâncias auxiliares, como dispersantes e surfactantes (Paul; Blackburn; Bechtold, 2021).

A Figura 21a mostra o espalhamento de luz de uma dispersão de índigo blue comparado a uma solução de corante azul de remazol. O corante azul de remazol, mesmo em uma concentração 10 vezes maior, e com uma área molecular 4 vezes superior, não promove um espalhamento significativo da luz quando comparado à dispersão de IB. É observado nitidamente o efeito Tyndall, que evidencia a trajetória da luz incidente de um feixe proveniente de um laser.

A Fig. 21b apresenta a distribuição do tamanho de partícula em uma dispersão de IB logo após seu preparo. Observa-se que mais de 90% das partículas apresentam dimensões inferiores a 1000 nm, evidenciando a formação de um sistema coloidal polidisperso, o valor médio do tamanho das partículas foi de  $145,6 \pm 5,20$  nm. Partículas com diâmetros inferiores a 1000 nm tendem a ter suas velocidades de sedimentação compensadas por fenômenos de difusão e convecção, o que impede a sedimentação (Hiemenz; Rajagopalan, 2016).

O potencial zeta da suspensão IB preparada com o dispersante NSS foi de  $-41,8 \pm 3,14$  mV. Altos valores de potencial zeta estão relacionados à formação de dispersões estáveis, devido ao efeito repulsivo gerado pela dupla camada elétrica, que aumenta a resistência à agregação das partículas (Derkani *et al.*, 2022; Tadros, 2011).

Figura 21 – (a) Efeito Tyndall em uma suspensão coloidal de índigo blue filtrada e (b) Distribuição do tamanho de partícula do índigo blue em uma suspensão coloidal após filtração



Fonte: elaborada pelo autor.

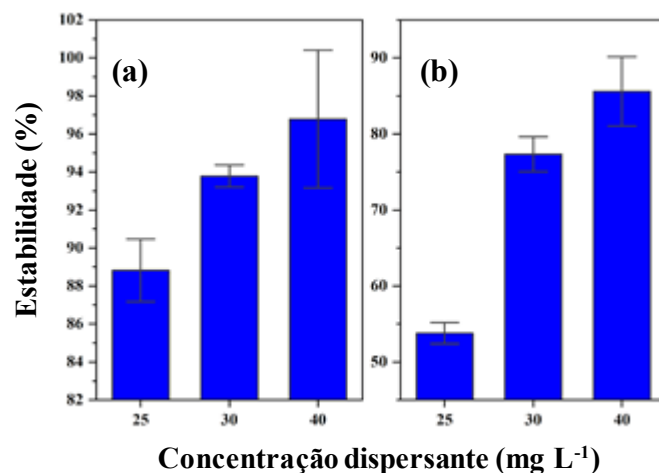
#### 5.4 Efeito da concentração do dispersante na estabilidade do efluente sintético

Os dispersantes são responsáveis por estabilizar partículas em suspensão, impedindo o processo de agregação. A estabilização envolve a adsorção do dispersante na superfície das partículas, o que aumenta a repulsão eletrostática entre elas (Zhang *et al.*, 2022; Hao *et al.*, 2016).

A Figura 22a mostra o efeito da concentração do dispersante NSS na estabilização da suspensão de índigo blue submetida à centrifugação. Com o aumento da concentração de NSS de 25 mg L<sup>-1</sup> para 40 mg L<sup>-1</sup>, a estabilidade aumentou em 8%. A centrifugação acelera a sedimentação das partículas maiores, e o aumento da estabilidade com maiores concentrações de NSS pode estar relacionado à formação de partículas menores em concentrações mais altas de NSS. A Figura 22b mostra o efeito da concentração de NSS na estabilidade após 24 horas em repouso, a uma temperatura de 28 ± 2 °C. O aumento da concentração de NSS de 25 mg L<sup>-1</sup> para 40 mg L<sup>-1</sup> resultou em um aumento de 32% na estabilidade. O tempo de repouso influencia a agregação de partículas menores, que formam partículas maiores e sedimentam ao longo do tempo. O aumento da concentração do dispersante NSS promove uma melhor estabilização das partículas de corante, devido à maior quantidade de dispersante disponível para interagir com essas partículas menores.

A partir desse estudo, foi definida a concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> para o dispersante na realização dos demais experimentos, a estabilidade média da dispersão com 30 mg L<sup>-1</sup> e 40 mg L<sup>-1</sup> não apresentou diferença estatisticamente significativa, ao nível de 95% de significância.

Figura 22 – Efeito da concentração do dispersante na estabilidade da suspensão coloidal de índigo blue: (a) após centrifugação a 3000 rpm por 1 minuto, logo após o preparo da suspensão; (b) estabilidade da suspensão coloidal após 24 horas em repouso a 28 ± 2 °C



Fonte: elaborada pelo autor.

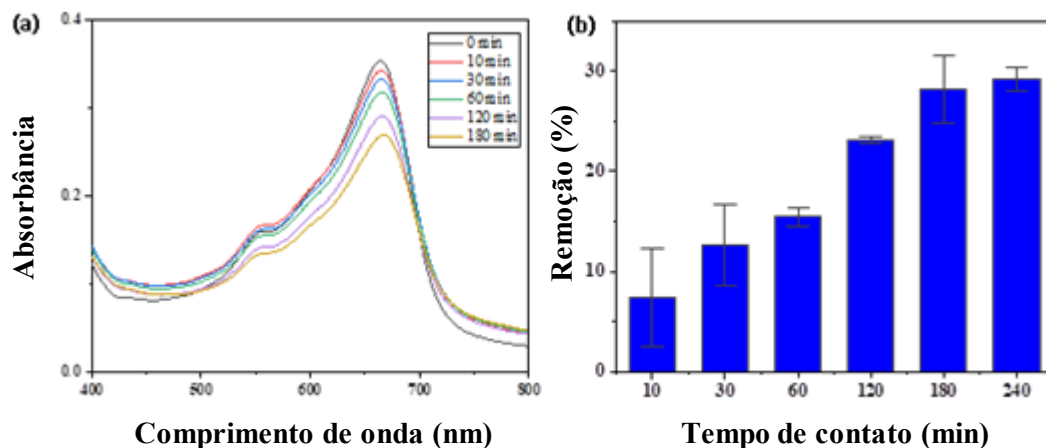
## 5.5 Estudo de remoção do índigo blue

### 5.5.1 Efeito do tempo de contato LAF efluente no espectro UV-vis e na remoção do IB por adsorção

A Figura 23a apresenta os espectros UV-vis referentes à remoção do IB em diferentes tempos de contato. Com o aumento do tempo de contato, não foram observadas mudanças no perfil das bandas de absorção, sugerindo que mecanismos de degradação não estão envolvidos no processo de remoção do IB.

A Figura 23b ilustra o percentual de remoção do IB em função dos diferentes tempos de contato com a LAF. O gráfico evidencia que a remoção aumenta progressivamente até atingir um patamar de 28% após 3 horas de contato, momento em que o equilíbrio da remoção por adsorção é alcançado.

Figura 23 – (a) espectro Uv-vis da remoção do índigo blue pela LAF em relação ao tempo de contato; (b) efeito do tempo de contato com a LAF na remoção do índigo blue. Dosagem da LAF  $4,0 \text{ g L}^{-1}$ ; concentração inicial do IB  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; concentração inicial do NSS  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 10,0; condutividade de  $8,0 \text{ mS cm}^{-1}$  e temperatura  $28 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.5.2 Efeito do tempo de contato LAF efluente na remoção do IB por floculação/sedimentação

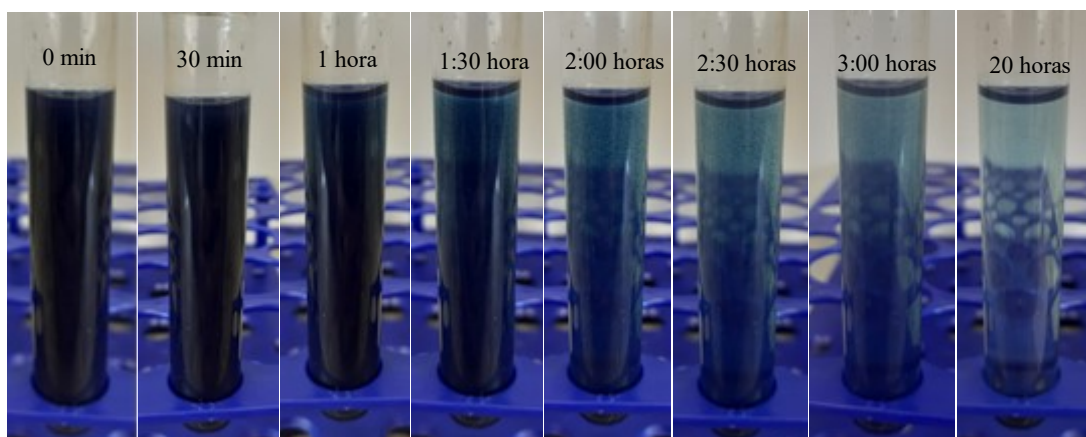
Durante a realização dos experimentos, foi observado que, ao deixar essa suspensão em repouso por algumas horas, ocorre a floculação, resultando na sedimentação do corante, conforme ilustrado na Figura 24. Considerando que o dispersante NSS atua como um agente estabilizador, impedindo a floculação do IB em suspensão, o fenômeno de floculação observado após o contato com a LAF sugere também a remoção do dispersante pela adsorvente. Essa remoção provoca a desestabilização da suspensão, favorecendo a remoção do corante por

floculação/sedimentação.

O percentual de remoção por floculação/sedimentação após 10, 60 e 120 minutos da suspensão em contato com a LAF está representado na Figura 25a. Os dados indicam que o percentual de remoção por floculação/sedimentação não foi significativamente influenciado pelo tempo de contato com a LAF, o que sugere uma rápida transferência do dispersante presente na superfície das partículas de corante para a superfície da LAF. Após 3 horas em repouso, aproximadamente 70% do IB remanescente após a etapa de adsorção foi removido por floculação/sedimentação, resultando em uma remoção total de cerca de 80% ao considerar as etapas combinadas de adsorção e floculação/sedimentação. A Tabela 14 apresenta a comparação entre os percentuais de remoção de IB obtidos neste estudo e os valores relatados na literatura.

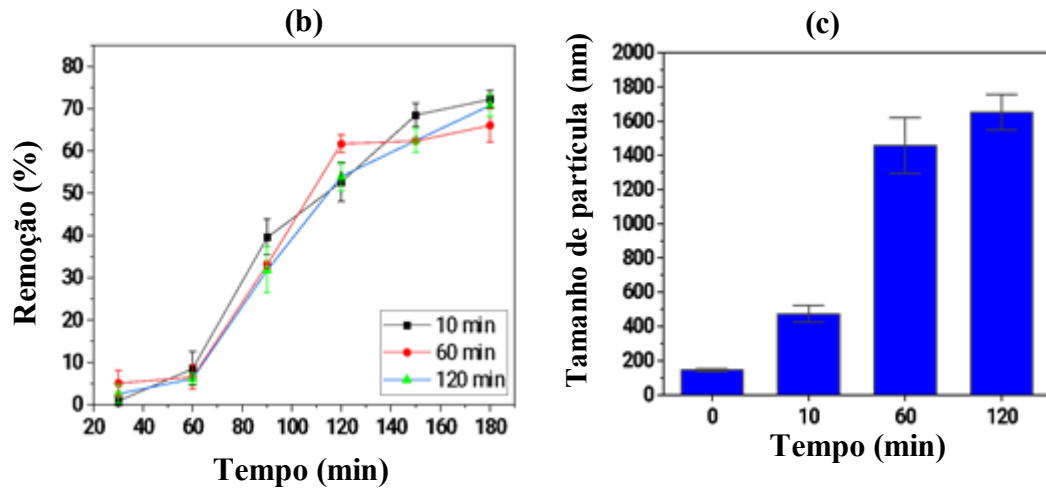
A Figura 25b mostra o tamanho das partículas dispersas em função de diferentes tempos de contato com o LAF. Com o aumento do tempo de contato, observa-se um crescimento no tamanho das partículas. Inicialmente, as partículas do corante apresentam um tamanho médio de 148 nm, aumentando para 1460 nm após uma hora de contato. Partículas menores têm maior tendência à agregação em comparação com partículas maiores (He; Wan; Tokunhaga, 2008; Gambinossi; Maylon; Ferri, 2015; Hiemenz; Rajagopalan, 1997), o que explica o aumento significativo do tamanho entre 0 e 60 minutos, período no qual havia uma maior quantidade de partículas de menor tamanho em suspensão. Entre 60 e 120 minutos, o aumento no tamanho é consideravelmente menor, uma vez que as partículas já alcançaram um tamanho que reduz a velocidade de agregação.

Figura 24 - Floculação/sedimentação da suspensão de IB com variação do tempo de repouso



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 25 - (a) Percentual de remoção do IB por floculação/sedimentação em repouso, após diferentes tempos de contato com a LAF; (b) Variação no diâmetro das partículas de IB após 0, 10, 60 e 120 minutos de contato com a LAF



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 14 – Comparação entre os percentuais de remoção de IB para diferentes métodos de remoção

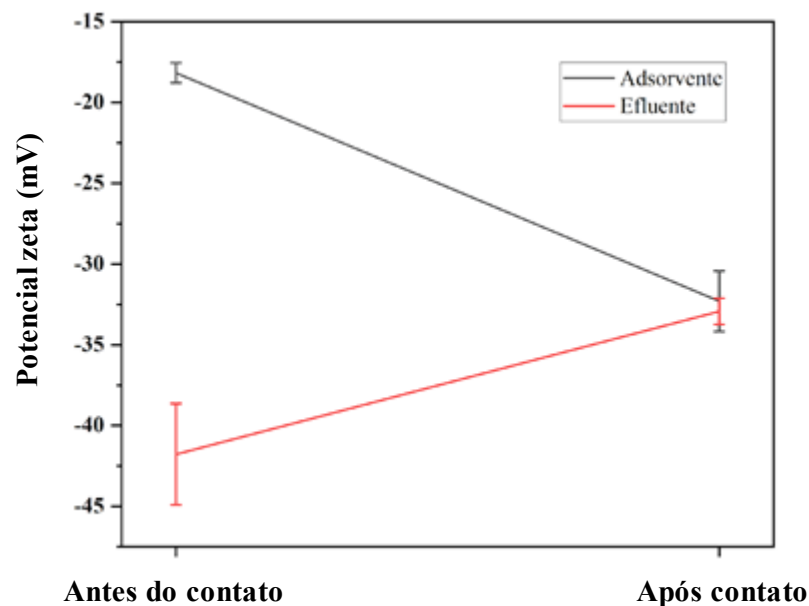
Método	Percentual (%)	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Referência
Adsorção em composto polimérico	91	50	60	(Hizal <i>et al.</i> , 2022)
Adsorção em casca de arroz	90	30	240	(Amaringo; Hormaza, 2018)
Adsorção em carboximetilcelulose e quitosana	67	50	60	(Zhu <i>et al.</i> , 2016)
Adsorção em carvão ativa e eletrocoagulação	96	-	60	(Pavas; Correa-Sánchez, 2020)
Coagulação/precipitação	95	-	40	(Albuquerque <i>et al.</i> , 2013)
Adsorção em argila modificada e ultrafiltração com zeólitas	73	25	240	(Romdhani <i>et al.</i> , 2021)
Eletrocoagulação acoplado a oxidação avançada	98	-	40	(Zhang <i>et al.</i> , 2023)
Eletrocoagulação continua	94	60	-	(Hendaoui; Trabelsi-Ayadi; Ayari, 2021)
Adsorção e floculação/precipitação utilizando resíduo siderúrgico	80	200	360	Este estudo

Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.5.3 Efeito da interação adsorbato-adsorvente na variação do potencial zeta

A Figura 26 ilustra a variação do potencial zeta da LAF e da dispersão após a etapa de adsorção. O potencial zeta da LAF altera-se de -18 mV para -32 mV, enquanto o da suspensão do corante passa de -41 mV para -32 mV. Essa variação pode ser explicada pela transferência das moléculas do dispersante da superfície das partículas de IB para a superfície da LAF, uma vez que o NSS apresenta maior afinidade pela superfície da LAF do que pelas partículas do corante. Essa mudança no potencial zeta da suspensão do corante após o contato com o adsorvente reflete o processo de desestabilização, evidenciado pela floculação/sedimentação, conforme mencionado nos itens anteriores (Engwayu; Pawlik, 2020; Derkani *et al.*, 2022).

Figura 26 – Variação do potencial zeta das partículas do corante IB e no adsorvente LAF após o contato. Condições experimentais: dosagem de LAF 4,0 g L<sup>-1</sup>; concentração inicial de IB 200 mg L<sup>-1</sup>; concentração inicial de NSS 30 mg L<sup>-1</sup>; pH 10,0; condutividade de 8,0 mS cm<sup>-1</sup>; temperatura 28 °C



Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.5.4 Efeito da dosagem do adsorvente, pH inicial, condutividade e concentração do dispersante NSS na remoção do IB por adsorção, floculação/sedimentação

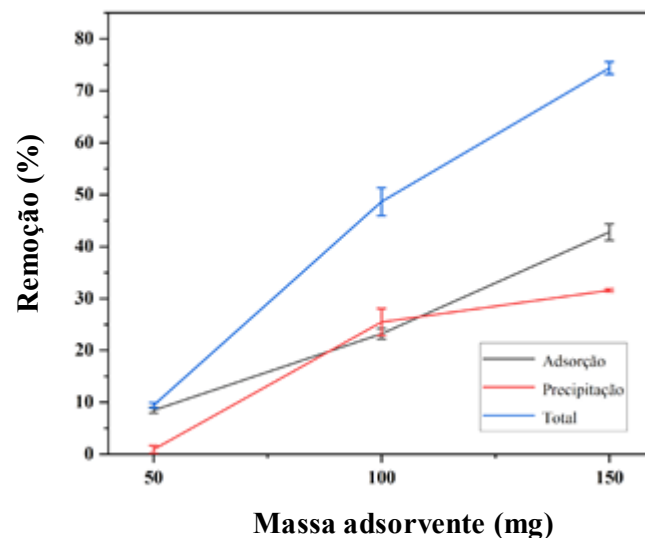
Os melhores resultados na remoção do IB por adsorção foram obtidos após o tempo de contato com a LAF por 3 horas, sob agitação constante de 200 rpm. Por outro lado, a remoção ótima por floculação/sedimentação de IB foi obtida após 3 horas de repouso do efluente,

separado do adsorvente. Com base nisso, nesta seção será avaliado o efeito da dosagem da LAF, do pH inicial, da condutividade do efluente sintético e da concentração do dispersante NSS na remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação.

#### 5.5.4.1 Efeito da dosagem do adsorvente (LAF)

A Figura 27 apresenta o efeito da dosagem do adsorvente na remoção do IB. A remoção total aumentou de 9% para 74% quando a massa do adsorvente foi aumentada de 50 mg para 150 mg. A remoção por adsorção subiu de 8,7% para 43% com o aumento da massa do adsorvente, o que pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos disponíveis para a adsorção do corante. Em relação à remoção por floculação/sedimentação, não foi observada remoção significativa com uma massa de 50 mg. No entanto, ao aumentar a massa do adsorvente para 100 mg, a remoção por floculação/sedimentação atingiu 25,5%, permanecendo pouco alterado mesmo com o aumento da dosagem. Como a remoção do dispersante NSS é responsável pelo processo de floculação/sedimentação, 100 mg de LAF são suficientes para remover uma quantidade significativa de dispersante, e aumentos adicionais na massa do adsorvente não resultaram em maior remoção por floculação/sedimentação. No entanto, a linha de tendência para a remoção por adsorção indica que a dosagem de LAF não foi suficiente para alcançar o equilíbrio nas condições do estudo, sugerindo que um aumento na dosagem resultaria em um maior percentual de remoção por adsorção.

Figura 27 – Remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação com o aumento da dosagem de LAF. Condições experimentais: concentração inicial de IB 200 mg L<sup>-1</sup>; concentração inicial de NSS 30 mg L<sup>-1</sup>; pH 10,0; condutividade de 8,0 mS cm<sup>-1</sup>; temperatura 28 °C

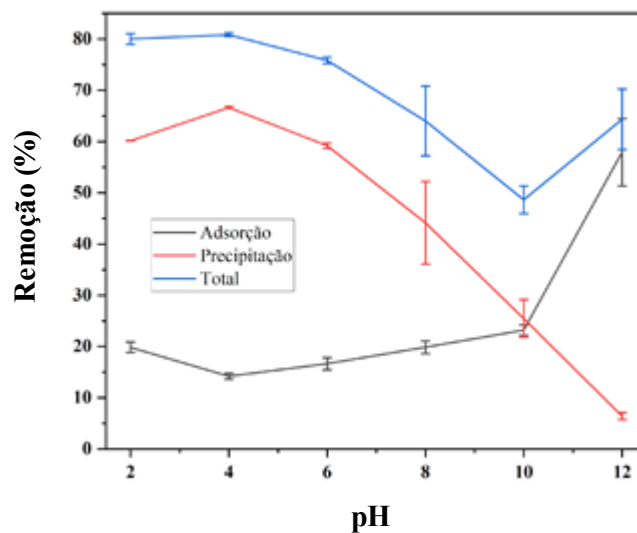


Fonte: elaborada pelo autor.

#### 5.5.4.2 Influência do pH

A Figura 28 mostra o efeito do pH na remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação. Para valores de pH abaixo de 8,0 a remoção por floculação/sedimentação é significativamente maior que por adsorção, o que pode ser atribuído ao favorecimento da agregação das partículas nessa faixa de pH. Uma vez que o dispersante NSS pode sofrer protonação (Fekry *et al.*, 2023), reduzindo assim estabilidade da dispersão devido à diminuição da repulsão eletrostática da dupla camada elétrica, com a redução da carga negativa do dispersante. Na faixa de pH entre 10,0 e 12,0, a floculação/sedimentação diminui significativamente, enquanto a adsorção aumenta. O favorecimento da adsorção em pH mais elevado pode estar relacionado ao menor tamanho das partículas, uma vez que a repulsão eletrostática impede a agregação das partículas de IB. Assim, essas partículas menores podem ser mais facilmente adsorvidas pela LAF (Bradford; Leij, 2018; Zhuang; Qi; Jin, 2005).

Figura 28 – Remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação em função da variação do pH. Condições experimentais: dosagem de LAF 4,0 g L<sup>-1</sup>, concentração inicial do IB 200 mg L<sup>-1</sup>, concentração inicial de NSS 30 mg L<sup>-1</sup>, condutividade de 8,0 mS cm<sup>-1</sup> e temperatura 28 °C



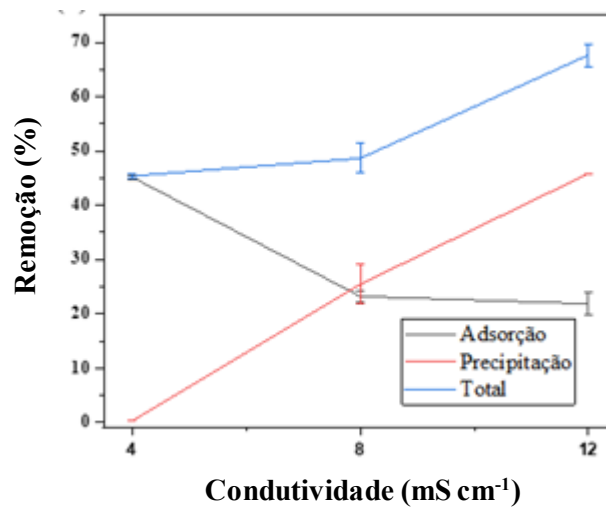
Fonte: elaborada pelo autor.

#### 5.5.4.3 Efeito da condutividade

A Figura 29 apresenta o efeito da condutividade na remoção do IB. Em baixos valores de condutividade, a remoção por adsorção é predominante. No entanto, com o aumento da condutividade, a remoção por adsorção diminui, enquanto a remoção por floculação/sedimentação aumenta significativamente. Como mencionado anteriormente, o

aumento da agregação das partículas tende a reduzir a eficiência da adsorção, favorecendo a remoção por floculação/sedimentação. Com o aumento da condutividade, a alta concentração de eletrólitos comprime a dupla camada elétrica, reduzindo o efeito repulsivo e favorecendo a agregação das partículas (Garcia Garcia; Wold; Jonsson, 2009; Hiemenz, Rajagopalan, 1997). Em baixas concentrações de eletrólitos, as partículas de corante permanecem estáveis, o que pode favorecer a adsorção devido à formação de partículas menores.

Figura 29 – Remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação em função da variação da condutividade. Condições experimentais: dosagem de LAF 4,0 g L<sup>-1</sup>, concentração inicial do IB 200 mg L<sup>-1</sup>, concentração inicial do NSS 30 mg L<sup>-1</sup>, pH 10,0 e temperatura 28 °C

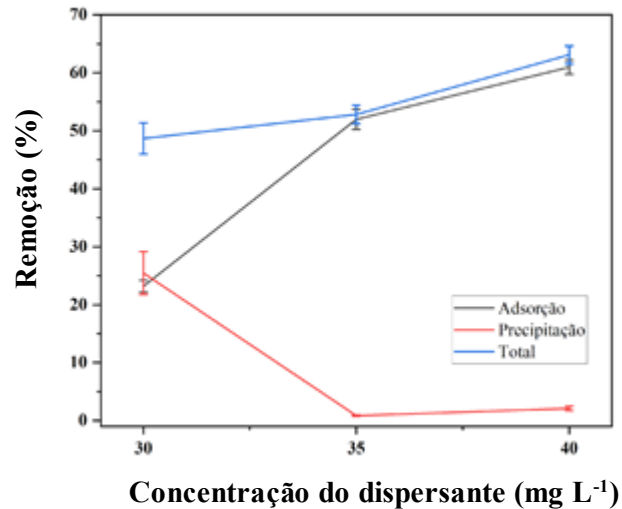


Fonte: elaborada pelo autor.

#### 5.5.4.4 Influência da concentração do dispersante NSS

A influência da concentração do dispersante na remoção do IB é ilustrada na Figura 30. Com o aumento da concentração do dispersante, a remoção por floculação/sedimentação diminui significativamente, enquanto a remoção por adsorção aumenta substancialmente. Esse comportamento está de acordo com as discussões anteriores, onde o dispersante NSS desempenha um papel crucial na estabilização das partículas de corante em suspensão, impedindo a agregação e, conseqüentemente, favorecendo a adsorção dessas partículas menores (Gambinossi; Mylon; Ferri, 2015; Hao *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2022; Treumann *et al.*, 2014). Quando a quantidade de dispersante presente na suspensão excede a capacidade de adsorção da LAF, um maior número de partículas de corante permanece associado ao dispersante, o que impede sua agregação e, conseqüentemente, reduz a remoção por floculação/sedimentação.

Figura 30 – Remoção do IB por adsorção e floculação/sedimentação em função da variação da concentração do dispersante NSS. Condições experimentais: dosagem de LAF 4,0 g L<sup>-1</sup>, concentração inicial do IB 200 mg L<sup>-1</sup>, pH 10,0, condutividade de 8,0 mS cm<sup>-1</sup> e temperatura 28 °C



Fonte: elaborada pelo autor.

#### 5.5.5 Efeito da variação da temperatura e concentração do IB no tamanho de partícula da suspensão após contato com a LAF

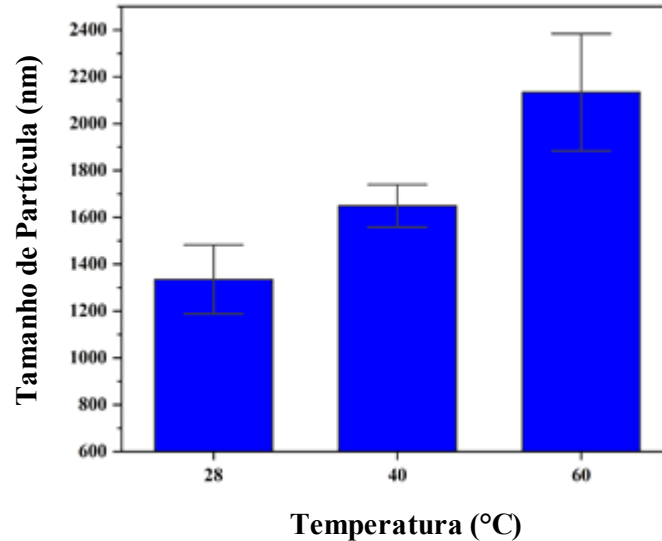
O tamanho das partículas em suspensão pode ser influenciado por parâmetros, como temperatura e concentração inicial do corante IB. A análise da variação desses parâmetros é essencial para entender os mecanismos de agregação e desestabilização das partículas, que afetam diretamente a remoção do corante por adsorção e floculação/sedimentação. Com base nisso, nesta seção será discutido o efeito desses parâmetros no tamanho hidrodinâmico das partículas do IB após o contato com a LAF.

##### 5.5.5.1 Efeito da temperatura

Figura 31 mostra o aumento no tamanho das partículas para diferentes temperaturas durante os ensaios de adsorção. O aumento da temperatura aumenta a velocidade dos movimentos aleatórios das partículas, o movimento browniano (Shaw, 1975). Esse aumento na velocidade de movimentação resulta em uma maior taxa de colisão entre as partículas, podendo favorecer a agregação e, conseqüentemente, o aumento do tamanho das partículas. Além disso, a elevação da temperatura pode influenciar o comportamento do dispersante, promovendo sua remoção da superfície das partículas de corante por meio de dessorção. A remoção do dispersante tem um efeito direto na agregação das partículas, conforme discutido anteriormente

(Dederichs *et al.*, 2009; Fu *et al.*, 2011; Garcíagarcía *et al.*, 2009).

Figura 31 – Variação no tamanho das partículas do corante em diferentes temperaturas de contato com a LAF. Condições experimentais: dosagem da LAF de 4,0 g L<sup>-1</sup>, concentração inicial do IB 200 mg L<sup>-1</sup>; concentração inicial do NSS 30 mg L<sup>-1</sup>; pH 10,0 e condutividade de 8,0 mS cm<sup>-1</sup>

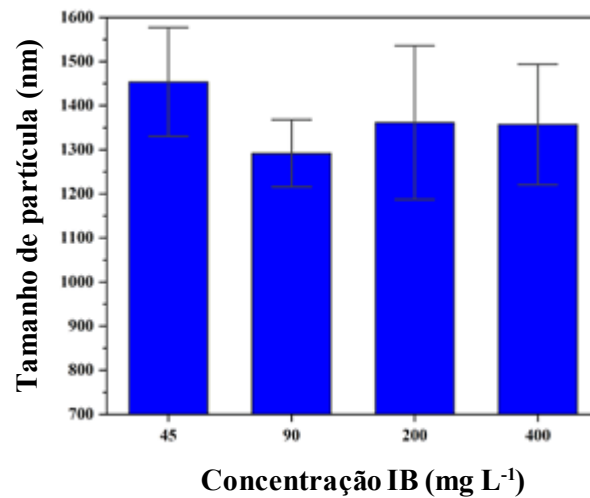


Fonte: elaborada pelo autor.

#### 5.5.5.2 Efeito da concentração do índigo blue

Com o aumento da concentração de IB, as partículas do corante colidem com maior frequência, o que pode influenciar o processo de agregação. No entanto, os dados apresentados na Figura 32 indicam que não há diferença significativa no diâmetro médio das partículas do corante após 3 horas de contato com o LAF. Uma explicação possível para esse comportamento é a limitação do crescimento das partículas, que afeta um tamanho máximo determinado pelas condições experimentais, como a agitação mecânica e a energia cinética insuficiente à temperatura de 28 °C, pode desfavorecer o crescimento médio das partículas até atingir um diâmetro de aproximadamente 1500 nm, independente da concentração (Engwayu, Pawlik, 2020; He; Wan; Tokunaga, 2008).

Figura 32 – Tamanho das partículas do corante em diferentes concentrações iniciais de IB em contato com a LAF. Condições experimentais: dosagem de LAF de  $4,0 \text{ g L}^{-1}$ , concentração inicial do NSS de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10,0 e condutividade de  $8,0 \text{ mS cm}^{-1}$



Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.5.6 Aplicação dos modelos teóricos

Para o estudo de adsorção do dispersante NSS, foram realizados ensaios utilizando uma solução sintética sem a presença do corante IB, devido à impossibilidade de quantificar o dispersante por UV-Vis quando este está em conjunto com o corante.

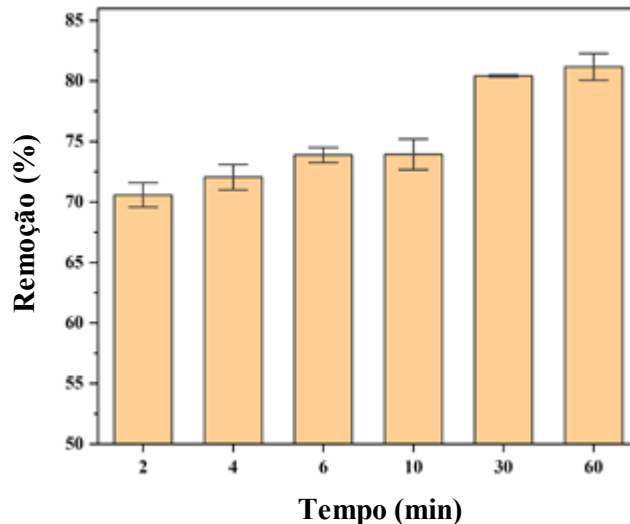
Na modelagem da adsorção do IB pela LAF, os dados em equilíbrio foram aplicados aos modelos clássicos de isotermas. No entanto, sabe-se que em situação de não equilíbrio, que envolve a cinética de adsorção, exige-se o uso de modelos mais complexos, devido a fatores como o tamanho e a geometria das partículas, a carga superficial das partículas do corante e do adsorvente e a heterogeneidade das superfícies. Além disso, fenômenos observados no presente estudo, como a variação da carga superficial e a agregação das partículas do IB durante o processo de adsorção, representam um desafio adicional para a modelagem dos dados experimentais (Koopal, Avena, 2001, Adamczyk *et al.*, 2002, Adamczyk *et al.*, 2008).

#### 5.5.6.1 Estudo de remoção do dispersante SNS

A Figura 33 apresenta a remoção percentual do NSS em função do tempo de contato com a LAF. A remoção atinge o equilíbrio em aproximadamente 30 minutos, alcançando 82% de remoção. Nos primeiros 2 minutos, o processo já atinge 70% de remoção, caracterizando uma cinética de adsorção rápida do NSS pela LAF. Isso corrobora com as observações sobre a

rápida desestabilização da dispersão após o contato com a LAF. Para avaliar melhor a adsorção do dispersante NSS pela LAF, foram realizados estudos de cinética e isoterma.

Figura 33 – Remoção do NSS em função do tempo de contato com a LAF. Condições experimentais: dosagem de LAF 4,0 g L<sup>-1</sup>, concentração inicial de NSS 30 mg L<sup>-1</sup>, temperatura 28 °C, pH 10,0 e condutividade de 8,0 mS cm<sup>-1</sup>



Fonte: elaborada pelo autor.

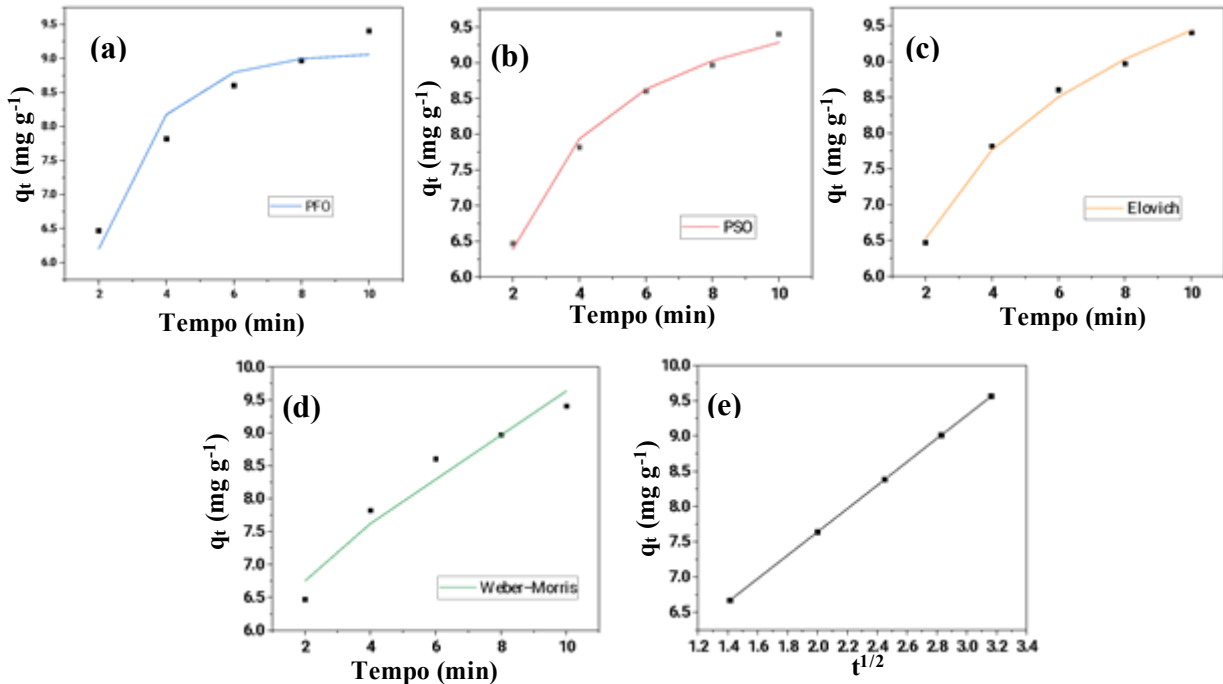
#### 5.5.6.2 Cinética de adsorção do NSS

Os dados experimentais foram avaliados segundo os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (PSO) (Ho, Mckay, 1999), Elovich (Elovich, Larionov, 1962) e Weber-Morris (Weber, Morris, 1964). Os parâmetros dos modelos ajustados pelo método não linear, bem como os valores estatísticos, estão descritos na Tabela 15. Os modelos de PSO e Elovich apresentaram o melhor ajuste, considerando o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o valor da soma dos quadrados residuais (SSE), conforme mostrado na Tabela 15 e nas Figura 34b e 34c. Ambos os modelos, Elovich e PSO, pressupõem a ocorrência de uma reação de superfície, onde a taxa de adsorção diminui devido ao aumento da ocupação dos sítios ativos do adsorvente (Wang *et al.*, 2024). A alta correlação dos dados experimentais com esses modelos pode indicar uma abundância de sítios ativos na superfície, assim como uma estrutura meso e macroporosa do adsorvente.

O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Weber and Morris, 1964) foi aplicado para investigar o papel da difusão na transferência de massa durante o processo de adsorção. Quando a adsorção é controlada pela difusão intrapartícula, o gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  resulta em uma linha reta que passa pela origem (Wang *et al.*, 2024). O gráfico observado na Figura 34e indica que a reta não passa pela origem, o que sugere que outros mecanismos, como

a resistência à transferência massa externa ou a difusão superficial, estão envolvidos no controle da adsorção (Queiroz *et al.*, 2022).

Figura 34 – Ajuste não linear dos modelos cinéticos: (a) pseudo-primeira ordem; (b) pseudo-segunda ordem; (c) Elovich; (d) Weber-Morris e (e) gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  para o intervalo de 0 a 10 minutos



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos para adsorção do NSS na LAF

Modelo	R <sup>2</sup>	SSE	Parâmetros
PPO	0,9943	0,3528	$q_e = 9,088 \text{ mg g}^{-1}$ $k_1 = 0,5737 \text{ min}^{-1}$
PSO	0,9994	0,0387	$q_e = 10,47 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 0,0748 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Elovich	0,9963	0,0198	$a_e = 31,01 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $b_e = 0,5439 \text{ g mg}^{-1}$
Weber-Morris	0,9722	0,1483	$K_{id} = 1,654 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ $C = 4,332 \text{ mg g}^{-1}$

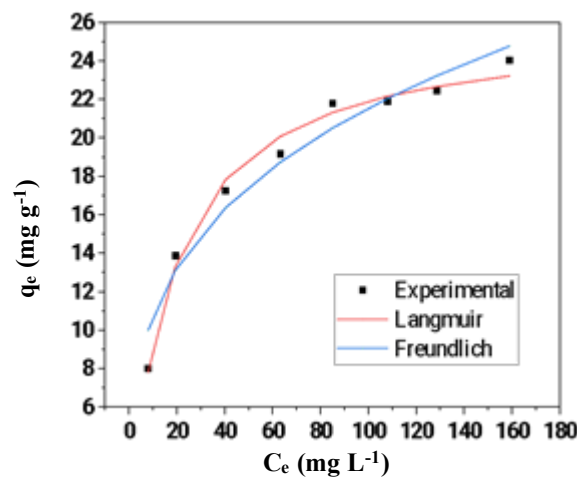
Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.5.6.3 Isoterma de adsorção do NSS

Os dados experimentais foram avaliados utilizando os modelos de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906). A Figura 35 apresenta o ajuste não linear das isotermas de adsorção do NSS pela LAF. O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste, considerando o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e o valor da soma dos quadrados residuais (SSE), conforme mostrado na Tabela 16. Os parâmetros estimados pelo modelo de Langmuir, de capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{max}} = 25,89 \text{ mg g}^{-1}$ ) e o fator de separação ( $R_L = 0,3782$ ), indicam que adsorção do NSS pela LAF é um processo favorável, além disso o

valor da capacidade máxima de adsorção foi próxima do valor real de  $24.04 \text{ mg g}^{-1}$ . O modelo de Langmuir é baseado na adsorção em sítios ativos com energia uniforme, ausência de interações laterais e ocupação de apenas um sítio por cada molécula de adsorbato, resultando na formação de uma monocamada (Wang *et al.*, 2024). O grupo sulfonato, que compõe a região hidrofílica da molécula do NSS, pode interagir fortemente com espécies como (Al-O), (Fe-O) e (Si-O) (Hu *et al.*, 2021; Derkani *et al.*, 2022; Fekry *et al.*, 2023), essas espécies são abundantes na superfície da LAF, como revelado pela caracterização, o que pode explicar a alta afinidade do dispersante pela LAF e o melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

Figura 35 – Ajuste não linear dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção de NSS por LAF



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 16 – Parâmetros isoterma para adsorção do NSS na LAF

Modelo	R <sup>2</sup>	SSE	Parâmetros
Langmuir	0,9874	2,547	$K_L = 0,0548 \text{ mg L}^{-1}$ $q_{\text{máx}} = 25,89 \text{ mg g}^{-1}$ $R_L = 0,3782$
Freundlich	0,9589	8,316	$K_F = 5,367 \text{ L g}^{-1}$ $n_F = 3,314$

Fonte: elaborada pelo autor.

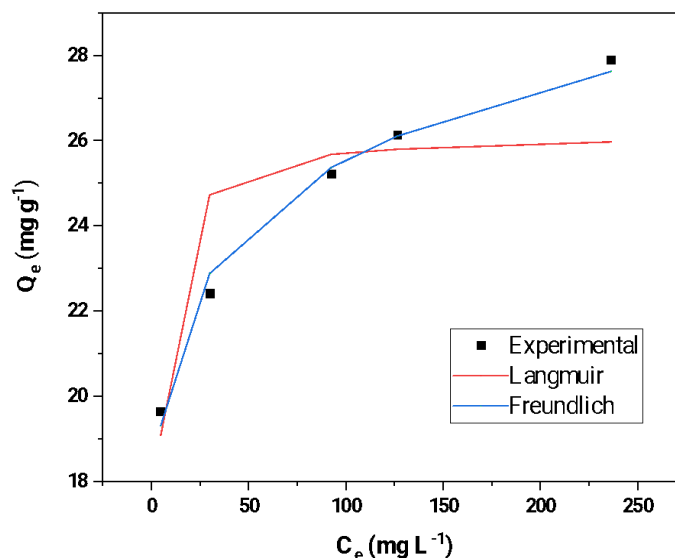
#### 5.5.6.4 Isoterma de adsorção do IB pela LAF

Os dados experimentais foram avaliados utilizando os modelos de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1907). A Figura 36 apresenta o ajuste não linear das isotermas de adsorção do corante IB pela LAF. O modelo de isoterma de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com um coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9899$ ) e um baixo valor relativo da soma dos quadrados residuais ( $SSE = 0,4293$ ), conforme descrito na Tabela 17.

A caracterização da morfologia da LAF por MEV revelou estruturas compostas por agregados em forma de placas. Essas estruturas podem contribuir para o aprisionamento de partículas coloidais de IB, as quais são atraídas por forças de agregação, como as previstas pelo modelo DLVO e pela difusão (Darbha *et al.*, 2010; Bradford; Torkzaban, 2012). Com isso, as partículas do corante IB podem ser agregadas tanto na superfície quanto nos macroporos da LAF, como evidenciado pela modificação da superfície do adsorvente observada por MEV e FTIR após o processo de remoção do corante.

Esse mecanismo está mais alinhado com as considerações propostas pelo modelo de Freundlich, que considera a adsorção em sítios energeticamente diferentes, permitindo que o adsorbato seja adsorvido em multicamadas. (Wang *et al.*, 2024). Ao observar o valor da relação ( $1/n_F = 0,091$ ), evidencia-se a heterogeneidade e complexidade do processo de adsorção do IB pela LAF.

Figura 36 – Ajuste não linear dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do IB por LAF



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 17 – Parâmetros isoterma para adsorção do IB na LAF

Modelo	R <sup>2</sup>	SSE	Parâmetros
Langmuir	0,7703	9,746	$K_L = 0,5764 \text{ mg L}^{-1}$ $q_{\text{máx}} = 26,16 \text{ mg g}^{-1}$
Freundlich	0,9899	0,4293	$K_F = 16,76 \text{ L g}^{-1}$ $n_F = 10,93$

Fonte: elaborada pelo autor.

## 5.6 Proposta de mecanismos de remoção

Os resultados apresentados até o momento indicam que a remoção do IB do efluente aquoso pela LAF envolve os processos de adsorção e floculação/sedimentação. Como discutido

anteriormente, o corante IB está presente no efluente na forma de partículas dispersas, que são estabilizadas pelas moléculas do NSS. Assim, o dispersante influencia diretamente o tamanho e a carga das partículas do corante, mantendo-as em suspensão. A Figura 37 ilustra os processos envolvidos na remoção do IB.

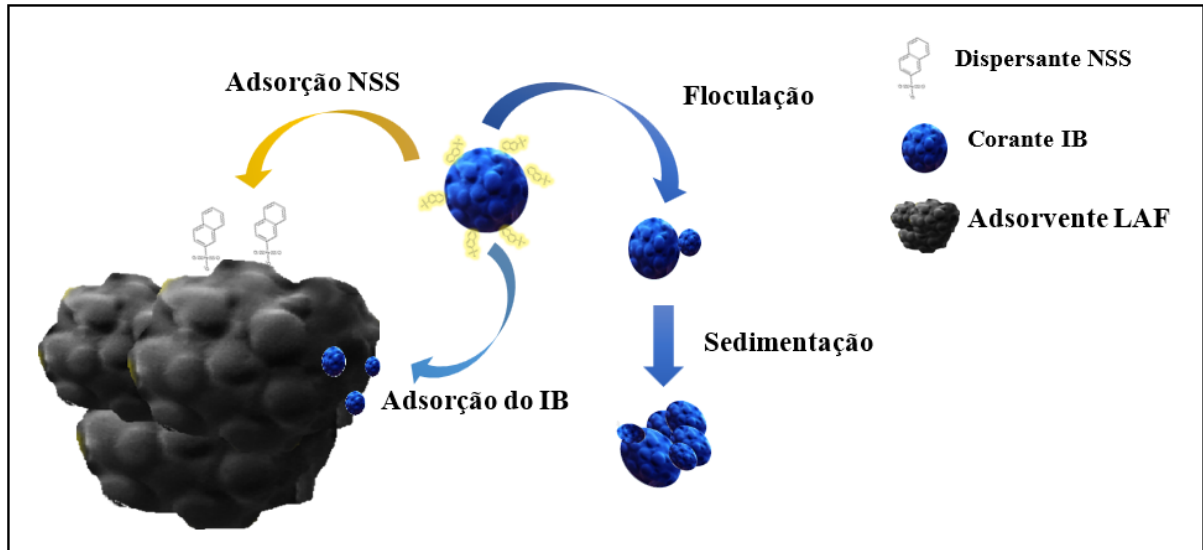
Foi demonstrado que o dispersante NSS apresenta alta afinidade pela LAF, migrando da superfície das partículas do IB para a superfície do adsorvente. Essa rápida adsorção pode ser explicada pela forma como esse dispersante interage tanto com as partículas do IB quanto com as partículas da LAF. É provável que a interação com as partículas do IB ocorra por meio dos anéis naftaleno, que constitui a parte hidrofóbica do dispersante (Hu *et al.*, 2021). Essa interação com os anéis aromáticos do IB ocorre por meio de ligações do tipo  $\pi$ - $\pi$ . Por outro lado, a interação do NSS com o LAF pode ocorrer através do grupo sulfonato, que representa a região hidrofílica do dispersante. Este grupo apresenta alta afinidade por grupos (Al-O), (Fe-O) e (Si-O), que são abundantes na LAF, justificando a adsorção favorável desse dispersante.

Durante os experimentos, foi observada a relação entre a adsorção do corante e a estabilidade das partículas dispersas. Quanto mais o sistema favorece a estabilidade, maior é a remoção do IB por adsorção. O que sugere que o tamanho das partículas pode limitar o processo de adsorção. Observou-se que, após 1 hora de contato, o tamanho médio das partículas aumentou de 148 nm para 1460 nm. Em condições que não favoreçam esse rápido crescimento, a remoção por adsorção é predominante, pois partículas menores são mais facilmente adsorvidas, enquanto partículas maiores tendem a permanecer dispersas na solução aquosa (Bradford; Torkzaban, 2013; Zhuang; Qi; Jin, 2005). A interação entre as partículas de IB e a LAF pode ser parcialmente explicada pela teoria DLVO, que descreve as forças de interação entre partículas em termos das forças de atração de Van der Waals e das forças de repulsão associadas à carga da dupla camada elétrica. Quando as forças de atração superam as de repulsão, as partículas tendem a se agregar, fazendo com que as partículas do corante se agreguem à superfície da LAF (Treumann *et al.*, 2014; Hoek; Agarwal, 2006). Outra possível interação é a atração eletrostática entre as partículas do corante e a LAF, que possuem cargas opostas, facilitando o processo de aproximação e agregação à superfície. Além disso, aspectos morfológicos da superfície da LAF, como macroporos em forma de fenda e estruturas em forma de agregados, oferecem locais favoráveis para a retenção das partículas do corante, impulsionadas pelo processo de difusão (Treumann *et al.*, 2014; Bradford; Torkzaban, 2013).

Com a remoção do dispersante NSS da superfície das partículas do corante IB, o processo de agregação é facilitado pela diminuição do efeito repulsivo da dupla camada elétrica,

resultante da saída do dispersante. Conseqüentemente, as partículas do corante se agregam, formando flóculos que, em seguida, são sedimentados.

Figura 37 – Processos envolvidos na remoção do IB pela LAF



Fonte: elaborada pelo autor.

## 6 CONCLUSÃO

O estudo revelou que o corante IB interage com moléculas de dispersantes em meio aquoso, formando uma dispersão coloidal estável. A natureza coloidal e a estabilidade dessa dispersão foram confirmadas por medidas de potencial zeta (-41,8 mV) e pela distribuição do tamanho das partículas dispersas, com mais de 90% apresentando diâmetro inferior a 1000 nm. Além disso, foi demonstrada a relação entre a concentração do dispersante NSS e a estabilidade da dispersão, avaliando-se a resistência à sedimentação em testes de centrifugação e durante o tempo de repouso. Considerando que se trata de um efluente, esse resultado evidencia que o IB pode formar suspensões estáveis, necessitando de métodos de tratamento específicos para sua remoção.

A validação do método espectrofotométrico confirmou que a metodologia proposta é adequada para a quantificação do IB em meio aquoso, considerando a faixa de concentração estudada e o valor do limite de quantificação ( $LQ = 0,27 \text{ mg L}^{-1}$ ). Esse método foi essencial para obter uma análise mais precisa dos estudos de remoção, contribuindo para uma melhor avaliação da eficácia do processo.

Os resultados da caracterização do adsorvente, aliados à modelagem da cinética e das isotermas, revelaram uma alta afinidade do dispersante NSS pela LAF. Esse comportamento

foi evidenciado pela adequação dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e Elovich, bem como ao modelo isotérmico de Langmuir, que estão mais relacionados à interação química. A abundância de óxidos de ferro, silício e alumínio na LAF também reforça essa observação, uma vez que diversos estudos demonstram a afinidade do grupo sulfonato do NSS por esses óxidos. Devido a essa afinidade, o dispersante tende a romper sua interação com o IB para se ligar à LAF, desestabilizando a suspensão do corante e acelerando a agregação das partículas de IB. Esse processo favorece a remoção por floculação e sedimentação.

Quanto ao mecanismo de remoção, constatou-se que os processos podem ocorrer por adsorção e por floculação e sedimentação. Estudos envolvendo variação de pH, condutividade e concentração do dispersante permitiram estabelecer uma relação entre o comportamento de agregação das partículas de IB e os processos de adsorção e floculação. Observou-se que, em condições que favorecem a agregação, o efeito da remoção por floculação é intensificado, enquanto a remoção por adsorção diminui significativamente. Esses resultados indicam que o tamanho das partículas desempenha um papel crucial na adsorção do IB, limitando a eficiência do processo de adsorção.

A presença de IB na forma coloidal possibilita a atuação de múltiplos mecanismos de adsorção, incluindo atração eletrostática, forças de agregação de Van der Waals e aprisionamento físico das partículas do corante na LAF. Além disso, as variações na carga superficial e no tamanho das partículas ao longo do processo aumentam a complexidade da adsorção desse corante. Verificou-se também que o processo de adsorção do IB ajusta-se melhor ao modelo isotérmico de Freundlich, que reflete a heterogeneidade inerente a esse tipo de adsorção.

Diante desses resultados, constatou-se que o uso da LAF na remoção do corante IB é um método eficaz, alcançando cerca de 80% de remoção a partir de uma concentração inicial de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Sendo um material abundante, de baixo custo e que não exige tratamento prévio, a LAF apresenta grande potencial para aplicações em processos de tratamento. No entanto, é essencial a realização de mais estudos para avaliar sua eficiência e viabilidade econômica e ambiental, uma vez que, por ser trata de um material residual, a LAF pode liberar metais tóxicos no efluente, dependendo de suas propriedades físico-químicas e das características do efluente a ser tratado. Além disso, aspectos como regeneração e reutilização devem ser considerados, uma vez que são fundamentais para o estabelecimento de processos de tratamento eficientes e sustentáveis.

O estudo também revelou que a forma coloidal do índigo blue influencia

diretamente os mecanismos de remoção, afetando tanto a eficiência quanto o comportamento do corante durante o processo de tratamento. Esses resultados abrem novas perspectivas para estudos futuros, visando aprimorar a eficiência e a sustentabilidade no tratamento desses efluentes.

## REFERÊNCIAS

- ADAMCZYK, Z. *et al.* Adsorption of colloid particle mixtures at interfaces. **Structure, Dynamics and Properties of Disperse Colloidal Systems, Darmstadt**, [s. l.], v.111, n. 1, p. 41–47, 14 Jan. 2008. DOI: 10.1007/BFb0118107.
- ADSMCZYK, Z. *et al.* Irreversible adsorption of colloid particles at heterogeneous surfaces. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 196, n. 4, p. 250 – 263, 15 ago. 2002. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00063-6.
- AKI, S. U. *et al.* **Waste in textile and leather sectors**. London: IntechOpen, 2020. cap. 4, p. 1- 4. DOI: 10.5772/intechopen.92793.
- ALBERTO N.; JEAN-PIERRE B.; ABHISHEK D. A review of the current environmental challenges of the steel industry and its value chain. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 259, p. 109782, 1 abr. 2020. DOI:10.1016/j.jenvman.2019.109782.
- ALBUQUERQUE, L. F. *et al.* Coagulation of indigo blue present in dyeing wastewater using a residual bittern. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 104, p. 246–249, fev. 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.12.005.
- ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T. *et al.* Treatment of indigo-dyed textile wastewater using solar photo-fenton with Iron-modified clay and copper-modified carbon. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 228, n. 8, p. 294, 22 ago. 2017. DOI: 10.1007/s11270-017-3489-z.
- AMARINGO, F.; HORMAZA. A. Optimization and evaluation of the indigo blue vat dye removal process on rice husk through statistical design. **Desalin. Water Treat.**, [s. l.], v. 109, p. 253–260, mar. 2018. DOI: 10.5004/dwt.2018.22074.
- AMONI, B. C. *et al.* Effect of coal fly ash treatments on synthesis of high-quality zeolite A as a potential additive for warm mix asphalt. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 275, p.125197, 1 jan. 2022. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125197.
- ANDERSSON, A. *et al.* Upgrading of Blast Furnace Sludge and Recycling of the Low-Zinc Fraction via Cold-bonded Briquettes. **Journal of Sustainable Metallurgy**, [s. l.], v. 5, p. 350 – 361, 09 maio 2019. DOI: 10.1007/s40831-019-00225-x.
- ASHRIT, S. S.; CHATTI, R. V.; SARKAR, S. Identification of the carbon source in blast furnace flue dust through characterisation and statistical analysis. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 101, n. 10, p. 1378–1392, 9 ago. 2021. DOI: 10.1080/03067319.2019.1682142.
- AZANAW, A. *et al.* Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 6, p. 100230, dez. 2022. DOI: 10.1016/j.cscee.2022.100230.

BARDESTANI, R. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 97, n. 11, p. 2781–2791, 25 nov. 2019. DOI: 10.1002/cjce.23632.

BENKHAYA, S. *et al.* A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 115, p. 107891, maio 2020. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.107891.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio: uma síntese fácil de aragonita, **Química Nova**, Campinas, v. 31, n. 1, p. 178–180, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000100032.

BOUZIDI, A.; YAHIA, I. S.; EL-SADEK, M. S. A. Novel and highly stable indigo (C.I. Vat Blue I) organic semiconductor dye: crystal structure, optically diffused reflectance and the electrical conductivity/dielectric behaviors. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 146, p. 66–72, nov. 2017. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.06.046.

BRADFORD, S. A.; LEIJ, F. J. Modeling the transport and retention of polydispersed colloidal suspensions in porous media. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 192, p. 972–980, dez. 2018. DOI: 10.1016/j.ces.2018.08.037.

BRADFORD, S. A.; TORKZABAN, S. Colloid adhesive parameters for chemically heterogeneous porous Media. **Langmuir**, [s. l.], v. 28, n. 38, p. 13643–13651, 25 set. 2012. DOI: 10.1021/la3029929.

BRADFORD, S. A.; TORKZABAN, S. Colloid interaction energies for physically and chemically heterogeneous porous media. **Langmuir**, [s. l.], v. 29, n. 11, p. 3668–3676, 19 mar. 2013. DOI: 10.1021/la400229f.

BRASIL. **RDC nº 166, de 24 de julho de 2017**. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2017. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0166\\_24\\_07\\_2017.pdf](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0166_24_07_2017.pdf). Acesso em: 20 fev. 2024.

BUSCIO, V.; CRESPI, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. A Critical comparison of methods for the analysis of indigo in dyeing liquors and effluents. **Materials**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 6184–6193, 29 ago. 2014. DOI: 10.3390/ma7096184.

BYRNE, R. H.; KESTER, D. R. Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. **Marine Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 255–274, set. 1976. DOI: 10.1016/0304-4203(76)90012-8.

CHOUDHURY, A. K. R. **Principles of textile finishing**. Amesterdã: Elsevier, 2017. 527 p. *E-book*. DOI 10.1016/C2014-0-04207-4.

CONEJO, A. N. *et al.* A review of the current environmental challenges of the steel industry and its value chain. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 259, p. 109782, 1 abr. 2020. DOI:10.1016/j.jenvman.2019.109782.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF: CONAMA, 2011. Disponível em: <https://www.sua.pe.gov.br/pt/publicacoes/245-resolucao/185-conama-n-430-de-2011?layout=publicacoes>.

D'ANTONIO, M. C. *et al.* Spectroscopic investigations of iron(II) and iron(III) oxalates. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 445–450, 2009. DOI: 10.1590/S0103-50532009000300006.

DANZER, K.; CURRIE, L. A. Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part I. Fundamentals and single component calibration (IUPAC Recommendations 1998). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 70, n. 4, p. 993–1014, 1 jan. 1998. DOI: 10.1351/pac199870040993.

DARBHA, G. K. *et al.* Retention of latex colloids on calcite as a function of surface roughness and topography. **Langmuir**, [s. l.], v. 26, n. 7, p. 4743–4752, 6 abr. 2010. DOI: 10.1021/la9033595.

DAS, B. *et al.* Effective utilization of blast furnace flue dust of integrated steel plants. **The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 61–68. 2002.

DAS, B. *et al.* An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 40–57, mar. 2007. DOI: 10.1016/j.resconrec.2006.05.008.

DASGUPTA, J. *et al.* Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 147, p. 55–72, jan. 2015. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.08.008.

DEDERICHS, T.; MÖLLER, M.; WEICHOLD, O. Temperature-dependent colloidal stability of hydrophobic nanoparticles caused by surfactant adsorption/desorption and depletion flocculation. **Langmuir**, [s. l.], v. 25, n. 18, p. 10501–10506, 15 set. 2009. DOI: 10.1021/la901216g.

DERJAGUIN, B.; LANDAU, L.D. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. **Acta Physicochimica**, [s. l.], p. 633–662. 1941.

DERKANI *et al.* Mechanisms of dispersion of metakaolin particles via adsorption of sodium naphthalene sulfonate formaldehyde polymer. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 628, p. 745–757, dez. 2022. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.07.166.

DIEGUEZ, A. *et al.* Comparison of kambara reactor slag with blast furnace slag for portland cement industry applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 2786–2795, may. 2019. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.01.030.

DROBÍKOVÁ, K. *et al.* Recycling of blast furnace sludge by briquetting with starch binder: Waste gas from thermal treatment utilizable as a fuel. **Waste Management**, [s. l.], v. 48, p. 471–477, fev. 2016. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.11.047.

ELOVICH, S. Y.; LARIONOV, O. G. Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 191–197, fev. 1962. DOI: 10.1007/BF00908016.

ENGWAYU, J.; PAWLIK, M. Adsorption of anionic polymers on hematite: a study of zeta potential distributions. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 148, p. 106225, mar. 2020. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106225.

FARIAS, S. L. *et al.* Avaliação metrológica da curva analítica para determinação do teor de enxofre em baixíssimas concentrações em óleo diesel s-10. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 852 – 858, 28 abr. 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20150071.

FEKRY, M. *et al.* Impact of poly naphthalene sulfonate on the dispersion stability of iron oxide nanoparticles. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 23–32, mar. 2023. DOI: 10.1016/j.ejpe.2023.01.001.

FONGSATITKUL, P. *et al.* Use of sequencing batch reactors and fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. **Biochemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 213–220, nov. 2004. DOI: 10.1016/j.bej.2004.06.009.

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 114–115, p. 9–26, jun. 2005. DOI: 10.1016/j.cis.2004.08.006.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [s. l.], v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1 out. 1906. DOI: 10.1515/zpch-1907-5723.

FU, S. *et al.* Encapsulation of C.I. pigment blue 15:3 using a polymerizable dispersant via emulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 384, n. 1–3, p. 68–74, jul. 2011. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.03.009.

GABAL, M. A.; HOFF, D.; KASPER, G. Influence of the atmosphere on the thermal decomposition kinetics of the CaCO<sub>3</sub> content of PFBC coal flying ash. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 89, n. 1, p. 109–116, 12 jul. 2007. DOI: 10.1007/s10973-005-7494-x.

GAMBINOSSI, F.; MYLON, S. E.; FERRI, J. K. Aggregation kinetics and colloidal stability of functionalized nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 222, p. 332–349, ago. 2015. DOI: 10.1016/j.cis.2014.07.015.

GARCIAGARCIA, S.; WOLD, S.; JONSSON, M. Effects of temperature on the stability of colloidal montmorillonite particles at different pH and ionic strength. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 21–26, jan. 2009. DOI: 10.1016/j.clay.2008.07.011.

GEERDES, M. *et al.* **Modern blast furnace ironmaking an introduction**. 4 ed. Amsterdam: IOS Press BV, 2020. 276 p.

GERMESHUIZEN, L. M.; BLOM, P. W. E. A techno-economic evaluation of the use of hydrogen in a steel production process, utilizing nuclear process heat. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 25, p. 10671 – 10682, 21 ago. 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.076.

GUNASEKARA, C. *et al.* Zeta potential, gel formation and compressive strength of low calcium fly ash geopolymers. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 95, p. 592–599, out. 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.175.

HAO, L. *et al.* Utilizing cellulase as dispersant to prepare stable nano-pigment suspension and investigating its coloring performance on cotton fabrics. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 164–170, jan. 2016. DOI: 10.1016/j.appt.2015.12.001.

HERCK, P. V. *et al.* Zinc and Lead Removal from Blast Furnace Sludge with a Hydrometallurgical Process. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 34, n. 17, p. 3802 – 3808, 4 ago. 2000. DOI:10.1021/es991033l.

HELLE, H.; HELLE M.; SAXÉN, H. Nonlinear optimization of steel production using traditional and novel blast furnace operation strategies. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 66, n. 24, p. 6470 – 6481, Dez. 2011. DOI: 10.1016/j.ces.2011.09.006.

HENDAOU, K.; TRABELSI-AYADI, M.; AYARI, F. Optimization and mechanisms analysis of indigo dye removal using continuous electrocoagulation. **Chin. J. Chem. Eng.**, [s. l.], v. 29, p. 242–252, jan. 2021. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.07.065.

HE, Y. T.; WAN, J.; TOKUNAGA, T. Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 321–332, 26 fev. 2008. DOI: 10.1007/s11051-007-9255-1.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. (Org.). **Principles o colloid and surface chemistry, revised and expanded**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1997. DOI:10.1201/9781315274287.

HIZAL, J. *et al.* Efficient removal of indigo dye by using sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK), montmorillonite (MMT) and sPEEK-MMT composites as novel adsorbent. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 794, p. 139482, maio 2022. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139482.

HOEK, E. M. V.; AGARWAL, G. K. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 298, n. 1, p. 50–58, jun. 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.12.031.

HO, Y.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith, Resources. **Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 25, n. 3–4, p. 171–193, mar. 1999. DOI: 10.1016/S0921-3449(98)00053-6.

HOLKAR, C. R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 182, p. 351–366, nov. 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.

HU, S. *et al.* Comparative study on distribution characteristics of anionic dispersants in coal water slurry. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 648, p. 129176, set. 2022. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129176.

HU, S. *et al.* Understanding the adsorption behaviors of naphthalene sulfonate formaldehyde in coal water slurry. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, [s. l.], v. 628, p. 127245, nov. 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127245.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008**: Orientação sobre validação de métodos analíticos. Brasília, DF; INMETRO, 2020. 30 p.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de sustentabilidade 2020**. Rio de Janeiro, 2021. 143 p. Disponível em: <https://www.acobrasil.org.br/site/indicadores-de-sustentabilidade/>. Acesso em: 15 nov. 2024.

JAIN, A. K. *et al.* Removal of chlorophenols using industrial wastes. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 1195–1200, 1 fev. 2004. DOI: 10.1021/es034412u.

KAPLAN, G.; SEFEROĞLU, Z. The synthetic approaches for preparation of indigo and applications in denim industry. **Current Organic Synthesis**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 361–364, jun. 2023. DOI: 10.2174/1570179419666220830091956.

KHAN, W. U. *et al.* A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. **Journal of the Indian Chemical Society**, [s. l.], v. 100, n. 1, p. 100829, jan. 2023. DOI: 10.1016/j.jics.2022.100829.

KHELIFI, E. *et al.* Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 152, n. 2, p. 683–689, abr. 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.059.

KOOPAL, L. K.; AVENA, M. J. A simple model for adsorption kinetics at charged solid–liquid interfaces. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, [s. l.], v. 192, n. 1–3, p. 93–107, nov. 2001. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00719-1.

KUMAR, A.; DHALL, P.; KUMAR, R. Redefining BOD:COD ratio of pulp mill industrial wastewaters in BOD analysis by formulating a specific microbial seed. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 64, n. 3, p. 197–202, jun. 2010. DOI: 10.1016/j.ibiod.2010.01.005.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, [s. l.], v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004.

LIU, X. *et al.* Zeta potential of beta zeolites: influence of structure, acidity, pH, temperature and concentration. **Molecules**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 946, 18 abr. 2018. DOI: 10.3390/molecules23040946.

LÓPEZ-DELGADO, A.; PÉREZ, C.; LÓPEZ, F. A. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. **Water Research**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 989–996, abr. 1998. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00304-7.

LOWELL, S. *et al.* **Characterization of porous solids and powders**: surface area, pore size and density. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004.

LUCENA, L. G. **Aplicação de resíduo siderúrgico como adsorvente de baixo custo no tratamento de efluente têxtil**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

MADHU, A.; CHAKRABORTY, J. N. Developments in application of enzymes for textile processing. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 145, p. 114–133, mar. 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.01.013.

MAHMOOD A. Survival of textile sector through energy management and monitoring. *In*: UQAILI, M. A.; HARIJAN, K. **Energy, environment and sustainable development**. Vienna: Springer Vienna, 2012. cap. 8, p. 55. DOI:10.1007/978-3-7091-0109-4.

MANIAN, A. P. *et al.* Quantification of indigo on denim textiles as basis for jeans recycling. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 216, p. 111327, ago. 2023. DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111327.

MANSFELDT T.; DOHRMANN R. Chemical and mineralogical characterization of blast-furnace sludge from an abandoned landfill. **Environ. Sci. Technol**, [s. l.], v. 38, p. 5977–5984, 2004. DOI 10.1021/es040002+.

MOURÃO, M. B. (coord.). **Introdução a siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p. 428, 2007.

NAVARRO, C.; DÍAZ, M.; VILLA-GARCÍA, M. A. Physico-chemical characterization of steel slag. study of its behavior under simulated environmental conditions. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 44, n. 14, p. 5383–5388, 15 jul. 2010. DOI: 10.1021/es100690b.

ORHON, D.; BABUNA, F. G.; INSEL, G. Characterization and modelling of denim-processing wastewaters for activated sludge. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 76, n. 9, p. 919–931, 19 set. 2001. DOI: 10.1002/jctb.462.

OVERBEEK, J. T. G. Recent developments in the understanding of colloid stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 408 – 422, fev. 1977. DOI: 10.1016/0021-9797(77)90151-5.

PANHWAR, A. *et al.* Water resources contamination and health hazards by textile industry effluent and glance at treatment techniques: a review. **Waste Management Bulletin**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 158–163, mar. 2024. DOI: 10.1016/j.wmb.2023.09.002.

PAUL, R.; BLACKBURN, R. S.; BECHTOLD, T. Indigo and indigo colorants. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, [s. l.], p. 1–16, 2021. DOI: 10.1002/14356007.a14\_149.pub3.

PAVAS, E. G.; CORREA-SANCHEZ, S. Assessment of the optimized treatment of indigo-polluted industrial textile wastewater by a sequential electrocoagulation-activated carbon adsorption process. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 36, p.101306, ago. 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101306.

QUEIROZ, V. *et al.* Analysis of commonly used batch adsorption kinetic models derived from mass transfer-based modelling. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 29, n. 53, p. 79875–79889, 11 nov. 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-18479-y.

RAI, S. *et al.* Environment-friendly nanocellulose-indigo dyeing of textiles. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 23, n. 20, p. 7937–7944, 2021. DOI: 10.1039/D1GC02043A.

RAMOS, M. D. N. *et al.* A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 43, p. 102273, out. 2021. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102273.

RENNERT, T. *et al.* Identification of iron–cyanide complexes in contaminated soils and wastes by fourier transform infrared spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 41, n. 15, p. 5266–5270, 1 ago. 2007. DOI: 10.1021/es070492g.

REVA, I.; LAPINSKI, L.; NOWAK, M. J. Stability of monomeric indigo in the electronic ground state: An experimental matrix isolation infrared and theoretical study. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 222, p. 111827, mar. 2024. DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111827.

ROBINSON, R. High temperature properties of by-product cold bonded pellets containing blast furnace flue dust. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 432, n. 1, p. 112–123, jul. 2005. DOI: 10.1016/j.tca.2005.04.015.

ROMDHANI, M. *et al.* Performance studies of indigo dye removal using TiO<sub>2</sub> modified clay and zeolite ultrafiltration membrane hybrid system. **Desalin. Water Treat**, [s. l.], v. 243, p. 262–274, dez. 2021. DOI: 10.5004/dwt.2021.27887.

ŞAHIN, U. *et al.* Real-Time monitoring of indigo concentrations in the dyebath with a laser diode spectrometer. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 74, n. 3, p. 193–197, 1 mar. 2004. DOI: 10.1177/004051750407400302.

SAHINKAYA, E. *et al.* Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 153, n. 3, p. 1142–1148, 30 maio 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.072.

SAHINKAYA, E. *et al.* Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 153, n. 3, p. 1142–1148, 30 maio 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.072.

SANTOS, B. A. *et al.* Magnetic zeolite from fly ash as a cost-effective adsorbent for Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> removal from aqueous media: a comprehensive study. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 104, n. 16, 26 jul. 2022. DOI: 10.1080/03067319.2022.2098020.

SANTOS, J. A. P *et al.* New insights into the removal of indigo blue dye from aqueous effluente using a low-cost adsorbent. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 711, p. 136338, fev. 2025. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2025.136338.

SERVIER. **Smart servier medical art**. Disponível em: <https://smart.servier.com/>. Acesso em: 10 outubro 2024.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

SILVA, J. *et al.* Industrial steel waste-based adsorbent: An effective phosphate removal from aqueous media. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 292, p. 126828, dez. 2022. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126828.

SILVA, L. T. V. *et al.* Comparative study on the performance of two synthetic zeolite 4A on the removal of heavy metals from aqueous solution: effect of coal fly ash as Al and Si source. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 310, p. 157-166, oct. 2023. DOI: 10.5004/dwt.2023.29948.

SOO-JIN, P.; SEO, M. K. **Interface science and composites**. 1. ed. [s. l.]: Elsevier, 2011.

SORIA-AGUILAR, M. de J. *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using steelmaking industry wastes: Effect of blast furnace dust's chemical composition. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 103061, abr. 2021. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103061.

SUT-LOHMANN, M.; RAAB, T. Quick detection and quantification of iron-cyanide complexes using fourier transform infrared spectroscopy. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 227, p. 64–72, ago. 2017. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.04.052.

TADROS, T. F. (ed.). **Colloids and interface science series**. 1. ed. Boschstr: Wiley-VCH, 2011.

THOMMES, M. *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**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TIM MANSFELDT; REINER DOHRMANN. Chemical and mineralogical characterization of blast-furnace sludge from an abandoned landfill. **Environ. Sci. Technol**, [s. l.], v. 38, p. 5977–5984, 2004.

TREUMANN, S. *et al.* An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 164, p. 219–229, ago. 2014. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2014.06.007.

TRUNG, Z. H. *et al.* Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 192, n. 3, p. 1100–1107, set. 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.016.

UQAILI, M. A.; HARIJAN, K. **Energy, environment and sustainable development**. 1 ed. Vienna: Springer Vienna, 2012.

VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G. **Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer**. Amsterdam: Elsevier, 1948.

VOLKOV, V. V. *et al.* Indigo chromophores and pigments: Structure and dynamics. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 172, p. 107761, jan. 2020. DOI:10.1016/j.dyepig.2019.107761.

WANG, Y. *et al.* Guideline for modeling solid-liquid adsorption: kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics. **Chemosphere**, [s. l.], v. 349, p. 140736, fev. 2024. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140736.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, [s. l.], v. 89, n. 2, p. 31–59, abr. 1964. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430.

ZALDIVAR-DÍAZ, J. M. *et al.* Synergistic electrocoagulation–precipitation process using magnesium electrodes for denim wastewater treatment: bifunctional support electrolyte effect. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 51, p. 103369, fev. 2023. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103369.

ZAREAN, M. *et al.* A comprehensive experimental and simulation study of zeta potential at carbonate-brine interface for calcite and dolomite particles. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 400, p. 124462, abr. 2024. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124462.

ZHANG, S. *et al.* Synthesis of branched waterborne polyurethane and its application in the preparation of liquid indigo dispersion. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 171, p. 107021, out. 2022. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107021.

ZHANG, W. *et al.* Industrial indigo dyeing wastewater purification: effective COD removal with peroxi-AC electrocoagulation system. **Arab. J. Chem**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 104607, abr. 2023. DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.104607.

ZHAO, D. *et al.* Efficient removal of acid dye from aqueous solutions via adsorption using low-cost blast-furnace slag. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 58, p. 28486–28495, dez. 2016. DOI: 10.1080/19443994.2016.1179225.

ZHONG, Y. *et al.* Structural characterization of carbon in blast furnace flue dust and its reactivity in combustion. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 8415–8422, 17 ago. 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01146.

ZHU, X. *et al.* Removal of toxic indigo blue with integrated biomaterials of sodium carboxymethyl cellulose and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 91, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.05.097.

ZHUANG, J.; QI, J.; JIN, Y. Retention and transport of amphiphilic colloids under unsaturated flow conditions: effect of particle size and surface property. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 39, n. 20, p. 7853–7859, 1 out. 2005. DOI: 10.1021/es050265j.