



# Estudo de adsorção de corante vermelho Congo sobre materiais tipo Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5

Congo red dye adsorption study on Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 type materials

S. J. Santos<sup>1</sup>; A. M. Garrido Pedrosa<sup>2</sup>; M. J. B. Souza<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/PEQ, Universidade Federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão - Sergipe, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química/DQI, Universidade Federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão - Sergipe, Brasil

\*mjbsufs@gmail.com

(Recebido em 15 de dezembro de 2024; aceito em 23 de dezembro de 2024)

Neste trabalho, foram desenvolvidos materiais do tipo Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e avaliados na adsorção de corante vermelho Congo. A zeólita NaZSM-5 foi obtida a partir da zeólita NH<sub>4</sub>ZSM-5 comercial através de troca iônica e óxido de níquel(III) foi incorporado na NaZSM-5, em diferentes proporções, por mecanossíntese. Os adsorventes foram caracterizados utilizando adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinado o pH do ponto de carga zero (PCZ). Os resultados de remoção do vermelho Congo por adsorção em fase líquida mostrou que os adsorventes contendo óxido de níquel(III) (10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5) apresentaram eficiência de adsorção 5 e 9% maior do que a NaZSM-5. Estudos cinéticos mostraram que o modelo de pseudo segunda ordem exibiu o melhor ajuste com os dados experimentais com valores de R<sup>2</sup> mais próximos da unidade. O estudo de reutilização dos adsorventes foi avaliado e apresentou resultados promissores.

Palavras-chave: adsorção, vermelho Congo, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5.

In this work, were developed materials of the type Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 and evaluated in the adsorption of Congo red dye. Zeolite NaZSM-5 was obtained from commercial zeolite NH<sub>4</sub>ZSM-5 through ion exchange and nickel(III) oxide was incorporated into NaZSM-5, in different proportion, by mechanosynthesis. The adsorbents were characterized using N<sub>2</sub> adsorption and desorption, X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and determined the pH of the point of zero charge (PZC). The results of congo red by adsorption in the liquid phase showed that the adsorbents containing nickel(III) oxide (10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5) showed adsorption efficiency 5 and 9% higher than NaZSM-5. Kinetic studies showed that the pseudo second order model exhibited the best fit with experimental data with R<sup>2</sup> values closer to unity. The study of reuse of adsorbents was evaluated and presented promising results.

Keywords: adsorption, Congo red, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5.

## 1. INTRODUÇÃO

A segurança hídrica é uma preocupação crescente. Segundo um relatório do Banco Mundial, a crise de qualidade da água limita em 1/3 o desenvolvimento econômico de áreas fortemente poluídas e ameaça o bem estar humano e ambiental [1, 2]. O segmento industrial têxtil é um dos maiores consumidores de água, quando se compara os diferentes setores industriais, gerando em torno de 0,05 a 0,1 m<sup>3</sup> de efluente por quilograma de tecido produzido [3]. A poluição causada pelas unidades fabris têxteis representa 1/5 da poluição da água industrial em todo o mundo e resulta em danos inimagináveis [4]. Enormes quantidades de substâncias químicas complexas, incluindo corantes, são descartadas na forma de águas residuais durante várias etapas do processamento [5]. O vermelho Congo é um corante diazo aniônico altamente solúvel em água e com forte afinidade por fibras de celulose, o que torna seu uso praticável na indústria têxtil. É um corante tóxico, pode ser cancerígeno e mutagênico, além de causar irritação nos olhos, pele, glândula gastrointestinal, sistema reprodutor e sistema respiratório [6-9]. Resistente degradação, as águas residuais contendo vermelho Congo são nocivas, dada a estrutura aromática complexa e alta estabilidade química, biológica e fotocatalítica do corante [10, 11]. Desta forma, técnicas ecologicamente corretas devem ser empregadas para remoção do vermelho Congo das águas residuais.

As tecnologias convencionais para tratar água residual têxtil incluem vários métodos físicos, químicos e biológicos, a citar separação por membrana [12], coagulação [13], biodegradação [14], degradação fotocatalítica [15], troca iônica [16] e adsorção [17]. Em comparação com os outros métodos, a adsorção tem vantagens notáveis como alta eficiência, baixo custo, ausência de poluição secundária quando utilizados adsorventes que possam ser regenerados e reutilizados, operação simples e praticidade [18]. O desempenho na adsorção do vermelho Congo está relacionado ao tipo e propriedades do adsorvente [19], entre outros fatores operacionais, como pH do meio, massa do adsorvente, temperatura, concentração do corante. Pesquisas foram realizadas para estudar o uso de vários adsorventes, com vantagens e desvantagens, para a eliminação do vermelho Congo de água residuais [20-24]. Dentre os diversos materiais para adsorção de corantes, as zeólitas, aluminossilicatos cristalinos microporosos, são muito empregadas por possuírem alta área superficial específica e alta capacidade de troca iônica, favorecida pelo transporte de íons nas cavidades e poros característicos [25]. Além disso, as zeólitas podem ser utilizadas várias vezes sem perda da atividade, podendo ser regeneradas por vários métodos como, por exemplo, oxidação Fenton e combustão sob temperatura controlada [26]. As zeólitas ZSM-5 são termicamente estáveis à 1273,15 K e suas características organofílicas e hidrofóbicas as tornam os adsorventes mais escolhidos [27].

Um dos objetivos deste trabalho é a obtenção de materiais aprimorados para aplicação na área de adsorção. Estudos têm sido direcionados para a inserção de óxidos metálicos na composição de materiais compósitos [28-30]. Entre os diversos materiais para uso em adsorção, os hidróxidos e/ou óxidos metálicos de magnésio, níquel, alumínio, zircônio e zinco apresentam um ponto isoelétrico (IEP) superior a 7. Assim, as superfícies desses materiais são carregadas positivamente sob condições circumneutras, tornando-os adequados para adsorção de muitos tipos de corantes baseados em moléculas carregadas negativamente em solução aquosa [31]. Devido à alta estabilidade química e térmica, compatibilidade ambiental e baixo custo, os óxidos de níquel destacam-se com excelente capacidade de adsorção [32]. Estudos mostraram que as espécies de níquel têm uma forte afinidade com o corante vermelho Congo e, portanto, adsorventes à base de níquel exibem um potencial notável na remoção deste corante [33, 34].

Este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção do corante vermelho do Congo sobre materiais com estrutura tipo ZSM-5 contendo óxido de níquel(III). O adsorvente compósito foi desenvolvido visando obter um material com possibilidade de reutilização, que apresente uma melhoria na relação custo do adsorvente/eficiência de remoção em relação a ZSM-5, e que tenha eficiência de moderada a alta para remover o corante vermelho do Congo em condições naturais de pH (eliminando o custo de soluções ácidas para ajuste). As variáveis estudadas foram a concentração do corante, o tempo de contato da solução do corante com o adsorvente, o pH do meio e a massa de adsorvente. Adicionalmente, uma das metas foi de correlacionar os dados experimentais obtidos através de diferentes modelos cinéticos de adsorção.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

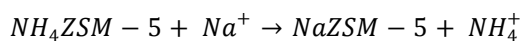
### 2.1 Síntese de compósitos Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5

A zeólita NH<sub>4</sub>ZSM-5 (CBV 8014, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80) foi adquirida comercialmente (Zeolyst International), corante vermelho Congo foi adquirido comercialmente (Riedel-de Haen), óxido de níquel(III) (Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99,9%) e cloreto de sódio (NaCl, 99%) foram adquiridos comercialmente (Perfyl Tech).

A forma sódica da zeólita ZSM-5 (NaZSM-5) foi obtida através da troca iônica de 10 gramas da zeólita NH<sub>4</sub>ZSM-5 com solução 5 M de cloreto de sódio, de acordo com procedimento previamente descrito na literature em [35]. Foram realizadas duas etapas de refluxo de 500 cm<sup>3</sup> à 353,15 K por 120 minutos, onde após cada etapa, a variação de pH das soluções resultantes variou de 7 para 5, indicam a mudança de cloreto de sódio para cloreto de amônio no meio. Após a primeira etapa de refluxo, a solução obtida foi filtrada e o material retido no papel, seco à 373,15 K por 60 minutos. Posteriormente, esse material foi submetido a segunda etapa de refluxo. Após a segunda etapa, a solução resultante foi filtrada, lavada com água deionizada (a fim de

remover o cloreto de amônio formado na troca iônica) e a zeólita retida no papel foi seca à 373,15 K por 60 minutos.

Este processo foi necessário para troca dos íons  $NH_4^+$  por  $Na^+$  conforme ilustrado na reação abaixo.



Os compósitos  $Ni_2O_3/NaZSM-5$  foram preparados em diferentes proporções de massa (10:90 e 20:80) via síntese mecânica [36]. O processo baseia-se na homogeneização por etapas de porções correspondentes a  $\frac{1}{4}$  da mistura total de  $Ni_2O_3/NaZSM-5$  em cada etapa, utilizando almofariz e pistilo, com duração de 5 minutos, até obter um material multicomponente que combine em um único material as características dos componentes individuais e tenha uma certa homogeneidade de cada fase misturada. As amostras foram denominadas 10%  $Ni_2O_3/NaZSM-5$  e 20%  $Ni_2O_3/NaZSM-5$ .

## 2.2 Caracterizações

Os difratogramas de raios-X dos adsorventes foram obtidos por difratometria de raios X pelo método do pó em um difratômetro da marca Panalytical EMPYREAN com radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$ ),  $2\theta$  no intervalo de  $5^\circ$  a  $60^\circ$  e varredura  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ . Os dados de adsorção de nitrogênio à 77 K foram adquiridos em equipamento NOVA 1200. Para a análise, as amostras foram submetidas a um processo de degaseificação, no qual foram aquecidas a 573,15 K durante 2 horas, sob vácuo, com o objetivo de desobstruir seus poros e eliminar eventuais adsorbatos retidos. Com os pontos de adsorção obtidos, foram correlacionados pelos métodos de BET (Brunauer-Emmett-Teller) e  $t$ -plot para a estimativa das áreas superficiais específicas ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), volume de microporos ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e áreas superficiais internas e externas ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). As micrografias foram obtidas em um equipamento da Hitachi modelo TM3000. O PCZ foi determinado utilizando o método de equilíbrio em sistema batelada e reproduzido em duplicata para minimização de erros. Em um béquer de  $50 \text{ cm}^3$  foram adicionados 20 mg de cada adsorvente e  $20 \text{ cm}^3$  da solução de NaCl (Dinâmica) 0,10 M previamente preparada e com os valores de pH ajustados para 1, 3, 5, 7, 9 e 11, utilizando soluções de NaOH (Synth) e HCl (Neon) 0,10 M e 0,05 M, respectivamente. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente (298,15 K) durante uma hora em agitador magnético (Gostirrer). Após isso, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e então foi realizada a medição do pH final das soluções com pHmetro de bancada (Micronal) [37].

## 2.3 Estudo de adsorção

### 2.3.1 Estudos preliminares

Antes de iniciar os estudos de adsorção, fez-se o levantamento do espectro UV-Vis do corante, obteve-se a curva analítica da solução do corante e foi realizado o estudo da eficiência de remoção do corante em função do pH da solução e da massa do adsorvente. A curva analítica foi obtida partindo-se de  $250 \text{ cm}^3$  de solução aquosa do corante com concentração de  $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Por diluição da solução estoque foram preparadas soluções a 10, 20, 30, 40 e  $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Em seguida, foram obtidos os espectros de absorvância dessas soluções na região de 400 a 700 nm. Os valores de absorvância máximos de cada espectro UV-Vis (de cada uma das soluções) em função da concentração da solução foram empregados na construção da curva analítica. Estes experimentos foram realizados em triplicata para minimizar os erros.

O estudo do comportamento adsorptivo em função do pH da solução foi realizado com o adsorvente NaZSM-5 e com as soluções do corante com concentração inicial de  $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ , com pH natural da solução (pH = 5) e corrigido para (pH = 1, 3, 7, 9 e 11). Nesses ensaios, o adsorvente foi previamente seco em estufa à 333,15 K por 30 minutos e depois resfriado a temperatura ambiente (298,15 K), antes do início do experimento. Pesou-se 20 mg da zeólita NaZSM-5 e esta foi colocada em contato com  $20 \text{ cm}^3$  da solução do corante com concentração  $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  em

6 Erlenmeyer diferentes, cada um referente a uma faixa de pH: 1, 3, 5, 7, 9 e 11, previamente ajustados. O sistema foi submetido a agitação orbital em banho Dubnoff à temperatura de 301,15 K durante 180 minutos. Ao final do tempo, as soluções foram submetidas a separação por centrifugação e o sobrenadante foi analisado por espectroscopia de absorção UV-Vis.

O estudo da razão solução/adsorvente foi realizado em Erlenmeyer contendo 10, 20 e 30 mg da zeólita NaZSM-5 em contato com 20 cm<sup>3</sup> da solução do corante 20 g.m<sup>-3</sup>, com dois valores de pH: natural da solução (5,0) e ácido (3,0). A zeólita foi previamente seca em estufa à 333,15 K por 30 minutos. Primeiramente foi realizado o ajuste do pH da solução do corante e em seguida foram adicionadas as massas do adsorvente seco. O sistema foi submetido a agitação orbital em banho Dubnoff à temperatura de 301,15 K durante 180 minutos. Ao final do tempo, as soluções foram submetidas a separação por centrifugação e em seguida foi obtido o espectro de absorção UV-Vis do sobrenadante.

O espectrofotômetro utilizado em todas as medidas de absorbância das soluções, realizadas ao longo dos testes de adsorção e reutilização, foi um espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis da Shimadzu UV-1800, utilizando cubetas de vidro de 3,5 cm<sup>3</sup>, com caminho óptico de 1,0 cm, no intervalo de comprimento de onda entre 400 a 700 nm.

### 2.3.2 Estudos finais

Os ensaios de adsorção foram realizados em modo batelada, estágio único, nos quais foram avaliados a cinética de adsorção de soluções vermelho Congo com concentrações iniciais de 10, 30 e 50 g.m<sup>-3</sup>. Antes dos experimentos, os adsorventes foram secos em estufa à 333,15 K por 30 minutos. Em Erlenmeyer, 20 mg de adsorvente foram colocados em contato com 20 cm<sup>3</sup> de solução corante, sob agitação orbital e à temperatura ambiente (301,15 K). A remoção do corante foi avaliada nos seguintes tempos: 5, 25, 50, 80, 120, 180, 240 e 300 minutos. Ao final de cada tempo, os adsorventes carregados com o corante foram removidos por centrifugação a 2500 rpm por 5 minutos e por filtração com papel filtro qualitativo. A utilização de duas técnicas de separação apresentaram melhores resultados devido a distribuição granulométrica dos adsorventes apresentarem-se em uma faixa ampla. A absorbância da solução resultante foi medida no espectrofotômetro no comprimento de onda  $\lambda = 491 \text{ nm}$ , referente a absorbância máxima do corante (Figura 4 (b)). Os experimentos foram realizados em triplicata com a solução em pH inicial igual a 5, natural da solução. A concentração da solução, a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção foram calculados usando as equações (1), (2) e (3), respectivamente.

$$C = C_0 \left( \frac{A}{A_0} \right) \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2)$$

$$E(\%) = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\% \quad (3)$$

$C$  representa a concentração de corante na solução (g.m<sup>-3</sup>),  $A$  a absorbância,  $V$  o volume da solução (cm<sup>3</sup>),  $m$  a massa do adsorvente (mg) e  $q$  a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente (g.mg<sup>-1</sup>). O subíndice zero representa os valores para o tempo inicial (zero), na ausência de adsorvente.

### 2.4 Análise econômica dos adsorventes

A análise econômica foi determinada pelo custo dos adsorventes, possibilidade de reuso e processo de regeneração.

Foram calculados os valores dos adsorventes compósitos com base nas porcentagens da composição, utilizando os valores de compra da zeólita e do óxido de níquel(III), e então, foram correlacionados os custos versus a eficiência de remoção de corante em cada caso, dividindo o valor de compra pela eficiência de remoção de corante vermelho Congo.

Os ensaios de reuso foram realizados partindo dos adsorventes virgens. Os testes foram realizados em Erlenmeyer contendo 20 cm<sup>3</sup> da solução do corante na concentração 30 g.m<sup>-3</sup> e 100 mg do material adsorvente, previamente seco à 333,15 K por 30 minutos. O sistema foi submetido a agitação em banho Dubnoff durante 180 minutos. Ao final do tempo, a solução foi submetida ao processo de separação por centrifugação a 2500 rpm por 5 minutos e filtração com papel filtro qualitativo e a solução foi analisada por espectroscopia de absorção UV-Vis. O filtrado resultante foi seco à 333,15 K por 30 minutos e logo em seguida a massa obtida (~ 80 mg) foi aplicada novamente em uma nova solução com as mesmas características da solução anterior. Esse mesmo procedimento foi repetido por 3 vezes com o mesmo material (massas de 100 mg, 80 mg e 20 mg).

Em outra frente do estudo, foi utilizado 20 mg dos adsorventes virgens e após secagem da amostra recuperada a 333,15 K por 30 minutos, o material obtido foi regenerado pelo método térmico aquecendo-o em mufla de 303,15 K a 773,15 K, sob uma taxa de aquecimento de 283,15 K/min, permanecendo em 773,15 K por 1 hora. Após regeneração, o adsorvente foi aplicado em novo ciclo de adsorção em uma nova solução com as mesmas características da solução inicial. As condições de temperatura utilizadas na regeneração térmica basearam-se em estudos térmicos encontrados na literatura [38], para comparar as diferenças nos adsorventes antes e após a adsorção de corante vermelho Congo. Estes estudos mostraram que o adsorvente utilizado poderia ser regenerado por calcinação a temperatura relativamente baixa (773,15 K).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos adsorventes

Os padrões de DRX das amostras sintetizadas são fornecidos na Figura 1. Os picos representativos da NaZSM-5 aconteceram em  $2\theta$ : 7,92; 8,94; 23,2; 23,9 e 24,5°, semelhantes aos da referência [39] para ZSM-5 puro. Os picos representativos do Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aconteceram em  $2\theta$ : 37,23 e 43,26°, estando de acordo com os padrões encontrados na literatura [40]. A intensidade dos sinais da NaZSM-5 diminuiu ligeiramente após a introdução de níquel durante a síntese, devido a um maior coeficiente de adsorção de óxido de Ni para raios X [41, 42]. Após a incorporação de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nenhuma nova fase cristalina foi detectada, sugerindo que a estrutura da zeólita não se altera, e que o óxido de níquel parece estar na superfície da zeólita como micro cristalito, suavemente distribuído. Esses resultados estão em concordância com as micrografias (Figura 3).

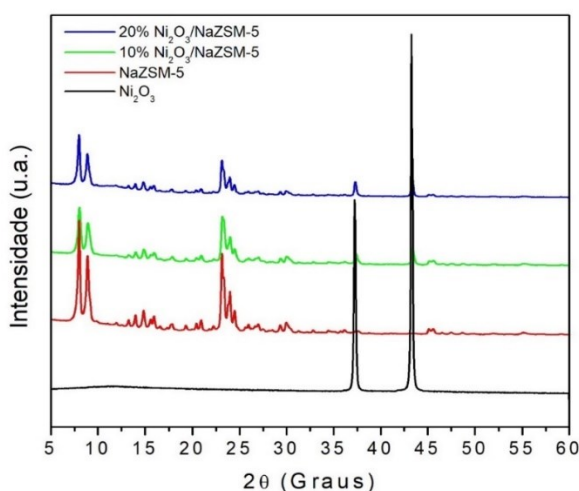


Figura 1- Padrões de DRX para os adsorventes

A Tabela 1 apresenta os parâmetros texturais dos adsorventes a base de zeólita. Esses resultados mostram que as áreas superficiais específicas, áreas superficiais internas e os volumes

de poros das amostras 10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 foram menores do que os da NaZSM-5. Isso pode ser atribuído a algum bloqueio ou cobertura de poros da NaZSM-5 devido a inserção de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porém, a área superficial externa aumentou com a inserção do óxido de níquel, apresentando maior área pelo adsorvente com maior porcentagem do óxido. As propriedades texturais do material com 20% de óxido apresentaram maiores valores em comparação com o que contém 10%, provavelmente devido a uma melhor distribuição do óxido.

Tabela 1 - Parâmetros texturais das amostras de adsorvente.

Adsorvente	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>INT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>MIC</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
NaZSM-5	247	230	17	0,106
10% Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaZSM-5	100	45	55	0,020
20% Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaZSM-5	224	164	60	0,075

Onde: V<sub>MIC</sub> = volume de microporos pelo método t-Plot, S<sub>BET</sub> = área superficial específica pelo método de BET, S<sub>EXT</sub> = área superficial externa pelo método t-Plot e S<sub>INT</sub> = área superficial interna pelo método t-Plot.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da zeólita NaZSM-5 pura e modificadas pelo Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pelo método de síntese mecânica, são semelhantes (Figura 2). As isotermas dos materiais 10%Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20%Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 apresentam sutis diferenças na faixa de baixa pressão relativa, indicando que as estruturas microporosas foram preservadas após a inserção do óxido de níquel. Observa-se que o volume de adsorção é alto em pressões relativas baixas (P/P<sub>0</sub> < 0,1), característico de materiais microporosos. No entanto, as curvas de dessorção apresentaram “loop” (espaçamento entre curvas) de histerese a pressões parciais (P/P<sub>0</sub>) entre 0,4 – 0,9. Este comportamento é frequentemente encontrado em cristais agregados de zeólitas, algumas zeólitas mesoporosas e carbono micro-mesoporosos e está associada a mesoporos [43]. Desta forma, essas amostras apresentam isotermas cujo comportamento corresponde a uma combinação do tipo I e IV, indicando a presença de microporos associados com mesoporos. O processo de troca iônica realizado na zeólita ZSM-5, bem como a incorporação de óxido de níquel podem ser responsáveis por este comportamento. Isotermas combinadas do tipo I e IV têm sido reportadas na literatura para descrever o comportamento da zeólita ZSM-5 em materiais compósitos [44, 45].

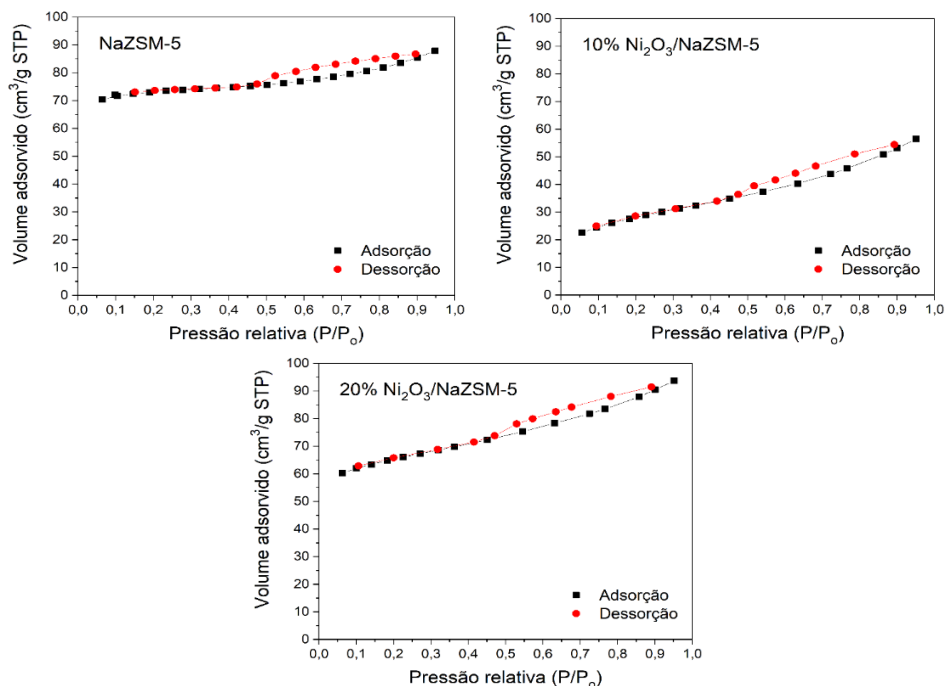


Figura 1 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos adsorventes.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos nos ensaios para determinação do pH do ponto de carga zero (PCZ) dos adsorventes estudados. O ponto de carga zero da zeólita NaZSM-5 condiz com os resultados apresentados na literatura [46, 47]. Com o óxido de níquel(III), apesar de pouco documentado, foi possível comprovar que o valor encontrado experimentalmente se aproxima dos valores relatados [31, 48]. Houve o acréscimo do ponto de carga zero devido a adição 10 e 20%, respectivamente, do óxido de níquel(III) na zeólita NaZSM-5. Esses resultados sugerem que quando a solução do corante estiver com pH abaixo de 3,3, a superfície da zeólita NaZSM-5 ficará com carga positiva, e assim, a adsorção será preferencialmente de ânions ou corantes aniônicos. Testes preliminares de adsorção do corante vermelho Congo com a zeólita NaZSM-5 confirmaram que a eficiência de remoção do corante aumenta à medida que diminui o pH do meio. A adição de óxido de níquel(III) na zeólita NaZSM-5 proporciona o aumento do ponto de carga zero e consequentemente, permite que bons resultados sejam obtidos também em condições menos ácidas.

Tabela 2 - Valores de ponto de carga zero (PCZ) dos adsorventes.

Adsorventes	PCZ	
	Este trabalho	Literatura
NaZSM-5	3,3	4,3 e 3,7
10% Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaZSM-5	4,0	-
20% Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaZSM-5	4,3	-
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8	7,0 e 8,3

A morfologia das partículas das amostras de NaZSM-5, 10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 é apresentada na Figura 3. Em todas as amostras foi observado que as partículas se apresentam em sua maioria uniformes [49]. Nas amostras 10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5, observa-se partículas distintas, em tons mais claros, que podem ser atribuídas a presença de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tonando-se mais nítidas com o aumento do teor do óxido de níquel na amostra. Os resultados estão de acordo com o apresentado nos padrões dos DRX, que mostraram a presença de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalino nos materiais compósitos, e também com os resultados das apresentado na Tabela 1 e Figura 2, onde foi observada a redução dos volumes de poros, ocasionada pela obstrução pelo Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na entrada dos canais dos poros da NaZSM-5.

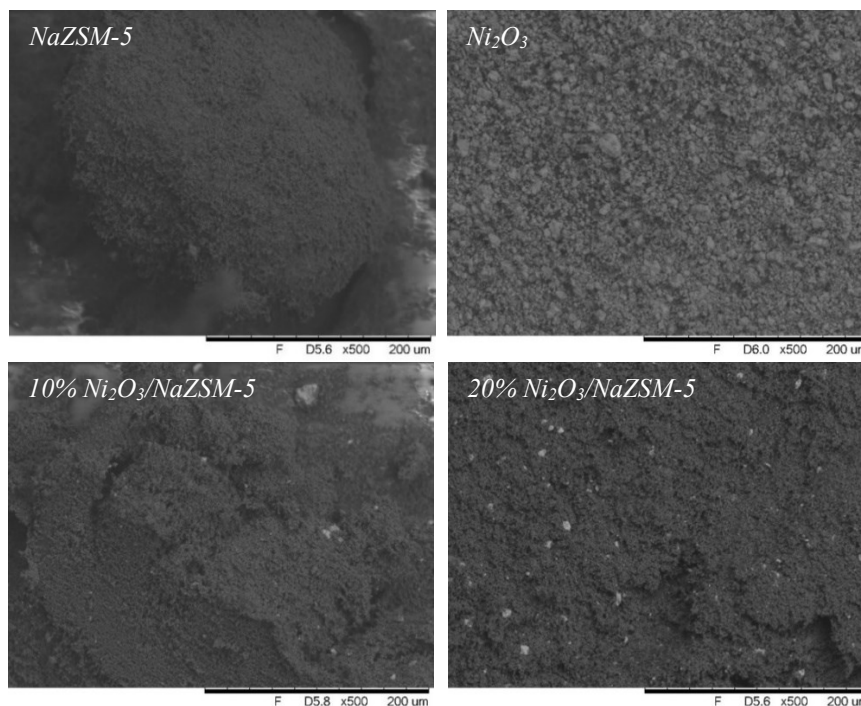


Figura 3 - Micrografias obtidas por MEV dos adsorventes.

### 3.2 Testes de adsorção

A curva analítica obtida e os espectros de absorção UV-Vis da solução aquosa do corante em estudo são apresentados na Figura 4. O espectro de adsorção revelou que o comprimento de onda máximo de absorção é em 491 nm. A regressão linear dos dados é adequada dado ao valor do coeficiente de correlação ao quadrado próximo a um e a barras de erros imperceptíveis. Desta forma, conclui-se que o corante obedece a Lei de Beer (equação 4), onde  $A$  é a absorbância do corante,  $a$  é a absorvidade do corante,  $b$  é o comprimento óptico (1 cm neste caso) e  $c$  é a concentração da solução. Usando a equação obtida na regressão linear dos pontos da curva analítica, obteve-se um valor de absorvidade mássica do corante igual a  $47,8 \text{ L.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

$$A = abc \quad (4)$$

No estudo do pH, observou-se que houve mudança de cor na solução de vermelho Congo para violeta e azul quando corrigidos o pH para 3 e 1, respectivamente. Segundo a literatura esta é uma característica deste corante [50]. Nessas faixas de pH, houve deslocamento dos espectros de absorção. Esse estudo mostrou que a eficiência de adsorção da zeólita NaZSM-5 aumenta à medida que diminui o pH, conforme já discutido com os resultados do PCZ. O estudo com variação na massa mostrou melhores resultados utilizando 20 mg de NaZSM-5.

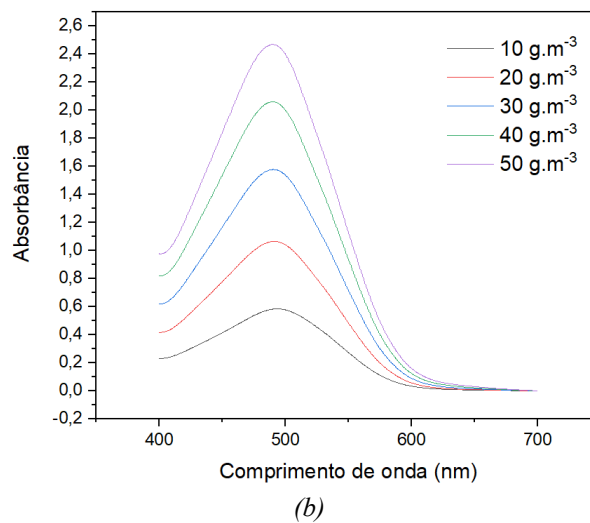
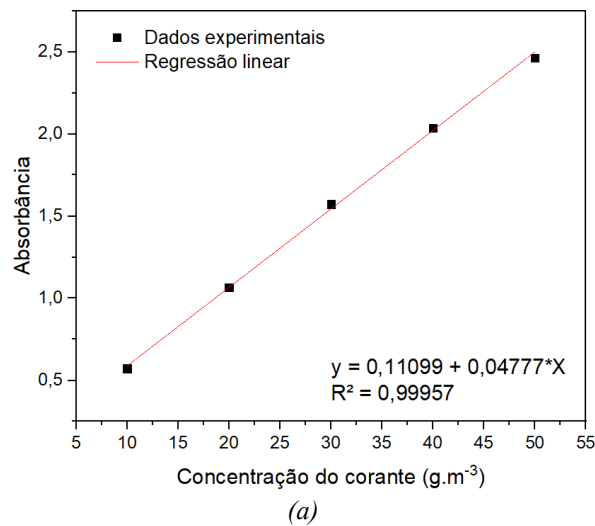


Figura 4 - (a) Curva analítica da solução aquosa do corante vermelho Congo; (b) Espectros UV-Vis da solução aquosa do corante vermelho Congo.



A Figura 5 mostra as curvas de eficiência de remoção do corante em função do tempo nas concentrações de 10, 30 e 50  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , com as respectivas barras de erro. A eficiência de remoção de vermelho Congo diminuiu com o aumento da concentração inicial. Este fenômeno ocorre na maior parte dos trabalhos com adsorção e deve-se a saturação dos sítios de adsorção [51]. Os adsorventes 10%  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{NaZSM-5}$  e 20%  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{NaZSM-5}$  apresentaram eficiência de adsorção superior a  $\text{NaZSM-5}$ , sendo maior a eficiência do adsorvente com maior percentual de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , exceto na concentração inicial de 10  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , onde o adsorvente com 10% do óxido apresentou maior eficiência nos últimos tempo de contato.

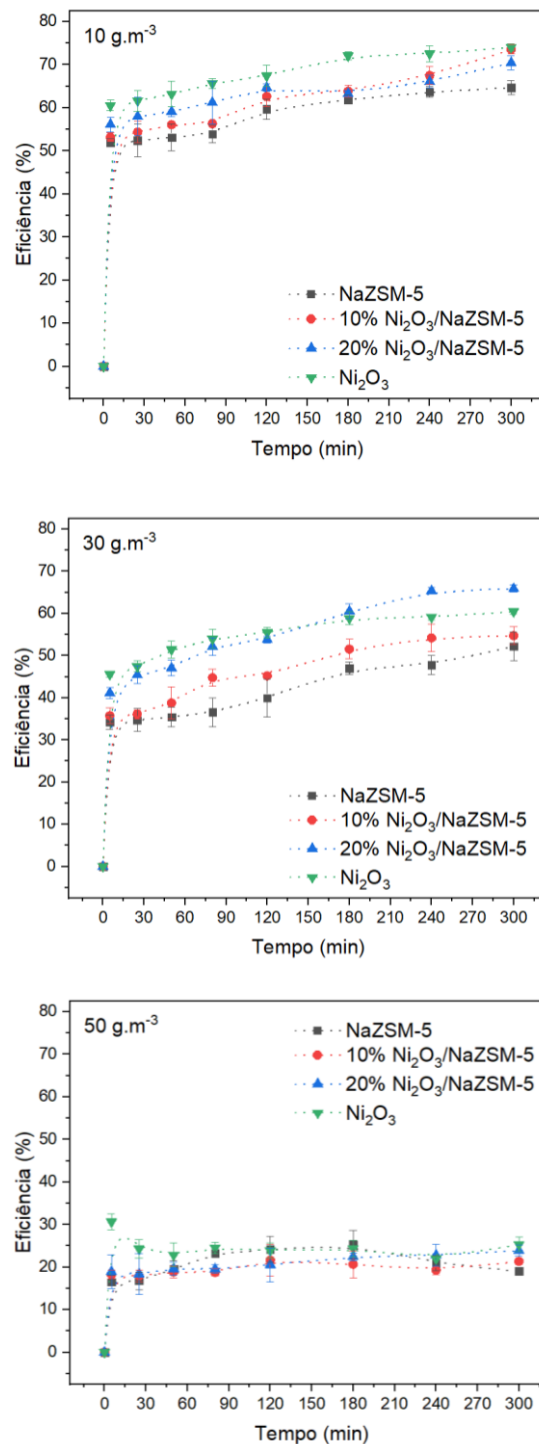


Figura 5 - Curvas de eficiência de adsorção para as concentrações de 10, 30 e 50  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

O estudo cinético foi realizado com base nos modelos de pseudo primeira ordem (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) de Lagergren, aplicando os dados obtidos experimentalmente nas equações (5) e (6) [52, 53].

$$q = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q = \frac{k_2 q_2^2 t}{1 + k_2 q_2 t} \quad (6)$$

$q$  é a quantidade de soluto adsorvido,  $q_1$  e  $q_2$  são a quantidade máxima de soluto adsorvido,  $t$  é o tempo,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de velocidades de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, respectivamente.

Nas Figuras 6, 7 e 8 seguem expostas as curvas cinéticas de remoção do corante utilizando os adsorventes, para as concentrações iniciais de 10, 30 e 50  $\text{g.m}^{-3}$ , respectivamente, e com as correspondentes regressões não lineares dos dados aos modelos cinéticos de PPO e PSO. Os parâmetros de regressão obtidos no ajuste aos modelos e os percentuais de eficiência de adsorção apresentados em cada caso no tempo de 300 minutos, tempo final dos experimentos, são apresentados na Tabela 3.

A análise de  $R^2$  mostra valores maiores para o modelo de PSO, exceto para  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  na  $C_0 = 50 \text{ g.m}^{-3}$ . Ao analisar as quantidades de corante adsorvido, o modelo de PSO também foi o melhor para todos os estudos, visto que estão mais próximos dos valores experimentais, exceto para NaZSM-5 na  $C_0 = 50 \text{ g.m}^{-3}$ . Porém, as velocidades de reação foram mais rápidas para o modelo de PPO, já que os valores de  $k_1$  foram superiores aos de  $k_2$ . Com base nesses resultados, conclui-se que o modelo de PSO é o que melhor descreve o processo, sendo a etapa limitante um mecanismo de adsorção, que pode ser uma quimissorção, na qual ocorre uma troca ou compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e a molécula do corante [51].

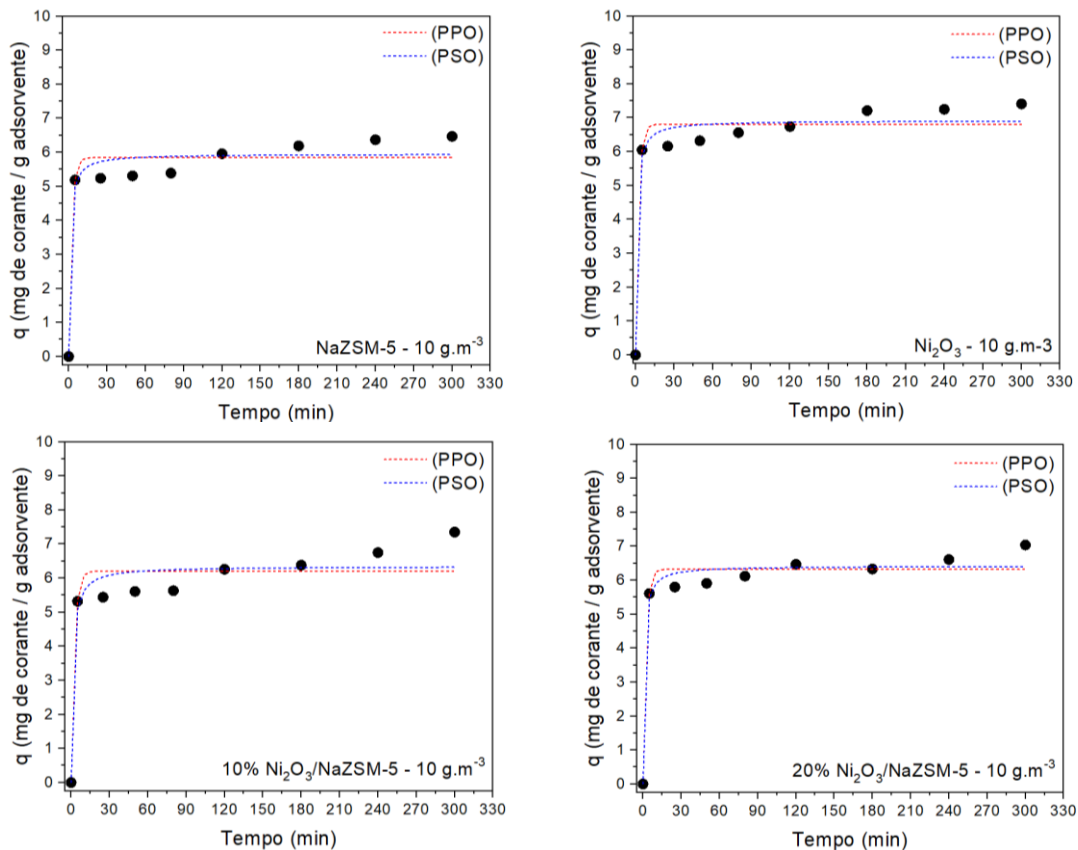


Figura 6 - Curvas cinéticas de adsorção na concentração inicial de  $10 \text{ g.m}^{-3}$ .

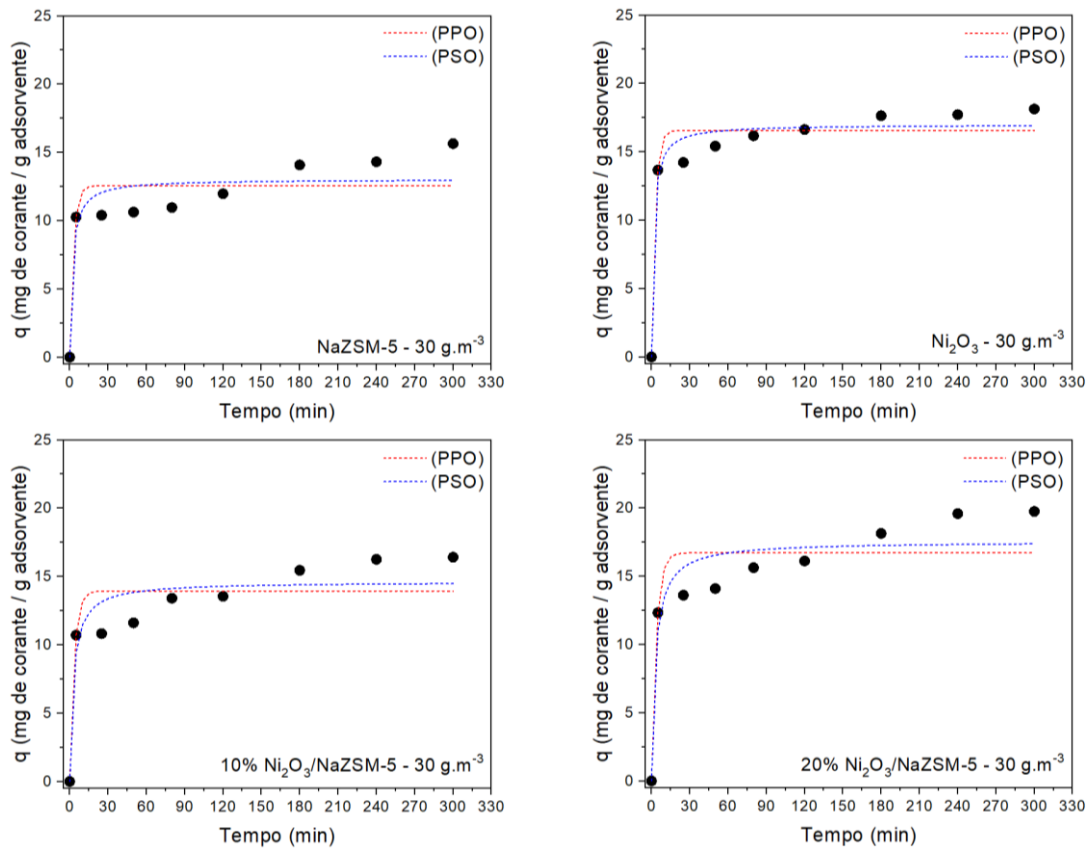


Figura 7 - Curvas cinéticas de adsorção na concentração inicial de  $30 \text{ g.m}^{-3}$ .

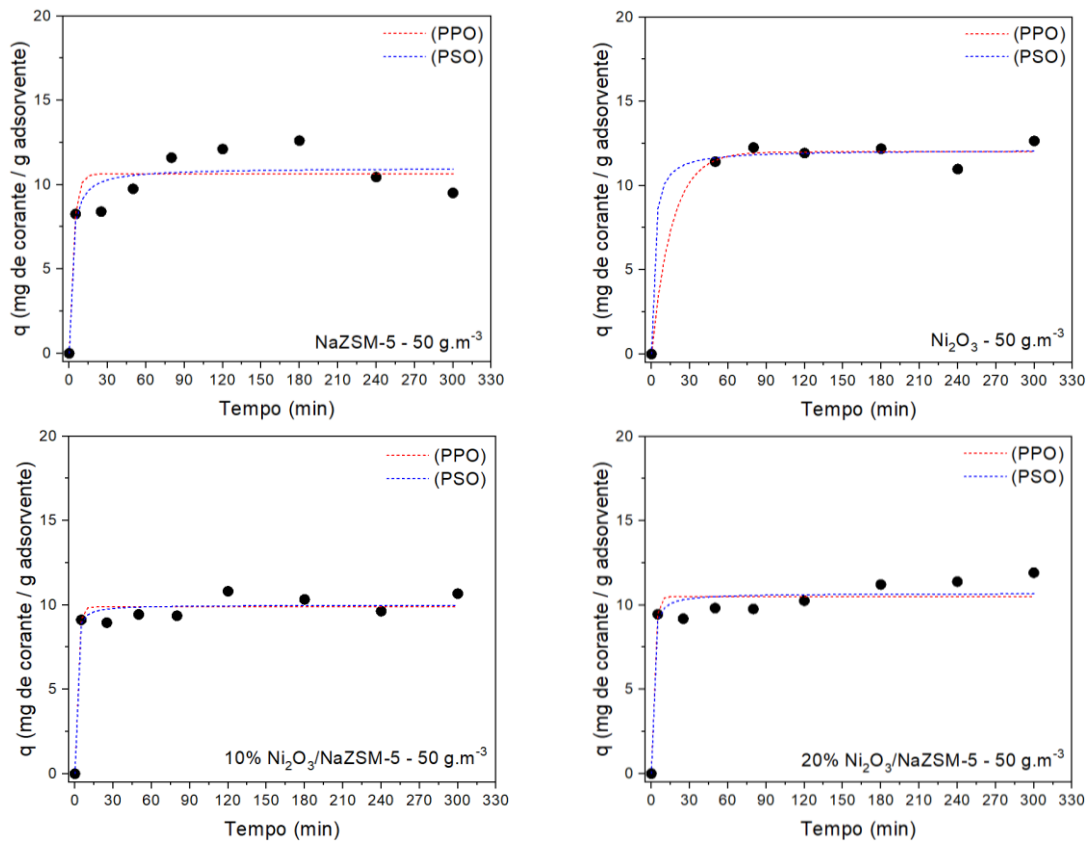


Figura 8 - Curvas cinéticas de adsorção na concentração inicial de  $50 \text{ g.m}^{-3}$ .

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos estimados em dados de regressão não linear e valores de eficiência de adsorção.

Adsorvente	C <sub>0</sub> (g.m <sup>-3</sup> )	PPO	PSO	E (%)
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	q <sub>1</sub> = 6,807 ± 0,172 mg/g k <sub>1</sub> = 0,439 ± 0,127 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 0,2062 R <sup>2</sup> = 0,966	q <sub>2</sub> = 6,916 ± 0,169 mg/g k <sub>2</sub> = 0,160 ± 0,081 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 0,1602 R <sup>2</sup> = 0,973	74
	30	q <sub>1</sub> = 16,572 ± 0,493 mg/g k <sub>1</sub> = 0,348 ± 0,094 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 1,7027 R <sup>2</sup> = 0,953	q <sub>2</sub> = 17,001 ± 0,458 mg/g k <sub>2</sub> = 0,038 ± 0,015 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 1,1274 R <sup>2</sup> = 0,969	61
	50	q <sub>1</sub> = 12,003 ± 0,269 mg/g k <sub>1</sub> = 0,063 ± 0,025 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 0,324 R <sup>2</sup> = 0,987	q <sub>2</sub> = 12,122 ± 0,458 mg/g k <sub>2</sub> = 0,040 ± 0,075 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 0,348 R <sup>2</sup> = 0,986	25
NaZSM-5	10	q <sub>1</sub> = 5,847 ± 0,184 mg/g k <sub>1</sub> = 0,437 ± 0,157 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 0,237 R <sup>2</sup> = 0,948	q <sub>2</sub> = 5,951 ± 0,187 mg/g k <sub>2</sub> = 0,173 ± 0,108 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 0,195 R <sup>2</sup> = 0,957	65
	30	q <sub>1</sub> = 12,579 ± 0,732 mg/g k <sub>1</sub> = 0,338 ± 0,175 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 3,747 R <sup>2</sup> = 0,841	q <sub>2</sub> = 13,044 ± 0,774 mg/g k <sub>2</sub> = 0,038 ± 0,029 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 3,109 R <sup>2</sup> = 0,868	52
	50	q <sub>1</sub> = 10,637 ± 0,536 mg/g k <sub>1</sub> = 0,297 ± 0,123 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 2,008 R <sup>2</sup> = 0,877	q <sub>2</sub> = 10,993 ± 0,568 mg/g k <sub>2</sub> = 0,044 ± 0,028 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 1,665 R <sup>2</sup> = 0,898	19
10% Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaZSM-5	10	q <sub>1</sub> = 6,203 ± 0,244 mg/g k <sub>1</sub> = 0,390 ± 0,154 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 0,416 R <sup>2</sup> = 0,920	q <sub>2</sub> = 6,347 ± 0,251 mg/g k <sub>2</sub> = 0,122 ± 0,079 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 0,343 R <sup>2</sup> = 0,934	74
	30	q <sub>1</sub> = 13,945 ± 0,774 mg/g k <sub>1</sub> = 0,290 ± 0,131 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 4,180 R <sup>2</sup> = 0,855	q <sub>2</sub> = 14,621 ± 0,787 mg/g k <sub>2</sub> = 0,024 ± 0,014 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 3,044 R <sup>2</sup> = 0,894	55
	50	q <sub>1</sub> = 9,884 ± 0,251 mg/g k <sub>1</sub> = 0,512 ± 0,185 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 0,440 R <sup>2</sup> = 0,965	q <sub>2</sub> = 9,999 ± 0,259 mg/g k <sub>2</sub> = 0,161 ± 0,115 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 0,383 R <sup>2</sup> = 0,970	21
20% Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaZSM-5	10	q <sub>1</sub> = 6,326 ± 0,150 mg/g k <sub>1</sub> = 0,436 ± 0,118 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 0,158 R <sup>2</sup> = 0,969	q <sub>2</sub> = 6,422 ± 0,148 mg/g k <sub>2</sub> = 0,176 ± 0,086 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 0,123 R <sup>2</sup> = 0,976	70
	30	q <sub>1</sub> = 16,728 ± 0,876 mg/g k <sub>1</sub> = 0,264 ± 0,108 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 5,341 R <sup>2</sup> = 0,870	q <sub>2</sub> = 17,560 ± 0,882 mg/g k <sub>2</sub> = 0,019 ± 0,010 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 3,755 R <sup>2</sup> = 0,908	66
	50	q <sub>1</sub> = 10,510 ± 0,353 mg/g k <sub>1</sub> = 0,459 ± 0,187 min <sup>-1</sup> χ <sup>2</sup> = 0,871 R <sup>2</sup> = 0,941	q <sub>2</sub> = 10,694 ± 0,362 mg/g k <sub>2</sub> = 0,103 ± 0,072 g/mg.min χ <sup>2</sup> = 0,734 R <sup>2</sup> = 0,950	24

### 3.3 Análise econômica dos adsorventes

A Figura 9 mostra a relação entre o custo do adsorvente por quilograma e eficiência de remoção do corante vermelho Congo. Os adsorventes compósitos 10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 apresentaram melhor relação custo benefício do que a zeólita NaZSM-5 e o óxido de níquel, com destaque para o adsorvente com 10% do óxido na concentração inicial de

10 ppm que apresentou o menor custo em relação a eficiência de remoção de corante vermelho Congo, seguido do adsorvente com 20% do óxido na concentração inicial de 30 ppm.

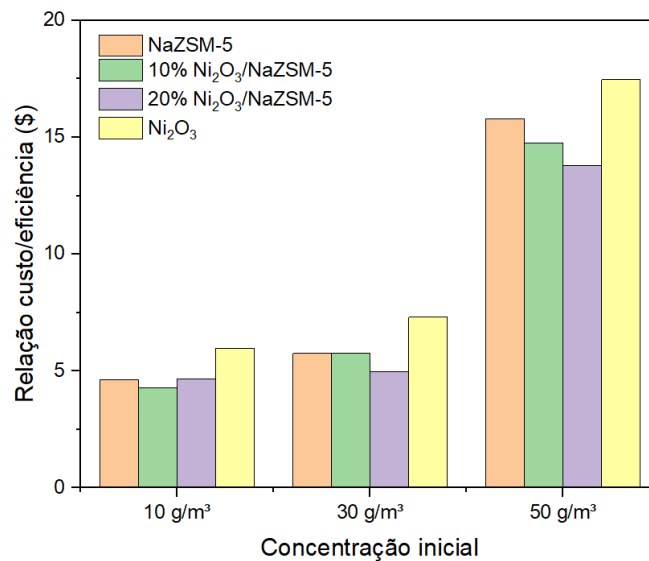


Figura 9 - Relação custo do adsorvente/eficiência de remoção de vermelho Congo.

O estudo de reuso (Figura 10) mostrou um pequeno aumento seguido de uma leve diminuição da eficiência de remoção de corante vermelho Congo pelos adsorventes a base de NaZSM-5. Já o adsorvente Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma diminuição considerável dessa eficiência durante os ciclos. Esses resultados demonstram que os adsorventes a base de zeólita possuem uma melhor capacidade de reutilização. A possibilidade de reutilização do adsorvente sem regeneração ocorre pois após cada ciclo de adsorção, os adsorventes são separados da solução tratada e colocados em contato com uma nova solução com as mesmas características da solução inicial, saindo de uma condição de equilíbrio para uma condição mais favorável a adsorção, com maior força motriz, aliado ao fato também que uma quantidade considerável de sítios de adsorção ainda estão disponíveis. Por outro lado, com a diminuição na quantidade de sítios de adsorção disponíveis a cada ciclo, uma menor eficiência pode ser encontrada, exceto quando uma quantidade inicial elevada de adsorvente virgem é utilizada, conforme relatado previamente [54]. Os resultados apresentados neste estudo sinalizam que a taxa de eficiência de adsorção está diretamente relacionada a concentração do adsorbato na solução e que a diminuição da eficiência após o segundo ciclo ocorre devido a existir um limite no número de ciclos de reuso para a quantidade de adsorbente virgem utilizada. Vale ressaltar que a variação na razão massa do adsorvente/adsorbato, necessária devido as perdas nas trocas de vidrarias entre os ciclos, pode influenciar no resultado apresentado como já demonstrado em estudos preliminares para determinação da quantidade de massa ideal para o estudo. Portanto, foi realizado um novo estudo (Figura 11) utilizando a mesma quantidade de adsorvente e com o diferencial de regeneração dos adsorventes após o primeiro ciclo.

Na Figura 11, após primeiro ciclo de uso, os adsorventes foram recuperados e regenerados a fim de remover o corante adsorvido e quando utilizados em nova batelada (utilizando a mesma quantidade de adsorvente), os resultados de reuso evidenciam a excelente capacidade regenerativa e de reuso do adsorvente NaZSM-5 com redução de apenas 1% da eficiência de remoção de corante, seguido dos adsorventes 10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5, com redução de 8 e 10%, respectivamente. Porém, o adsorvente Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma redução mais significativa, de 21%. Esses resultados indicam que o método de regeneração empregado foi bem sucedido. Além disso, os resultados demonstram que quanto maior a porcentagem de óxido de níquel no adsorvente composto, maior será a diminuição da eficiência de adsorção em ciclos de reutilização. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a possíveis alterações na estrutura do

óxido de níquel à temperatura imposta na regeneração dos adsorventes, resultando em modificações na eficiência de remoção de corantes de meio aquoso por estes óxidos compósitos, conforme relatado em estudos semelhantes contendo níquel na composição de óxidos [55, 56].

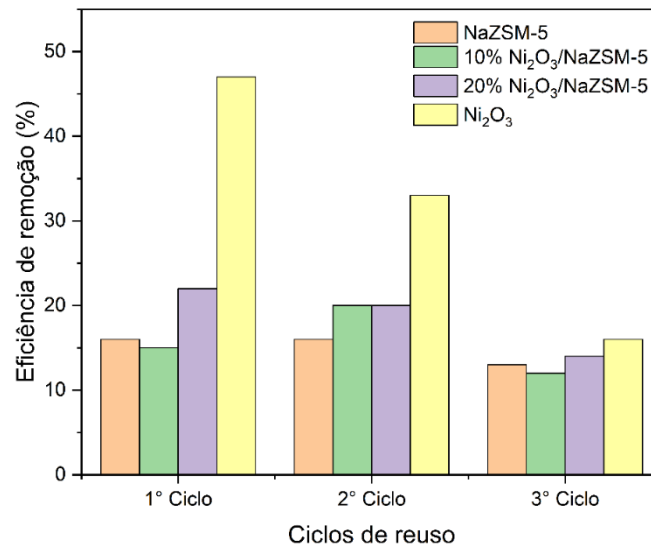


Figura 10 - Reutilização dos adsorventes em ciclos.

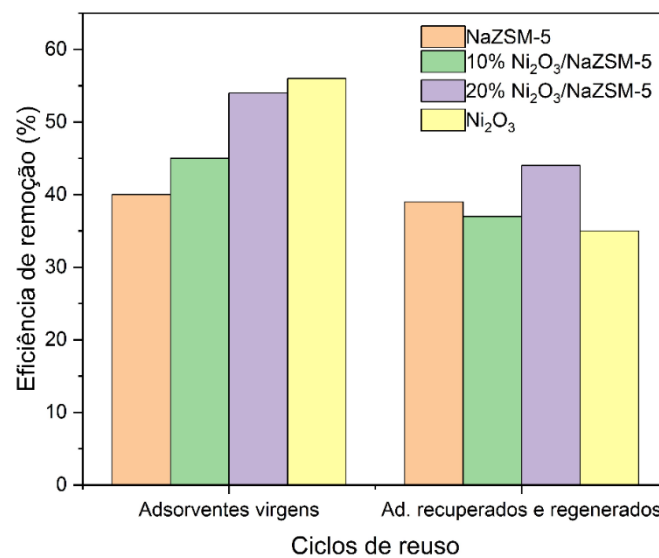


Figura 11 - Reutilização dos adsorventes após regeneração.

Os resultados de adsorção destacaram que o máximo de remoção do corante vermelho Congo, em solução com pH 5, dos adsorventes compósitos 10% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 e 20% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZSM-5 foram 74% e 70%, respectivamente, aumento de 5 a 9% da eficiência de remoção, quando comparados com a zeólita NaZSM-5 (65%). Outros adsorventes contendo outras zeólitas relatados na literatura foram comparados com os resultados acima, a citar a zeólita Y com lantânio, com 36% de eficiência de remoção do corante vermelho Congo em solução com pH 5 [30] e uma zeólita comercial adquirida de Sigma Aldrich (produto nº 96096), que aumentou a eficiência de remoção de 5,22% para 97,68% quando o pH variou de 5 para 3 [57]. Os trabalhos não relataram estudo de reutilização desses adsorventes, sendo de fundamental importância quando se leva em consideração a aplicação prática.

#### 4. CONCLUSÃO

Adsorventes para a remoção de corante vermelho Congo da água, a base de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  e zeólita NaZSM-5 podem ser obtidos pela mecanossíntese. A análise DRX confirmou que nenhuma nova fase cristalina foi detectada após o incorporação do  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  na zeólita NaZSM-5 o que significa que a estrutura da zeólita não muda. Os compósitos do tipo  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{NaZSM-5}$  contem as fases cristalinas em conjunto do  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  e da zeólita NaZSM-5 e apresentam áreas superficiais específicas, áreas superficiais internas e os volumes de poros menores do que os da zeólita devido a cobertura parcial dos poros da NaZSM-5 pelo  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Apesar disto, os compósitos são adsorventes potenciais para a remoção do corante vermelho Congo do ambiente aquático, com valores de eficiência de remoção variando entre 21 a 74%, com menores valores de eficiência de adsorção como aumento da concentração do corante. O modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo que o processo pode ser controlado pela quimissorção. Os adsorventes compósitos apresentaram melhor relação custo benefício e maior eficiência para remoção do corante vermelho do Congo do que a zeólita NaZSM-5, embora no geral tenham uma capacidade de regeneração e reutilização em ciclos equivalente. Os materiais compósitos podem ser reutilizados sem regeneração, sob condição específica, e também após regeneração por calcinação com uma leve diminuição na eficiência de remoção do corante. Todos os resultados indicam que os compósitos 10%  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{NaZSM-5}$  e 20%  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{NaZSM-5}$  são adsorventes potenciais para a remoção de corante vermelho Congo do ambiente aquático.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao LABCAT (Laboratório de Catálise) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, ao SINCAT (Laboratório de Síntese de Catalisadores e Adsorventes) do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe e ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte às análises, disposição do espaço, equipamentos e todo aporte necessário.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Damania R, Sébastien D, Aude-Sophie R, Jason R, Esha Z. Quality unknown: The invisible water crisis. Washington (DC): World Bank; 2019. doi: 10.1596/978-1-4648-1459-4
2. Arif C, Afaq AK, Sunita K, Sahid H. Superadsorbent Ni–Co–S/SDS nanocomposites for ultrahigh removal of cationic, anionic organic dyes and toxic metal ions: kinetics, isotherm and adsorption mechanism. ACS Sustainable Chem Eng. 2019;7(4):4165-76. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05775
3. Arslan-Alaton I, Gursoy BH, Schmidt JE. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. Dyes Pigments. 2008;78:117-30. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.11.001
4. Aldalbahi A, El-Naggar ME, El-Newehy MH, Rahaman M, Hatshan MR, Khattab TA. Effects of technical textiles and synthetic nanofibers on environmental pollution. Polymers. 2021;13:155. doi: 10.3390/polym13 010155
5. Verma AK, Dash RR, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. J Environ Manag. 2012;93(1):154-68. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.09.012
6. Wang L, Wang Y, Zhao L. Preparation of nanocrystalline  $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$  ferrite and their adsorption capability for Congo red. J Hazard Mater. 2011;196:342-49. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.09.032
7. Ali I, Al-Othman ZA, Alwarthan A. Molecular uptake of congo red dye from water on iron composite nano particles. J Mol Liquids. 2016;224:171-6. doi: 10.1016/j.molliq.2016.09.108
8. Chawla S, Uppal H, Yadav M, Bahadur N, Singh N. Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from waste water. Ecotoxicol Environ Safety. 2017;135:68-74. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.09.017
9. Souza MJB, Ribero TRS, Silva THA, Silva DCM, Pedrosa AMG, Silva AOS. Study of liquid phase adsorption of congo red on micro and mesoporous adsorbents containing lanthanum. Mater Res Express. 2019;6:105036. doi: 10.1088/2053-1591/ab38d5

10. Brillas E, Martinez-Huitle CA. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: An update review. *Appl Catal B, Environ.* 2014;166-167:603-43. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.09.017
11. Shindhal T, Rakholiya P, Varjani S, Pandey A, Ngo HH, Guo W, et al. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater, *Bioengineered.* 2021;12(1):70-87. doi: 10.1080/21655979.2020.1863034
12. Khumalo NP, Nthunya LN, De Canck E, Derese S, Verliefdde AR, Kuvarega AT, et al. Congo red dye removal by direct membrane distillation using pvdf/ptfe membrane. *Sep Purif Technol.* 2019;211:578-86. doi: 10.1016/j.seppur.2018.10.039
13. Garvasis J, Prasad AR, Shamsheera KO, Jaseela PK, Joseph A. Efficient removal of Congo red from aqueous solutions using phytogenic aluminum sulfate nano coagulant. *Mater Chem Phys.* 2020;251:123040. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123040
14. Chakraborty S, Basak B, Dutta S, Bhunia B, Dey A. Decolorization and biodegradation of congo red dye by a novel white rot fungus *Alternaria alternata* CMERI F6. *Biores Technol.* 2013;147:662-6. doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.117
15. Zamani A, Sadjadi MS, Mahjoub A, Yousefi M, Farhadyar N. Synthesis, characterization and investigation of photocatalytic activity of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO-GO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO-rGO nanocomposites for degradation of dye Congo red from wastewater under visible light irradiation. *Res Chem Interm.* 2019;46(1):33-61. doi: 10.1007/s11164-019-03934-w
16. Jia Y, Ding L, Ren P, Zhong M, Ma J, Fan X. performances and mechanism of methyl orange and congo red adsorbed on the magnetic ion-exchange resin. *J Chem Eng Data.* 2020;65(2):725-36. doi: 10.1021/acs.jced.9b00951
17. Adam AMA, Hosam AS, Ahmed AA, Mohammed A, Mohamed SH, Moamen SR, et al. Preparation and characterization of new crfe<sub>3</sub>-carbon composite using environmentally friendly methods to remove organic dye pollutants from aqueous solutions. *Crystals.* 2021;11(8):960. doi: 10.3390/cryst11080960
18. Zhang W, Lianga Y, Wanga J, Zhanga Y, Gaoa Z, Yanga Y, et al. Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. *Appl Clay Sci.* 2019;174:100-9. doi: 10.1016/j.clay.2019.03.025
19. Harja M, Buema G, Bucur D. Recent advances in removal of Congo red dye by adsorption using an industrial waste. *Scientific Reports.* 2022;12:6087. doi: 10.1038/s41598-022-10093-3
20. Dryaz AR, Mohamed S, AlMohamidi H, Al-Ola KAA, Hamd A, Soliman NK, et al. Design, characterization, and adsorption properties of padina gymnospora/zeolite nanocomposite for congo red dye removal from wastewater. *Sci Report.* 2021;11(1):21058. doi: 10.1038/s41598-021-00025-y
21. Shaban M, Abukhadra MR, Shahien MG, Ibrahim SS. Novel bentonite/zeolite-NaP composite efficiently removes methylene blue and Congo red dyes. *Environ Chem Lett.* 2018;16:275-80. doi: 10.1007/s10311-017-0658-7
22. Li Z, Hanafy H, Zhang L, Sellaoui L, Schadeck Netto M, Oliveira MLS, et al. Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chem Engin J.* 2020;388:124263. doi: 10.1016/j.cej.2020.124263
23. Yang K, Li Y, Zheng H, Luan X, Li H, Wang Y, et al. Adsorption of Congo red with hydrothermal treated shiitake mushroom. *Mater Res Express.* 2019;7(1):015103. doi: 10.1088/2053-1591/ab5ff3
24. Stjepanović M, Velić N, Galić A, Kosović I, Jakovljević T, Habuda-Stanić M. From waste to biosorbent: Removal of congo red from water by waste wood biomass. *Water.* 2021;13(3):279. doi: 10.3390/w13030279
25. López-Rodríguez D, Micó-Vicent B, Jordán-Núñez J, Bonet-Aracil M, Bou-Belda E. Uses of nanoclays and adsorbents for dye recovery: A textile industry review. *Appl Sci.* 2021;11:11422. doi: 10.3390/app112311422
26. Hammood ZA, Chyad TF, Al-Saedi R. Adsorption performance of dyes over zeolite for textile wastewater treatment. *Ecol Chem Eng Sciendo.* 2021;28(1):329-37. doi: 10.2478/eces-2021-0022
27. Zoubida L, Hichem B. The nanostructure zeolites MFI-Type ZSM5. In: Simonescu CM, editor. *Nanocrystals and nanostructures* London: IntechOpen; 2018. doi: 10.5772/intechopen.77020
28. Santos AG, Leite JO, Souza MJB, Gimenez IF, Garrido Pedrosa AM. Effect of the metal type in perovskites prepared by modified proteic method in dye adsorption from aqueous medium. *Ceramics Int.* 2018;44:5743-50. doi: 1016/j.ceramint.2017.12.232
29. Santos AG, Leite JO, Gimenez IF, Souza MJB, Garrido Pedrosa AM. Effect of the B-site cation from LaBO<sub>3</sub> and LaBO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (B = Mn or Ni) perovskites prepared by mechano-synthesis in adsorption of Congo red dye from aqueous medium. *Mater Res Express.* 2019;6:105065. doi: 10.1088/2053-1591/ab3b22.



30. Souza MJB, Ribeiro TRS, Silva THA, Silva DCM, Garrido Pedrosa AM, Silva AOS. Study of liquid phase adsorption of congo red on micro and mesoporous adsorbents containing lanthanum. *Mater Res Express*. 2019;6:105036. doi: 10.1088/2053-1591/ab38d5
31. Zheng Y, Cheng B, Fan J, Yu J, Ho W. Review on nickel-based adsorption materials for Congo red. *J Hazard Mater*. 2021;403:123559. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123559
32. Zheng Y, Zhu B, Chen H, You W, Jiang C, Yu J. Hierarchical flower-like nickel(II) oxide microspheres with high adsorption capacity of Congo red in water. *J Colloid Interface Sci*. 2017;504:688-96. doi: 10.1016/j.jcis.2017.06.014
33. Hu J, Yu H, Dai W, Yan X, Hu X, Huang H. Enhanced adsorptive removal of hazardous anionic dye "congo red" by a Ni/Cu mixed-component metal-organic porous material. *RSC Adv*. 2014;4(66):35124-30. doi: 10.1039/c4ra05772d
34. Yang M, Wu Y, Rao R, Wang H. Methanol promoted synthesis of porous hierarchical  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> for the removal of Congo red. *Powder Technol*. 2017;320:377-85. doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.074
35. Souza MJB, Araujo AS, Fernandes VJ, Silva AOS. Beneficiamento da fração C5+ do Pólo de Guimarães a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas. *Rev Téc Energia Petróleo Gás*. 2001;1:74-8.
36. Santos SCG, Garrido Pedrosa AM, Cecilia JA, Rodriguez-Castellon E, Souza MJB. Carbon dioxide adsorption on micro-mesoporous composite materials of ZSM-12/MCM-48 type: The role of the contents of zeolite and functionalized amine. *Mater Res Bull*. 2005;70:663-72. doi: 10.1016/j.materresbull.2015.05.037
37. Smiciklas ID, Milonic SK, Pfenndt P, Raicevic S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. *Sep Purif Technol*. 2000;18:185-94. doi: 10.1016/S1383-5866(99)00066-0
38. Harja M, Buema G, Bucur D. Recent advances in removal of Congo red dye by adsorption using an industrial waste. *Sci Rep*. 2022;12(1):6087. doi: 10.1038/s41598-022-10093-3
39. Kulkarni S, Srinivasu P, Narender N, Raghavan K. Fast and efficient synthesis of ZSM-5 under high pressure. *Catal Comm*. 2002;3(3):113-7. doi: 10.1016/S1566-7367(02)00051-1
40. Vaizogullar AI. Facile preparation and characterization of NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-decorated nanoballs and mixed phase CdS nano rods (CdS&NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for effective photocatalytic decomposition of Congo red under visible light irradiation. *J Dispers Sci Technol*. 2020;42(9):1408-18. doi: 10.1080/01932691.2020.1814804
41. Sedighi M, Mohammadi M. Application of green novel nio/zsm-5 for removal of lead and mercury ions from aqueous solution: investigation of adsorption parameters. *J. Water Environ. Nanotechnol*. 2018;3(4):301-10. doi: 10.22090/jwent.2018.04.003
42. Jesudoss SK, Vijaya JJ, Kaviyarasu K, Kennedy LJ, Jothi Ramalingam R, Al-Lohedan HA. Anti-cancer activity of hierarchical ZSM-5 zeolites synthesized from rice-based waste materials. *RSC Advances*. 2018;8(1):481-90. doi: 10.1039/c7ra11763a
43. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015;87(9-10):1051-69. doi: 10.1515/pac-2014-1117
44. De Oliveira JS, Mazutti MA, Urquieta-González EA. Preparation of mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported ZSM-5 zeolites by carbon-templating and their evaluation as photo-fenton catalysts to degrade organic pollutant. *Mater Res*. 2016;19(6):1399-406. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0367
45. De Oliveira JS, Drumm FC, Mazutti MA, Foletto EL, Jahn SL. Preparação do sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton. *Cerâmica*. 2016;62:281-7. doi: 10.1590/0366-69132016623632022
46. Velichkova F, Delmas H, Julcour C, Koumanova B. Heterogeneous fenton and photo-fenton oxidation for paracetamol removal using iron containing ZSM-5 zeolite as catalyst. *React Eng Kinet Catal*. 2017;63:669-79. doi: 10.1002/aic.15369
47. Araki CA, Marcucci SMP, Silva LS, Maeda CH, Arroyo PA, Zanin GM. Effects of a combination of lipases immobilised on desilicated and thiol-modified ZSM-5 for the synthesis of ethyl esters from macauba pulp oil in a solvent-free system. *Applied Catalysis A: General*. 2018;562:241-9. doi: 10.1016/j.apcata.2018.06.007
48. Kosmulski M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016;238:1-61. doi: 10.1016/j.cis.2016.10.005
49. Pacheco Filho JG, Graciliano EC, Silva AOS, Souza MJB, Araujo AS. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. *Catal Today*. 2005;107-8:507-12. doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.065
50. Sabnis RW. *Handbook of acid-base indicators*. 1. ed. Boca Raton (US): CRC Press; 2007.
51. Rápó E, Tonk S. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017-2021). *Molecules*. 2021;26(17):5419. doi: 10.3390/molecules26175419

52. Ho YS. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. 2004;59:171-7. doi: 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf
53. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*. 1999;34:451-65. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
54. Lemos JAS, Ribeiro IA, Souza MJB, Garrido Pedrosa AM. Evaluation of the properties of  $\text{LaNiO}_3$  material prepared by the modified proteic method for adsorption of environmental contaminants. *J Braz Chem Soc*. 2023;34:36-53. doi: 10.21577/0103-5053.20220086
55. Hua-Jie W, Cai-Feng W, Yuan-Yuan S, Ying C. Film-form dye adsorbents of NiO: Synthesis, biological activity and application on dye sorption. *Chem Eng J*. 2012;209:422-50. doi: 10.1016/j.cej.2012.08.008
56. Chen H, Zheng Y, Cheng B, Yu J, Jinag C. Chestnut husk-like nickel cobaltite hollow microspheres for the adsorption of Congo red. *J Alloys Comp*. 2018;735:1041-51. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.192
57. Imessaoudene A, Cheikh S, Hadadi A, Hamri N, Bollinger JC, Amrane A, et al. Adsorption performance of zeolite for the removal of congo red dye: factorial design experiments, kinetic, and equilibrium studies. *Separations*. 2023;10:1-16. doi: 10.3390/separations10010057