



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS
(*P²CEM*)

NAYANE OLIVEIRA CHAVES

**AVALIAÇÃO DO PÓ DO ALTO-FORNO COMO MATERIAL ADSORVENTE
NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÕES
AQUOSAS**

SÃO CRISTÓVÃO - SE
NOVEMBRO DE 2021

**AVALIAÇÃO DO PÓ DO ALTO-FORNO COMO MATERIAL ADSORVENTE
NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÕES
AQUOSAS**

NAYANE OLIVEIRA CHAVES

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em ciência e engenharia de materiais.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. ROSANE MARIA PESSOA BETÂNIO OLIVEIRA

SÃO CRISTÓVÃO, SE
NOVEMBRO DE 2021

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Chaves, Nayane Oliveira

C512a Avaliação do pó do alto-forno como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas / Nayane Oliveira Chaves ; orientador Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira. - São Cristóvão, 2021.
53 f.: il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Ciência dos materiais. 2. Azul de metileno. 3. Adsorção. I. Oliveira, Rosane Maria Pessoa Betânio orient. II. Título.

CDU 66.017

“AVALIAÇÃO DO PÓ DO ALTO-FORNO COMO MATERIAL
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS”

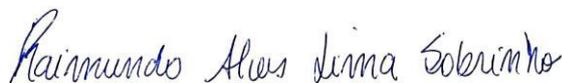
Nayane Oliveira Chaves

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betâncio Oliveira



Prof. Dr. Raimundo Alves Lima Sobrinho



Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Novembro/2021

DEDICATÓRIA

À minha tia Nita (*in memoriam*) que sempre vibrou com minhas conquistas e compartilhava dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, o responsável pelas minhas conquistas, pela força e cuidado que me permitiram chegar até aqui.

A toda a minha família, em especial a minha mãe Valdeide pelo apoio e amor incondicional. Por nunca medir esforços para realizar meus sonhos.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, pela orientação e dedicação ao longo do mestrado.

Ao Prof. Dr. Raimundo pela contribuição fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Às amigas Caliandra, Rafaela e Thamires pela ajuda, trocas de conhecimentos e momentos compartilhados.

Ao amigo Robert pelo apoio e suporte nas análises.

À Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi por disponibilizar seu laboratório para a realização deste trabalho.

A todos os amigos do Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia por toda ajuda e apoio. Em especial a Lucas, Michael e Wandson, que me auxiliaram nos experimentos realizados.

À Siderúrgica Norte Brasil S.A pelo fornecimento do pó do alto-forno.

À Universidade Federal do Amazonas pelas análises de DRX.

Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários pelas análises de MEV.

À Universidade Federal de Sergipe, pela oportunidade de formação e capacitação profissional.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela contribuição ao meu aprendizado.

Ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

Enfim, obrigada a todos os que contribuíram de forma direta e indireta para a conclusão deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

**AValiação DO Pó DO ALTO-FORNO COMO MATERIAL ADSORVENTE
NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÕES
AQUOSAS**

Nayane Oliveira Chaves
Novembro/2021

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Os corantes estão presentes nos efluentes de muitas indústrias como a indústria têxtil, de papel e cosméticos. A adsorção é uma técnica muito aplicada para a remoção de corantes devido ao seu de baixo custo e excelente eficiência. A utilização de resíduos como adsorventes alternativos de baixo custo tem apresentado resultados promissores. Assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o uso do pó do alto-forno como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas. O pó do alto-forno foi caracterizado empregando-se as técnicas de granulometria por difração a laser, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X, além do teste de determinação do ponto de carga zero. O pó do alto-forno foi tratado termicamente a 550° C com intuito de comparar a eficiência de remoção com o pó do alto-forno não tratado. Os parâmetros avaliados no estudo de adsorção foram o pH, a dosagem do adsorvente, o tempo de contato e a concentração inicial do corante. Verificou-se que o pH não influenciou significativamente o processo de adsorção. Os resultados obtidos mostraram que o percentual de remoção do corante aumentou com o aumento da dosagem do adsorvente. O pó do alto-forno não calcinado apresentou uma maior eficiência de remoção do que o pó do alto-forno calcinado. Sendo que a eficiência máxima de adsorção 93,68% ocorre em 3 horas de contato. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. O modelo de Elovich apresentou o melhor ajuste.

Palavras-chave: pó do alto-forno; azul de metileno; adsorção; caracterização.

Summary of the dissertation presented to P²CEM/UFS as part of the requirements needed to obtain the Master's degree in Materials Science and Engineering

EVALUATION OF BLAST FURNACE DUST AS ADSORBENT MATERIAL IN THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Nayane Oliveira Chaves
November/2021

Advisor: Prof^ª. Dr^ª. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Graduate Program in Materials Science and Engineering

Dyes are present in the effluents of many industries such as textile, paper and cosmetics. Adsorption is a widely applied technique for the removal of dyes due to its low cost and excellent efficiency. The use of wastes as alternative low-cost adsorbents has shown promising results. Thus, this work was carried out with the objective of evaluating the use of blast furnace dust as an adsorbent material in the removal of methylene blue dye in aqueous solutions. The blast furnace dust was characterized using laser diffraction granulometry, infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectroscopy, besides the zero point charge determination test. The blast furnace dust was heat treated at 550° C in order to compare the removal efficiency with the untreated blast furnace dust. The parameters evaluated in the adsorption study were the pH, the dosage of the adsorbent, the contact time and the initial concentration of the dye. It was found that the pH did not influence significantly the adsorption process. The results obtained showed that the percentage of dye removal increased with the increase of the adsorbent dosage. The non-calcinated blast furnace dust presented a higher removal efficiency than the calcined blast furnace dust. The maximum adsorption efficiency of 93.68% occurs in 3 hours of contact. The kinetic data were fitted to pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion models. The Elovich model showed the best fit.

Keywords: blast furnace dust; methylene blue; adsorption; characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do azul de metileno.	5
Figura 2 – Sistema de limpeza do gás de alto-forno (SILVA, 2016).	12
Figura 3 - Pó do alto-forno.	12
Figura 4 - Soluções de corantes preparadas a partir da solução estoque.	14
Figura 5 - Soluções diluídas de azul de metileno.	17
Figura 6 - Histograma da distribuição granulométrica do pó do alto-forno.	19
Figura 7 - Distribuição granulométrica do pó do alto-forno por granulometria a laser.	20
Figura 8 - Ponto de carga zero do pó do alto-forno.	21
Figura 9 – Difractogramas de raios X do pó do alto-forno não calcinado e calcinado. ...	22
Figura 10 - Espectro de FTIR do pó do alto-forno calcinado e não calcinado.	23
Figura 11 - Morfologia da superfície do pó do alto-forno (a) não calcinado com aumento de 800X (b) não calcinado com aumento de 2000X (c) calcinado com aumento de 800X (d) calcinado com aumento de 2000X.	24
Figura 12 - Espectros de energia dispersiva de raios X do pó do alto-forno (a) não calcinado com aumento de 800X (b) não calcinado com aumento de 2000X (c) calcinado com aumento de 800X (d) calcinado com aumento de 2000X.	25
Figura 13 - Espectros de absorção das concentrações de azul de metileno.	26
Figura 14 - Curva analítica das concentrações de azul de metileno.	27
Figura 15 - Avaliação da eficiência do adsorvente não calcinado e calcinado.	28
Figura 16 - Influência do pH sobre percentual adsorvido do corante.	29
Figura 17 - Influência da dosagem do adsorvente sobre percentual adsorvido do corante.	30
Figura 18 - Quantidade adsorvida do corante em função do tempo de contato.	31
Figura 19 - Resultados dos ajustes aos modelos cinéticos.	32
Figura 20 - Influência da concentração inicial do corante na adsorção.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do pó do alto-forno.....	13
Tabela 2 - Granulometria do pó do alto-forno.....	19
Tabela 3 - Quantidade adsorvida do corante em função do tempo de contato.....	31
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CLQM	Centro de Laboratórios de Química Multiusuários
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DCEM	Departamento de Ciências e Engenharias de Materiais
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
NEREES	Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe
pH _{PCZ}	pH no ponto de Carga zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UV/Vis	Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Taxa de adsorção inicial
β	Constante de dessorção
C	Constante relacionada com a espessura da camada de difusão
C_0	Concentração inicial do corante
C_f	Concentração final do corante
$e\%$	Eficiência da adsorção
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem
k_{id}	Coefficiente de difusão intrapartícula
m	Massa do adsorvente
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t
t	Tempo
V	Volume da solução do corante
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda absorção
ΔpH	Varição de pH

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Corantes	4
3.1.1 Azul de metileno	5
3.2 Adsorção	5
3.2.1 Modelos cinéticos de adsorção.....	6
3.3 Estudos sobre a adsorção do corante azul de metileno.....	8
3.4 Redução do minério de ferro em altos-fornos	10
3.5 Pó do alto-forno	12
3.5.1 Alternativas para utilização do pó do alto-forno.....	13
4 METODOLOGIA.....	14
4.1 Materiais	14
4.1.1 Adsorvato	14
4.1.2 Adsorvente	14
4.2 Caracterização do pó do alto-forno.....	15
4.2.1 Análise granulométrica	15
4.2.2 Determinação do ponto de carga zero.....	15
4.2.3 Difração de raios X	15
4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	16
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	16
4.3 Ensaio de adsorção	16
4.3.1 Curva analítica.....	16
4.3.4 Avaliação da eficiência do adsorvente não calcinado e calcinado.....	17
4.3.2 Influência do pH na adsorção do corante	17
4.3.3 Influência da dosagem do adsorvente na adsorção do corante.....	18
4.3.5 Cinética de adsorção.....	18
4.3.6 Influência da concentração inicial na adsorção do corante	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 Caracterização do adsorvente	19

5.1.1 Análise granulométrica	19
5.1.2 Determinação do ponto de carga zero	20
5.1.3 Difração de raios X	22
5.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	23
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	24
5.2 Ensaio de adsorção	26
5.2.1 Curva analítica.....	26
5.2.2 Avaliação da eficiência do adsorvente não calcinado e calcinado.....	28
5.2.3 Influência do pH na adsorção do corante	29
5.2.4 Influência da dosagem do adsorvente na adsorção do corante.....	30
5.2.5 Cinética de adsorção.....	31
5.2.6 Influência da concentração inicial do corante na adsorção	34
6 CONCLUSÃO.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1 INTRODUÇÃO

As atividades industriais são uma das principais causadoras da poluição dos corpos hídricos. Dentre as classe de poluentes, se encontram os corantes que estão presentes nos efluentes de muitas indústrias, como na indústria têxtil, de papel e cosméticos. A presença de corantes impede a penetração da luz solar e altera a atividade fotossintética do meio (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016). Portanto, é necessário um tratamento eficiente dos efluentes antes de serem lançados no meio ambiente.

Atualmente, diversas técnicas são aplicadas para remoção de corantes como fotocatalise, coagulação e floculação, adsorção, biodegradação e métodos eletroquímicos (HACHEMAOUI *et al.*, 2020). A adsorção é uma técnica de baixo custo, excelente eficiência e amplamente aplicada (ZHOU *et al.*, 2011). O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado pois possui alto poder de adsorção devido à elevada área superficial e estrutura dos poros. No entanto, o mesmo apresenta algumas desvantagens como o elevado custo e a difícil regeneração (STRAVROPOULOS, 2011).

Nesse sentido, a necessidade de adsorventes de baixo custo impulsionou, nos últimos anos, o desenvolvimento de várias pesquisas utilizando minerais (HOR *et al.*, 2016; RIDA; BOURAOUI; HADNINE, 2013), resíduos agroindustriais (ANTUNES *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2012; BALARAK *et al.*, 2015; CHAHM; MARTINS; RODRIGUES 2018) e resíduos industriais (WANG; MA; ZHU, 2008; SUHAIMY; ABDULLAH, 2020; SHAMSI *et al.*, 2021). A utilização de resíduos como material adsorvente alia o tratamento de efluentes ao reaproveitamento de resíduos.

O azul de metileno é um corante catiônico muito utilizado para tingir papel, madeira, algodão e seda. Devido à sua forte adsorção em sólidos, serve como composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007). Embora o azul de metileno não seja considerado altamente tóxico, pode causar efeitos prejudiciais à saúde como dor de cabeça intensa, vômitos, náuseas, diarreia, entre outros (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005).

O pó do alto-forno é um coproduto oriundo da limpeza dos gases gerados no interior do alto-forno. Aproximadamente, são gerados de 10 a 15 quilos de pó do alto-forno por tonelada de ferro-gusa (MOURÃO *et al.*, 2011). O descarte inadequado desse coproduto pode apresentar riscos ambientais, poluindo o solo, os corpos d'água e o ar.

Além disso, existem restrições rigorosas para sua disposição e, portanto, estudos recentes buscaram utilizar o pó do alto-forno em diversas aplicações (ZHAO *et al.*, 2016).

Dessa forma, este trabalho avaliou a utilização do pó do alto-forno para a remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas. Além disso, foi feita a caracterização do pó do alto-forno e a avaliação da influência de parâmetros experimentais como: pH do meio, dosagem de adsorvente e concentração inicial de corante na capacidade de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o uso do pó do alto-forno como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o pó do alto-forno empregando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e difratometria de raios X;
- Realizar a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do pó do alto-forno;
- Avaliar a eficiência do adsorvente não calcinado e calcinado;
- Estudar a cinética de adsorção do azul de metileno avaliando-se o tempo de contato;
- Analisar a influência do pH do meio, dosagem do adsorvente e concentração inicial de corante na capacidade de adsorção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Corantes

Os corantes são substâncias aromáticas complexas e que além da aplicação têxtil, são amplamente utilizados pelas indústrias de papel, cosméticos, farmacêuticas e alimentícias (KURNIAWAN *et al.*, 2012). Os corantes, em sua maioria, são solúveis em água e têm a capacidade de absorver luz visível na faixa de 400 a 700nm (ZOLLINGER, 1991).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou método de aplicação. Os principais grupos referentes à classe química são: antraquinona, ao enxofre, azo, ftalocianina, nitro, nitroso, tiazina e triarilmetano (CHRISTIE, 2007). Em relação ao método de aplicação são classificados principalmente nas categorias apresentadas a seguir (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA; SUHAS, 2009).

Corantes ácidos: são um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um ou mais grupos sulfônicos. Geralmente, são solúveis em água. A afinidade do corante com a fibra é resultante das ligações iônicas.

Corantes azóicos: são corantes insolúveis em água e sintetizados sobre a fibra durante o tingimento. É um método de tingimento de alto padrão de fixação e alta resistência à luz e à umidade.

Corantes reativos: contém um grupo eletrofílico (reativo) que tem capacidade de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e, também, com grupos amino das poliamidas.

Corantes diretos: são corantes solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose a partir de interações de Van der Waals.

Corantes dispersos: são corantes insolúveis em água e aplicados a partir de suspensão em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas.

Corantes básicos: são corantes catiônicos, solúveis em água e que se ligam às fibras através de ligação iônica.

Corantes de enxofre: são insolúveis em água. Para sua aplicação, é necessário a adição de um redutor químico como hidrossulfito de sódio.

Corantes pré-metálicos: são utilizados geralmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Tem como desvantagem o alto conteúdo de metal nas águas de rejeitos.

Corantes à cuba: são corantes insolúveis em água e utilizados em algodão e fibras celulósicas.

3.1.1 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante básico (catiônico) que possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado para tingimento de algodão, papel e lãs, detecção de surfactantes aniônicos, indicador redox, fins medicinais, entre outros (ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2007).

O corante pertence à classe das fenotiazinas devido à presença de um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre, além de dois anéis aromáticos, cada um ligado a um átomo de nitrogênio, o qual interage com dois grupos metila (BONETTO, 2016). A Figura 1 mostra a estrutura química do azul de metileno.

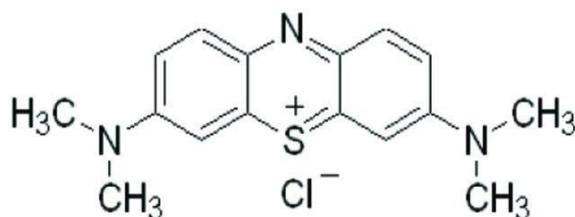


Figura 1 - Estrutura química do azul de metileno.

A exposição aguda ao azul de metileno pode ser prejudicial à saúde causando aumento da frequência cardíaca, vômitos, cianose, necrose do tecido humano e alterações na hemoglobina (VADIVELAN; VASANTH KUMAR, 2005).

3.2 Adsorção

A adsorção é um processo de separação onde um ou mais componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos, visto que a adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em locais específicos dentro da partícula (McCABE *et al.*, 2005). O processo de adsorção depende de fatores físico-químicos como tempo de contato, pH, temperatura, tamanho da partícula, área superficial do adsorvente e interação entre o adsorvente e o corante (SCHIMMEL, 2008).

De acordo a natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Se a atração entre a

superfície do sólido e as moléculas adsorvidas é de natureza física, o processo é denominado fisissorção. Geralmente, essa força de atração ocorre por meio das interações de Van der Waals e, a natureza fraca dessas ligações, resulta em uma adsorção reversível. Por outro lado, se as forças de atração são devidas a ligações químicas, o processo é chamado de quimissorção. Devido à maior força da ligação, a remoção das espécies adsorvidas é mais difícil (GUPTA; SUHAS, 2009).

O material adsorvente desenvolve em sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. A depender do pH da solução, cargas positivas ou negativas serão dominantes. O pH no qual a carga líquida na superfície do adsorvente é igual a zero, ou seja, que o número de cargas opostas são iguais, é chamado de ponto de carga zero (pcz). Para valores de pH inferiores ao pH_{pzc} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{pzc} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (SILVA, 2015).

3.2.1 Modelos cinéticos de adsorção

Dentre os modelos cinéticos desenvolvidos com o intuito de descrever o mecanismo do processo de adsorção, estão os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, em sua forma diferencial, pode ser representado conforme a Equação 1 (PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007):

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

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

Integrando a Equação 1 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$ quando $q_t = q_t$ e $t = t$ obtém-se a Equação 2.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t \quad (2)$$

Após rearranjar a Equação 2 em forma não linear, a equação cinética de pseudo primeira ordem torna-se:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 4 (HO; MCKAY, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

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

Integrando a Equação 4 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$ quando $q_t = q_t$ e $t = t$ obtém-se a Equação 5.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

Rearranjando a Equação 5 em forma não linear, equação cinética de pseudo-segunda ordem torna-se:

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

Modelo de Elovich

A equação de Elovich é aplicada para a cinética de quimiossorção. Essa equação é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea (PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007) e é representada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (7)$$

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

Realizando a integração e aplicando as mesmas condições descritas nos modelos anteriores, obtêm-se a Equação 8 não linear.

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (8)$$

Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula avalia a possibilidade da resistência da difusão intrapartícula afetar a cinética do processo de adsorção (DEMIR *et al.*, 2008). A expressão matemática para esse modelo é:

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} + C \quad (9)$$

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

3.3 Estudos sobre a adsorção do corante azul de metileno

Otero *et al.* (2003) estudaram a remoção do azul de metileno por materiais adsorventes produzidos a partir de lodos de esgoto. Nesse trabalho, foram utilizados dois tipos de lodo, um deles é de uma estação de tratamento de águas residuais urbanas e o outro é de uma estação de tratamento de efluentes industriais agroalimentares. Os lodos foram submetidos a três tratamentos: secagem; secagem e pirólise; e secagem, ativação química e pirólise. Os resultados mostraram que a ativação química antes do processo de pirólise aumentou o volume dos poros e a criação de novos poros. No entanto, os lodos secos foram mais eficientes para adsorção do azul de metileno do que os lodos pirolisados e quimicamente ativados devido a uma maior afinidade com o corante. Comparando a capacidade adsorptiva dos materiais produzidos com lodos de esgoto de origem diferente, independentemente do tratamento que foram submetidos, os provenientes da estação de tratamento de águas residuais urbanas apresentaram resultados superiores do que os lodos de origem agroalimentares. Isso pode estar relacionado à sua diferente composição inicial, sendo o teor carbonáceo dos lodos urbanos superior ao dos agroalimentares.

Wang, Boyjoo e Choueib (2005) utilizaram cinzas volantes tratadas com ácido clorídrico por meio de tratamento térmico convencional, tratamento térmico por micro-

ondas e método sonoquímico para remoção dos corantes básicos: azul de metileno, violeta de metila e rodamina B. Os resultados mostraram que as cinzas possuem alta capacidade de adsorção e o tratamento com ácido clorídrico aumenta a área superficial e, conseqüentemente, melhora a capacidade de adsorção das cinzas. No estudo, observou-se também que a adsorção dos corantes é influenciada pelo pH da solução e pela presença do sal inorgânico. O aumento do pH resulta em uma pequena diminuição na adsorção da rodamina B e em uma maior adsorção dos corantes azul de metileno e violeta de metila, e a presença de sais inorgânicos irá promover a adsorção de corantes. O tratamento por micro-ondas se mostrou um método rápido e eficiente ao produzir a amostra com a maior capacidade de adsorção.

Wang, Ma e Zhu (2008) realizaram um trabalho sobre o uso de diversas amostras de cinzas volantes como adsorventes de baixo custo para a remoção do corante azul de metileno e ácido húmico em solução aquosa. Os resultados indicaram que as amostras de cinzas volantes apresentam área superficial e volume de poros diferentes. Foi visto que a amostra com maior área superficial e o volume dos poros apresentou maior capacidade de adsorção de azul de metileno e ácido húmico.

Em um estudo realizado por Chandra *et al.* (2015) utilizou-se biomassa de algas desengordurada para a remoção de azul de metileno. O estudo apontou que a biomassa pode ser utilizada como material adsorvente do corante azul de metileno. Os testes de adsorção mostraram que a capacidade de adsorção foi de 7,73 mg/g e área superficial específica foi 18,94 m²/g.

Balarak *et al.* (2015) utilizaram resíduo de canola como adsorvente para a remoção do azul de metileno. As melhores eficiências de remoção do corante foram obtidas em pH alcalino, na dosagem do adsorvente de 3,5 g/L, na concentração do azul de metileno de 25 mg/L e o tempo de contato de 75 min. A remoção máxima foi de 97,5%. Foi observado também que quando a dosagem do adsorvente aumentou de 0,5 para 5 g/L, a capacidade de adsorção diminuiu de 16,7 para 4,87 mg/g, enquanto a eficiência de remoção aumentou de 33,4% para 97,5%.

Hor *et al.* (2016) utilizaram zeólitas tratadas com ácido (HCl) e base (NaOH) como adsorventes do corante azul de metileno. O tratamento com ácido e base promove a remoção de átomos de alumínio (desaluminação) e silício (dessilicação), contribuindo para a formação de mesoporos em materiais zeolíticos. Os resultados indicaram que o tratamento com HCl (0,4 M) e NaOH (4 M) aumentou a capacidade de adsorção das zeólitas naturais de 41% para 98,8% e 52,2%, respectivamente.

Santhi *et al.* (2016) avaliaram a possibilidade do uso de sementes secas de *Annona squamosa* para produzir carvão ativado de baixo custo e estudaram sua aplicação na remoção dos corantes: verde malaquita e azul de metileno. Os resultados mostraram que a eficiência máxima de remoção foi 75,66% para o verde malaquita e 24,33% para o azul de metileno. O processo de adsorção foi influenciado pelo o pH da solução e os testes indicaram que o pH ótimo para remoção dos corantes é 6,0.

Chahm, Martins e Rodrigues (2018) utilizaram resíduo de *Rapanea ferrugínea* para remoção dos corantes azul de metileno e violeta de metila. A influência do pH (2-12), do tempo de contato (até 120 min), da concentração inicial (20-120 mg/L) e da temperatura (25, 35 e 55° C) foram investigados. O estudo mostrou que o aumento do pH, da temperatura e da concentração inicial provocou o aumento da capacidade de adsorção do azul de metileno. Foi observado também que a adsorção aumenta com o aumento do tempo de contato até atingir o equilíbrio.

Suhaimy e Abdullah (2020) utilizaram escória de forno elétrico a arco para avaliar a adsorção do corante azul de metileno. O adsorvente foi tratado com ácido clorídrico com o intuito de melhorar a capacidade de adsorção do material através da alteração das propriedades físicas que leva ao aumento da porosidade e da área superficial da escória. O estudo concluiu que a escória tratada tem maior eficiência na remoção do azul de metileno. Essa melhoria está ligada ao aumento da área superficial após o processo de tratamento, conforme foi mostrado no ensaio de Área Superficial (BET). A eficiência de remoção para a escória tratada foi de 71,01%, enquanto a escória bruta foi de 37,19%.

Shamsi *et al.* (2021) realizaram um estudo sobre o uso do pó de forno elétrico a arco como adsorvente de baixo custo para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Os resultados obtidos nos testes de adsorção mostraram que a condição ótima para remoção foi em pH 6 com 3g do pó de forno elétrico a arco em uma concentração de azul de metileno de 5 mg/L. Nessa condição, a eficiência de remoção atingiu 93 ±1%.

3.4 Redução do minério de ferro em altos-fornos

As indústrias siderúrgicas podem ser classificadas em dois tipos de acordo com a rota adotada para produção do aço: integrada e semi-integrada. Nas usinas integradas ocorrem as três etapas básicas: redução, refino e laminação, ou seja, produzem aço a partir

do minério de ferro. As usinas semi-integradas não possuem a etapa de redução, utilizando ferro-gusa ou sucata ferrosa de terceiros para produção do aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018).

A etapa de redução do minério de ferro ocorre no alto-forno, onde é produzido o ferro-gusa líquido em uma temperatura em torno de 1500°C. Para isso, utiliza como matérias-primas básicas: a carga metálica (pelotas, sinter e minério granulado) e o combustível sólido (coque ou carvão vegetal), além de fundentes e injeções auxiliares (gás natural, carvão pulverizado etc.). O ferro-gusa é composto de ferro (92-95%), carbono (3,5-5,0%) e mais alguns elementos como silício e manganês (MOURÃO *et al.*, 2011).

A redução dos óxidos de ferro ocorre à medida que a carga desce no interior do alto-forno e os gases formados pela combustão do coque ou carvão vegetal sobem pela coluna de carga. Assim, o oxigênio se desprende do ferro com a alta temperatura e liga-se ao carbono (MALARD, 2009).

Nesse processo, são produzidos também a escória de alto-forno, na ordem de 200 a 350 kg por tonelada de ferro-gusa produzida, e o gás de alto-forno, na ordem de 1700 a 2300 Nm³ por tonelada de ferro-gusa produzida (MOURÃO *et al.*, 2011). O gás de alto-forno possui alto poder calorífico e pode ser reutilizado como combustível para aquecimento do ar nos regeneradores do alto-forno (BATISTA, 2009).

O gás que sai do alto-forno arrasta partículas finas da carga em torno de 5-28 g/Nm³ de gás, devendo ser reduzido para valores menores que 0,01 g/Nm³ após a operação de limpeza, para atender as especificações dos setores consumidores de gás. Então, o gás passa por duas etapas de limpeza: a seco e a úmido (MOURÃO *et al.*, 2011).

A limpeza a seco é realizada no coletor de pó, do tipo gravimétrico, onde devido ao alargamento da seção, os gases perdem velocidade e depositam as partículas mais grosseiras. A outra etapa da limpeza é úmida e realizada em dois estágios. No primeiro estágio, o gás é resfriado e parcialmente limpo através da pulverização de água. No segundo estágio, é realizada a limpeza final do gás para eliminar o restante das partículas de pó. As partículas molhadas decantam no fundo do equipamento sob a forma de lama e o gás segue para a distribuição (SILVA, 2016). A Figura 2 mostra o sistema de limpeza do gás de alto-forno.

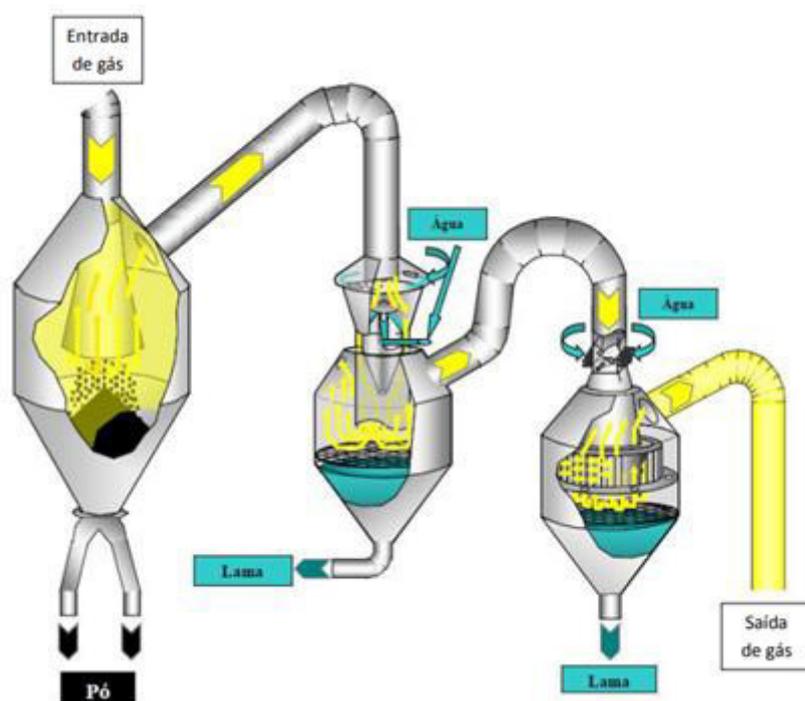


Figura 2 – Sistema de limpeza do gás de alto-forno (SILVA, 2016).

3.5 Pó do alto-forno

O pó recolhido no coletor (balão) do sistema de limpeza dos gases é denominado de pó do alto-forno ou pó de balão do alto-forno (Figura 3).

A composição do pó do alto-forno varia de acordo com a quantidade de finos e a composição química dos fundentes alimentados no alto-forno. Visto que os elementos constituintes do pó são procedentes da matéria-prima utilizada na produção do ferro-gusa (MALARD, 2009).



Figura 3 - Pó do alto-forno.

Na pesquisa realizada por AMORIM *et al.*, (2012), a composição química do pó do alto-forno apresentou ferro total (54,2%), carbono (14%) e pequenas quantidades de SiO₂, CaO e Al₂O₃. A Tabela 1 apresenta os resultados dessa análise química.

Tabela 1 - Composição química do pó do alto-forno.

CONSTITUINTES	COMPOSIÇÃO (%)
FeT	54,2
C	14,0
SiO ₂	4,2
CaO	2,3
Al ₂ O ₃	1,2
MnO	0,6
K ₂ O	0,5
Na ₂ O	0,5
MgO	0,3
S	0,3
P	0,07
ZnO	0,06
Ni	0,05
Outros (O ₂ , H ₂ O, etc.)	21,7

Fonte: AMORIM *et al.*, 2012.

3.5.1 Alternativas para utilização do pó do alto-forno

Diversas pesquisas já foram realizadas visando o reaproveitamento do pó do alto-forno como na produção de material vitrocerâmico magnético (FRANCIS, 2006), produção de partículas cerâmicas usadas como suportes de biofilme em filtros biológicos aerados (LI *et al.*, 2010), produção de pellets (EL-HUSSINY; SHALABI, 2010), produção de briquetes (EL-HUSSINY; SHALABI, 2011; HAN; DUAN; YUAN, 2014, LEMOS; ROCHA; CASTRO, 2015), redução de contaminantes orgânicos e metais tóxicos (AMORIM *et al.*, 2012), produção de pigmento preto à base de óxido de ferro (SHEN *et al.*, 2013), aditivo para gesso (YAKOVLEV *et al.*, 2014), produção de adsorventes para a emulsão de óleo lubrificante e corante RR195 (SANTOS *et al.*, 2015), preparação de coagulante de cloreto férrico de polialumínio (PAFC) (ZHANG *et al.*, 2015), tratamento de águas residuais (ANDRADE *et al.*, 2015), produção de blocos de solo-cimento (CASTRO *et al.*, 2016), sinterização (SINGH *et al.*, 2017), agregado miúdo em mistura asfáltica (LÓPEZ-DÍAZ; OCHOA-DÍAZ; GRIMALDO-LEÓN, 2018), coprocessamento em uma fábrica de cimento (BAIDYA; GHOSH; PARLIKAR, 2019), digestão anaeróbica de lodo anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) (YANG *et al.*, 2019) e preparação de filtros catalíticos cerâmicos para tratamento de águas residuais (ZHANG *et al.*, 2020).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Adsorvato

O corante utilizado nos ensaios de adsorção foi o Azul de Metileno Hidratado P.A., com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ e massa molar: 319,85 g/mol da marca Neon. A solução estoque do corante azul de metileno foi preparada pela dissolução do corante em água deionizada na concentração de 1000 mg/L e as soluções de trabalho foram obtidas a partir diluição da solução estoque (Figura 4).



Figura 4 - Soluções de corantes preparadas a partir da solução estoque.

4.1.2 Adsorvente

O adsorvente utilizado nos ensaios de adsorção foi o pó do alto-forno fornecido pela Siderúrgica Norte Brasil S.A, localizada no distrito industrial da cidade de Marabá no estado do Pará. Previamente a sua utilização nos ensaios experimentais, o pó do alto-forno foi peneirado em malha de abertura 0,6 mm.

Para a obtenção do adsorvente calcinado, a amostra do pó do alto-forno foi acondicionada em forno do tipo mufla e tratado termicamente em uma temperatura de 550° C, por 3 horas.

4.2 Caracterização do pó do alto-forno

O pó do alto-forno foi caracterizado pelos seguintes métodos: análise granulométrica, determinação do ponto de carga zero, Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).

4.2.1 Análise granulométrica

A determinação da granulometria foi realizada em dois métodos: granulometria por peneiramento do pó do alto-forno no estado bruto e granulometria por difração a laser do pó do alto-forno peneirado em malha de abertura 0,6 mm. A granulometria por peneiramento foi realizada de acordo a NBR NM 248 (ABNT, 2003), e a granulometria a laser foi realizada com um granulômetro de difração a laser da marca Malvern, modelo Mastersizer 2000E, no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

4.2.2 Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero do adsorvente foi determinado através do método dos onze pontos que consiste na determinação do pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Para a determinação do ponto de carga zero, foram adicionados 20 mg do adsorvente a 20 mL de solução aquosa com o pH previamente ajustado entre 2,0 e 12,0 pela adição de HCl ou NaOH 0,10 mol/L. Os recipientes foram colocados em uma Incubadora Shaker da marca CIENLAB com agitação de 200 rpm durante 24 horas para alcançar o equilíbrio químico entre o adsorvente e as soluções. Após o tempo de contato, o pH final foi aferido com o auxílio do phmetro modelo PHOX P1000.

4.2.3 Difração de raios X

As fases cristalinas presentes no pó do alto-forno foram identificadas através de difração de raios X. Essa análise foi realizada na Universidade Federal do Amazonas (UFAM) em um equipamento, modelo BRUKER D2 Phaser diffractometer (Bruker AXS,

Karlsruhe, Germany), equipado com fenda de 0,6 mm, fenda de 3 mm, tubo de radiação de Cu ($\lambda = 0,15406$ nm, 30 kV, 10 mA), passo de $0,02^\circ$, com intensidades registradas por 1 s em cada passo e varredura (2θ) de 10 a 80° .

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos por meio do espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer, com transformada de Fourier (FTIR), na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Esta análise foi realizada no Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (NEREES).

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises de microscopia eletrônica de varredura, para identificação da morfologia do pó do alto-forno, assim como as análises de espectroscopia de energia dispersiva, para caracterização dos elementos presentes no mesmo, foram realizadas no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da UFS, em um microscópio Hitachi TM3000 com periférico acoplado do tipo EDS SWIFT ED 3000. A amostra foi submetida à metalização com prata sob vácuo.

4.3 Ensaio de adsorção

4.3.1 Curva analítica

A partir da solução estoque, foram preparadas soluções com concentrações conhecidas do corante. Determinou-se o comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) do azul de metileno obtido na faixa de 400 a 800 nm. Para a construção da curva analítica, foram feitas triplicatas de cada solução diluída e obtida a absorbância média. Através da curva analítica (Figura 5), pôde-se relacionar a absorbância de uma amostra com a concentração de corante presente.



Figura 5 - Soluções diluídas de azul de metileno.

4.3.4 Avaliação da eficiência do adsorvente não calcinado e calcinado

O teste de adsorção utilizando o adsorvente não calcinado e calcinado foi realizado com 120 mg de cada adsorvente e 20 ml de solução de azul de metileno na concentração de 10 mg/L, com agitação de 200 rpm durante 3 horas. Após o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 min e através da absorbância medida e da curva analítica construída para o corante, foi possível definir a concentração final presente na solução. Dessa forma, pôde-se determinar o adsorvente que será utilizado nos ensaios de adsorção.

4.3.2 Influência do pH na adsorção do corante

Para verificar o efeito do pH na adsorção, foram realizados testes variando o pH inicial das soluções. O experimento foi realizado em erlenmeyers de 100 ml com 20 mg de adsorvente não calcinado e 20 ml de solução de azul de metileno na concentração de 10 mg/L. O pH foi ajustado pela adição de HCl e NaOH 0,10 mol/L na faixa de 2,0 até 10,0. As amostras foram colocadas em uma Incubadora Shaker da marca CIENLAB a temperatura ambiente e velocidade de 200 rpm. Após o tempo de contato de 3 horas, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 min. As concentrações remanescentes foram determinadas por espectroscopia visível, utilizando um espectrofotômetro UV/Vis da marca Varian, modelo Cary 100 Scan. Os testes foram realizados em triplicata.

4.3.3 Influência da dosagem do adsorvente na adsorção do corante

Foram realizados testes utilizando diferentes dosagens do adsorvente não calcinado (0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 g/L) para avaliar a influência na adsorção. A solução de azul de metileno com concentração de 10 mg/L foi utilizada para adsorção com agitação de 200 rpm durante 3 horas. Após o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 min e através da absorbância medida e da curva analítica construída para o corante, foi possível definir a concentração final presente na solução.

4.3.5 Cinética de adsorção

Para os estudos de cinética de adsorção, foi utilizada uma dosagem fixa do adsorvente não calcinado de 6 mg/L em 20 ml de solução de azul de metileno na concentração de 10 mg/L nos seguintes intervalos de tempo: 10, 20, 40, 60, 80, 120, 150 e 180 minutos e sob agitação de 200 rpm. Após o tempo de contato de 3 horas, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 min e através da absorbância medida e da curva analítica construída para o corante, foi possível definir a concentração final presente na solução. Os dados foram ajustados utilizando modelos cinéticos.

4.3.6 Influência da concentração inicial na adsorção do corante

Para analisar a influência da concentração inicial do corante na quantidade adsorvida, foram preparadas soluções do corante nas concentrações de 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg/L. Adicionou-se uma dosagem fixa (6 g/L) do adsorvente não calcinado para cada erlenmeyer e as amostras foram colocadas em uma Incubadora Shaker da marca CIENLAB com velocidade de 200 rpm. Após o tempo de contato de 3 horas, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 min e através da absorbância medida e da curva analítica construída para o corante, foi possível definir a concentração final presente na solução.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Análise granulométrica

Granulometria por peneiramento

A análise granulométrica por peneiramento foi realizada de acordo com a NBR NM 248 (ABNT, 2003). Os resultados da granulometria do pó do alto-forno estão apresentados na Tabela 2 e na Figura 6.

Tabela 2 - Granulometria do pó do alto-forno.

Peneira (mm)	Massa retida (g)		% Retida	Média % Acumulada
	Amostra 1	Amostra 2		
4,8	21,27	29,70	5,11	5,11
2,4	32,29	41,52	7,40	12,51
1,2	55,63	67,59	12,35	24,86
0,6	69,58	79,05	14,90	39,76
0,3	93,60	91,20	18,53	58,29
0,15	115,92	101,26	21,78	80,07
0,075	69,57	53,05	12,30	92,37
Fundo	40,58	35,49	7,63	100
Módulo de Finura			2,21	
Dimensão Máxima Característica (mm)			4,80	

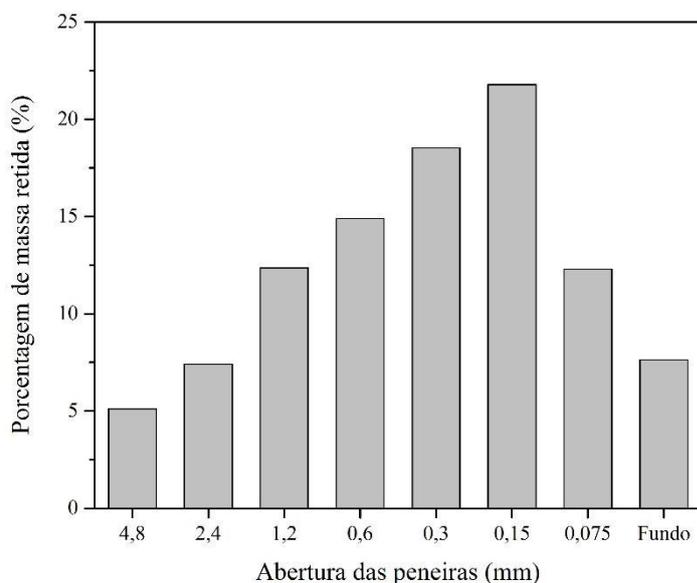


Figura 6 - Histograma da distribuição granulométrica do pó do alto-forno.

Os resultados da análise granulométrica por peneiramento indicam que cerca de 93% das partículas encontram-se entre 0,075 e 4,8 mm, com uma concentração máxima entre os tamanhos de 0,075 e 1,2 mm.

Granulometria a laser

A Figura 7 apresenta a distribuição dos grãos do pó do alto-forno, obtida por granulometria a laser.

Os diâmetros dos grãos do pó do alto-forno estão assim distribuídos:

- 10% dos grãos possuem diâmetros menores que 26,77 μm ;
- 50% dos grãos possuem diâmetros menores que 148,38 μm ;
- 90% dos grãos possuem diâmetros menores que 366,23 μm

O diâmetro médio das partículas é de 175,886 μm .

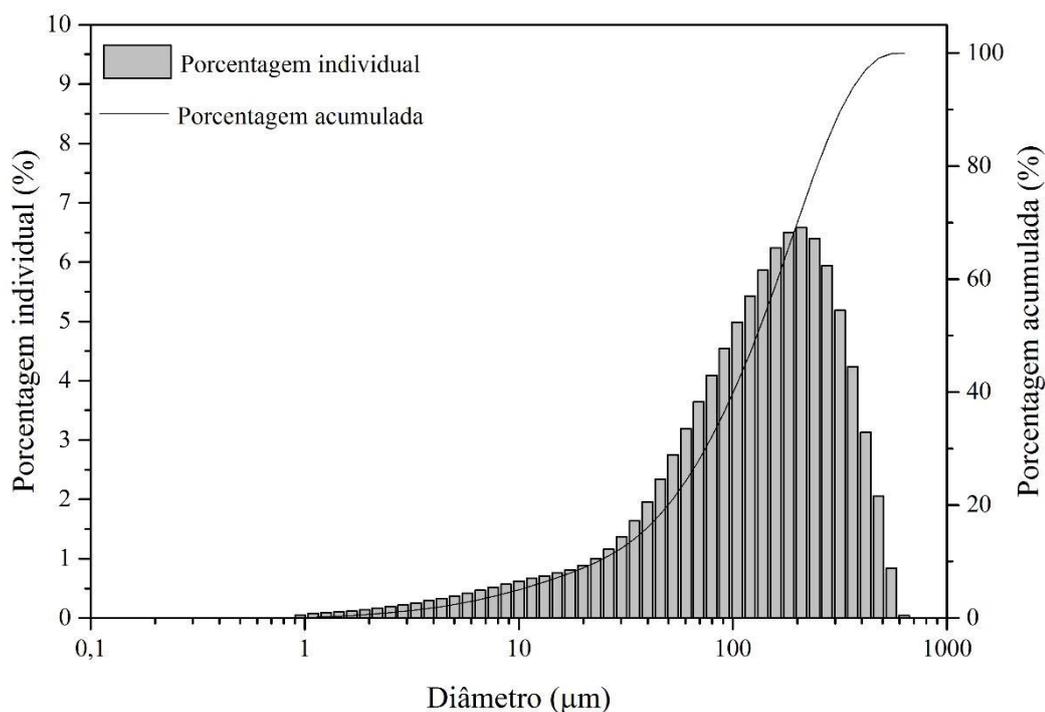


Figura 7 - Distribuição granulométrica do pó do alto-forno por granulometria a laser.

5.1.2 Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) corresponde ao valor do pH em que a soma das cargas na superfície é igual a zero. A carga na superfície do adsorvente será positiva e favorável a adsorção de substâncias aniônicas quando a solução tiver $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e,

negativa e favorável a adsorção de substancias catiônicas, quando a solução tiver $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (CITRANINGRUM *et al.*, 2007)

A Figura 8 mostra o gráfico da variação do ΔpH em função do pH inicial. O pH_{PCZ} foi obtido determinando-se o valor do pH inicial para o qual $\Delta\text{pH} = 0$.

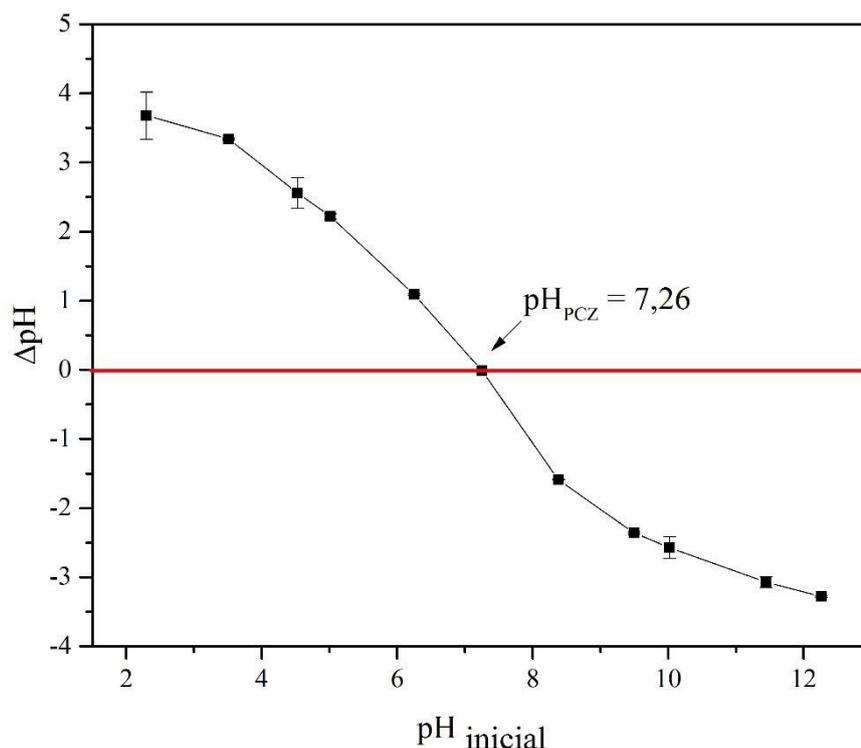


Figura 8 - Ponto de carga zero do pó do alto-forno.

Os resultados indicam um valor de pH_{PCZ} em torno de 7,26 para o pó do alto-forno. Dessa forma, para valores de pH da solução $< 7,26$, as cargas da superfície do adsorvente serão positivas e para valores de pH da solução $> 7,26$, as cargas da superfície serão negativas.

Como o azul de metileno é um corante catiônico, pode-se inferir que o processo de adsorção desse corante pelo pó do alto-forno deva ser favorecido em meios com o $\text{pH} > 7,26$. Maiores detalhes serão discutidos na Seção 5.2.3.

5.1.3 Difração de raios X

Os espectros de difração de raios X obtido para o pó do alto-forno não calcinado e calcinado são apresentados na Figura 9.

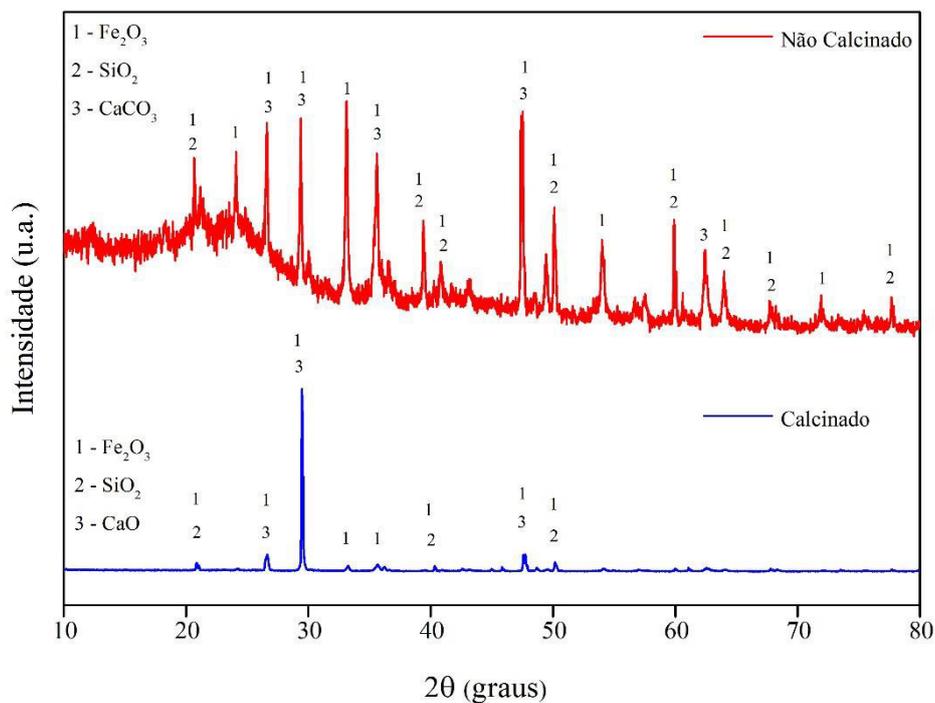


Figura 9 – Difratomogramas de raios X do pó do alto-forno não calcinado e calcinado.

Nota-se que ambos os difratogramas apresentaram picos referentes a hematita (Fe_2O_3) e dióxido de silício (SiO_2). Na amostra não calcinada, observa-se a presença de um halo amorfo. Os picos da fase cristalina de CaO foram observados para a amostra calcinada indicando que ocorreu a decomposição do carbonato de cálcio presente na amostra não calcinada.

5.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 10 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho para o pó do alto-forno calcinado e não calcinado.

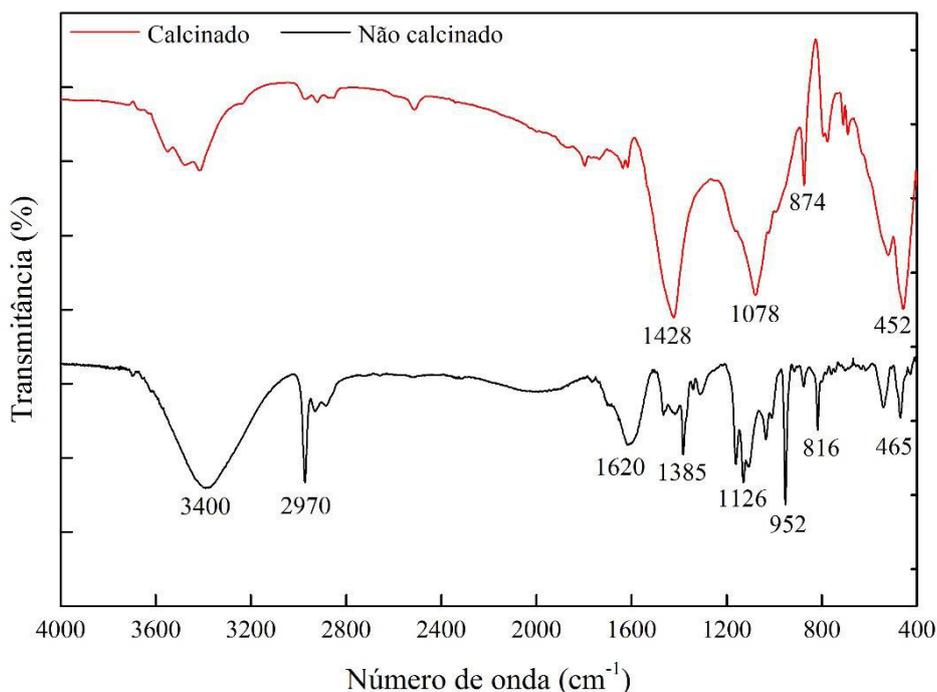


Figura 10 - Espectro de FTIR do pó do alto-forno calcinado e não calcinado.

A análise do espectro no infravermelho do pó do alto-forno não calcinado apresenta uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} devido ao trecho O-H da água. As bandas em torno de 2970 cm^{-1} são atribuídas ao trecho C – H da cadeia de carbono alifática, indicando a possível presença de matéria orgânica (CHANG *et al.*, 2015). Em ambos os espectros, as bandas na região de 1126 a 816 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de Si – O. As bandas localizadas em 465 e 452 cm^{-1} são características da hematita devido à ligação Fe-O (KAR *et al.*, 2013). As bandas em torno de 1455 a 1369 cm^{-1} indicam a presença de carbonato de cálcio no pó do alto-forno calcinado e não calcinado (REBELO; CUNHA; CORRÊA, 2012), o que sugere que o carbonato de cálcio não foi completamente decomposto no processo de calcinação.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia do pó do alto-forno não calcinado e calcinado foi analisada por MEV, e sua composição caracterizada por EDS. As imagens obtidas por MEV do pó do alto-forno não calcinado e calcinado são mostradas na Figura 11.

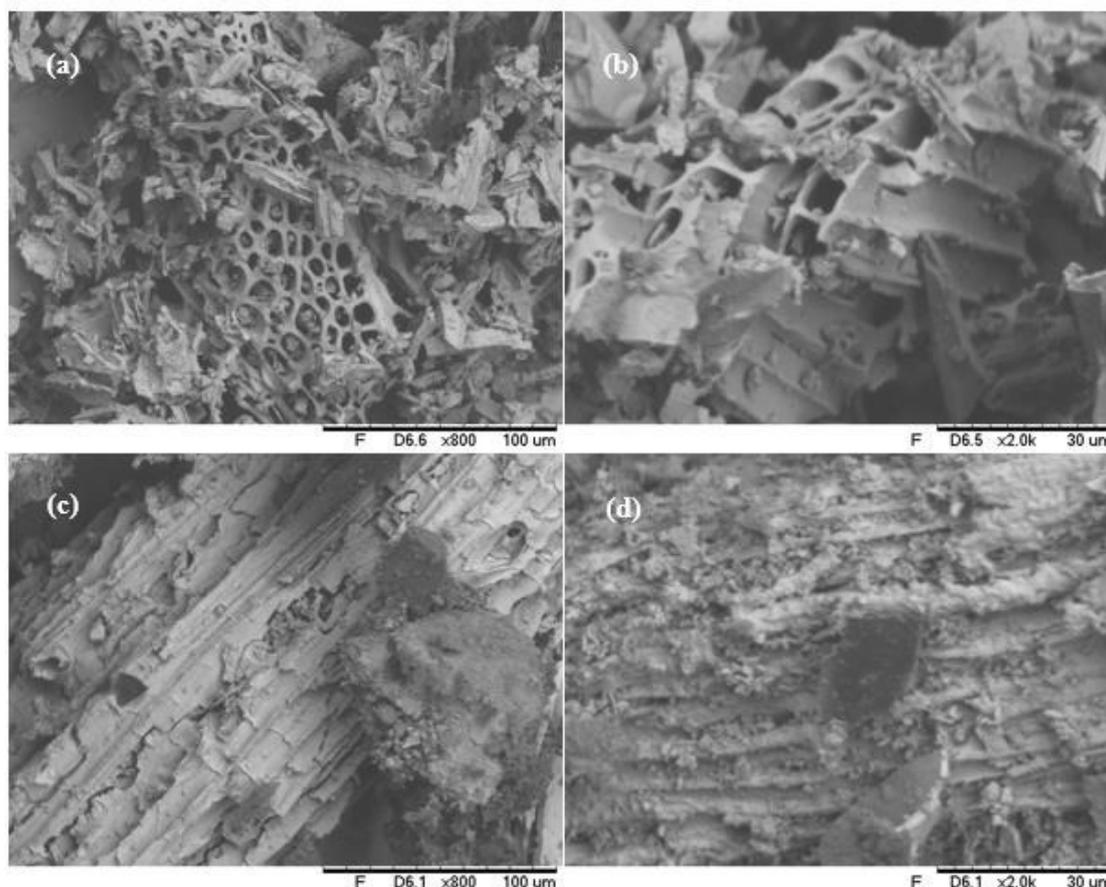


Figura 11 - Morfologia da superfície do pó do alto-forno (a) não calcinado com aumento de 800X (b) não calcinado com aumento de 2000X (c) calcinado com aumento de 800X (d) calcinado com aumento de 2000X.

A microscopia eletrônica é uma técnica muito útil para analisar a superfície dos materiais adsorventes. A caracterização por MEV mostrou que a superfície do pó do alto-forno não calcinado em relação ao calcinado apresenta uma estrutura mais heterogênea e irregular com a presença de estruturas tubulares, o que sugere um maior área superficial proporcionando uma maior área para adsorção do corante.

As análises de espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDS) são apresentadas na Figura 12. Através dos espectros de EDS do pó do alto-forno, verifica-se a presença de ferro, carbono, oxigênio, cálcio, silício, alumínio e sódio. Esse resultado está de acordo com os resultados encontrados na literatura (ANDRADE *et al.*, 2015; CHANG *et al.*, 2015).

O pico de prata, presente em todos os espectros, é proveniente da metalização realizada nas análises.

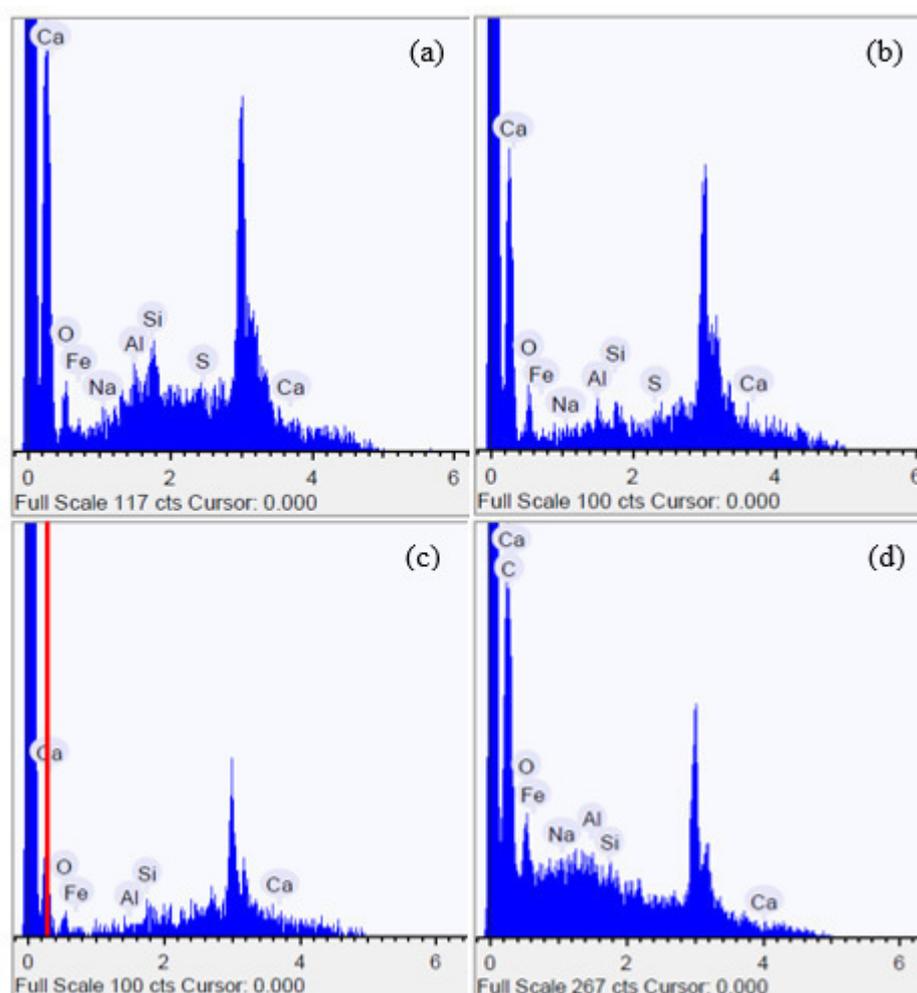


Figura 12 - Espectros de energia dispersiva de raios X do pó do alto-forno (a) não calcinado com aumento de 800X (b) não calcinado com aumento de 2000X (c) calcinado com aumento de 800X (d) calcinado com aumento de 2000X.

5.2 Ensaio de adsorção

5.2.1 Curva analítica

A construção da curva analítica foi realizada a partir da leitura da absorbância no comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$) de soluções padrões de azul de metileno. A curva analítica serve de parâmetro no monitoramento das variações das concentrações de azul de metileno nos processos de adsorção (Figura 13). O comportamento linear da concentração está apresentado na Figura 14.

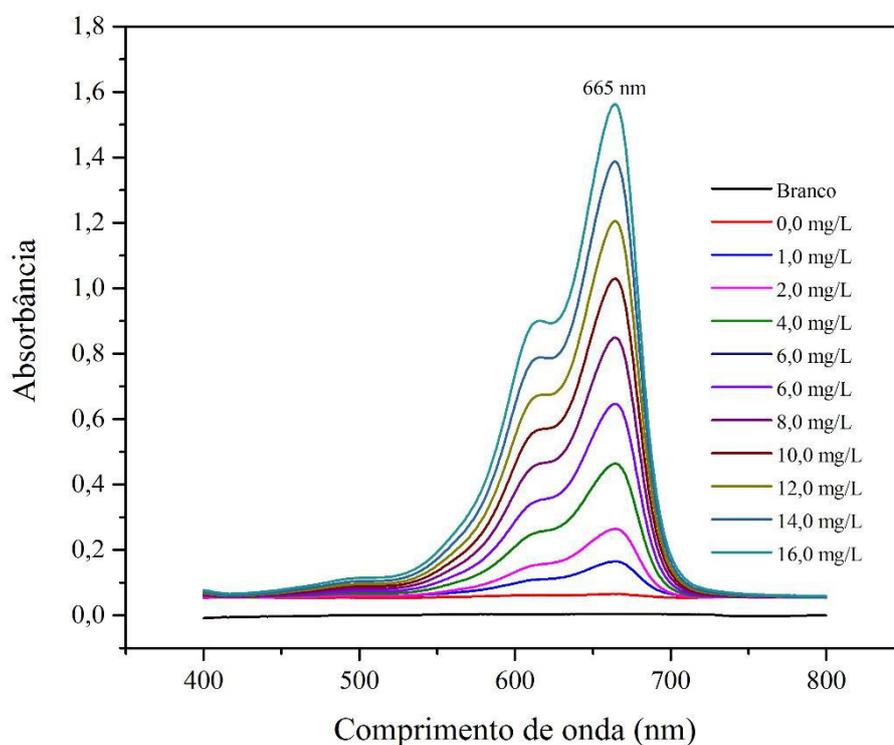


Figura 13 - Espectros de absorção das concentrações de azul de metileno.

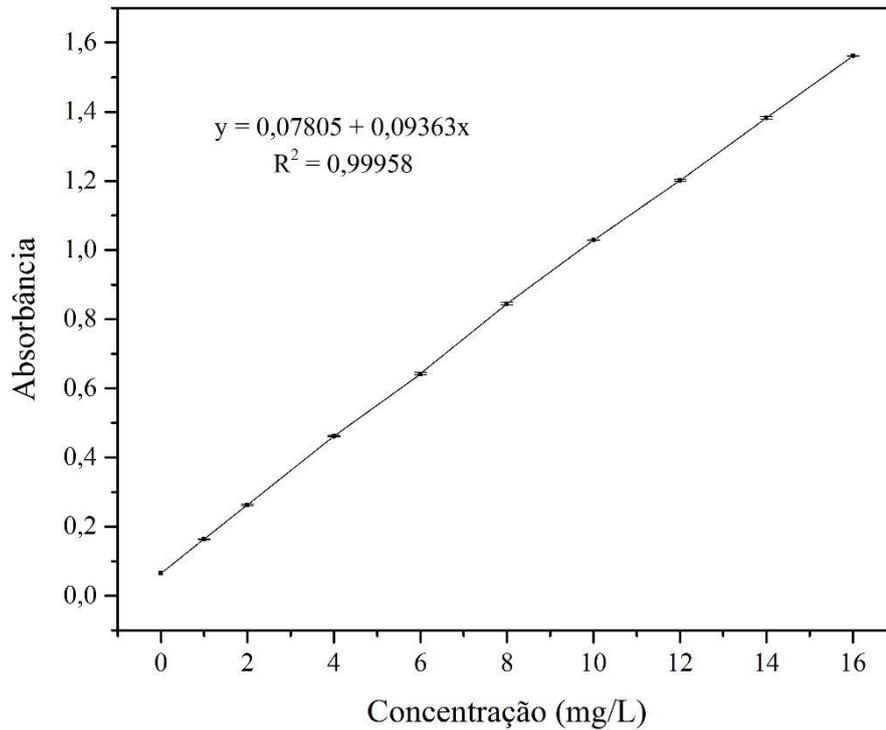


Figura 14 - Curva analítica das concentrações de azul de metileno.

Para a determinação da capacidade de adsorção (q_e) e da eficiência da adsorção ($e\%$) do adsorvente, foram utilizadas as Equações 10 e 11, juntamente com a curva analítica realizada para soluções de azul de metileno (Figura 14).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (10)$$

$$e\% = 100x \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (11)$$

Em que:

C_0 - concentração inicial do corante em contato com o adsorvente (mg/L).

C_f - concentração final do corante em contato com o adsorvente (mg/L).

m - massa do adsorvente (g).

V - volume da solução do corante em contato com o adsorvente (L).

5.2.2 Avaliação da eficiência do adsorvente não calcinado e calcinado

Para comparar a eficiência do adsorvente não calcinado e do adsorvente calcinado, utilizaram-se 120 mg de cada adsorvente em soluções de 10 mg/L de azul de metileno por 3 horas. A Figura 15 mostra a avaliação da eficiência do adsorvente não calcinado e calcinado.

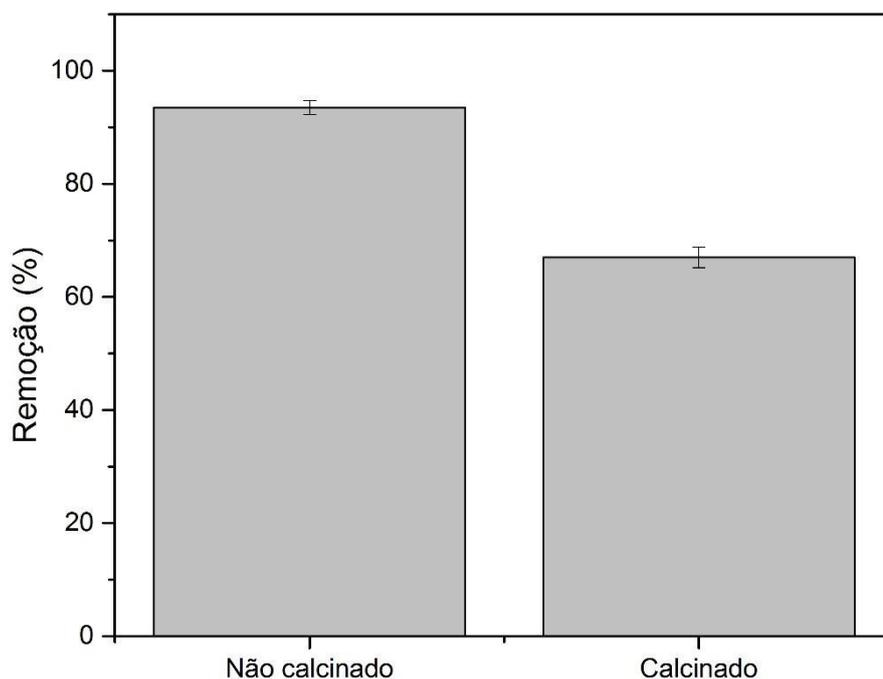


Figura 15 - Avaliação da eficiência do adsorvente não calcinado e calcinado.

Por meio da Figura 15, observa-se que o adsorvente não calcinado e calcinado apresentaram eficiência de remoção de 93,5 % e 67%, respectivamente. Dessa forma, o adsorvente não calcinado apresentou uma maior eficiência de adsorção e, portanto, foi o adsorvente utilizado nos testes subsequentes.

5.2.3 Influência do pH na adsorção do corante

Para a verificação da influência do pH, foram usadas soluções de azul de metileno com concentração de 10,0 mg/L em pH 2,0; 4,0; 6,1; 8,3; e 10,1, com tempo de contato de 3 horas sob agitação (Figura 16).

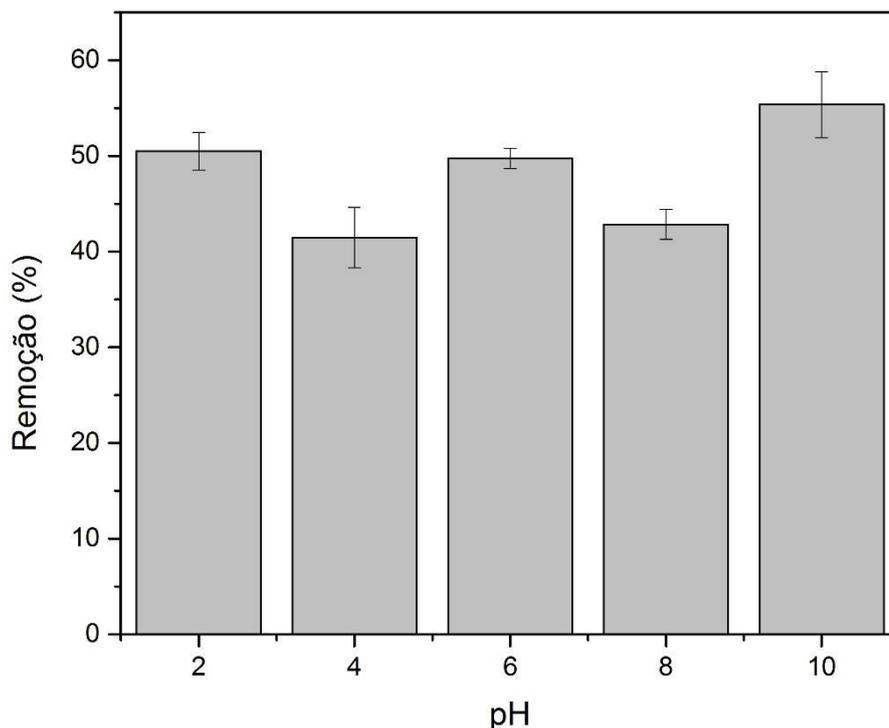


Figura 16 - Influência do pH sobre percentual adsorvido do corante

De uma maneira geral, o pH pode aumentar ou diminuir a adsorção devido à mudança da carga superficial do adsorvente. É esperado que o percentual de adsorção de corantes catiônicos, como o azul de metileno, aumente com o aumento do pH (AL-GHOUTI *et al.*, 2003).

No entanto, a variação do pH na faixa de 2,0 a 10,0 não alterou significativamente a adsorção. Este fato também foi observado por Karaca *et al.* (2008) que estudaram a adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado. Nesse estudo, o pH também não teve um efeito expressivo na capacidade de adsorção e foi sugerido a existência de mais de um mecanismo de interação entre os corantes catiônicos e os adsorventes.

Como o pH não teve influência significativa na adsorção, os testes posteriores foram realizados com água ultrapura que tem o pH próximo a 6,0.

5.2.4 Influência da dosagem do adsorvente na adsorção do corante

Para a verificação da influência da dosagem do adsorvente, utilizaram-se as concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 g/L dispersas em 10 mg/L de azul de metileno por 3 horas. É possível observar na Figura 17, os resultados das dosagens aplicadas.

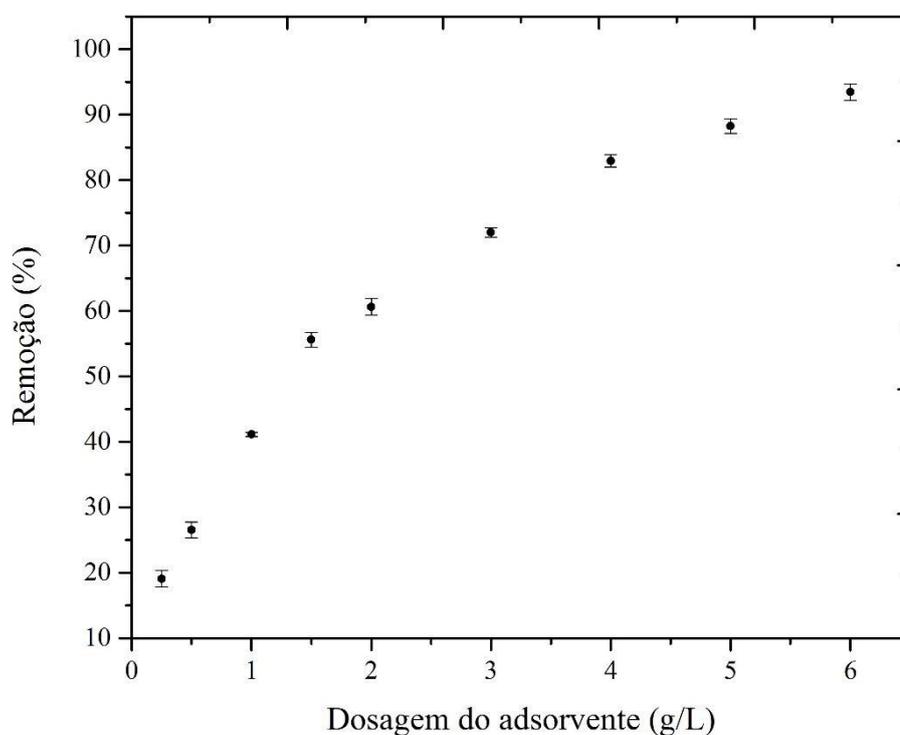


Figura 17 - Influência da dosagem do adsorvente sobre percentual adsorvido do corante.

A remoção do corante azul de metileno aumentou com o aumento da dosagem do adsorvente. O aumento da dosagem de 0,25 g/L para 6 g/L provocou um aumento na remoção de 19,1% para 93,5%.

Esse aumento da adsorção está relacionado com a maior área de contato disponível e, conseqüentemente, maior número de poros para adsorção. Através dos resultados obtidos das dosagens, para continuidade dos testes de adsorção, a dosagem de 6,0 g/L foi otimizada como padrão.

5.2.5 Cinética de adsorção

O comportamento da adsorção do azul de metileno na concentração de 10 mg/L nos tempos pré-estabelecidos está descrito na Tabela 3 e Figura 18. Foi observado que nos primeiros minutos a taxa de adsorção alcançou 78,32% na remoção do azul de metileno.

Tabela 3 - Quantidade adsorvida do corante em função do tempo de contato.

Tempo (min)	C_t (mg/L)	q_e (mg/g)	Eficiência de remoção (%)
10	2,167212	1,305465	78,32
20	1,761971	1,373005	82,38
40	1,647086	1,392152	84,30
60	1,168393	1,471935	88,32
80	1,154153	1,474308	88,46
120	0,97896	1,503507	91,58
150	0,80309	1,532818	91,97
180	0,632169	1,561305	93,68

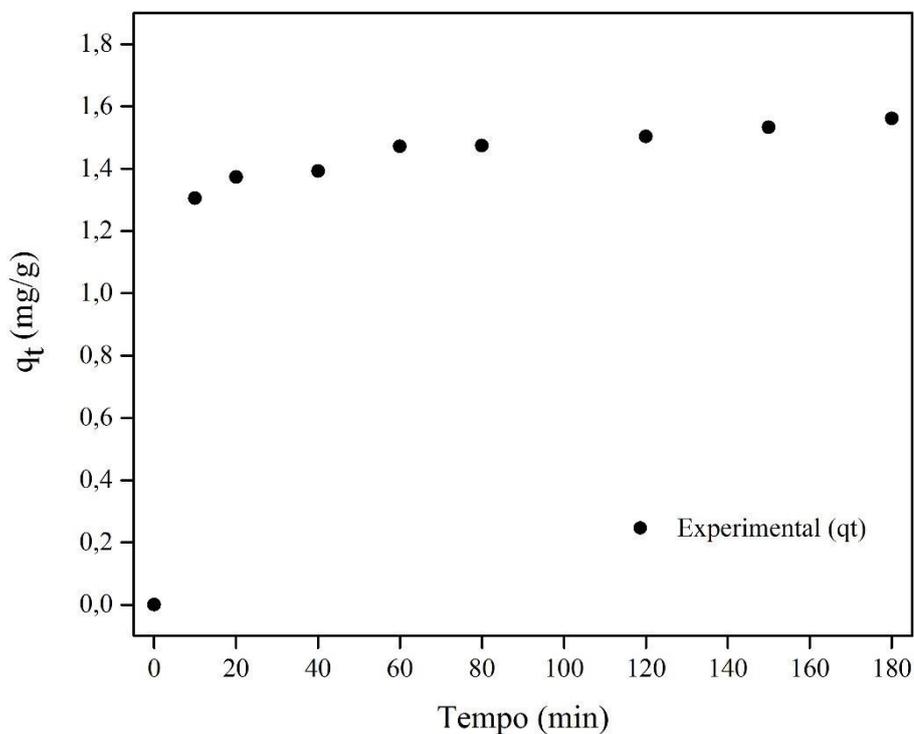


Figura 18 - Quantidade adsorvida do corante em função do tempo de contato.

Na Figura 18 está evidenciado que a remoção do corante azul de metileno aumentou com o tempo de contato até atingir um equilíbrio. Visto que, não teve mudança significativa na taxa de adsorção nos últimos tempos. Assim, foi otimizado como padrão o tempo de 180 min.

O estudo cinético é importante no processo de adsorção pois mostra o efeito do tempo na capacidade de adsorção do material adsorvente. Quando a remoção do adsorvato e alcance do equilíbrio são rápidos pode-se sugerir que o adsorvente é eficiente e o tratamento tem a possibilidade de ser mais econômico (OLIVEIRA, 2016).

Para avaliar a cinética de adsorção, foram aplicadas as modelagens cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula. Os ajustes aos modelos cinéticos, a partir da análise de regressão não linear, são apresentados na Figura 19 e os valores dos parâmetros relacionados a esses modelos encontram-se na Tabela 4.

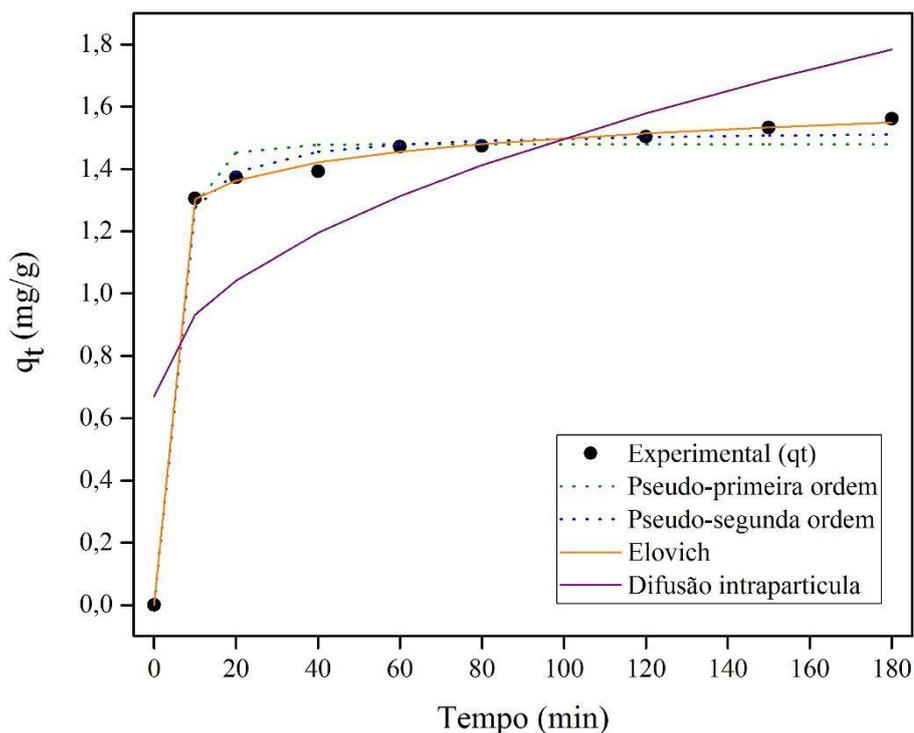


Figura 19 - Resultados dos ajustes aos modelos cinéticos.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos.

Modelo	Parâmetros
Pseudo-primeira ordem	$q_1 = 1,479 \text{ mg g}^{-1}$ $k_1 = 0,202 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9853$ $X^2 = 0,016843$ $SSE = 0,02471$ $RMSE = 0,05942$
Pseudo-segunda ordem	$q_2 = 1,527 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 0,3325 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9948$ $X^2 = 0,005994$ $SSE = 0,008707$ $RMSE = 0,03527$
Elovich	$\alpha = 3,90204 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $\beta = 11,77 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,9991$ $X^2 = 0,00106368$ $SSE = 0,001532$ $RMSE = 0,01479$
Difusão Intrapartícula	$C = 0,6705 \text{ mg g}^{-1}$ $k_{ID} = 0,08295 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ $R^2 = 0,4989$ $X^2 = 1,024615$ $SSE = 0,8449$ $RMSE = 0,3474$

Observando os resultados da Tabela 4, pode-se verificar que o modelo de Elovich apresenta o maior valor para R^2 e o menor valor para X^2 , indicando um melhor ajuste aos dados experimentais. As curvas envolvendo o modelo de Elovich apresentam grande taxa de adsorção no início do processo adsorptivo, diminuindo ao decorrer do tempo (WU; TSHENG; JUANG, 2009).

O modelo cinético de Elovich descreve o comportamento de adsorção entre o adsorvato e adsorvente como sendo de compartilhamento ou troca de elétrons. Assim, a boa concordância do modelo com os dados experimentais sugere que o processo envolve uma quimiossorção (SHABAN *et al.*, 2018).

5.2.6 Influência da concentração inicial do corante na adsorção

Para analisar a influência da concentração inicial do corante, utilizaram-se uma dosagem fixa (6 g/L) do adsorvente e soluções do corante nas concentrações de 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg/L. É possível observar na Figura 20, a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração remanescente do corante na solução.

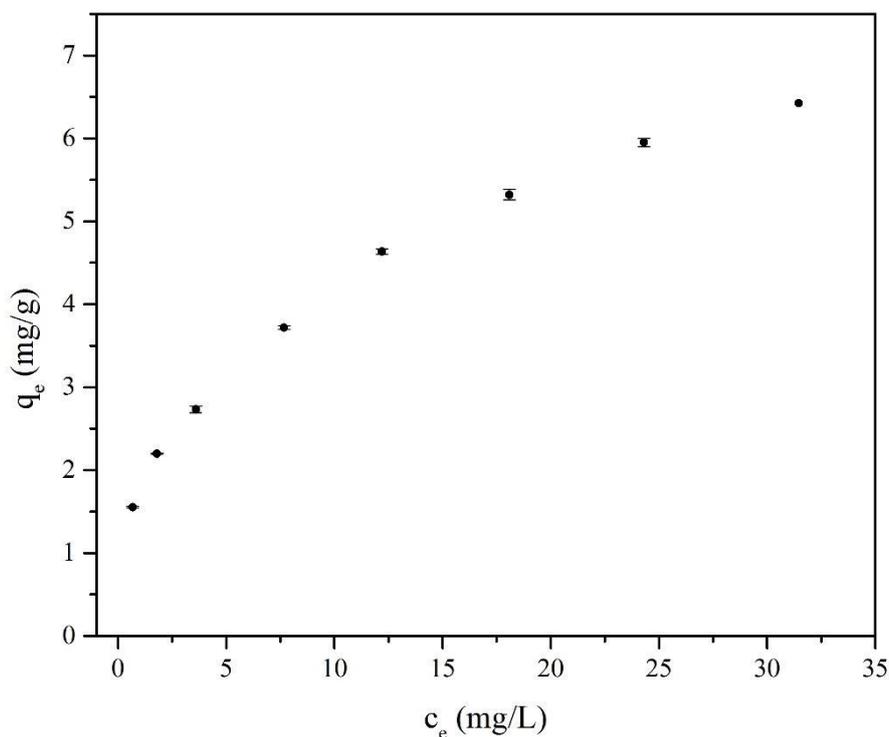


Figura 20 - Influência da concentração inicial do corante na adsorção.

Através da Figura 20, observa-se que o aumento na concentração inicial do corante provoca o aumento da quantidade adsorvida. Segundo Han *et al.* (2009), o aumento na concentração inicial do azul de metileno acelera a difusão das moléculas de corante no adsorvente devido ao aumento da força motriz do gradiente de concentração, causando esse aumento na capacidade de adsorção.

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi estudada a possibilidade de utilização do pó do alto-forno como adsorvente para remoção do corante azul de metileno. Foi avaliado também, a influência do pH do meio, dosagem do adsorvente, do tempo de contato e da concentração inicial do corante no processo de adsorção.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do pó do alto-forno foi de 7,26. Dessa forma, para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , a superfície estará carregada negativamente, o que pode ser favorável a adsorção de espécies catiônicas como o corante azul de metileno. No entanto, no estudo foi observado que a variação do pH na faixa de 2,0 a 10,0 não influenciou significativamente a eficiência de remoção do azul de metileno.

Na avaliação da influência da dosagem na adsorção, o percentual de remoção do corante aumentou com o aumento da dosagem do adsorvente. Esse aumento pode ser devido ao aumento do número de sítios adsorptivos ocasionados por uma maior quantidade do material adsorvente.

O pó do alto-forno não calcinado apresentou uma maior eficiência de remoção do que o pó do alto-forno calcinado. A eficiência máxima de adsorção de 93,68% ocorreu em 3 horas de contato. Porém, em tempos menores (10 min), o percentual de remoção alcançou 78,32%. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, em que foi possível verificar que, o modelo mais adequado foi o Elovich.

Nesse sentido, os resultados obtidos indicaram que o pó do alto-forno apresenta potencial de aplicação como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno, e possivelmente de outros corantes catiônicos. A utilização de materiais adsorventes de baixo custo é uma alternativa viável e bastante promissora em substituição aos adsorventes comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

AL-GHOUTI, M.A; KHRAISHEH, M.A.M; ALLEN, S.J; *et al.* The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v.69, n.3, p.229-238, 2003.

AMORIM, C.C; DUTRA, P.R; LEÃO, M.M.D; *et al.* Controlled reduction of steel waste to produce active iron phases for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v.209, p. 645-651, 2012.

ANDRADE, L.N; AMORIM, C.C; SANTOS, S.V; *et al.* Efficient demulsification of wastewater by steel furnace dust with amphiphilic and surface charge properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 281-286, 2015.

ANTUNES, M; ESTEVES, V.I; GUÉGAN, R; *et al.* Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114-121, 2012.

BAIDYA, R; GHOSH, S.K; PARLIKAR, U.V. Blast furnace flue dust co-processing in cement kiln – A pilot study. **Waste Management & Research**, v. 37, n. 3, p. 261-267, 2019.

BALARAK, D; JAAFARI, J; HASSANI, G; *et al.* The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Colloids and Interface Science Communications**, v.7; p.16-19, 2015.

BATISTA, A.A.M. **Utilização do gás de alto-forno para produção de energia na indústria siderúrgica de Minas Gerais**. Dissertação de M.Sc., UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil, 2009.

BHATTACHARYYA, K.G; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and pigments**, v.65, p.51-59, 2005.

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

CASTRO, M.A.M; COSTA, F.G; BORBA, S.C; *et al.* Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de blocos de solo-cimento formulados com coprodutos siderúrgicos. **Revista Matéria**, v. 21, n. 3, p. 666-676, 2016.

CHAHM, T; MARTINS, B.A; RODRIGUES, C.A. Adsorption of methylene blue and crystal violet on low-cost adsorbent: waste fruits of *Rapanea ferruginea* (ethanol-treated and H₂SO₄-treated). **Environmental Earth Sciences**, v.77, n.13, p.1-15, 2018.

CHANDRA, T.S; MUDLIAR, S.N; VIDYASHANKAR, S; et al. Defatted algal biomass as a non-conventional low-cost adsorbent: Surface characterization and methylene blue adsorption characteristics. *Bioresource Technology*, v.184, p.395-404, 2015.

CHANG, F; WU, S; ZHANG, F; *et al.* "Characterization of Sintering Dust, Blast Furnace Dust and Carbon Steel Electric Arc Furnace Dust". In: Carpenter, J.S *et al* (eds), *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015*.

CHRISTIE, R. M. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. Boca Raton, CRC Press, 2007

CITRANINGRUM, M.; GUNAWAN; INDRASWATI, N.; *et al.* Improved Adsorption Capacity of Commercially Available Activated Carbon Norit ROW 0.8 Supra with Thermal Treatment for Phenol Removal. **Journal of Environmental Protection Science**, v.1, p.62-74, 2007.

DEMIR, H; TOP, A; BALKÖSE, D; *et al.* Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, n.1-2, p.389-394, 2008.

EL-HUSSINY, N.A; SHALABI, M.E.H. Effect of Recycling Blast Furnace Flue Dust as Pellets on the Sintering Performance. **Science of Sintering**, v.42, n.3, p. 269-281, 2010.

EL-HUSSINY, N.A; SHALABI, M.E.H. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. **Powder Technology**, v.205, n.1, p. 217-223, 2011.

FRANCIS, A.A. Crystallization kinetics of magnetic glass–ceramics prepared by the processing of waste materials. **Materials Research Bulletin**, v.41, n.6, p. 1146-1154, 2006.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, n.1, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n.8, p. 2313–2342, 2009.

HACHEMAOUI, M; MOKHTAR, A; MEKKI, A; *et al.* Composites beads based on Fe₃O₄@MCM-41 and calcium alginate for enhanced catalytic reduction of organic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.164, p.468-479, 2020.

HAMEED, B.H; DIN, A.T.M; AHMAD, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.141, n.3, p.819-825, 2007.

HAN, H; DUAN, D; YUAN, P. Binders and Bonding Mechanism for RHF Briquette Made from Blast Furnace Dust. **ISIJ International**, v.54, n.8, p. 1781–1789, 2014.

HAN, R; ZHANG, J; HAN, P; *et al.* Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v.145, n.3, p.496-504, 2009.

HO, Y.S; MCKAY, G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v.76, n.2, p.183-191, 1998.

HOR, K.Y; CHEE, J.M.C; CHONG, M.N; *et al.* Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. **Journal of Clean Production**, v.118, p.197-209, 2016.

IAB - INSTITUTO AÇO BRASIL. Relatório de Sustentabilidade 2018. Rio de Janeiro, 2018.

KAR, B; SAHOO, H; RATH, S.S; *et al.* Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. **Minerals Engineering**, v.49, p.1-6, 2013.

KARACA, S; GURSES, A; AÇIKYILDIZ, M; *et al.* Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. **Microporous and Mesoporous Material**, v. 115, p. 376-382, 2008.

KURNIAWAN, A; SUTIONO, H; INDRASWATI, N; *et al.* Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: revisited of extended Langmuir model. **Chemical Engineering Journal**, v.189-190, p.264-274, 2012.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LEMOS, L.R; ROCHA, S.H.F.S; CASTRO, L.F.A. Reduction disintegration mechanism of cold briquettes from blast furnace dust and sludge. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 3, p. 278-282, 2015.

LI, S; CUI, J; ZHANG, Q; *et al.* Performance of blast furnace dust clay sodium silicate ceramic particles (BCSCP) for brewery wastewater treatment in a biological aerated filter. **Desalination**, v.258, n.1, p. 12-18, 2010.

LIU, Y; GUO, Y; GAO, W; *et al.* Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, v.32, p.204-209, 2012.

LÓPEZ-DÍAZ, A; OCHOA-DÍAZ, R; GRIMALDO-LEÓN, G.E. Use of BOF slag and blast furnace dust in asphalt concrete: an alternative for the construction of pavements. **Dyna**, v.85, n. 206, p. 24-30, 2018.

MALARD, A.A.M. **Avaliação ambiental do setor de siderurgia não integrada a carvão vegetal do Estado de Minas Gerais**. Dissertação de M.Sc., UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil, 2009.

McCABE, W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. India, MacGraw-Hill, 2005.

MOURÃO, MB; YOKOJI, A; MALYNOWSKYJ, A; *et al.* **Introdução à siderurgia**, 1 ed. São Paulo, ABM, 2011.

OLIVEIRA, F.M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. Dissertação de M.Sc., UFG, Catalão, GO, Brasil, 2016.

OTERO, M; ROZADA, F; CALVO, L.F; *et al.* Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. **Biochemical Engineering Journal**, v.15, n.1, p.59-68, 2003.

PÉREZ-MARÍN, A.B; ZAPATA, V.M; ORTUÑO, J.F; *et al.* Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v.139, n.1, p.122-131, 2007.

REBELO, M.M; CUNHA, M.V.P.O; CORRÊA, J.A.M. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto-forno. **Química nova**, v.35, n.5, p.883-888, 2012.

RIDA, K; BOURAOU, S; HADNINE, S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. **Applied Clay Science**, v.83-84, p.99-105, 2013.

SANTHI, T; MANONMANI, S; VASANTHA, V.S; *et al.* A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v.9, n.S1, p.S466-S474, 2016.

SANTOS, S.V; AMORIM, C.C; ANDRADE, L.N; *et al.* Steel wastes as versatile materials for treatment of biorefractory wastewaters. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 22, n. 2, p. 882-893, 2015.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão comercial**. Dissertação de M.Sc, Unioeste, Toledo, PR, Brasil, 2008.

SHABAN, M; ABUKHADRA, M.R; KHAN, A.A.O; *et al.* Removal of Congo red, methylene blue and Cr(VI) ions from water using natural serpentine. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.82, p.102-116, 2018.

SHAMSI, Z; MOHAMADI, Z; ZAMANI, A; *et al.* Magnetic adsorbent based on the electric arc furnace dust for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.40, n.5, e13636, 2021.

SHEN, L; QIAO, Y; GUO, Y; *et al.* Preparation and formation mechanism of nano-iron oxide black pigment from blast furnace flue dust. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 737-744, 2013.

SILVA, E.C. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado**. Tese de D.Sc, UFPE, Recife, PE, Brasil, 2015.

SILVA, H.P.S. **Efeito da adição de pó de balão na combustibilidade do carvão pulverizado injetado no alto-forno.** Dissertação de M.Sc., UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil, 2016

SINGH, P.K; KUMAR, A.L; KATIYAR, P.K; *et al.* Agglomeration behaviour of steel plants solid waste and its effect on sintering performance. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 3, p. 289-296, 2017.

STAVROPOULOS, G.G. A fundamental approach in liquid phase adsorption kinetics. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2123-2126, 2011.

SUHAIMY, S.N.M; ABDULLAH, L.C. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Using Electrical Arc Furnace (EAF) Slag. **Indonesian journal of chemistry**, v.20, n.1, p.113-119, 2020.

VADIVELAN, V.; VASANTH KUMAR, K. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.286, n.1, p.90-100, 2005.

WANG, S; BOYJOO, Y; CHOUEIB, A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. **Chemosphere**, v.60, n.10, p. 1401-1407, 2005.

WANG, S; MA, Q; ZHU, Z.H. Characteristics of coal fly ash and adsorption application. **Fuel**, v.87, n.15-16, p.3469-3473, 2008.

WU, F; TSENG, R; JUANG, R. Characteristics of Elovich Equation Used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v.150, p.366–373, 2009.

YAKOVLEV, G; KHOZIN, V; POLYANSKIKH, I; *et al.* Utilization of blast furnace flue dust while modifying gypsum binders with carbon nanostructures. In: *The 9th International Conference "Environmental Engineering"*, eISBN 978-609-457-640-9, 2014.

YANG, G; FANG, H; WANG, J; *et al.* Enhanced anaerobic digestion of up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) by blast furnace dust (BFD): Feasibility and mechanism. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 17709-17719, 2019.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 55, n. 1, p. 117-124, 2007.

ZHANG, Y; LI, S; WANG, X; *et al.* Coagulation performance and mechanism of polyaluminum ferric chloride (PAFC) coagulant synthesized using blast furnace dust. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 345-350, 2015.

ZHANG, L; GAO, Y; YUE, Q; *et al.* Preparation and application of novel blast furnace dust based catalytic-ceramic-filler in electrolysis assisted catalytic micro-electrolysis

system for ciprofloxacin wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, p. 121215, 2020.

ZHAO, D; ZHANG, J; WANG, G; *et al.* Structure characteristics and combustibility of carbonaceous materials from blast furnace flue dust. **Applied Thermal Engineering**, v.108, p.1168–1177, 2016.

ZHOU, C; WU, Z; ZHANG, W; *et al.* Facile synthesis of humic acid-coated iron oxide nanoparticles and their applications in waste treatment. **Functional Materials Letter**, v. 4, n. 4, p. 373-376, 2011.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2.ed. rev. Weinheim, VCH, 1991.