

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Pesquisas Hidráulicas
Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

ROBERTA ARLÊU TEIXEIRA

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES HÍBRIDOS E COMPÓSITOS COM O
FOCO NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E CORANTES SINTÉTICOS EM ÁGUAS

Porto Alegre

2023

ROBERTA ARLÊU TEIXEIRA

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES HÍBRIDOS E COMPÓSITOS COM O FOCO NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E CORANTES SINTÉTICOS EM ÁGUAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti (IPH/UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. Éder Cláudio Lima (IQ/UFRGS)

Porto Alegre

CIP - Catalogação na Publicação

Arlêu Teixeira, Roberta

Desenvolvimento de adsorventes híbridos e compósitos com o foco na remoção de fármacos e corantes sintéticos em águas / Roberta Arlêu Teixeira.

-- 2023.

279 f.

Orientador: Antônio Domingues Benetti.

Coorientador: Éder Cláudio Lima.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Adsorventes Híbridos e Compósitos. 2. Adsorção. 3. Tratamento de efluentes. 4. Fármacos. 5. Corantes. I. Domingues Benetti, Antônio, orient. II. Lima, Éder Cláudio, coorient. III. Título.

ROBERTA ARLÊU TEIXEIRA

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES HÍBRIDOS E COMPÓSITOS COM O FOCO NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E CORANTES SINTÉTICOS EM ÁGUAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Aprovada em: Porto Alegre, 01 de março de 2023.

Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti – IPH/UFRGS (Orientador)

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima – IQ/UFRGS (Coorientador)

Prof. Dr. Salatiel Wohmulth da Silva – IPH/UFRGS (Examinador interno)

Prof. Dr. Elvis Carissimi – UFSM (Examinador externo)

Prof. Dr. Fernando M. Machado – UFPel (Examinador externo)

“No meio da dificuldade reside a oportunidade.”

John Archibald Wheeler

AGRADECIMENTOS

Não foi fácil chegar até aqui, nestes quatro anos passei por grandes mudanças, além de um dos períodos mais desafiadores da minha vida. E talvez por isso, concluir o doutorado tenha esse sabor especial, foi difícil, foi sofrido, mas foi necessário para meu desenvolvimento. Então esta tese é uma vitória muito grande para mim e para todos que me apoiaram neste processo de doutoramento.

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me guiar e interceder pelos meus caminhos, por confiar tarefas na certeza de que seria capaz de realizá-las, dar-me sabedoria em minhas decisões e forças para seguir adiante na direção dos meus sonhos;

Aos meus pais, Cida e Paulo, pelo apoio e amor incondicional e ao meu irmão Fred, pelo carinho e amizade;

Ao Max, por todo amor, carinho e companheirismo, sempre acreditando que eu seria capaz de vencer todos os desafios;

Ao meu orientador, professor Benetti, pela orientação, apoio, amizade e confiança;

Ao professor Éder, meu coorientador, pela infraestrutura cedida no LATAMA (Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica) do IQ/UFRGS e pela oportunidade de participar deste grupo de pesquisa, que é referência mundial na área de adsorção, além dos conhecimentos compartilhados;

À amiga e colega de LATAMA, Diana, pela amizade, cafezinhos e conversas, por todos os ensinamentos no laboratório e parceria diária;

Ao amigo e guia de LATAMA, Pascal, pelo conhecimento e livros compartilhados, por sua amizade e serenidade;

Às bolsistas de Iniciação Científica do LATAMA que pude acompanhar nestes quatro anos (Amanda, Fernanda, Kalitha, Pâmella e Raphaëlle) por todo auxílio durante a realização dos experimentos, pela amizade e momentos de descontração que tornaram o dia a dia de lab mais leve;

Aos amigos do NESA (Núcleo de Estudos em Saneamento Ambiental) e a todos do IPH/UFRGS, que compartilharam conhecimentos, angústias, dúvidas e muitos cafés. Em especial a Fabiane, Antônio Carlos, Viviana, Fran, Marina, Thaís, Yana e Janaína, cuja amizade ajudou a iluminar este percurso do doutorado;

Aos amigos do NORIE/UFRGS (Núcleo Orientado para a Inovação da Construção) e do IQ/UFRGS (Instituto de Química) pelas conversas, almoços, cafezinhos e churrascos que tornaram este período mais leve. Um agradecimento especial ao grupo do “Tenho fome”, Robertinha, Iago, Camila, Deividi e Jordana pelos almoços de domingo e risadas compartilhadas;

Ao professor Fernando Machado da UFPel e aos colegas Glaydson Simões, Júlio Vaghetti, Larissa Rodrigues e Roger Ribeiro pelo auxílio nas análises de CHN, FTIR, RAMAN, BET/BJH e granulometria a laser;

Aos membros das bancas de qualificação e defesa pelas considerações que auxiliaram na construção deste trabalho;

À UFRGS e ao IPH pela oportunidade de cursar o doutorado nesta instituição tão renomada;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Finalmente, a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para que este sonho fosse alcançado.

RESUMO

A presente tese avaliou o desenvolvimento de materiais adsorventes híbridos e compósitos a partir de diferentes precursores pelo método sol-gel, com o foco na remoção de fármacos e corantes em águas. Como precursores foram utilizados resíduos agroindustriais (resíduo de serragem de madeira e caroço de abacate) e uma argila (material adsorvente alternativo e de baixo custo), além de alcoxissilanos (APTES, MK e TMSPDETA), visando aumentar a sustentabilidade (ambiental e econômica) dos adsorventes utilizados nas Estações de Tratamento de Água e Esgoto. Os materiais adsorventes produzidos foram caracterizados com relação a análise elementar (CHN), TGA, FT-IR, FT-Raman, FRX, Hidrofobicidade/Hidrofilicidade, BET/BJH, PCZ, Titulação de Boehm modificada, MEV/EDS. Foram realizados estudos de adsorção com fármacos e corantes, para investigação do equilíbrio, cinética e termodinâmica da adsorção, além de estudos com efluentes sintéticos (simulado). A primeira investigação (Artigo 1) avaliou o potencial de utilização do material adsorvente híbrido obtido de resíduo de serragem de madeira (*Ayous*, *Triplochiton scleroxylon*) junto ao alcoxissilano (APTES) na remoção do corante Azul de Procion MX-R em efluentes. Verificou-se que o material híbrido (produzido com inserção do APTES - grupamento amina – NH₂) possibilitou uma maior capacidade de adsorção do que a serragem pura (com incrementos de até 21,6 vezes na capacidade de adsorção, para a temperatura de 50°C), sendo identificado que o mecanismo preponderante para adsorção foi a atração eletrostática. O segundo artigo apresenta a avaliação de materiais adsorventes compósitos obtidos do biochar de caroço de abacate (*Persea americana*) junto ao metilpolissiloxano (MK) na remoção do antibiótico Ciprofloxacina em águas, que se diferenciaram em relação às etapas utilizadas no processo sol-gel, foco do estudo. Verificou-se que o material compósito (R2) produzido em 2 etapas, possibilitou um incremento na área superficial (580 m².g⁻¹ para R2 versus 115 m².g⁻¹ para R1 – 1 etapa) e no volume de poros (0,364 cm³.g⁻¹ para R2 versus 0,0713 cm³.g⁻¹ para R1), sendo avaliado que o mecanismo de preenchimento de poros foi preponderante no processo de adsorção. Além de possibilitar uma maior estabilidade térmica para o material, a adição do metilpolissiloxano propiciou, para o R2, uma maior capacidade de adsorção da Ciprofloxacina, demonstrando que o procedimento de 2 etapas mais adequado para produção deste material compósito. O terceiro artigo avaliou a produção de um

material adsorvente híbrido a partir de uma argila bentonita (montmorilonita) junto ao alcoxissilano (TMSPDETA) para remoção dos corantes Azul Brilhante de Remazol R (RB-19) e Verde Reativo 19 (RG-19) em efluentes. Apesar do enxerto de TMSPDETA na superfície da argila montmorilonita ter diminuído sua superfície específica, bem como o volume de poros, a inserção dos grupos -NH e NH₂ alterou significativamente propriedades importantes para adsorção dos corantes aniônicos RB-19 e RG-19 avaliados, sendo obtidos, Q_{máx} de 178,8 mg.g⁻¹ para o RB-19 e de 361,1 mg.g⁻¹ para o RG-19 (20°C), compatíveis com adsorventes amplamente utilizados na literatura. Ainda o material híbrido possibilitou uma eficiência de remoção de 97,67% de um efluente sintético de indústria têxtil, demonstrando potencial de aplicação prática. Por fim, conclui-se que os materiais híbridos e compósitos desenvolvidos são eficientes para a remoção dos adsorvatos avaliados, sendo uma opção ao carvão ativado comercial, devendo-se realizar uma avaliação da viabilidade técnica e econômica da sua aplicação em Estações de Tratamento de Água e Esgoto.

Palavras-chave: Adsorção, Compósitos, Corantes, Híbridos, Fármacos.

ABSTRACT

This thesis evaluated the development of hybrid and composite adsorbent materials from different precursors by the sol-gel method, focusing on the removal of drugs and dyes in water. As precursors, agro-industrial waste (wood sawdust and avocado pit residue) and clay (alternative and low-cost adsorbent material) were used, in addition to alkoxy silanes (APTES, MK and TMSPDETA), aiming to increase sustainability (environmental and economic) of the adsorbents used in Water and Wastewater Treatment Plants. The adsorbent materials produced were characterized with respect to elemental analysis (CHN), TGA, FT-IR, FT-Raman, FRX, Hydrophobicity/Hydrophilicity, BET/BJH, PCZ, Modified Boehm Titration, SEM/EDS. Adsorption studies with drugs and dyes were carried out to investigate the balance, kinetics and thermodynamics of adsorption, in addition to studies with synthetic effluents (simulated). The first investigation (Article 1) evaluated the potential use of the hybrid adsorbent material obtained from wood sawdust residue (*Ayous*, *Triplochiton scleroxylon*) together with alkoxy silane (APTES) in the removal of Procione Blue MX-R dye in effluents. It was verified that the hybrid material (produced with the insertion of APTES - amine group - NH_2) enabled a greater adsorption capacity than pure sawdust (with increments of up to 21.6 times in the adsorption capacity, for a temperature of 50°C), and identified that the predominant mechanism for adsorption was electrostatic attraction. The second article presents the evaluation of composite adsorbent materials obtained from biochar of avocado seed (*Persea americana*) together with *methylpolysiloxane* (MK) in the removal of the antibiotic Ciprofloxacin in water, which differed in relation to the steps used in the sol-gel process, focus of the study. It was verified that the composite material (R2) produced in 2 stages, allowed an increase in the surface area ($580 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for R2 versus $115 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for R1 – 1 stage) and in the pore volume ($0.364 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ for R2 versus $0.0713 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ for R1), and it was evaluated that the pore filling mechanism was predominant in the adsorption process. In addition to providing greater thermal stability for the material, the addition of *methylpolysiloxane* provided, for R2, a greater adsorption capacity of Ciprofloxacin, demonstrating that the 2-step procedure is more suitable for the production of this composite material. The third article evaluated the production of a hybrid adsorbent material from a bentonite clay (montmorillonite) together with *alkoxy silane* (TMSPDETA) for removing the dyes Brilliant Blue of Remazol R (RB-19) and Reactive

Green 19 (RG-19) in effluents. Despite the TMSPDETA graft on the surface of the montmorillonite clay having reduced its specific surface, as well as the pore volume, the insertion of the -NH and NH₂ groups significantly altered important properties for the adsorption of the anionic dyes RB-19 and RG-19 evaluated, being obtained, Q_{max} of 178.8 mg.g⁻¹ for RB-19 and 361.1 mg.g⁻¹ for RG-19 (20°C), compatible with adsorbents widely used in the literature. The hybrid material also allowed a removal efficiency of 97.67% of a synthetic effluent from the textile industry, demonstrating potential for practical application. Finally, it is concluded that the hybrid and composite materials developed are efficient for the removal of the evaluated adsorbates, being an option to commercial activated carbon, and an evaluation of the technical and economic feasibility for its application in Water and Wastewater Treatment Plants should be carried out.

Keywords: Adsorption, Composites, Dyes, Hybrid materials, Pharmaceuticals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fontes de CPEs e distribuição no ambiente	23
Figura 2.2 - Representação esquemática da dissociação de um corante aniônico (Laranja Ácido 20) (a) e um catiônico (Amarelo básico 2) (b)	43
Figura 2.3 - Processo de adsorção	48
Figura 2.4 - Etapas do processo de adsorção	49
Figura 2.5 - Grupos funcionais presentes em materiais adsorventes.....	67
Figura 2.6 - Grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos adsorventes carbonosos.....	68
Figura 2.7 - Estrutura da Montmorilonita	68
Figura 2.8 - Estrutura química do APTES	77
Figura 2.9 - Estrutura química do TMSPDETA.....	77
Figura 2.10 - Estrutura química do TEOS	78
Figura 2.11 - Estrutura química do MK.....	78
Figura 2.12 - Representação de classes de materiais híbridos/compósitos.....	79
Figura 2.13 - Materiais Híbridos Classe II	80
Figura 2.14 - Estruturas químicas do MK e do H44.....	82
Figura 3.1 - Programa Experimental	85
Figura 3.2 - Preparo dos materiais híbrido/compósitos (refluxo)	88
Figura 3.3 - Lavagem dos materiais com água destilada / Etanol (50% v/v)	88
Figura 3.4 - Material encaminhado para secagem	88
Figura 3.5 - Realização do maceramento	88
Figura 3.6 - Peneiramento (#53 μm)	88
Figura 3.7 - Armazenamento.....	88
Figura 3.8 - Policondensação do MK (precursor M2)	89
Figura 3.9 - Mistura do precursor M1	89
Figura 3.10 - Material encaminhado para secagem	90
Figura 3.11 - Realização do maceramento.....	90
Figura 3.12 - Peneiramento (#53 μm)	90
Figura 3.13 - Ensaio de Hidrofobicidade/Hidrofilicidade.....	93
Figura 3.14 - Mesa agitadora horizontal.....	104
Figura 3.15 - Espectrofotômetro UV-VIS.....	104

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Classificação dos principais fármacos consumidos atualmente de acordo com suas propriedades terapêuticas.....	32
Quadro 2.2 - Classificação dos corantes têxteis com relação ao grupo cromóforo...	41
Quadro 2.3 - Características da Fisissorção e da Quimissorção.....	50
Quadro 2.4 - Classificação dos materiais porosos com base no diâmetro de poros segundo a IUPAC.....	65
Quadro 3.1 - Materiais híbridos/compósitos avaliados.....	84
Quadro 3.2 - Propriedades físicas, químicas, mineralógicas e microestruturais avaliadas para os adsorventes híbridos/compósitos	91
Quadro 3.3 - Informações dos adsorvatos utilizados nos trabalhos	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Concentrações encontradas de fármacos em esgotos domésticos e industriais por todo mundo	34
Tabela 2.2 - Tecnologias utilizadas para tratamento convencional de água e esgoto e eficiências de remoção de fármacos e outros CPEs	35
Tabela 2.3 - Tecnologias utilizadas para tratamento avançado de água e esgoto e eficiências de remoção de fármacos e outros CPEs	36
Tabela 2.4 - Adsorventes utilizados para remoção de fármacos e capacidades de adsorção obtidas	37
Tabela 2.5 - Adsorventes utilizados para remoção de corantes reativos e capacidades de adsorção obtidas.	46
Tabela 3.1 - Parâmetros de produção dos adsorventes híbridos/compósitos / Processo 1 etapa/2 etapas.....	87
Tabela 3.2 - Materiais híbridos/compósitos e adsorvatos avaliados e condições experimentais dos estudos de adsorção	100
Tabela 3.3 - Concentrações utilizadas para obtenção das curvas de calibração e comprimentos de onda obtidos para cada contaminante avaliado neste trabalho ..	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES – *3-Aminopropyltriethoxysilane*

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

CCL – Contaminant Candidate List

CECs - Contaminants of Emerging Concern

CHN – Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CPEs – Contaminantes de Preocupação Emergente

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FRX – Fluorescência de Raios-X

FT-IR – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

FT-Raman – Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier

GAC – Carvão Ativado Granular

Ka – Constante de acidez

LDQ – Limite de Quantificação

MK – *Methylpolysiloxane*

MMT – Montmorilonita

NORMAN – Rede de Laboratórios de Referência, Centros e Organizações relacionadas para o Monitoramento de Substâncias Ambientais Emergentes

OECD – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

PAC – Carvão Ativado Pulverizado

PCZ – Ponto de Carga Zero

pH – Potencial Hidrogeniônico

pKa – Potencial da constante de acidez ($-\log K_a$)

PNEC – Concentração sem efeito previsto

POAs – Processos Oxidativos Avançados

RCD – Resíduo de Construção e Demolição

RB-19 – Reactive Blue 19 – Azul reativo 19

RG-19 – Reactive Green 19 – Verde reativo 19

TMSPDETA – *N-(3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine*

UASB – Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 MOTIVAÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Objetivo geral	19
1.2.2 Objetivos específicos	19
1.3 ESTRUTURA DA TESE	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	21
2.1.1 Fármacos	29
2.2 CORANTES SINTÉTICOS	38
2.3 ADSORÇÃO	47
2.3.1 Fundamentos do processo de adsorção	50
2.3.1.1 Equilíbrio da adsorção.....	50
2.3.1.2 Cinética de adsorção.....	54
2.3.1.3 Termodinâmica da adsorção	60
2.3.2 Fatores que interferem no processo de adsorção	62
2.3.2.1 Características do adsorvente.....	62
2.3.2.2 Características do adsorvato.....	71
2.3.2.3 Características do meio.....	71
2.4 ADSORVENTES HÍBRIDOS E COMPÓSITOS	74
2.4.1 Processo sol-gel	76
2.4.2 Considerações sobre adsorventes modificados com APTES, MK e TMSPDETA	80
2.4.2.1 Adsorventes modificados com APTES	80
2.4.2.2 Adsorventes modificados com MK	81
2.4.2.3 Adsorventes modificados com TMSPDETA	83
3 METODOLOGIA	84
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	85
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	85
3.2.1 Materiais precursores	85
3.2.2 Preparo dos materiais adsorventes	86
3.2.2.1 Processo em 1 etapa.....	86

3.2.2.2 Processo em 2 etapas.....	89
3.2.3 Caracterização dos materiais adsorventes.....	90
3.2.3.1 Análise elementar (CHN).....	91
3.2.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	91
3.2.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	92
3.2.3.4 Espectroscopia RAMAN (FT-Raman).....	92
3.2.3.5 Fluorescência de raios-X (FRX)	93
3.2.3.6 Hidrofobicidade e Hidrofilicidade pela Adsorção de vapores (Água e n-heptano)	93
3.2.3.7 Isotermas de Adsorção/dessorção de nitrogênio usando os métodos BET e BJH	94
3.2.3.8 Ponto de Carga Zero (PCZ)	94
3.2.3.9 Titulação de Boehm modificada	95
3.2.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	96
3.2.4 Avaliação do processo de adsorção	96
3.2.4.1 Adsorventes e Adsorvatos.....	96
3.2.4.2 Condições do meio.....	97
3.2.4.3 Procedimentos realizados nos estudos de adsorção	101
3.2.5 Análise de dados de cinética e equilíbrio	104
4 RESULTADOS.....	106
4.1 ARTIGO 1.....	106
4.2 ARTIGO 2.....	148
4.3 ARTIGO 3.....	193
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	239
5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	242
REFERÊNCIAS.....	243
APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS CONTAMINANTES (FÁRMACOS E CORANTES) AVALIADOS.....	279

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

O tratamento dos esgotos domésticos e industriais cumpre um papel de suma importância para evitar a contaminação dos recursos hídricos, no entanto, muitas vezes, o tratamento, quando presente, é do tipo convencional, não estando preparado para remover de forma eficiente diversos tipos de contaminantes, como fármacos, corantes sintéticos, pesticidas, hormônios, nutrientes, dentre outros (MONTAGNER; VIDAL; ACABAYA, 2017; RAMÍREZ-MORALES *et al.*, 2020; RIZZO *et al.*, 2019). Ainda, o tratamento convencional não possibilita o reuso dos efluentes, e, dentro da temática de economia circular, é importante que alternativas de tratamento avançado sejam consideradas, visando a melhoria da qualidade dos efluentes que irão retornar ao ambiente, uma vez que a água é um recurso essencial, mas limitado e que deve ser cuidadosamente alocado e usado (EC, 2015; ONU, 2018a).

Na última década, vestígios de contaminantes (incluindo corantes sintéticos e produtos farmacêuticos), normalmente em concentrações de nanogramas até miligramas por litro, foram relatados no ciclo da água em todo mundo, incluindo águas superficiais, águas residuais, águas subterrâneas e em água de consumo humano (DER BEEK *et al.*, 2016; DULIO *et al.*, 2018; RAMÍREZ-MORALES *et al.*, 2020; VACCHI *et al.* 2016). Apesar dos efeitos destes poluentes na saúde humana e no ambiente ainda serem parcialmente desconhecidos, estudos apontam que estes compostos têm propriedades mutagênicas e carcinogênicas, promovem toxicidade crônica, desregulação endócrina em humanos e na fauna aquática, e o desenvolvimento de resistência bacterias (AQUINO *et al.*, 2014; BRODIN *et al.*, 2013, KATRI *et al.*, 2018; KIDD *et al.*, 2007, LELLIS *et al.*, 2019; MOMPELAT; LE BOT; THOMAS, 2009, PEREIRA *et al.*, 2015, SILVA *et al.*, 2012; VACCHI *et al.* 2016).

No Brasil, especialmente, tem-se uma preocupação crescente com relação a presença destes contaminantes em águas, pelo tratamento de esgotos industriais (dentre eles os têxteis) e hospitalares ainda ser incipiente no país (e quando presente, muitas vezes estar limitado ao tratamento convencional, que não remove estes contaminantes de forma eficiente) (SOUZA; FÉRIS, 2016; VECCHIA *et al.*, 2009), mas também, devido ao baixo índice de coleta de esgotos sanitários (54,1% do esgoto gerado no país é coletado), e de tratamento (49,1% do esgoto coletado é tratado)

(BRASIL, 2019). Tudo isto, somado a falta de legislação específica sobre o lançamento, destes contaminantes (como fármacos e corantes) em águas brasileiras, e a falta de fiscalização, no geral, tem favorecido o aumento da poluição dos corpos hídricos, com consequências desastrosas para o meio ambiente e para a qualidade de vida da população, que vem sendo exposta a estes contaminantes (ROCHA; KLIGERMAN; OLIVEIRA, 2019).

Desta forma, a implantação de tecnologias de tratamento avançado nas ETEs e ETAs, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), as Membranas de ultrafiltração e nanofiltração e a Adsorção, é de extrema importância para reduzir o nível destes contaminantes nas águas superficiais e de consumo humano, no entanto, muitas vezes, o uso destas tecnologias é inviabilizado pelo seu alto custo (GHOLAMI *et al.*, 2020; GOMES *et al.*, 2017; HOU *et al.*, 2019; KAMRANI; AKBARI; IEHI, 2018; WANG; HU; WANG, 2018). Dentro desta temática, a Diretiva 2013/39 UE (EU, 2013) afirma que existe uma necessidade urgente de se desenvolver tecnologias inovadoras para o tratamento avançado de águas, que possibilitem uma relação custo-eficácia mais equilibrada.

Dentre as alternativas de tratamento disponíveis para remoção de fármacos e corantes de águas, a adsorção vem se destacando pela elevada eficiência e custo-benefício do processo, além de possibilitar o aproveitamento de resíduos sólidos como materiais adsorventes (MARTUCCI *et al.*, 2012; QUESADA, *et al.*, 2019; RAKIĆ *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2020; SPAOLONZI *et al.*, 2022). Atualmente, o carvão ativado vem sendo o material adsorvente mais utilizado no mundo, no entanto, seu processo de obtenção ainda possui um alto custo se comparado com adsorventes alternativos, e a sua disponibilidade é inferior a demanda, existindo uma lacuna no mercado para novos materiais adsorventes (CRINI *et al.*, 2019).

Os materiais híbridos e compósitos vêm ganhando destaque recentemente entre a variedade de adsorventes alternativos disponíveis, devido as vantagens fornecidas da combinação de materiais nas suas propriedades, possibilitando maior estabilidade térmica, química e mecânica, resistência a solventes e ácidos, com incremento na tenacidade e flexibilidade, o que contribui para uma maior aplicabilidade comercial (SAMIEY; CHENG; WU, 2014). Ainda, esta combinação também pode incrementar as propriedades envolvidas diretamente no processo de adsorção, contribuindo para a ocorrência de interações entre as moléculas dos

contaminantes e o material adsorvente, e facilitando a remoção destes compostos (ALMEIDA; PIRES; AIROLDI, 2012).

No entanto, apesar destas vantagens, pelo fato de existir diversas possibilidades na formação dos materiais híbridos e compósitos, e conseqüentemente, de propriedades a serem potencializadas, estudos a utilização destes materiais, e principalmente com a utilização de resíduos sólidos, para remoção de contaminantes ainda são incipientes (GRASSI *et al.*, 2012; RASHED, 2013; SALAMA, HESEMANN, 2018; SALAMA; 2019; TAPIA-OROZCO *et al.*, 2016). Isto, aliado a possibilidade de redução de custos no processo de produção dos materiais adsorventes orgânicos-inorgânicos, a vantagem de promover a valorização dos resíduos e o desvio de aterros sanitários, estando dentro da visão de economia circular, demonstram a importância de se desenvolver estudos nesta linha (KAYAN, 2018; SAMIEY; CHENG; WU, 2014; SADRAEI *et al.*, 2019).

No desenvolvimento de materiais híbridos e compósitos com o método sol-gel, se possibilita a funcionalização de materiais melhorando suas propriedades, de acordo com o tipo de precursor utilizado. Na produção de materiais adsorventes para remoção de contaminantes, os alcoxissilanos com radical amina (como o APTES 3-*Aminopropyltriethoxysilane* e o TMSPDETA *N-(3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine*) são muito utilizados, pois promovem a inclusão de nucleófilos que contribuem para a adsorção de corantes aniônicos, por exemplo (WAMBA *et al.*, 2018). Já os siloxanos, como o MK (methylpolysiloxane), possuem um papel na formação de uma estrutura de poros incrementando as capacidades de adsorção das biomassas, em conjunto com outras diversas vantagens em relação a resistência térmica e estabilidade química dos materiais (DOS REIS *et al.*, 2016).

A partir de estudos prévios, verificou-se lacunas referentes a produção de materiais adsorventes híbridos e compósitos a partir de serragem de madeira de Ayous, caroço de abacate e argila montmorilonita, com o APTES, MK e o TMSPDETA, respectivamente. Uma vez que estes materiais são gerados em abundância, conforme discutido no decorrer da tese, bem como possuem um potencial de serem utilizados como materiais adsorventes, se justifica a necessidade de estudos sobre o tema.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa foi desenvolver materiais adsorventes híbridos e compósitos alternativos com o foco na remoção de contaminantes (corantes sintéticos e fármacos) em águas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar materiais híbridos e compósitos a partir de precursores orgânicos e inorgânicos pelo método sol-gel;

- Caracterizar os materiais adsorventes híbridos e compósitos produzidos com relação as propriedades texturais, morfologia, grupos funcionais presentes na superfície e propriedades relacionadas a estes;

- Investigar a influência do tipo de adsorvente, do pH da solução, do tempo de contato, da temperatura e da concentração inicial de adsorvente na capacidade máxima de adsorção de fármacos e corantes selecionados previamente;

- Modelar os dados de cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção utilizando modelos consolidados pela literatura;

- Inferir sobre os mecanismos envolvidos na adsorção dos fármacos e corantes selecionados pelos adsorventes sintetizados;

- Comparar a eficiência dos materiais adsorventes produzidos na remoção dos fármacos e corantes selecionados em relação ao carvão ativado comercial e a outros adsorventes utilizados na literatura.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Essa tese está dividida em 5 capítulos, sendo que o primeiro capítulo apresenta a introdução, a contextualização, os problemas de pesquisa, os objetivos e a estrutura da tese.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a temática abordada neste trabalho: Contaminantes de Preocupação Emergente, Fármacos, Corantes, Adsorção aplicada ao tratamento de água e efluentes e os principais Materiais Adsorventes utilizados em processos de adsorção. Também são apresentados conceitos sobre os Materiais Híbridos e compósitos, processo sol-gel e os alcoxissilanos e o siloxano utilizados para a produção dos materiais híbridos e compósitos desenvolvidos durante o trabalho de doutoramento. Por fim, apresenta-se as principais lacunas da literatura quanto ao desenvolvimento de materiais híbridos e compósitos a partir dos materiais estudados.

O capítulo 3 apresenta os procedimentos metodológicos utilizados para a produção dos materiais adsorventes híbridos e compósitos, bem como as etapas envolvidas na avaliação do desempenho dos mesmos para remoção dos fármacos/corantes avaliados.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos com os estudos realizados a partir dos três artigos que compõem esta tese. Por fim, no capítulo 5 são sumarizadas as principais conclusões obtidas e recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

O uso da água pelas atividades humanas causa diversos impactos em sua disponibilidade, tanto em quantidade quanto em qualidade. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU, 2017; 2021) e Qadir *et al.* (2020), cerca de 380 bilhões de m³ de esgoto são gerados no mundo, sendo que mais de 80% deste volume (aproximadamente 20% do volume de água que corre nos rios por todo mundo) não recebe nenhum tipo de tratamento (ONU, 2021b; QADIR *et al.*, 2020; VON SPERLLING, 2006).

O lançamento de esgotos domésticos e industriais *in natura*, assim como a baixa eficiência do tratamento adotado (quando este está presente) impacta diretamente na qualidade da água disponível para abastecimento humano. Um retrato disto é o fato de aproximadamente 90% dos mananciais utilizados no abastecimento de água nas cidades estarem contaminados (GEISSEN *et al.*, 2015). Isto é preocupante, uma vez que a demanda por água aumenta a cada ano devido à fatores como mudanças climáticas, superpopulação, industrialização, padrões de consumo insustentáveis e degradação ambiental (ONU, 2018b; OUGOUGDAL *et al.*, 2020).

Só nos últimos 100 anos, a demanda mundial de água teve um aumento de 600%, chegando em 2016 com um valor aproximado de 4.600 km³ por ano, sobre o qual espera-se um acréscimo de 20% a 30% até 2050 (BUREK *et al.*, 2016; WADA *et al.*, 2016). Esta alta demanda de água somada ao elevado índice de contaminação dos mananciais de abastecimento faz com que sejam necessárias tecnologias de tratamento cada vez mais avançadas (e com maiores custos) para atender a população, e tornando mais distante a universalização do saneamento.

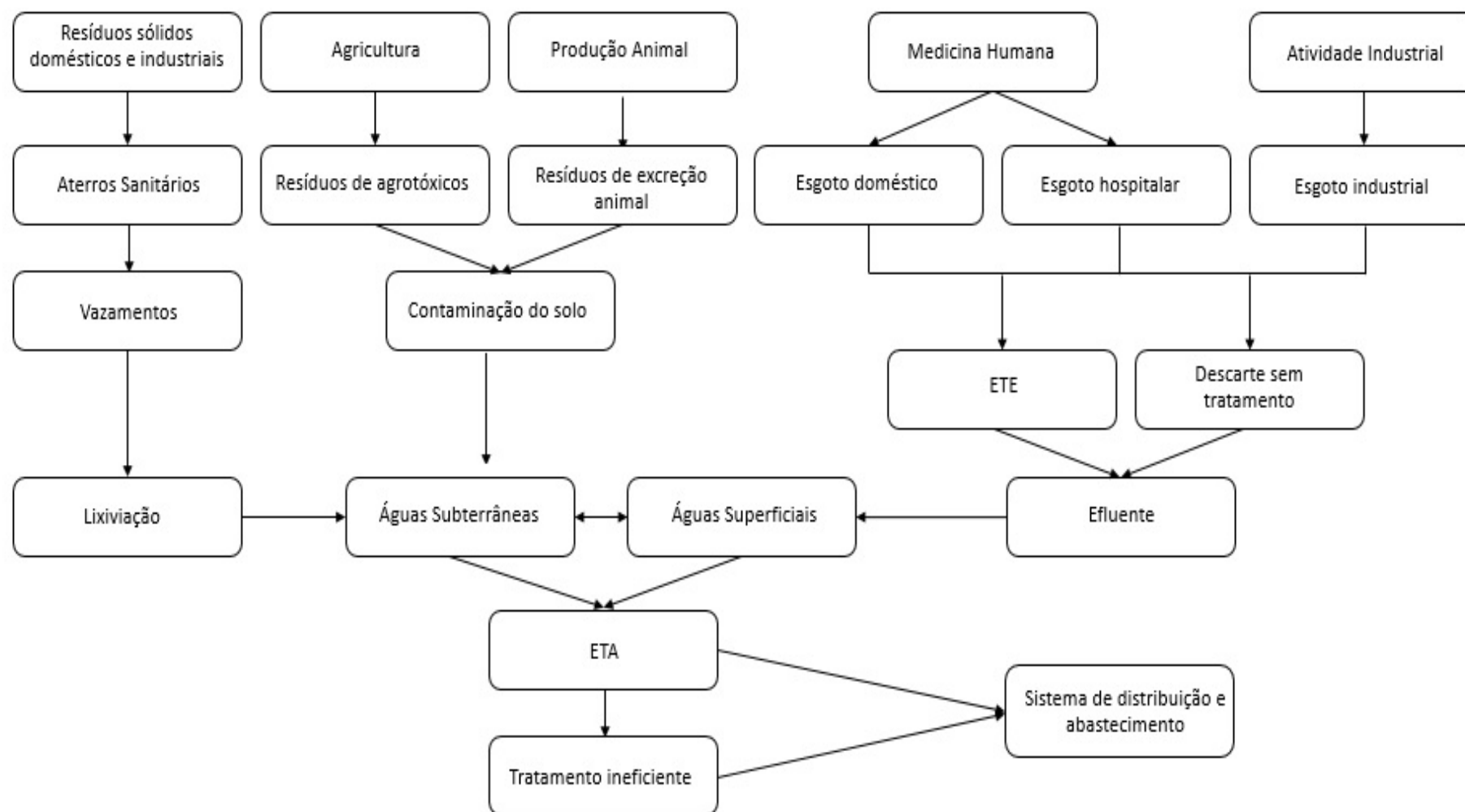
Além dos poluentes já conhecidos e monitorados nas águas, estudos sobre a qualidade de águas tratadas em ETA (Estações de Tratamento de Água) têm verificado a presença de diversas substâncias com possíveis efeitos toxicológicos aos seres humanos e ao meio ambiente, mesmo em concentrações extremamente baixas (da ordem de ng.L⁻¹ a µg.L⁻¹). Essas substâncias, que até então eram desconhecidas ou não monitoradas, vêm demonstrando serem potenciais causadoras de diversos impactos aos seres vivos devido a exposição crônica às mesmas (BAKEN *et al.*, 2018; GEISSEN *et al.*, 2015; SCHRIKS *et al.*, 2010; YADAV *et al.*, 2021, TRÖGER *et al.*, 2021).

Estes contaminantes são oriundos da grande variedade de atividades urbanas, manufatureiras e agrícolas (Figura 2.1) - podendo também ser de ocorrência natural, (NAIDU *et al.*, 2016). Eles abrangem várias classes de compostos, como fármacos de uso humano e veterinário, hormônios, produtos cosméticos e de higiene pessoal, retardantes de chama, produtos de desinfecção, aditivos da gasolina, organometálicos, surfactantes, biocidas, pesticidas dentre outros (NORMAN, 2016).

O nome “Contaminantes de Preocupação Emergente” (CPEs) foi dado pelo fato da detecção dessas na água e no ambiente ser recente (a partir da década de 1990), devido a sua introdução no meio ambiente ter ocorrido há pouco tempo, ou pelo avanço das técnicas analíticas ter permitido sua detecção apenas recentemente ou ainda por seu potencial de trazer danos ao meio ambiente e à saúde humana ser até então desconhecido e agora estudos vem demonstrando seus impactos (BARBOSA *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2018). Assim, pouco se conhece sobre os efeitos desses contaminantes no ecossistema e na saúde humana, não se tendo ainda uma legislação que os inclua nos programas de monitoramento de rotina e que exija o controle de seu lançamento no ambiente (USGS, 2021).

A preocupação acerca dos CPEs teve início no final dos anos 1990 e início dos anos 2000, a partir da publicação de resultados de pesquisas científicas que avaliaram a presença de contaminantes sem regulação em águas, dando-se destaque para a pesquisa de Kolpin *et al.* (2002), que verificaram a presença de fármacos, hormônios e outros contaminantes oriundos de esgotos domésticos, em córregos nos Estados Unidos, alertando sobre seus possíveis impactos nos ecossistemas e na saúde humana.

Figura 2.1 - Fontes de CPEs e distribuição no ambiente



Fonte: Adaptado de Sophia e Lima (2018).

Com o crescimento das pesquisas científicas e possíveis evidências do perigo destes “novos contaminantes” começou a se ter o surgimento de regulações embasadas no princípio da precaução, para tentar conhecer estes contaminantes e estudar seus efeitos. Uma destas regulações é uma emenda realizada em 1996 na lei da água potável dos Estados Unidos (*Safe Drinking Water Act*) que exigiu que a Agência de Proteção Ambiental americana (USEPA), realizasse o monitoramento de substâncias até então não regulamentadas, mas que estivessem presentes na água para consumo humano, e, estudasse os efeitos destas na saúde, sua ocorrência e seus níveis de exposição (USEPA, 2021a; KRETCHIK, 2002). Além de realizar o monitoramento, a USEPA deve publicar os resultados de concentração obtidos e sua avaliação de risco à saúde e meio ambiente, e decidir se deve ou não regular estes compostos (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020).

Uma outra regulação surgiu na Europa, a “*Water Framework*” (EU, 2000), que estabeleceu diretrizes para o uso sustentável da água em toda Europa de forma a garantir o abastecimento de água potável para a população. Para atingir este objetivo, os Estados-Membros são obrigados a monitorar e eliminar poluentes perigosos prioritários dos ecossistemas aquáticos, contidos na Lista de Substâncias Prioritárias, elaborada por a partir de uma avaliação criteriosa de órgãos que realizam a identificação e o monitoramento de novos contaminantes por toda a Europa, dentre eles o Comitê Científico de Toxicidade, Ecotoxicidade e Ambiente da União Europeia (CSTEE), órgãos dos Estados-Membros, do Parlamento Europeu e da Agência Europeia do Ambiente, organizações empresariais e a comunidade científica (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020).

Esforços estão sendo realizados para confirmar os impactos destes contaminantes, e para restringir o seu uso. Um exemplo disso foi a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), realizada em 2001, e da qual o Brasil é signatário. Por meio dessa Convenção foi possível a criação de mecanismos de regulação, redução e banimento de algumas substâncias tóxicas perigosas, denominadas “poluentes orgânicos persistentes - POPs”, dentre elas, pesticidas, como DDT, aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex, toxafeno e outros compostos como as bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e furanos (SÃO PAULO, 2021; ONU, 2021a).

Na Europa, Estados Unidos, Canadá, Austrália, Japão, dentre outros países, diversas listas de “vigilância” e “priorização” começaram a ser elaboradas a partir do

monitoramento e identificação de novos contaminantes no ambiente, dentre elas, a CCL (Contaminant Candidate List) dos Estados Unidos (USEPA, 2021b, 2021c), a KEMIWWSUS (Wastewater Suspect List based on Swedish Product Data) da Suécia (SUÉCIA, 2019), a Canadian PBiT - Persistent, Bioaccumulative and inherently Toxic Substances (CANADÁ, 2014) (MONTAGNER; VIDAL; ACABAYA, 2017).

Em 2005, a Comissão Europeia criou o projeto NORMAN (Network of Reference Laboratories, Research Centres and Related Organisations For Monitoring of Emerging Environmental Substances), uma rede de colaboração entre diversos laboratórios, centros de pesquisa e organizações com a finalidade de identificar possíveis substâncias e/ou poluentes emergentes que possam ter impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana (DULIO; SLOBODNIK, 2009). De início, a rede NORMAN abrangia apenas países da União Europeia, mas devido seus avanços, novos países se tornaram participantes da rede que atualmente abrange a Europa, América do Norte (Canadá e Estados Unidos), Ásia (China) e Oceania (Austrália) (NORMAN, 2021a).

A NORMAN List of Emerging Substances (Lista de Substâncias Emergentes) é formada a partir de uma lista “macro”, a NORMAN Suspect List, que contém possíveis contaminantes relevantes para monitoramento ambiental e abrange as listas de substâncias emergentes identificadas e de substâncias prioritárias elaboradas pelos países membros (dentre elas a CCL, KEMIWWSUS e PBiT citadas acima) (NORMAN, 2021b).

A partir da identificação de uma nova substância com potenciais efeitos ecotoxicológicos pelas instituições e países que compõem a rede NORMAN, é feita uma avaliação desta substância pelo comitê da rede, que decide, de acordo com as definições adotadas, e por meio de uma classificação criteriosa, se este será inserido na Lista de Substâncias Emergentes (DULIO; VON DER OHEN, 2013; NORMAN, 2021b).

Por ser um termo abrangente, é importante ressaltar que existem diferentes definições para “Poluentes Emergentes”, “Substâncias Emergentes”, “Contaminantes Emergentes” e “Contaminantes de Preocupação Emergente”, e que muitas vezes, na literatura, esses termos são utilizados como sinônimos. A rede NORMAN adota os conceitos “Poluente Emergente” e “Substância Emergente”, e seus significados são descritos a seguir.

[...] poluentes emergentes são substâncias que não estão incluídas atualmente nos programas de monitoramento ambiental de rotina e que podem ser candidatas a legislação futura devido aos seus efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente e/ou persistência. (NORMAN, 2021c).

Este conceito se diferencia de “Substância Emergente”:

[...] substância que foi detectada no meio ambiente, mas que atualmente não está incluída nos programas de monitoramento de rotina e cujo destino, comportamento e efeitos (eco) toxicológicos não são bem compreendidos. (NORMAN, 2021c).

O termo “Poluente Emergente” também é adotado pela Organização Mundial da Saúde, que o define como:

[...] qualquer produto químico sintético ou de ocorrência natural ou qualquer microorganismo que não seja comumente monitorado ou regulado no meio ambiente, mas que tenha potenciais efeitos ecológicos e/ ou à saúde humana. (OMS, 2021).

Outro termo muito usado na literatura deste tema é “Contaminante Emergente” ou “Contaminante de Preocupação Emergente” (CPE) (que vem sendo utilizado mais recentemente) cuja definição é apresentada pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos):

[...] produto químico e/ou outro tipo de substância que não têm um padrão regulatório, sendo recentemente “descoberto” em matrizes aquáticas e terrestres (muitas vezes devido aos níveis de detecção de química analítica aprimorados) e que tem o potencial de causar efeitos deletérios no meio ambiente e a saúde humana em concentrações extremamente pequenas. Por serem descobertos recentemente, ainda não estão incluídos atualmente em programas de monitoramento de rotina e podem ser candidatas a regulamentação futura dependendo de sua (eco) toxicidade, efeitos potenciais para a saúde, percepção pública e frequência de ocorrência na mídia ambiental. (USEPA, 2008).

É importante ressaltar que os “Contaminantes de Preocupação Emergente” (CECs - *Contaminants of Emerging Concern*) não são necessariamente novos produtos químicos ou substâncias, neste grupo são incluídos poluentes que muitas vezes estiveram presentes no meio ambiente, mas cuja presença e importância só agora está sendo avaliada (USEPA, 2008).

O termo “Contaminante Emergente” ou “Contaminante de Preocupação Emergente” também é adotado pela USGS (Serviço Geológico dos Estados Unidos):

[...] uma substância química, de ocorrência natural ou antrópica, ou qualquer microorganismo que não é normalmente controlado no ambiente, mas que tem potencial para entrar no ambiente e causar efeitos adversos ecológicos e (ou) sobre a saúde humana, sendo estes efeitos conhecidos ou suspeitos. (USGS, 2021).

Apesar das diferenças entre as definições apresentadas, todas abordam o potencial destas substâncias causarem efeitos adversos a saúde humana e ao meio ambiente, efeitos estes que não são totalmente compreendidos, além da falta de legislação para o seu controle ambiental. Desta forma, neste trabalho será utilizado o termo “Contaminantes de Preocupação Emergente”, definido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2008), considerando que esta definição abrange as apresentadas para “substâncias emergentes” e “poluentes emergentes” pela rede NORMAN (NORMAN, 2021c) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2021).

Os “Compostos de Preocupação Emergente” são uma classe muito heterogênea de compostos que apresentam características distintas. Diversas classificações para esses compostos estão presentes na literatura, considerando, principalmente, sua estrutura química e propriedades, finalidade de utilização e ou efeitos, respectivamente nesta ordem de importância (KÜMMERER, 2011). A classificação seguida neste trabalho é a proposta pela rede NORMAN (NORMAN, 2016).

A maioria dos Contaminantes de Preocupação Emergente não é facilmente biodegradada ou hidrolisada em condições ambientais, além de possuir alta mobilidade no meio ambiente, o que aumenta a preocupação sobre seus possíveis efeitos (MAJUMDER; GUPTA; GUPTA, 2019), que estão relacionados a sua ecotoxicidade (carcinogênicos, mutagênicos, citotóxicos, genotóxicos, neurotóxicos, cardiotoxicos danos ao sistema reprodutor, respiratório, hormonal e imunológico, podendo ser letais) e a possibilidade de bioacumulação em seres vivos (GADELHA *et al.*, 2019; SAIDULU *et al.*, 2021).

Alguns estudos já identificaram que os CPEs podem causar efeitos em organismos aquáticos e terrestres, como a ocorrência de feminização e desfeminização de espécies, alterações nos órgãos reprodutivos e impacto nas taxas de reprodução (BOLONG *et al.*, 2009; YANG; SONG; LIM, 2020), alterações hormonais, indução de diabetes e obesidade (ARLOS *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2021; PREDIERI *et al.*, 2020; TETZLAFF *et al.*, 2021; VILELA; BASSIN; PEIXOTO, 2018), alterações neurológicas e comportamentais, disfunções no sistema imunológico, problemas cardiovasculares e renais (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; VARGAS, VAZQUEZ-ROIG *et al.*, 2012, YADAV *et al.*, 2021). Uma vez que muitos destes

compostos podem alterar a divisão de células em organismos, dependendo de sua concentração, a literatura relata ainda a ocorrência de efeitos mutagênicos e carcinogênicos (HO *et al.*, 2020; BRÜSCHWEILER; MERLOT, 2017). Além disso, existe uma grande preocupação com relação ao desenvolvimento de microrganismos mais resistentes pela exposição à antibióticos descartados no ambiente (CHATURVEDI *et al.*, 2021; REICHERT *et al.*, 2019, 2021).

Devido à grande variedade de CPEs presente no ambiente, a variabilidade das concentrações encontradas na água e as diferenças significativas nos métodos de detecção e remoção destes compostos, a Organização Mundial da Saúde recomenda que é essencial a execução de medidas de priorização, incluindo um levantamento dos CPEs presentes no manancial de abastecimento e nos efluentes e a aplicação da metodologia de avaliação de risco. Estas medidas contribuem para avaliar o impacto das concentrações encontradas de CPEs no ambiente para os organismos vivos, considerando os efeitos toxicológicos, e propor medidas de controle, incluindo legislações mais restritivas e a implantação/desenvolvimento de tecnologias de remoção destes compostos na água de consumo humano e nos efluentes (OMS, 2013).

Na União Europeia, a Diretiva 2000/60/CE (EU, 2000), alterada pela Diretiva 2008/105/CEE (EU, 2008) e atualizada pela Decisão de Execução 2018/840 (EU, 2018), define uma lista prioritária de observação (*watch list*) para algumas substâncias presentes na lista NORMAN, como produtos químicos industriais (tetracloro de carbono ou tetraclorometano), lubrificantes/retardantes de chama (parafinas cloradas/cloroalcanos), pesticidas (metiocarbe e imidaclopride) e fármacos/hormônios (17-alfa-etinilestradiol, 17-beta-estradiol, estrona, amoxicilina, azitromicina, claritromicina, eritromicina, ciprofloxacina).

Já a Diretiva 2020/2184 (EU, 2020), que normatiza os parâmetros de qualidade da água para consumo humano na União Européia, inclui vários pesticidas (como heptacloro e outros), produtos químicos industriais (Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), toxinas de algas (Microcistina-LR), substâncias PFAS, subprodutos de desinfecção da água (trihalometanos), todos considerados CPEs, pela classificação NORMAN (2016). Apesar desta diretiva não trazer um padrão para os fármacos citados na Decisão de Execução 2018/840 (EU, 2018), o texto informa que devem ser observados os parâmetros definidos na Diretiva 2000/60/CE (EU, 2000) e suas alterações, sendo assim, os países da União Europeia devem estabelecer medidas

para eliminar estas substâncias da água, sendo os únicos que possuem algum direcionamento previsto em legislação para controle de fármacos nas águas, incluindo de abastecimento.

Os Estados Unidos também possuem CPEs regulados pelas *National Primary Drinking Water Regulations* (NPDWR). São eles: subprodutos de desinfecção (como N-Nitrosodiphenylamine), pesticidas (2,4D, endossulfan, heptacloro, glifosato, lindano, dentre outros), produtos de indústrias químicas (1,4-Diclorobenzeno) e PCBs (Bifenilas Policloradas) (USEPA, 2021d).

O Anexo XX da Portaria de Consolidação n. 5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), alterado pela Portaria n. 888 do Ministério da Saúde/Gabinete do Ministro (BRASIL, 2021), aborda o padrão de potabilidade de água no Brasil, regulamentando limites para alguns dos CPEs classificados pela rede NORMAN (2016): tetracloreto de carbono, tolueno e xileno (produtos químicos industriais), 2,4 D, aldicarbe, aldicarbesulfona, ametrina, deetil-atrazina - dea, deisopropil-atrazina - dia, carbendazim, clorotalonil, dimetoato, ometoato, flutriafol, glifosato, AMPA (a-amino-3-hidroxi-5-metil-4-isoxazolpropionato), malationa, metolacloro, molinato, tiodicarbe (pesticidas), 2,4,6 triclorofenol, 2,4-diclorofenol, ácido bromocloroacético, ácido bromodicloroacético, ácido dibromocloroacético, ácido tribromoacético, N-nitrosodimetilamina, (subproduto da desinfecção da água), microcistina (cianotoxina). Já a Resolução n. 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2011), que estabelece os padrões de lançamento de efluentes no Brasil, apresenta limites apenas para os CPEs: estireno, fenóis (em geral), tetracloreto de carbono e tolueno, que são produtos químicos industriais.

Desta forma, devido aos impactos gerados e ao crescimento da preocupação mundial com os CPEs, o desenvolvimento de tecnologias eficientes de remoção destes compostos do ambiente é essencial, além disso, a ampliação do tratamento avançado nas ETEs se configura como uma medida de urgência, existindo uma tendência de legislações que acrescentem limites de concentração (e aumentem as restrições) nas matrizes aquáticas, de forma a preservar a qualidade do ambiente e da saúde humana.

2.1.1 Fármacos

Os fármacos, junto a produtos de cuidado pessoal, correspondem a 70% dos Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs) presentes nas matrizes aquáticas

em todo mundo (DAS *et al.*, 2017). Estes compostos representam um grande desafio para a gestão ambiental e de saúde. Por serem persistentes em organismos vivos, pelo seu alto consumo pela população e por terem ampla distribuição pelo mundo, estando presentes em efluentes sanitários, hospitalares, de clínicas veterinárias, além de efluentes de indústrias farmacêuticas. Também, por existir uma limitação de conhecimento sobre os impactos ambientais e à saúde humana advindos da disposição destes CPEs no meio ambiente, o que contribui para a falta de regulação acerca dos mesmos (KÜMMERER, 2008).

Fármacos são moléculas complexas com distintas propriedades e utilidades físico-químicas e biológicas. Eles são desenvolvidos e utilizados por sua atividade biológica mais ou menos específica e são caracterizados essencialmente por sua natureza iônica (KÜMMERER, 2008). Os fármacos representam os princípios ativos que fazem parte da composição dos medicamentos, sendo responsáveis pelas propriedades terapêuticas reconhecidas cientificamente dos mesmos, podendo ainda ser denominados “insumos farmacêuticos ativos” ou “IFA” (ANVISA, 2020). De acordo com estas propriedades terapêuticas, os fármacos podem ser classificados em diferentes classes, como mostrado no Quadro 2.1 (BARCELÓ, 2003; KÜMMERER, 2008; OMS, 2012).

No mundo inteiro, o consumo de fármacos vem aumentando devido a diversos fatores, como crescimento da população mundial, ampliação do acesso a estes produtos e desenvolvimento de novas formulações, mas também pelo aumento da dependência por parte da população e das doses utilizadas destes insumos (TIWARI *et al.*, 2017).

Só no ano de 2020 foram consumidas 4,5 trilhões de doses de fármacos no mundo (15 a 150 g/hab.ano), este valor é 25% superior ao verificado no ano de 2015, e até 2030, espera-se um acréscimo de 50%, chegando a um consumo próximo a 7 trilhões de doses ao ano (OECD, 2020). Do total de fármacos consumidos, a maioria corresponde a classe de analgésicos e anti-inflamatórios não esteroides (AINE). Isto se deve ao fato de que na maioria dos países os anti-inflamatórios não esteroides não precisam de prescrições médicas para ser adquiridos em drogarias, além de que constituem a classe de medicamentos mais prescrita por médicos e dentistas (ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008; LONAPPAN *et al.*, 2016).

Um outro fator que contribui para o alto consumo de fármacos é o aumento da dosagem utilizada, estima-se que 1/3 da população mundial consuma mais de uma

dose de algum medicamento por dia (IMS HEALTH, 2015). Um estudo da OECD (2020) reportou que a dosagem consumida de algumas classes de fármacos, como anti-hipertensivos, redutores de colesterol, antidiabéticos e antidepressivos dobrou no período entre 2000 e 2018, período no qual o consumo de antibióticos aumentou 65%. Ou seja, estamos consumindo mais fármacos, em uma maior dosagem.

Além disso, mais de 1/3 do consumo mundial de fármacos se concentra nos países: Brasil, China, Índia e Indonésia (IMS HEALTH, 2015). Isto é preocupante, uma vez que a maior parte destes países possui baixos percentuais de coleta e tratamento de esgoto (apenas 49,1% do esgoto coletado é tratado no Brasil, 30% na Índia e menos de 1% na Indonésia). Nesses países, o tratamento de esgoto, quando presente, é do tipo convencional, não sendo eficiente para remoção de fármacos, acendendo um alerta para a elevada concentração destes compostos nas águas destes países (SINGH *et al.*, 2020).

Fora os esgotos domésticos, outras fontes de contaminação de fármacos no ambiente são efluentes de indústrias farmacêuticas, hospitais e clínicas veterinárias, resíduos de medicamentos vencidos ou não utilizados que são descartados incorretamente, além dos lodos de ETEs e dejetos de animais contaminados com fármacos e que são utilizados na agricultura, podendo sofrer lixiviação e atingirem as fontes de água (Figura 2.1). A falta ou baixa eficiência de tratamento dos efluentes e o descarte inadequado dos resíduos de medicamentos, somados as altas taxas de consumo no mundo contribuem para que os fármacos estejam entre os compostos com maiores concentrações nos corpos d'água e nas águas de abastecimento em todos os continentes. Tendo-se destaque para regiões menos desenvolvidas, como América Latina, África e alguns países da Ásia (que possuem menor percentual de coleta e tratamento de esgotos e resíduos, como descrito acima) (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018; BRANCHET *et al.*, 2021; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

Quadro 2.1 - Classificação dos principais fármacos consumidos atualmente de acordo com suas propriedades terapêuticas

Classe	Exemplos
Antibióticos	Amoxicilina; ampicilina; ciprofloxacina; cefalexina; cefazolina; cefotaxima; claritromicina; cloranfenicol; clorotetraciclina; eritromicina; lincomicina; metronidazol; norfloxacino; ofloxacina; penicilina; roxitromicina; sulfametazina; sulfametoxazol; sulfapiridina; trimetoprima; tetraciclina.
Analgésicos	Codeína; fenoprofeno; metamizol, Paracetamol.
Anti-inflamatórios	Ácido acetilsalicílico, ácido mefenâmico; ácido tiaprofênico; carprofeno; cetoprofeno; diclofenaco; ibuprofeno; indometacina; loxoprofeno; naproxeno.
Antidiabéticos	Glibenclamida; gliclazida; metformina.
Anticancerígenos	Ciclofosfamida; ifosfamida.
Betabloqueadores/ Anti-hipertensivos	Atenolol; ácido amido; bendroflumetiazida; betaxolol; clorotiasida; diltiazem; furosemida; hidroclorotiazida; metoprolol; perindopril; propranolol; soltalol; timolol; valsartana.
Contraceptivos hormonais	Etinilestradiol; desogestrel; mestranol.
Contrastes de raio- X	Ácido amidotrizóico; diatrizoato; iohexol; iomeprol; iopamidol; iopromide.
Estimulantes	Cafeína.
Medicamentos psiquiátricos	Antipirina; 4-aminoantipirina; carbamazepina; citalopram; clonazepam; diazepam; duloxetina; fluoxetina; mirtazapina; paroxetina; sertralina; venlafaxina.
Reguladores lipídicos	Acebutolol; atorvastatina, ácido clofíbrico; ácido fenofíbrico; bezafibrato; genfibrozila.

Fonte: Elaborado a partir de Barceló (2003), Kümmerer (2008) e OMS (2012).

Teixeira *et al.* (2021a), em uma revisão sobre as concentrações de fármacos em amostras de água superficial em todo mundo (inclusive em fontes de abastecimento humano), verificaram que alguns fármacos são encontrados em concentrações que são até 282 vezes superiores ao valor da PNEC (Concentração

sem efeito previsto) para organismos aquáticos, algas e consumo humano. Os autores citam que, dentre os fármacos, os antibióticos são os que apresentam maiores concentrações em águas superficiais, com destaque para a Ciprofloxacina (podendo chegar até $6,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e a Oxitetraciclina (até $4,2 \text{ mg.L}^{-1}$). Em seguida, estão os anti-inflamatórios não-esteroides, sendo o Ibuprofeno, o representante desta classe com maior concentração em águas ($0,303 \text{ mg.L}^{-1}$) e os analgésicos, com a maior concentração verificada para o paracetamol ($0,23 \text{ mg.L}^{-1}$) (TEIXEIRA *et al.* 2021a).

Realizando uma análise do risco ambiental das concentrações destes fármacos estarem afetando a saúde humana, a resistência bacteriana e organismos aquáticos, os autores chegaram a conclusão de que as concentrações encontradas dos antibióticos Ciprofloxacina e Oxitetraciclina oferecem um alto risco para a saúde humana, resistência bacteriana e para organismos aquáticos, o anti-inflamatório Naproxeno apresenta alto risco para organismos aquáticos, assim como os beta-bloqueadores Metroprolol e Propranolol, o anti-convulsivo Carbamazepina e o ansiolítico Fluoxetina, evidenciando a importância da adoção de tecnologias de tratamento avançado para remoção de fármacos em ETAs e ETEs, uma vez que além deste alto risco verificado, tem-se um agravante relacionado a possíveis efeitos cumulativos (e até sinérgicos) destes compostos (TEIXEIRA *et al.*, 2021a).

Nos efluentes domésticos e industriais, as concentrações de fármacos variam de menor que o Limite de Quantificação (LDQ) a $31.000 \text{ } (\mu\text{g.L}^{-1})$, conforme apresentado por Tran *et al.* (2018) e Larsson, de Pedro e Paxeus (2008) em trabalhos de revisão sobre a ocorrência de fármacos em ETEs (domésticas e de indústrias farmacêuticas) em todo o mundo (Tabela 2.1). Com relação a ciprofloxacina, antibiótico com maior concentração em águas superficiais (TEIXEIRA *et al.*, 2021a), a concentração encontrada em efluentes final de indústrias farmacêuticas chega a 31 mg.L^{-1} (LARSSON; DE PEDRO; PAXEUS, 2008) e a $5,25 \text{ mg.L}^{-1}$ em efluentes domésticos tratados (KELLY; BROOKS, 2018).

Considerando um cenário ideal no qual as tecnologias de tratamento convencional possuem uma capacidade de remoção destes CPEs de até 50% (Tabela 2.4), se avaliarmos o caso da Ciprofloxacina, ainda se permite sua liberação em até $15,5 \text{ mg.L}^{-1}$ nas águas superficiais (efluentes de indústrias farmacêuticas após tratamento). Levando em consideração o valor apresentado por Kelly e Brooks (2018) para a concentração de ciprofloxacina em efluentes tratados de $5,25 \text{ mg.L}^{-1}$ chega-se a conclusão que tanto para efluentes domésticos quanto industriais tratados, estão

sendo lançados nos corpos d'água valores de concentração de ciprofloxacina superiores as PNECs (TEIXEIRA *et al.*, 2021a). Este resultado se repete para outros antibióticos mostrados na Tabela 2.1, além do Naproxeno, do Metroprolol e do Propranolol), indicando um alto risco de impactos ao meio ambiente e a saúde humana.

Tabela 2.1 - Concentrações encontradas de fármacos em esgotos domésticos e industriais por todo mundo

Classes de Fármacos	Fármaco	Faixa de concentração encontrada em esgoto ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Antibióticos	Amoxicilina	<LDQ - 150,00 ^{2,4,5}
	Azitromicina	0,057 - 303,50 ^{2,4,5}
	Ciprofloxacina	0,015 - 31.000,00 ^{1,4,5}
	Oxitetraciclina	<LDQ - 47,000 ^{4,5}
	Tetraciclina	<LDQ - 48,000 ^{4,5}
Anti-inflamatórios	Diclofenaco	<LDQ - 10,164 ^{3,4,5}
	Ibuprofeno	<LDQ - 373,110 ^{3,4,5}
	Naproxeno	<LDQ - 25,000 ^{3,4,5}
Beta-bloqueadores/	Metoprolol	<LDQ - 95,000 ^{1,4,5}
	Propranolol	<LDQ - 1,962 ^{4,5}
Anti-convulsivo	Carbamazepina	<LDQ - 18,500 ^{3,4,5}

Fonte: Larsson, de Pedro e Paxeus (2008)¹, Morse e Jackson (2004)², Santos, Aparício e Alonso (2007)³ e Tran *et al.* (2016⁴; 2018⁵). Nota: LDQ é o Limite de Quantificação.

Desta forma, uma vez que os esgotos domésticos/industriais são as principais fontes de contaminação por fármacos, além da melhoria dos percentuais de atendimento da coleta de esgotos, o desenvolvimento/implantação de tecnologias de tratamento avançado nas ETEs domésticas e industriais, aliados a legislações mais restritivas e ao monitoramento contínuo dos efluentes com relação a fármacos são medidas de extrema importância para prevenir que estes contaminantes cheguem às águas superficiais e à água de abastecimento humano (FOCAZIO *et al.*, 2008; PADHYE *et al.*, 2014).

Atualmente, existem muitas tecnologias convencionais e avançadas para remoção de contaminantes, no entanto, no que tange a remoção de CPEs, em

especial os fármacos, as tecnologias convencionais, em muitos casos, não são eficientes (como visto na Tabela 2.2). Assim, tem-se dado enfoque a complementação destas com tecnologias de tratamento avançado, como Nanofiltração, Processos Oxidativos Avançados (POAs) e Adsorção, que possuem elevadas eficiências de remoção (Tabela 2.3) (KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021).

Tabela 2.2 - Tecnologias utilizadas para tratamento convencional de água e esgoto e eficiências de remoção de fármacos e outros CPEs

Tipo	Afluente	Tecnologia de tratamento	Eficiência de remoção	Fonte
Esgoto	Decantador primário	Lodos ativados	20-50%	Thiebault <i>et al.</i> (2017)
Esgoto	Gradeamento	UASB ¹	10-22%	Vassale <i>et al.</i> (2020)
Esgoto	UASB	Lagoa de estabilização	20-30%	DWI (2007)
Esgoto	Decantador primário	Filtração biológica	6-50%	DWI (2007)
Água	Captação	Coagulação/Floculação/ Decantação/Filtração	5-36%	DWI (2007)

Fonte: Adaptado de DWI (2007), Thiebault *et al.* (2017) e Vassale *et al.* (2020).

Mesmo que as tecnologias de tratamento avançado possuam diversas vantagens, muitas vezes, como visto na Tabela 2.3, seu uso implica em um maior custo no tratamento. Dentre as tecnologias disponíveis para tratamento avançado, a adsorção (seja com o uso do carvão ativado pulverizado, quanto granular ou outros adsorventes) tem se mostrado a técnica com melhor custo/benefício, com menor custo total de implantação e operação, maior facilidade de aplicação/operação, possibilidade de regeneração do adsorvente, e elevada eficiência de remoção para diferentes contaminantes, além de não gerar subprodutos tóxicos que podem ser liberados junto a água ou efluente tratado (RATHI; KUMAR, 2021; RATHI; KUMAR, SHOW, 2021; VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022).

Tabela 2.3 - Tecnologias utilizadas para tratamento avançado de água e esgoto e eficiências de remoção de fármacos e outros CPEs

Tipo	Tecnologia de tratamento	Eficiência de remoção	Custo comparativo estimado (\$/m³)
Esgoto	Ozonização	1-99%	0,66 - 0,77
Água		5-95%	
Esgoto	Reator UV	15-29%	0,45 - 0,55
Esgoto	Osmose reversa	62-97%	1,10 - 1,20
Água		10-90%	
Água	Nanofiltração	30-90%	0,98 - 1,04
Esgoto	H ₂ O ₂ /UV	52-100%	0,33 - 0,41
Esgoto	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)	>95%	0,41 - 0,49
Esgoto	Fenton e Foto-Fenton	80-100%	0,40 - 0,47
Água/esgoto	PAC	40-98%	0,12 - 0,20
Água/esgoto	GAC	55-100%	0,25 - 0,30

Fonte: DWI (2007), Miklos *et al.* (2018), Mousset *et al.* (2021), Ozgun *et al.* (2021) Raju *et al.* (2015), Rizzo *et al.* (2020), Shahmansouri e Bellona (2015), Tahaikt *et al.* (2020), Tarpani e Azapagic (2018) e UNEP (2015). Obs.: Custo médio estimado das tecnologias por m³ de água/esgoto a ser tratada (o) após o tratamento convencional.

No entanto, apesar das vantagens, o carvão ativado comercial ainda tem seu uso restrito, pelo alto custo e por sua produção comercial ser inferior a demanda (CRINI *et al.*, 2019). Desta forma, diversos adsorventes alternativos vêm sendo avaliados na remoção de fármacos conforme mostrado na Tabela 2.4, tendo-se uma ampla faixa de capacidades de adsorção. É importante ressaltar, que, do ponto de vista da economia circular, para atendimento de toda a demanda de tratamento de água e esgoto da população é imprescindível que sejam desenvolvidos materiais de alta eficiência (e que considerem um amplo espectro de contaminantes), acessíveis para as diversas regiões do mundo e que sejam estáveis, resistentes e com bom custo-benefício. Por isso a área de desenvolvimento de materiais adsorventes tem um grande potencial em contribuir para a universalização do saneamento básico, fornecendo opções para uma análise mais ampla da viabilidade das tecnologias disponíveis.

Tabela 2.4 - Adsorventes utilizados para remoção de fármacos e capacidades de adsorção obtidas

Adsorvente	Fármaco removido	Capacidade de adsorção máx - $Q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	Temp. (°C)	Modelo de isoterma utilizado	Fonte
RCD + APTES	Ciprofloxacina	138,3	40°C	Liu	CAICEDO <i>et al.</i> (2020)
Carvão Ativado de Butiá	Captopril	717,2	45°C	Liu	CUNHA <i>et al.</i> (2020)
Carvão Ativado de <i>Caesalpinia ferrea</i>	Captopril	776,2	45°C	Liu	KASPERISKI <i>et al.</i> (2018)
Compósito de resíduos de vinícola	Cetroprofeno	119,6	55°C	Sips	SILVA <i>et al.</i> (2021)
Compósito de Nanofolhas de Titanato e Pozolana	Diclofenaco	90,52	50°C	Liu	WAMBA <i>et al.</i> (2019)
Carvão de castanha-do-Pará	Paracetamol	411,0	25°C	Liu	LIMA, DR <i>et al.</i> (2019)
Biochar esférico de Pomelo	Paracetamol	286,0	10°C	Langmuir	TRAN <i>et al.</i> (2020)
Biochar de casca de nozes	Naproxeno	324,0	25°C	Langmuir	TOMUL <i>et al.</i> (2020)
Carvão ativado de coco assistido por micro-ondas	Diclofenaco	63,47	25°C	Liu	SAUCIER <i>et al.</i> (2015)
	Nimesulida	74,81	25°C	Liu	
Carvão magnético (Carvão comercial /CoFe ₂ O ₄)	Amoxicilina	444,2	50°C	Liu	SAUCIER <i>et al.</i> (2017)
	Paracetamol	399,9	50°C	Liu	

Fonte: Caicedo *et al.* (2020); Cunha *et al.* (2020); Kasperiski *et al.* (2018); Lima, DR *et al.* (2019); Saucier *et al.* (2015; 2017); Silva *et al.* (2021); Tomul *et al.* (2020); Tran *et al.* (2020); Wamba *et al.* (2019).

2.2 CORANTES SINTÉTICOS

Apesar dos corantes sintéticos não serem CPEs (por não estarem na lista NORMAN), eles estão presentes em diversas listas de monitoramento e priorização, por serem encontrados em quantidades significativas em águas, existindo uma grande preocupação com relação aos efeitos destes no meio ambiente e nos organismos vivos. Desta forma, o desenvolvimento de alternativas de remoção destes contaminantes também é essencial (LELLIS *et al.*, 2019).

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos derivados (em grande parte) do petróleo, utilizados para coloração de materiais devido sua capacidade de absorver radiação na zona visível do espectro eletromagnético (400 a 700 nm), e por isso, possuem aplicação em diversas indústrias, como a têxtil, alimentícia, papelaria, cosmética, curtume, dentre outras. Atualmente, estima-se que estejam disponíveis comercialmente, em todo mundo, mais de 100 mil tipos diferentes de corantes sintéticos, com uma produção aproximada de 1 milhão de toneladas ao ano. Esta ampla utilização se deve a diversas vantagens dos corantes sintéticos frente aos corantes naturais, como a grande variedade de pigmentos/cores e tons, a rápida coloração, estabilidade, vasta aplicação (pode ser utilizado em diversos produtos) e menor custo (BATHIA *et al.*, 2017; JAMEE; SIDDIQUE, 2019; SHINDHAL *et al.*, 2021; TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020).

Não obstante as vantagens citadas, durante o ciclo de vida dos corantes sintéticos são gerados diversos impactos ambientais e à saúde humana, uma vez que estes compostos têm sido relatados como recalcitrantes, bioacumulativos, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020; YAGUB *et al.*, 2014). Além disso, quando chegam as águas superficiais, os corantes podem bloquear a entrada de luz solar, impedindo a fotossíntese, reduzir a solubilidade de alguns gases na água, causar prejuízos ao ecossistema, além de impactos estéticos (SAMSAMI *et al.*, 2020; YAGUB *et al.*, 2014).

A indústria têxtil e de tingimento é responsável pela geração de 75% dos efluentes contendo corantes sintéticos em todo mundo, seguida pelas indústrias de papel (10%), tintas (8%) e de corantes (7%) (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Além do elevado volume, os efluentes da indústria têxtil também contêm altas concentrações de corantes sintéticos, tendo em vista que de 20 a 50% de todo corante utilizado no processo de tingimento é perdido no efluente (KHANDEGAR; SAROHA,

2013). Estes fatos, aliados ao baixo índice de tratamento e a reduzida eficiência de remoção dos corantes pelos tratamentos convencionais de efluentes, contribuem para que a indústria têxtil, sozinha, seja responsável para cerca de 17% a 20% de toda poluição aquática causada por indústrias (EMF, 2017).

Somente a indústria têxtil utiliza mais de 10 mil tipos de corantes sintéticos diferentes em seus processos, que se diferenciam pela cor, tonalidade e uso específico (CLARK, 2011; SHANKER; RANI; JASSAL, 2017). A cor característica dos corantes se deve a presença, em sua estrutura química, de grupos de átomos chamados cromóforos, podendo ser: azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xanteno, cumarino e outros. A estrutura química dos corantes têxteis também é composta por grupos auxocromos, responsáveis pela solubilidade do corante em água e pela interação deste com a fibra têxtil, auxiliando na fixação da cor. Os auxocromos mais comuns são: amina, carboxila, sulfonato e hidroxila (CLARK, 2011; HUNGER, 2007).

Os corantes sintéticos utilizados na indústria têxtil podem ser classificados de acordo com o grupo cromóforo (estrutura química) (Quadro 2.2), a dissociação em fase aquosa (corantes aniônicos, catiônicos ou não iônicos) e pela forma de aplicação. Quanto à forma de aplicação, os corantes são separados em dois grupos: solúveis em água (ácidos, básicos, metálicos, reativos e diretos) ou insolúveis (vat, de enxofre e dispersos), sendo importante ressaltar que, geralmente, a forma de aplicação esta classificação na nomenclatura do corante (GÜRSES *et al.*, 2016).

Os corantes ácidos representam a 2ª classe de corantes mais utilizada na indústria têxtil (30 a 40%) e são chamados assim pela sua fixação junto a fibras de tecidos (poliamida, seda e lã) ser favorecida em meio ácido. Estes corantes também são classificados como aniônicos por possuírem carga formal negativa em sua estrutura, devido a presença de um ou mais grupos funcionais sulfônicos (-SO₃H) ou carboxílicos (-COOH). A maioria dos corantes ácidos disponíveis comercialmente são das classes azo, antraquinona e trifenilmetanos, podendo-se citar como exemplos: Vermelho Congo (azo), Azul Ácido 25 (antraquinona) e Verde Ácido 16 (trifenilmetano) (CLARK, 2011; BENKHAYA; M'RABET; HARFI, 2020).

Os corantes básicos, assim como os ácidos, também recebem este nome devido a fixação em fibras têxteis (lã, seda, nylon e acrílicas) ser facilitada em meio básico. Estes corantes possuem carga formal positiva em sua estrutura (sendo considerados catiônicos), e isso se deve, em sua maioria, pela presença de um grupo

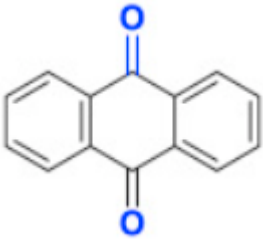

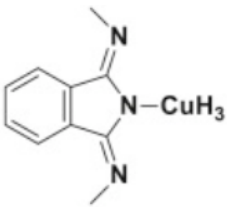
funcional amina (-NH₂), que quando ligado as fibras têxteis promove uma grande intensidade de brilho e cor. Os corantes básicos representam apenas 5% dos corantes catalogados na “Colour Index” e são distribuídos em diferentes classes, no entanto, os mais conhecidos são pertencentes as classes: trifenimetano (Violeta Cristal) e azo (Azul de Metileno) (CLARK, 2011).

Corantes reativos são a classe de corantes mais utilizada na indústria têxtil, pela sua variedade de cores, alto nível de resistência ao desbotamento e versatilidade de aplicação (LEWIS, 2011). Possuem este nome devido a sua estrutura conter grupos cromóforos eletronegativos e reativos capazes de formar ligação covalente com grupos presentes nos tecidos como hidroxila, amino e tióis. Estes grupos reativos presentes nos corantes contêm principalmente pirimidina, triazina, cloro e flúor, sendo: fluorcloropirimidina e diclorotriazina (alta reatividade), diclorotriazina, tricloropirimidina e 2,3 dicloroquinoxilina (baixa reatividade) (KATRI *et al.*, 2015).

No processo de aplicação na fibra têxtil, cerca de 50% do volume utilizado de corantes reativos é perdido e convertido em efluente, este fato, junto a alta solubilidade destes corantes em água, é preocupante, uma vez que são compostos recalcitrantes e que apresentam alta toxicidade (CLARK, 2011; DOTTO *et al.*, 2012; LEWIS, 2011; PROLA *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2017). A maioria dos corantes reativos (80%) pertence a classe azo (*Reactive green 19* e *Reactive Black 5*) ou metal-azo, no entanto, também existem representantes nas classes antraquinona (Azul Brilhante de Remazol R, Azul de Procione MX-R) e ftalocianina (*Reactive Blue 21*) (CLARK, 2011; LEWIS, 2011; ZHANG *et al.*, 2017).

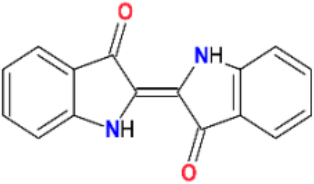
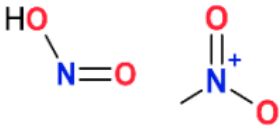
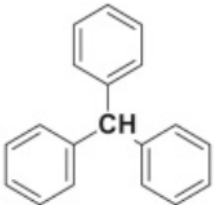
Outra grande classe de corantes são os corantes diretos, que são solúveis em água e não necessitam de modificações no meio para aplicação, por isso o nome, diretos (SEKAR, 2011). As interações entre os corantes diretos e as fibras têxteis são do tipo *van der Waals*, e muitas vezes não atingem grande solidez de cor. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. Exemplos desta classe de corantes são: *Direct Blue 1* e *Direct Green 6* (azo), *Direct Blue 86* (ftalocianina) (ISMAIL; SAKAI, 2021).

Quadro 2.2 - Classificação dos corantes têxteis com relação ao grupo cromóforo

Classe	Grupo cromóforo	Características	Exemplos
Antraquinona		Segunda classe mais importante depois dos corantes azo. Os corantes antraquinona possuem características importantes, como brilho e estabilidade, incluindo resistência à luz, no entanto possuem maior custo e menor rendimento, quando comparados aos corantes azo.	Azul de prociona MX-R, Azul Brilhante de Remazol R
Azo		Abrange 70% dos corantes sintéticos produzidos no mundo. São caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo ligados aos grupos auxocromos do tipo -OH ou -NH ₂ , podendo ser mono, di ou triazo. Os corantes azo possuem cor e brilhos intensos e sua maior vantagem é o custo-benefício.	Preto Reativo 5, Verde Reativo 19, Vermelho Congo.
Ftalocianina		Família de corantes obtidos pela reação do dicianobenzeno na presença de um tipo de metal de Cu, Ni, Co, Pt. O núcleo de ftalocianina dá à molécula uma boa resistência à luz. O corante mais utilizado nesta família é a ftalocianina de cobre, devido à sua alta estabilidade química	Azul ftalocianina de cobre ou Pigmento azul 15.

Fonte: Adaptado de Berradi *et al.* (2019), Clark (2011) e Hunger (2007).

Quadro 2.2 - Classificação dos corantes têxteis com relação ao grupo cromóforo (continuação)

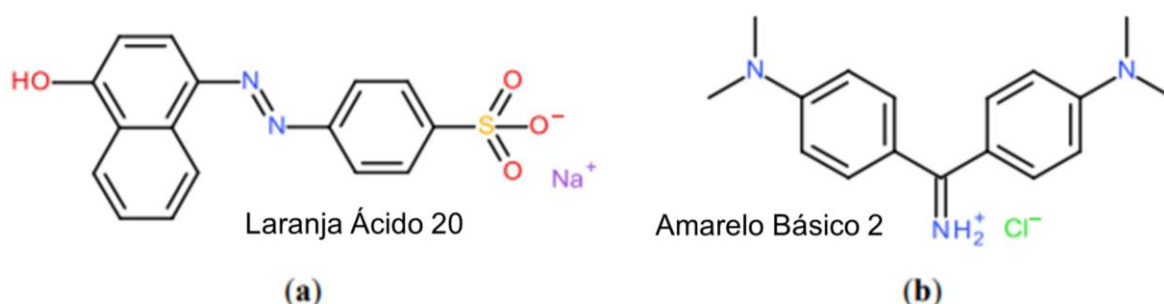
Classe	Grupo cromóforo	Características	Exemplos
Indigoide		Corantes sintetizados tendo como base corantes naturais, como o pigmento índigo (ou azul anil), que é oriundo da planta conhecida como Anileira (<i>Indigofera tinctoria</i>) e o púrpura de Tiro (roxo) extraído de caramujos marinhos, que possuem o grupamento índigo em sua estrutura química. A cor é variada acrescentando grupamentos a molécula base (índigo) obtendo-se desde a cor turquesa até a laranja.	Azul de Índigo, Índigo Carmim
Nitro e Nitroso		Corantes compostos por um grupo nitro (ou nitroso) conjugado com um grupo doador de elétrons por um sistema aromático. Os derivados simples de nitroanilina e nitrofenol são corantes amarelos. Podem conter um segundo sistema de produção de cor, por exemplo, corantes azonitro e corantes nitro de antraquinona.	Amarelo Disperso 42, Amarelo Disperso 14 e Verde Ácido 1.
Trifenilmetano		Corantes compostos por grupos trifenilmetano que pode ter seu átomo central ligado a substitutos do tipo hidroxila, amino ou outros. Possuem alto brilho e resistência tintorial, no entanto baixa resistência à luz.	Verde malaquita, Vermelho básico 9, Violeta cristal.

Fonte: Adaptado de Berradi *et al.* (2019), Clark (2011) e Hunger (2007).

Os corantes dispersos são a terceira classe de corantes mais utilizada na indústria têxtil (aproximadamente 20% do total de corantes) e recebem este nome pela sua aplicação se dar de forma dispersa (em suspensão) nas fibras têxteis (de natureza hidrofóbica, como poliéster e acetato de celulose), com o auxílio de um agente dispersante (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). Azo, antraquinona, nitrodifenilamina e metina são os cromóforos mais comuns encontrados em corantes dispersos, sendo que a maioria é da classe azo, seguida pela antraquinona. Como exemplos dos corantes dispersos tem-se: Disperse Orange 30 (azo) e Blue Disperse 7 (antraquinona) (CLARK, 2011).

Quanto a dissociação em fase aquosa, como descrito acima, os corantes são classificados em aniônicos, catiônicos ou não iônicos, de acordo com a sua estrutura química. Corantes aniônicos contém, em sua maioria, o grupo sulfônico, já os catiônicos, grupos amina, conforme mostrado na Figura 2.2. Desta forma, pelo fato de o mecanismo de interação eletrostática muitas vezes ter grande importância na adsorção de corantes, nos estudos de adsorção, geralmente, corantes aniônicos são dissolvidos em pH 2 (assumindo carga negativa) e corantes catiônicos em pH 9 (assumindo carga positiva). A influência do pH do meio no comportamento dos corantes em relação a sua solubilidade e sua ionização (pKa) possuem grande importância nos estudos e adsorção, tendo em vista se compreender os fenômenos envolvidos (TEHRANI-BAGHA; HOLMBERG, 2013).

Figura 2.2 - Representação esquemática da dissociação de um corante aniônico (Laranja Ácido 20) (a) e um catiônico (Amarelo básico 2) (b)



Fonte: Adaptado de Tehrani-Bagha e Holmberg (2013).

Os corantes sintéticos não são considerados CPEs, uma vez que não estão na Lista NORMAN (NORMAN, 2016), porém, muitos destes corantes estão presentes em *watch lists* de diversos países, de forma a observar sua comercialização e distribuição

e alertar sobre possíveis efeitos na saúde humana e no meio ambiente (NORMAN, 2021b; USEPA, 2021b; CANADA, 2021). Dentre estes corantes, tem-se destaque para o Azul Brilhante de Remazol R (*Reactive Blue 19*), o Azul de Prociona MX-R (*Reactive Blue 4*), o *Reactive Green 19*, que, além de estarem nas *watch lists*: *NORMAN Suspect List Exchange* (NORMAN, 2021b) e *CompTox* (USEPA, 2021b), são corantes reativos, com alto percentual de perda no tingimento e disposição no efluente e que são amplamente utilizados no mundo.

A faixa de concentração na qual os corantes são encontrados nos efluentes de indústrias têxteis é ampla, segundo a literatura, indo de 10 mg.L^{-1} a 7.000 mg.L^{-1} , sendo que as maiores concentrações são encontradas para corantes reativos (ABID; ZABLOUK; ABID-ALAMEER, 2012; GAHR; HERMANUTZ; OPPERMANN, 1994; GHALY *et al.*, 2014; KOPRIVANAC *et al.*, 1993; LAING, 1991; SHELLEY, 1994; SIVAKUMAR, 2014; VANDEVIVERE *et al.*, 1998; YASEEN; SCHOLZ, 2019).

Ao contrário dos fármacos, para os corantes, não se tem muitos estudos que avaliam a concentração dos mesmos em água superficial, uma vez que o monitoramento da qualidade da água se dá por meio da cor verdadeira (BRASIL, 2021; USEPA, 2021a; USEPA, 2021d). Nos estudos encontrados, os autores trazem concentrações que variam de $0,1$ a $4,53 \mu\text{g L}^{-1}$ (PÉREZ-URQUIZA; FERRER; BELTRÁN, 2000; VACCHI *et al.* 2016; ZOCOLO *et al.* 2015).

Avaliando-se o risco destas concentrações estarem afetando o meio ambiente (na forma de organismos aquáticos) de acordo com o estabelecido pelo Departamento de Ambiente e Saúde do Canadá (2015, 2020), tem-se que a PNEC proposta para corantes com um ou dois grupos sulfônicos ou grupos reativos (alta toxicidade) é de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Já para corantes com mais de dois grupos sulfônicos (média a baixa toxicidade) e corantes sem grupos sulfônicos, a PNEC é de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Considerando as concentrações de corantes encontradas em efluentes de indústrias têxteis, todas estariam acima do valor da PNEC, e portanto, ofereceriam alto risco para os organismos aquáticos. No entanto, se avaliarmos as concentrações encontradas em água superficial, apenas os corantes com um ou dois grupos sulfônicos (maioria dos corantes ácidos) e principalmente, os reativos (que são inclusive os corantes encontrados em maiores concentrações em águas, conforme descrito acima), ofereceriam alto risco. Isto evidencia a importância de medidas de tratamento específicas para estes grupos de corantes.

Assim como para os fármacos (Tabela 2.2), as tecnologias de tratamento convencional de efluentes não possibilitam a remoção eficiente dos corantes sintéticos (tendo-se uma faixa de remoção de 15 a 50%) (AL-TOHAMY *et al.*, 2022; SHINDHAL *et al.* 2021). Como citado no item anterior, frente a outras técnicas de tratamento avançado, a adsorção tem sido vista como uma alternativa promissora (DUTTA *et al.*, 2021). No entanto, existem diversos materiais com potencial de atuarem como adsorventes para remoção de corantes, inclusive os reativos, como carvão ativado, biochar, argila modificada, materiais híbridos/compósitos obtidos a partir de resíduos, óxido de grafeno, nanotubos de carbono (Tabela 2.5). Desta forma, é importante se realizar uma comparação do desempenho dos diferentes adsorventes avaliados para os corantes de interesse, tendo em vista atingir uma adequada eficiência de remoção, bem como a avaliação da viabilidade desta aplicação.

Tabela 2.5 - Adsorventes utilizados para remoção de corantes reativos e capacidades de adsorção obtidas.

Adsorvente	Corante reativo removido	Capacidade de adsorção máx - $Q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	Temp. (°C)	Modelo de isoterma utilizado	Fonte
Biochar de casca de amendoim	Azul reativo 19	7,99	25°C	Langmuir	MURALIKRISHNAN; JODHI (2022)
Argila Bentonita + DTMA	Azul reativo 19	206,58	20°C	Langmuir	ÖZCAN <i>et al.</i> (2007)
Resíduo de chá (mod. H ₃ PO ₄)	Verde reativo 19	26,32	30°C	Langmuir	SARKAR <i>et al.</i> (2019)
Palha de milho e APTES	Vermelho reativo 141	15,65	55°C	Langmuir	CARIJO <i>et al.</i> (2019)
Pozolana + APTES	Preto reativo 5	350,60	50°C	Liu	WAMBA <i>et al.</i> (2017)
Carvão ativado (<i>Picea abies</i> + KOH)	Azul reativo 4	582,50	22°C	Liu	DOS REIS <i>et al.</i> (2021)
Carvão ativado (<i>Picea abies</i> + KOH)	Laranja reativo 16	354,80	22°C	Liu	DOS REIS <i>et al.</i> (2021)
Óxido de grafeno	Azul reativo 19	101,00	25°C	Langmuir	OGUNLEYE; AKPOTU; MOODLEY (2020)
Nanotubos multi-paredes	Azul reativo 4	502,50	50°C	Liu	MACHADO <i>et al.</i> (2012)
Nanotubos de paredes simples	Azul reativo 4	567,70	50°C	Liu	MACHADO <i>et al.</i> (2012)

Obs.: APTES: 3-Aminopropyl)triethoxysilane; DTMA: dodecyltrimethylammonium (DTMA) bromide.

Fonte: Carijo *et al.* (2019), dos Reis *et al.* (2021), Machado *et al.* (2012), Muralikrishnan e Jodhi (2022), Ogunleye, Akpotu e Moodley *et al.* (2020), Özcan *et al.* (2007), Sarkar *et al.* (2019), Wamba *et al.* (2017).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a concentração ou acúmulo de uma substância (ou mais) na interface entre duas fases (sólido-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido, líquido-gás ou sólido-gás). A substância que está sendo adsorvida é o denominada adsorvato (ou adsorbato) e o agente responsável pela adsorção e é denominado adsorvente (ou material adsorvente) (RUTHVEN, 1984; YANG, 2003).

O processo de adsorção vem sendo utilizado desde a antiguidade pelos egípcios, gregos e romanos, com diferentes enfoques, indo desde a dessalinização da água até a clarificação de gorduras e óleos e o tratamento de diversas doenças (ROBENS, 1994). Atualmente, a adsorção está presente nas mais diversas áreas com o foco na separação de substâncias, como no tratamento de água e efluentes, nos filtros e catalisadores de automóveis, na análise de substâncias ou purificação por cromatografia, na remoção de odor e de gases, na liberação controlada de medicamentos, dentre outras (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

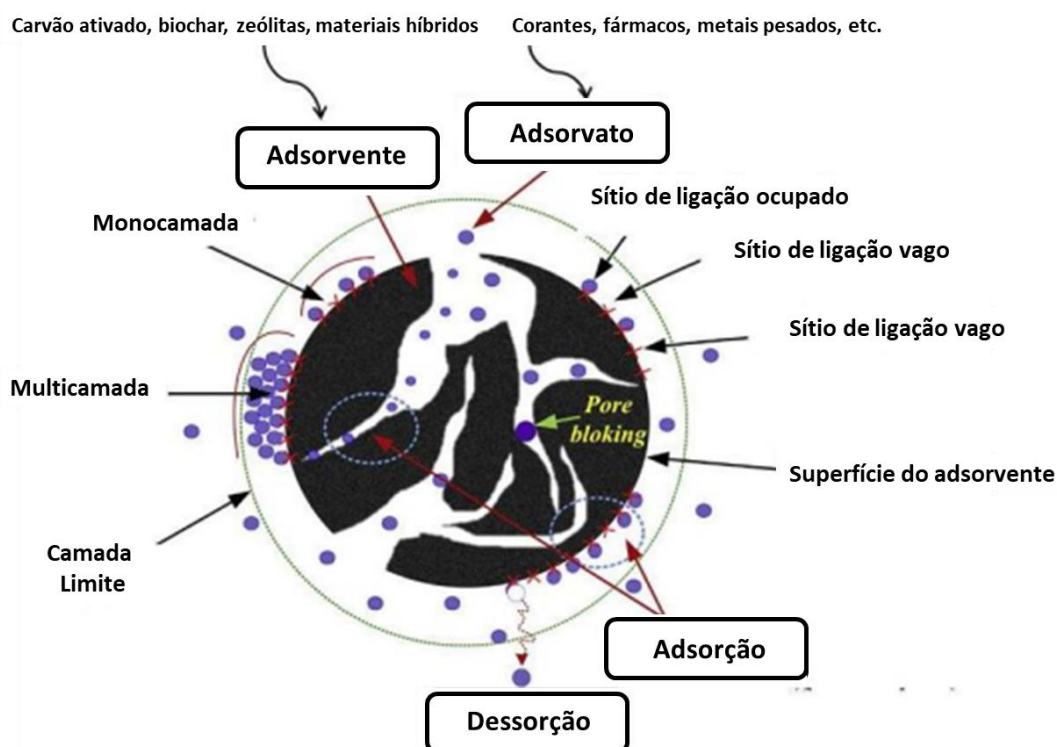
Mais especificamente na área de tratamento de água e efluentes, o uso da adsorção vem aumentando cada vez mais nos últimos anos, como reflexo da criação de regulamentações mais restritivas para a qualidade da água, de forma a se evitar impactos decorrentes de contaminantes, como fármacos e corantes sintéticos, para o meio ambiente e para a saúde da população (VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022). Além disso, a adsorção possui diversas vantagens frente a outras tecnologias de tratamento avançado de água e de efluentes, como elevada eficiência de remoção de contaminantes, simplicidade de aplicação, flexibilidade, baixo custo e consumo de energia, possibilidade de regeneração do adsorvente, não-geração de subprodutos tóxicos, baixa sensibilidade a substâncias nocivas e elevado custo-benefício (SOPHIA; LIMA, 2018; BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

Apesar das vantagens citadas, estas dependem de vários fatores, como o tipo de adsorvente, os contaminantes a serem removidos, as características do solvente (no caso água ou efluente), a configuração do processo e as variáveis inseridas nestes, assim, o conhecimento destes fatores, bem como de suas propriedades e interações é essencial para que a viabilidade do processo de adsorção como tecnologia de tratamento (RATHI; KUMAR, 2021; RATHI; KUMAR; SHOW, 2021).

Considerando o processo de adsorção aplicado ao tratamento de água e efluentes para remoção de contaminantes, tem-se que o fenômeno se dará na interface sólido-líquido, sendo o(s) contaminante(s) transferidos da fase líquida (água/efluente) para a fase sólida (adsorvente) devido a diferença de concentração do contaminante entre estas fases e continua até que seja atingido o equilíbrio (BERGMANN; MACHADO; LIMA, 2015; DABROWSKI, 2001).

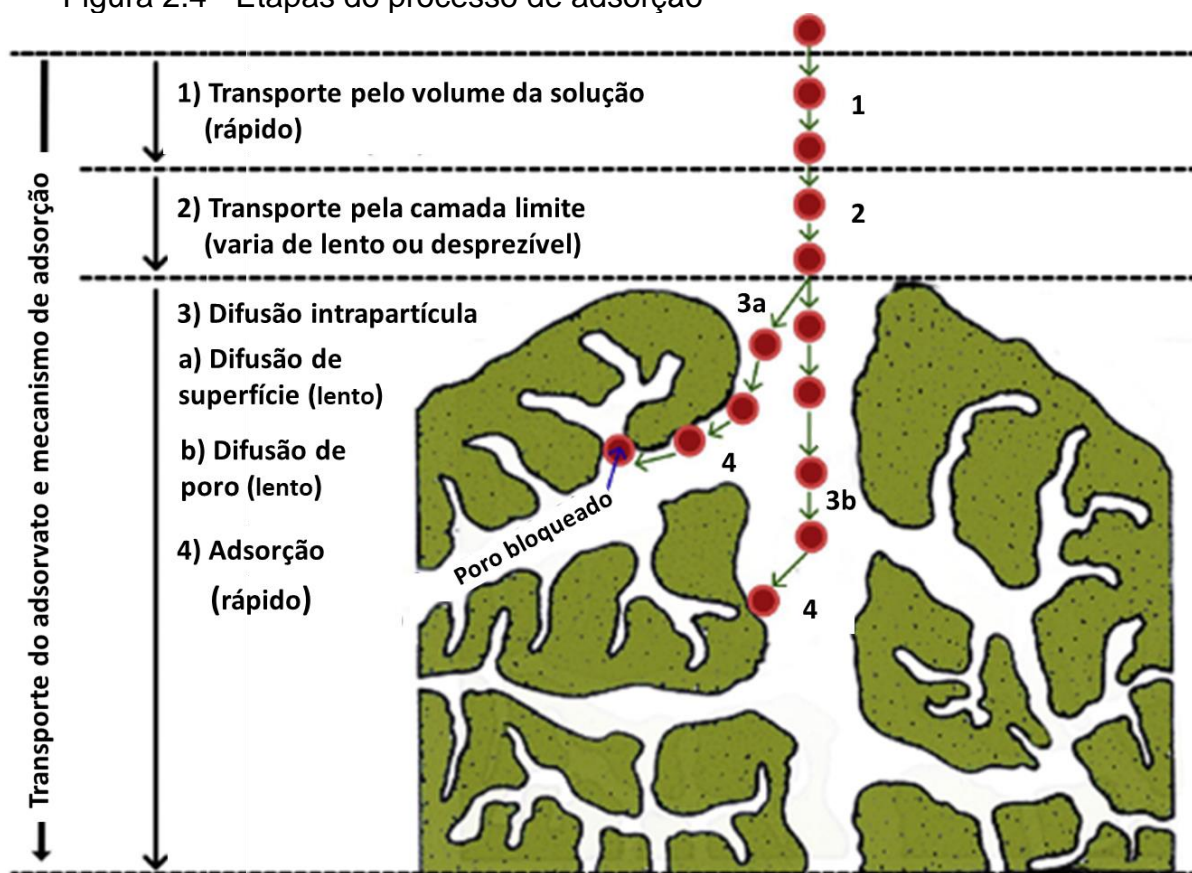
Basicamente, o processo de adsorção pode ser descrito pelas seguintes etapas, mostradas nas Figuras 2.3 e 2.4: (i) transporte do contaminante (adsorvato) da fase aquosa para o filme que forma a camada de interface sólido-líquido (camada limite); (ii) transporte do adsorvato através da camada de interface sólido-líquido (camada limite) até a superfície das partículas do adsorvente (difusão no filme ou externa ou convecção no filme, se considerar a etapa de advecção, uma vez que pode-se ter um gradiente de velocidade na camada limite); (iii) difusão do adsorvato no interior e na parede dos poros das partículas de adsorvente (difusão intrapartícula) e (iv) adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente (pelos sítios ativos), podendo também ocorrer dessorção (HO; NG; MCKAY, 2000; TRAN *et al.*, 2017a).

Figura 2.3 - Processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Tran *et al.* (2017a).

Figura 2.4 - Etapas do processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Tran *et al.* (2017a) e Weber Jr. (1984).

Os adsorvatos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de interações a nível molecular, que podem ser desde interações físicas (mais fracas) ou químicas (mais fortes). Quando a adsorção é propiciada por interações de natureza física (como *van der Waals*, interações π - π , dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas), essa é denominada adsorção física ou fisissorção, já quando existe o predomínio de interações químicas (ligações covalentes), chama-se adsorção química ou quimissorção, o Quadro 2.3 apresenta algumas distinções entre os dois tipos de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Conceitualmente, uma vez que a fisissorção se deve a interações fracas e não existe o compartilhamento e a transferência de elétrons, o adsorvato e o adsorvente mantêm sua composição, sendo necessária uma menor energia para separá-los (o calor de adsorção é baixo), portanto o processo pode ser classificado como reversível (ocorrendo a dessorção). Já na quimissorção, por serem realizadas ligações químicas entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente (com elevadas energias de ativação), a força necessária para separá-los é muito maior (consequentemente, o calor de

adsorção também é alto), desta forma o processo pode não ser reversível (PICCIN *et al.*, 2017; RUTHVEN, 1984).

Quadro 2.3 - Características da Fisissorção e da Quimissorção

Características	Fisissorção	Quimissorção
Interações	Forças de <i>van der Waals</i> . Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorvato.	Forças comparáveis às ligações químicas. Ocorre transferência de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente.
Especificidade	Não-específica.	Específica.
Calor de adsorção	Baixo calor de adsorção (<1,5 a 2 vezes o calor latente de evaporação). ΔH° de 0,4 a 80 kJ/mol.	Alto calor de adsorção (>2 a 3 vezes o calor latente de evaporação). ΔH° de 200 a 800 kJ/mol.
Número de camadas	Mono ou multicamada.	Somente monocamada.
Dissociação	Sem dissociação de espécies adsorvidas.	Pode haver dissociação das espécies adsorvidas.

Fonte: Adaptado de Bergmann, Machado e Lima (2015) e Ruthven (1984).

Ressalta-se que em condições favoráveis, ambos tipos de adsorção podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (COONEY, 1998; DE GISI *et al.*, 2016).

Uma vez que a adsorção é um fenômeno complexo, que possui muitas variáveis, é importante se fazer uma avaliação geral de todo processo, considerando os mecanismos e fatores que o regem, para não o caracterizar inequivocadamente e para promover sua adequada utilização de forma otimizada (BERGMANN; MACHADO; LIMA, 2015).

2.3.1 Fundamentos do processo de adsorção

No processo de compreensão do fenômeno da adsorção são necessários estudos de equilíbrio (isotermas), cinética e termodinâmica, tendo em vista determinar os fatores que afetam o mesmo, bem como os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos envolvidos (YANG, 2003).

2.3.1.1 Equilíbrio da adsorção

O processo de adsorção atinge o equilíbrio quando não se observa variação na concentração da solução em função do tempo. Este comportamento é estudado a partir das isotermas de adsorção, curvas que mostram a relação entre a quantidade de adsorvato que é adsorvida pelo adsorvente (q_e) e a concentração de adsorvato (C_e) que permanece em solução após o equilíbrio ser alcançado numa dada temperatura

(DABROWSKI, 2001). A partir da análise da isoterma de adsorção é possível se obter informações sobre as propriedades da superfície do adsorvente, sobre os mecanismos de adsorção e as interações existentes entre o adsorvente e o adsorvato, além da viabilidade de utilização do adsorvente (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a).

As isotermas são descritas a partir de modelos matemáticos disponíveis na literatura, sendo que, segundo Lima, Bergmann e Machado (2015) e Azizian e Eris (2021) o modelo mais utilizado e discutido é o modelo de Isoterma de Langmuir.

a) Modelo de Langmuir

O modelo de Isoterma de Langmuir (Equação 1) (LANGMUIR, 1918), se baseia nas seguintes suposições (LIMA, BERGMANN E MACHADO, 2015; RUTHVEN, 1984):

- a) os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos;
- b) uma monocamada do adsorvato é formada sobre a superfície do adsorvente quando fica saturado;
- c) cada sítio pode conter apenas uma espécie de adsorvato;
- d) todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- e) não existem interações entre as espécies de adsorvatos.

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde:

q_e é quantidade adsorvida de adsorvato por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); $Q_{m\acute{a}x}$ é a máxima capacidade de adsorção do adsorvente, considerando uma monocamada de adsorção (mg.g^{-1}); K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}); e C_e é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio (mg.L^{-1}).

b) Modelo de Freundlich

Um outro modelo de isoterma de adsorção é o de Freundlich (FREUNDLICH, 1906), que é aplicado a adsorção de superfícies heterogêneas (sítios ativos não são energeticamente equivalentes). É o primeiro modelo de isoterma de adsorção descrito na literatura e assume que a adsorção pode ocorrer através de múltiplas camadas

(multicamada) ao invés de uma única camada, e que ocorre interação entre as moléculas adsorvidas (WORCH, 2012).

A isoterma de Freundlich (Equação 2) é um modelo empírico, descrito por uma equação exponencial, que assume que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta à medida que a concentração de adsorvato no meio também aumenta, de forma infinita (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (2)$$

Onde:

q_e é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio (mg.L^{-1}); K_F é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente determinada empiricamente ($(\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$) e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

c) Modelo de Sips

O modelo de isoterma de Sips (SIPS, 1948) (Equação 3) é a combinação do modelo de Langmuir com o de Freundlich.

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_S}} \quad \text{para } 0 < 1/n_S \leq 1 \quad (3)$$

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mg.g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio (mg.L^{-1}); K_S é a constante de equilíbrio de Sips ($\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$; e n_S é o expoente de Sips (adimensional).

É importante observar que quando $n_S = 1$, o modelo se iguala a isoterma de Langmuir (adsorção em monocamada), já em baixas concentrações de adsorvato este modelo assume a forma da isoterma de Freundlich (multicamada) (COONEY, 1998).

d) Modelo de Liu

O modelo de isoterma de Liu (LIU *et al.*, 2003), assim como o de Sips, também corresponde a uma combinação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, no entanto, Liu *et al.* (2003) descartam a suposição de monocamada do modelo de

Langmuir e a suposição de adsorção infinita que se origina do modelo de Freundlich (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a).

Ainda, o modelo de Liu (Equação 4) prevê que os sítios ativos do adsorvente não podem possuir a mesma energia, desta forma, o adsorvente pode apresentar sítios ativos preferidos para ocupação pelas moléculas de adsorvato, podendo ocorrer saturação destes sítios, ao contrário do modelo de Freundlich (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a; LIU *et al.*, 2003). Um outro ponto importante é que o modelo de Liu não possui restrições quanto ao valor do expoente, o que aumenta sua aplicação.

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (4)$$

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mg.g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio (mg L^{-1}); K_g é a constante de equilíbrio de Liu ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}$); e n_L é o expoente de Liu (adimensional), que ao contrário do modelo de Sips, no modelo de Liu pode assumir qualquer valor positivo.

d) Modelo de Redlich-Peterson

O último modelo de isoterma descrito neste trabalho é o modelo de Redlich-Peterson (Equação 5), que incorpora três parâmetros em uma isoterma empírica. Este modelo combina elementos do modelo de Langmuir e de Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido e não segue adsorção de monocamada ideal (REDLICH; PETERSON, 1959; WONG *et al.*, 2003).

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g} \quad \text{sendo que } 0 < g \leq 1 \quad (5)$$

Onde:

K_{RP} (L.g^{-1}) e a_{RP} (mg.L^{-1}) são constantes do modelo de Redlich–Peterson e g é o expoente de Redlich–Peterson (adimensional), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); e C_e é a concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio (mg L^{-1}). Segundo Lima, Adebayo e Machado (2015), a Equação 5 pode ser reduzida para uma isoterma linear no caso de

baixa cobertura na superfície ($g=0$) e para a isoterma de Langmuir quando g for igual a um.

2.3.1.2 Cinética de adsorção

Além do estudo do equilíbrio, a investigação do tempo que decorre para se estabelecer este equilíbrio, bem como da taxa de adsorção (velocidade de adsorção), dos parâmetros e mecanismos de transferência de massa preponderantes (Figura 2.4), obtidos a partir do estudo de cinética, também são de suma importância para compreensão do fenômeno de adsorção e determinação das condições ótimas para aplicação prática do mesmo (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2019).

Segundo a literatura, os modelos cinéticos mais utilizados para descrever os mecanismos envolvidos na adsorção podem ser divididos em dois grupos: (i) modelos de reação e (ii) modelos de difusão (BARAKA, 2015; HAERIFAR; AZIZIAN, 2013; QIU *et al.*, 2009; RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2007; RUSSO *et al.*, 2015; TAN; HAMEED, 2017). Qiu *et al.* (2009) e Russo *et al.* (2015) apresentam um terceiro grupo, que abrange os modelos que consideram a difusão interna e externa, no entanto esta classificação não é usual.

Os modelos de reação (i) são baseados na cinética das reações químicas e assumem que a interação entre o adsorvato e os sítios ativos é a etapa que controla a taxa geral do processo de adsorção, sendo a difusão desprezível. É importante observar que pela adsorção não ser uma reação química, e sim, um processo de transferência de massa, a aplicação dos modelos reacionais se dá de forma adaptada, sendo considerada uma pseudo-reação química, assim, na nomenclatura dos modelos utilizados é incluído o prefixo pseudo (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem). Dentre os modelos de reação, os mais utilizados são: Pseudo-primeira-ordem (Equação 11) e Pseudo-segunda-ordem (Equação 13). (RUDZINSKI; STEELE; ZGRABLICH, 1997; YANG; AL-DURI, 2005).

a) Modelos de reação

As equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem derivam da equação de ordem geral (Equação 6), que é obtida a partir da aplicação da lei da velocidade para o processo de adsorção (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a; LIU; LIU, 2008; LIU; SHEN, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_N(q_e - q_t)^n \quad (6)$$

Onde:

q_e (mg.g^{-1}) e q_t (mg.g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no instante t , respectivamente; t é o tempo de contato; k_N é a constante de velocidade da adsorção; e n é a ordem do processo de adsorção e está relacionado ao número efetivo de sítios disponíveis na superfície do adsorvente, podendo ser um número inteiro ou racional (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a).

O número de sítios presentes na superfície do adsorvente e disponíveis para adsorção (θ) é dado pela Equação 7, que por sua vez, se relaciona com a taxa (velocidade) da adsorção pela Equação 8 (LIU; LIU, 2008; LIU; SHEN, 2008).

$$\theta_t = 1 - \frac{q_e}{q_t} \quad (7)$$

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k\theta_t^n \quad (8)$$

Sendo que:

$$k = k_N(q_e)^{n-1} \quad (9)$$

Assim, temos que, para o adsorvente puro, $\theta_t = 1$ (ou seja, 100% dos sítios ativos estão disponíveis para a adsorção. Conforme o processo de adsorção vai ocorrendo, θ_t diminui até que o equilíbrio seja alcançado, e o percentual de sítios ativos se torne constante. Para um adsorvente saturado, $\theta_t = 0$ (não existem sítios disponíveis) (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a).

Após a separação das variáveis e integração da Equação 8, considerando que θ_t varia de 1 a θ e t de 0 a t , obtém-se a Equação 10.

$$\theta_t = [1 - k(1 - n).t]^{1/(1-n)} \quad (10)$$

Substituindo as Equações 7 e 9 na Equação 10 temos a equação cinética de ordem geral (11), que é válida para $n \neq 1$, no entanto, se considerarmos $n=1$ e deduzirmos a partir da Equação 6, conforme descrito, chega-se a Equação de pseudo-primeira ordem (Equação 12) e para $n=2$, a de Pseudo-segunda ordem (Equação 13), descritas abaixo.

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1}.t.(n-1)+1]^{1/(1-n)}} \quad (11)$$

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (12)$$

Onde:

q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no instante t , respectivamente, t é o tempo de contato e k_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (13)$$

Onde:

q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no instante t , respectivamente, t é o tempo de contato e k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

Ainda dentro do grupo de modelos de reação estão os modelos empíricos de Elovich (Equação 14) e o modelo cinético fracionário de Avrami (Equação 17), conforme descrito por Bonilla-Petriciolet *et al.* (2019). O modelo de Elovich geralmente é utilizado para cinética de quimissorção e é descrito pela Equação 13 (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934; PEERS, 1965; LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (14)$$

Onde:

α é a taxa inicial da adsorção ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$) e β está relacionado a extensão da cobertura da superfície do adsorvente e a energia de ativação envolvida na quimissorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Integrando a Equação 14 (para q_t variando de 0 a q_t e t variando de 0 a t), obtém-se a Equação 15, tendo que $t_0 = 1/\alpha \cdot \beta$,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad (15)$$

Para $t \gg t_0$, a Equação 14 pode ser rearranjada para uma forma mais simples (Equação 16).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) - \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (16)$$

Já o modelo cinético fracionário de Avrami (Equação 17), originalmente proposto por Lopes *et al.* (2003), é uma adaptação da modelagem cinética de decomposição térmica. O modelo foi desenvolvido com o intuito de permitir a determinação de alguns parâmetros cinéticos da adsorção, de forma a possibilitar o entendimento de possíveis mudanças nas taxas de adsorção em função da concentração inicial de adsorvato e do tempo de contato.

$$\alpha = 1 - \exp [(-k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}} \quad (17)$$

Onde:

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

Uma vez que $\alpha = (q_t/q_e)$, a Equação 16 pode ser reescrita na forma da Equação 18.

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp [(-k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}}\} \quad (18)$$

b) modelos de difusão

Com relação aos modelos de difusão (ii), estes assumem que a difusão (na superfície e/ou no poro) possui destaque no controle a velocidade da adsorção, ou seja, os processos de transferência de massa que ocorrem na adsorção são determinantes para a compreensão dos mecanismos de adsorção. Os modelos de difusão mais utilizados na literatura são HDSM (Homogeneous surface diffusion model), Linear Driving Force (LDF), Webber-Morris e de Boyd (HO; MCKAY, 1998; HO; NG; MCKAY, 2000).

Tendo em vista os mecanismos de transferência de massa que ocorrem no processo de adsorção (Figura 2.4), tem-se que, normalmente, sob um regime de mistura adequado, o transporte do contaminante pela solução (1) é um processo rápido, a difusão pelo filme (convecção pela camada limite) (2) pode ser lenta ou desprezível, dependendo do tipo de contaminante, os transportes por difusão de superfície e de poro (3a e 3b) são processos lentos, e a adsorção (ligação entre o adsorvato e adsorvente) (4) é instantânea (ALBERTI *et al.*, 2012; BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2019; HO; NG; MCKAY, 2000; TRAN *et al.*, 2017a). Desta forma, pode-se inferir que os mecanismos que geralmente controlam a cinética de adsorção

sejam a difusão na camada limite (junto com a advecção, quando presente) e a difusão no interior da partícula (difusão superficial e difusão de poro), que são descritos a partir da lei de difusão de Fick (Equação 19) (LIU; LIU, 2008; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

$$J_L = D \frac{\partial C}{\partial \delta} \quad (19)$$

Onde:

- J_L é a taxa de transferência de massa por unidade de área ($\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D é o coeficiente de difusão que relaciona a superfície percorrida pelo tempo ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) e $\frac{\partial C}{\partial \delta}$ é o gradiente de concentração na direção do movimento (g.cm^{-4}).

Considerando um comportamento linear da variação da concentração, e que a taxa de transferência de massa por unidade é equivalente ao quociente da taxa de variação da massa de adsorvato por unidade de tempo pela área da partícula. Para avaliar a transferência de massa na camada limite (difusão no filme) (Etapa 2 da Figura 2.4), a partir da aplicação da lei de Fick (Equação 19), chega-se na equação da lei da força motriz linear (Linear Driving Force - LDF), modelo desenvolvido por Glueckauf e Coates (1947) e apresentado na Equação 20 (COONEY, 1998).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f a_p (C - C_i) \quad (20)$$

Onde:

$\frac{\partial q}{\partial t}$ é a taxa de variação da concentração de adsorvato na fase sólida por unidade de tempo ($\text{g.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$); k_f é o coeficiente de transferência de massa no filme estagnado (cm.s^{-1}); a_p é a área específica das partículas de adsorvente por unidade de volume ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$), C é a concentração do soluto no líquido longe da superfície (g.cm^{-3}); C_i é a concentração de adsorvato na fase líquida na interface sólido/líquido (g.cm^{-3}).

Quando a difusão no interior da partícula (Etapa 3 da Figura 2.4) é o mecanismo de transferência de massa que limita a velocidade de adsorção, os dados cinéticos podem ser representados pelo modelo de difusão em um sólido homogêneo (HSDM), descrito por Crank (1970). De acordo com este modelo, a difusão de uma molécula de contaminante ocorre da superfície externa da partícula adsorvente até a superfície do poro e o local de adsorção, sendo que a transferência de massa interna é apenas

devido à difusão na superfície, ou seja, a resistência à difusão do volume do poro é insignificante (HO; MCKAY, 1998).

Considerando que a molécula de adsorvato se mova para o centro da partícula de adsorvente (esférica e homogênea), o mecanismo de transferência de massa pode ser descrito utilizando-se a primeira Lei de Fick, sendo apresentado conforme a Equação 21 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_r}{\partial r} \right) \quad (21)$$

Sendo:

$\frac{\partial q_r}{\partial t}$ a taxa de variação da concentração de adsorvato na fase sólida com o tempo em uma posição da partícula;

$\frac{\partial q_r}{\partial r}$ o gradiente de concentração de adsorvato na fase sólida ao longo do raio da partícula;

D_s o coeficiente de difusividade no sólido adsorvente;

r o raio da partícula adsorvente.

Quando q_t / q_e é inferior a 0,3, o modelo de Crank (Equação 21) pode ser simplificado para a Equação 22, conhecida como modelo de Weber e Moris (1963):

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (22)$$

Onde:

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida (mg.g^{-1}) em um tempo t (min);

k_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$);

C é uma constante relacionada a resistência à difusão devido a espessura da camada limite (mg.g^{-1}).

O valor de k_{id} ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da interseção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (SUZUKI, 1990).

Para identificar qual etapa é limitante no processo de adsorção, ou seja, qual das etapas prevalece no processo, utiliza-se o modelo cinético de Boyd (BOYD; ADAMSON; MYERS JR, 1947) (Equação 23).

$$F = 1 - 6\pi^2 \exp(-Bt) \quad (23)$$

$$F = \frac{q}{q_0} \quad (24)$$

Onde:

q_0 é a quantidade de adsorvato em solução (mg.g^{-1}) em um tempo 0;

qt é a quantidade de adsorvato adsorvida (mg.g^{-1}) em um tempo t ;

F é a fração de adsorvato adsorvida em um tempo t ;

Bt é uma função matemática de F ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$).

Substituindo a Equação 24 na 23 temos que:

$$F > 0,85B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (25)$$

$$F < 0,85B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (26)$$

A partir das frações adsorvidas ao longo do tempo, é obtido o gráfico Bt versus tempo, que pode ser utilizado para identificar qual a etapa limitante do processo de adsorção. Se os dados apresentarem linearidade e passarem pelo ponto de origem do gráfico, o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula, senão, pela difusão externa (difusão no filme) (BOYD; ADAMSON; MYERS JR, 1947).

2.3.1.3 Termodinâmica da adsorção

Uma vez que o processo de adsorção envolve transferência de energia, é importante a avaliação dos parâmetros termodinâmicos envolvidos (DAWBROSKI, 2001). Neste sentido, o fluxo de energia entre sistema e vizinhança pode ser empregado com critério de espontaneidade do sistema adsorvativo, medido pela Energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}), por meio das Equações 27, 28 e 29.

Na Equação 27 são avaliadas: a variação de entalpia (ΔH° , kJ mol^{-1}), que indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação de entropia (ΔS° , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), que fornece informações sobre a desordem do sistema. Desta forma, a Energia de Gibbs indica se a adsorção envolve fenômenos espontâneos e termodinamicamente favoráveis ($\Delta G^\circ < 0$), nos quais ocorre a liberação de energia ou não-espontâneos ($\Delta G^\circ > 0$) onde é necessária a injeção de energia (LIU; LIU, 2008; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (27)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_e) \quad (28)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (29)$$

Onde:

- R é a constante universal dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹);
- T é a temperatura absoluta (Kelvin);
- K_e representa a constante de equilíbrio de adsorção dos modelos de isoterma e é calculada convertendo os valores de K_g (constante de equilíbrio de Liu) ou K_L (constante de equilíbrio de Langmuir), expressos em L.mg⁻¹ para as unidades L.mol⁻¹. Primeiramente, o valor K_g ou K_L é multiplicado por 1000 (mg.g⁻¹), e depois multiplicado pelo peso molecular do adsorvato (g.mol⁻¹) e pela concentração padrão do adsorvato (1 mol.L⁻¹) e dividido pelo coeficiente de atividade do adsorvato (adimensional) (LIMA *et al.*, 2019; LIMA; HOSSEINI-BANDEGHARAEI; ANASTOPOULOS, 2019).

Segundo Lima, Gomes e Tran (2020) para se evitar erros advindos do ajuste linear, é importante que a Equação de van't Hoff (Equação 29) seja descrita em sua forma não-linear (Equação 30).

$$K_e = \exp \left[\frac{\Delta S^0}{R} - \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \right] \quad (30)$$

Considerando as equações acima, é importante ressaltar que quanto mais negativo for o valor de ΔG° , maior será a força motriz do processo e adsorção, indicando uma maior capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato avaliado (CHAO *et al.*, 2005; LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a). Ainda, geralmente, o ΔG° para a fisissorção é menor do que para quimissorção, uma vez que a quimissorção envolve o rompimento e a formação de ligações químicas (DABROWSKI, 2001; RUTHVEN, 2001).

Com relação à entropia (ΔS°), tem-se que valores positivos de ΔS° demonstram uma alta preferência de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente, e, sugerem possíveis ocorrências de alterações estruturais ou reajustes no complexo de adsorção adsorvato-adsorvente (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Já com relação à entalpia, apesar desta estar associada à energia de ligação, isto não é suficiente para identificar um processo como adsorção física ou química. Para determinar uma interação como de natureza física ou química, também devemos levar em consideração outros parâmetros como transferência de carga e distância de

ligação, bem como realizar uma análise detalhada das bandas de energia eletrônica dos sistemas envolvidos (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015a; ROUQUEROL *et al.*, 2014; RUTHVEN, 2001).

2.3.2 Fatores que interferem no processo de adsorção

Dentre os fatores que influenciam a adsorção estão características do adsorvente (área superficial, tamanho dos poros, volume total de poros, composição, estrutura química e presença de grupos funcionais em sua superfície), do adsorvato (ionização, solubilidade, grupos funcionais em sua constituição) e as condições do meio (pH, temperatura, tempo de contato, dosagem do adsorvente, concentração inicial do adsorvato) (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015b; POURHAKKAK *et al.*, 2021).

2.3.2.1 Características do adsorvente

Um adsorvente com alta capacidade de adsorção e boa seletividade é essencial para a adsorção de contaminantes, sendo estas, características determinadas principalmente pelo efeito “de peneira” do adsorvente (gerado pela combinação entre área superficial, volume e diâmetro dos poros do adsorvente) e pelas interações entre o adsorvente e o adsorvato (determinadas pelos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente) (WU *et al.*, 2020).

a) Área superficial específica

Quando se deseja avaliar se um material tem o potencial de ser utilizado como material adsorvente, seja para qual aplicação, uma das primeiras características a serem avaliadas é a sua área superficial específica. Isto porque, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, quando maior a área da superfície disponível para a adsorção, mais sítios adsorventes estarão disponíveis, e, portanto, teoricamente, maior será a capacidade de adsorção de um material adsorvente (WORCH, 2012).

A determinação da área superficial específica é padronizada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que consiste na aplicação do modelo de isoterma de BET (Equação 31), que é uma extensão do modelo de Langmuir (1918), para a adsorção multicamada de um gás (tipicamente nitrogênio a 77 K), considerando ausência de

interação entre as camadas e o calor de adsorção idêntico entre elas (BRUNAUER; EMMET; TELLET, 1938).

$$\theta = \left[\frac{\alpha(p/p_0)}{1+(\alpha-1)(p/p_0)} \right] \left[\frac{1}{1-(p/p_0)} \right] \quad (31)$$

Sendo que:

- θ é a fração de superfície recoberta;
- p é a pressão parcial do gás;
- p_0 é a pressão de vapor saturado do adsorvato;
- α é uma constante relacionada ao calor de adsorção e ao calor de liquefação do vapor.

O modelo de Isoterma de BET pode ser escrito em função do volume de gás adsorvido de forma linearizada (Equação 32), onde C é apresentado na Equação 33 (THOMMES *et al.*, 2015):

$$\frac{p}{[v(p-p_0)]} = \frac{1}{(v_m c)} + \left(\frac{c-1}{v_m c} \right) \frac{p}{p_0} \quad (32)$$

Onde:

- v é o volume total de gás adsorvido.
- v_m é o volume de gás adsorvido na monocamada;
- c é a constante de BET (equação 27);
- p é a pressão medida no estado de equilíbrio;
- p_0 é a pressão inicial do sistema.

$$c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (33)$$

Na qual:

- E_1 é o calor de adsorção na primeira camada;
- E_L é o calor de liquefação do gás (adsorvato), igual para as outras camadas (exceto a primeira);
- R é a constante dos gases;
- T é a temperatura absoluta.

Considerando a Equação 32, se for feito o gráfico $\frac{\frac{p}{p_0}}{v \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)}$ em função de p/p_0 , obtém-se uma reta de inclinação $(C-1)/v_m C$, sendo a interseção com o eixo y (ordenadas) $1/v_m C$. Desta forma, uma vez que os valores de C geralmente são muito superiores a 1, $(C-1)/v_m C$ pode ser aproximado para $1/v_m$, podendo assim, calcular o valor de v_m .

Com o valor do volume da monocamada, v_m , pode-se calcular a área superficial a partir da Equação 34 (IUPAC, 2015).

$$S_{BET} = \frac{v_m \cdot N \cdot w}{m \cdot v_0} \quad (34)$$

Onde tem-se:

- S_{BET} como a área superficial do adsorvente ($m^2 \cdot g$);
- v_m é o volume de gás adsorvido na monocamada (cm^3);
- N é o número de Avogadro (mol^{-1});
- w é a área efetiva ocupada por molécula de adsorvato (padronizada de acordo com o tipo de adsorvato/gás, por exemplo para o gás nitrogênio (N_2) este valor fica como $1,6 \times 10^{-20} m^2$ de área por molécula);
- m é a massa da amostra de adsorvente utilizada (g);
- v_0 é o volume molar do gás a STP ($cm^3 \cdot mol^{-1}$).

A partir do ensaio da Isoterma de BET e resolução das Equações 32, 33 e 34, pode-se obter o gráfico volume adsorvido na monocamada (v_m)/massa de adsorvente versus a pressão relativa (p/p_0) e comparar com as recomendações da IUPAC (SINGH *et al.*, 1985; THOMES *et al.*, 2015) para classificação das isotermas de fisiossorção e melhor entendimento do material poroso avaliado.

b) Volume e tamanho de poros

De um modo geral, os poros são os responsáveis pela área superficial de um adsorvente, e conseqüentemente, contribuem assim, para a capacidade de adsorção. No entanto, o tamanho do poro é decisivo neste processo, uma vez que, se o poro for menor do que o adsorvato, a resistência à difusão intrapartícula pelos poros é alta, o

que diminui a capacidade de adsorção (DE MENEZES *et al.*, 2012; LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015b).

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (SINGH *et al.*, 1985), os poros podem ser classificados de acordo com a Quadro 2.4, sendo que adsorventes microporosos possuem maior capacidade de adsorção para pequenas espécies, como gases e íons inorgânicos, e adsorventes mesoporosos para partículas maiores como corantes e fármacos (DE MENEZES *et al.*, 2012; ZANGO *et al.*, 2021).

Quadro 2.4 - Classificação dos materiais porosos com base no diâmetro de poros segundo a IUPAC

Classificação	Diâmetro de poros (nm)
Microporoso	< 2 nm
Mesoporoso	2 - 50nm
Macroporoso	> 50nm

Fonte: IUPAC (1985).

Para a determinação da distribuição do tamanho dos poros de um adsorvente geralmente se utiliza o Método de Barret, Joyner e Halenda (1951), conhecido como BJH, que avalia a isoterma de dessorção de um gás (no caso o mais utilizado é o Nitrogênio, N₂, sendo o ensaio realizado após o ensaio de isoterma BET), assumindo-se no início p/p_0 próximo de 1 (poros preenchidos).

Após a adsorção, tem-se que o maior poro de raio r_{p1} tem uma camada de moléculas de nitrogênio adsorvida fisicamente de espessura d_1 . Dentro dessa espessura está um capilar interior com raio r_k no qual a evaporação acontece quando p/p_0 vai sendo reduzida (conforme vai ocorrendo a dessorção). Conforme a pressão vai baixando (o processo de dessorção vai ocorrendo), o volume de gás vai se dessorvendo da superfície do adsorvente (correspondendo a um volume V_1 , mas também a uma espessura Δd_1). Assim, para cada decréscimo de pressão pode-se então relacionar o volume do poro com o diâmetro e, com vários pontos, obtém-se um diagrama de volume de poro versus diâmetro de poro o qual caracteriza a distribuição de tamanhos de poro (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951; THOMMES, 2015).

O preenchimento de poros do adsorvente por parte do adsorvato é um dos possíveis mecanismos de adsorção de contaminantes em adsorventes porosos e é avaliado a partir das isotermas BET/BJH antes e após os estudos de dessorção (AMBAYE *et al.*, 2021; PUGA *et al.*, 2022; TRAN *et al.*, 2017b).

c) Grupos funcionais e interações na superfície do adsorvente

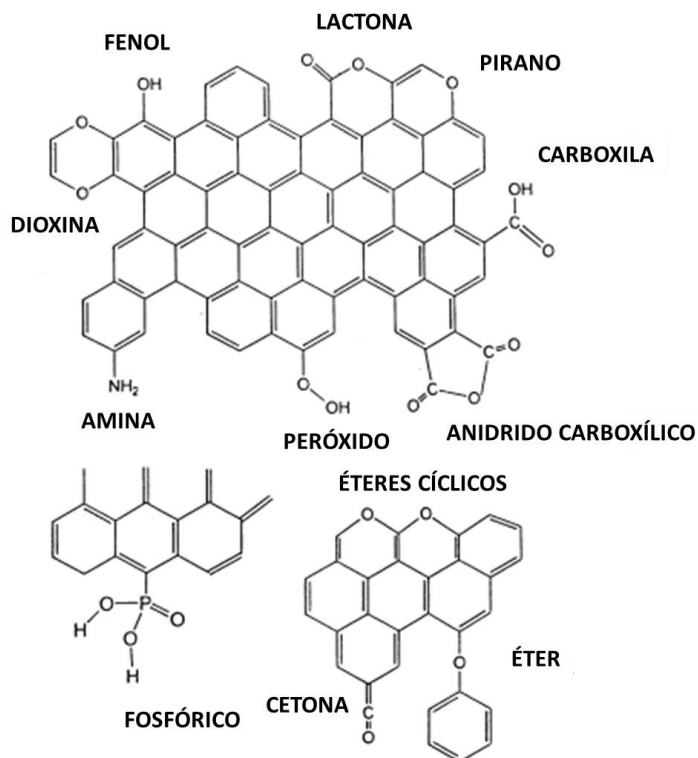
Além da área superficial específica e do diâmetro e volume de poros, a capacidade de adsorção de um material adsorvente depende fortemente das interações entre a sua superfície (sítios ativos) e as moléculas de adsorvato. Estas interações são propiciadas pelos grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente, no caso de adsorventes carbonosos, os principais grupos funcionais que contribuem com a adsorção contêm oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (Figura 2.5) (BADSHA *et al.*, 2021).

Dentre os grupos funcionais que contêm oxigênio, destacam-se: carboxila (R-COOH), hidroxila (R-OH), carbonila (C=O) e éter (C-O-C), dos que contêm nitrogênio: amina (R-NH₂) e amida (R-CONH₂), contendo fósforo o grupo fosfórico é o mais encontrado, e com enxofre os grupos tiol (R-SH) e sulfônico (R-SO₃H) (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

A presença dos grupos funcionais na superfície dos materiais adsorventes carbonosos resulta em heterogeneidade química de superfície principalmente pelas diferenças na eletronegatividade dos heteroátomos em relação aos átomos de carbono, o que impacta nas interações responsáveis pela adsorção de contaminantes diversos na superfície dos adsorventes, influenciando nas interações eletrostáticas, intermoleculares (van der Waals e ligação de hidrogênio) e hidrofóbicas (BOEHM, 1966; 2002; 2008; BRENNAN *et al.*, 2001; LEON; LEON; RADOVIC, 1992).

Vários tipos de grupos funcionais com oxigênio – como ácido carboxílico e anidrido, fenol, lactona, quinona – são polares e tornam a superfície do adsorvente mais hidrofílica e o meio ácido (quando em solução, pois são ácidos de Brønsted-Lowry, atuam doando H⁺ para o meio e ficam com carga negativa) (Figura 2.6). Já o caráter básico do adsorvente (apesar de não ser muito bem entendido) é atribuído a presença de grupos amina, cetona, éter, cromeno e pirano, que perdem elétron(s) para o meio, ficando carregados positivamente (além das regiões ricas em elétrons π nas camadas de superfície do adsorvente) (BURG; CAGNIANT, 2008; LOPEZ-RAMON *et al.*, 1999; MONTES-MORÁN *et al.*, 2004).

Figura 2.5 - Grupos funcionais presentes em materiais adsorventes



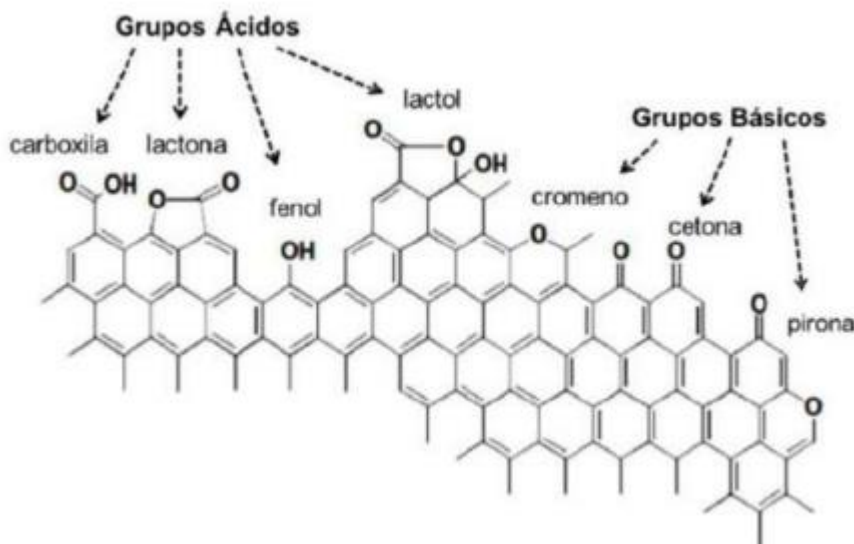
Fonte: BRENNAN *et al.* (2001).

Desta forma, quanto maior a quantidade de grupos ácidos na superfície do adsorvente, maior sua capacidade de adsorver cátions (+), por exemplo, metais, corantes catiônicos. Já quanto maior a quantidade de grupos básicos, maior a capacidade do adsorvente adsorver ânions (-), como os corantes aniônicos (BOEHM, 2003; EL-BARGHOUTHI *et al.*, 2007). Uma estimativa dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície de um adsorvente é realizada pelo método de titulação de Boehm (BOEHM, 1966) e Boehm modificado (THUE *et al.*, 2020; 2021).

Ao contrário dos adsorventes carbonosos, os adsorventes inorgânicos mais comuns (como argilas, zeólitas, sílica gel, etc.) são formados por silicatos, ou pela reação destes, e contém em sua composição sílica (Si), Oxigênio (O), podendo conter silanóis, metais, dependendo do tipo e das reações envolvidas em sua formação. Desta forma, pela estrutura das moléculas destes adsorventes, são materiais hidrofílicos, polares e cuja adsorção se dá prioritariamente por meio de interações eletrostáticas, forças polares relativamente fracas e forças de *van der Waals* (BANDURA *et al.*, 2017). Um exemplo é a argila montmorilonita (Figura 2.7), um aluminossilicato que contém em sua composição (além de Alumínio, Silício e Oxigênio

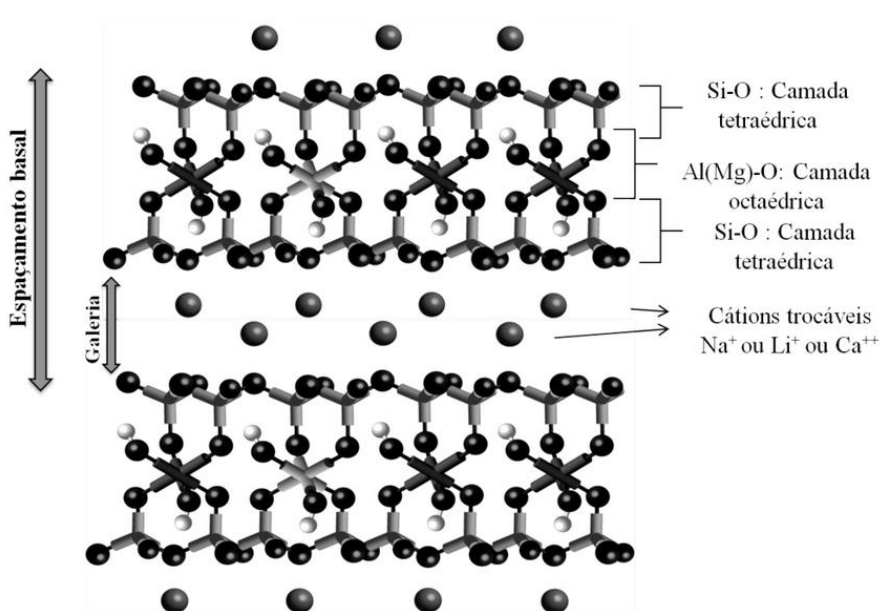
que formam as suas folhas) cátions trocáveis presentes em suas galerias (espaços entre as suas camadas) devido a interações intermoleculares (PANDEY, 2017).

Figura 2.6 - Grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos adsorventes carbonosos



Fonte: Adaptado de MONTES-MORÁN *et al.* (2004).

Figura 2.7 - Estrutura da Montmorilonita



Fonte: Adaptado de Paiva, Morales e Dias (2008).

Assim, de um modo geral, a estrutura química do adsorvente (tanto carbonoso, quanto zeólitas, argilas...), representada em sua superfície pelos grupos funcionais, é

responsável por promover interações com o adsorvato (interações eletrostáticas, forças de *van der Waals*, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, complexação, precipitação, etc., dependendo do sistema de adsorção específico), que irão afetar tanto a capacidade de adsorção do adsorvente, quanto a sua seletividade (WU *et al.*, 2020).

Os adsorventes em sistemas aquosos podem desenvolver cargas de superfície devido à ionização dos grupos de superfície, dissolução preferencial de íons, adsorção de íons, substituição isomórfica etc. Estas cargas superficiais variam de acordo com o pH da solução e contribuem para a ocorrência de interações intermoleculares (interações eletrostáticas e forças de *van der Waals*) e até mesmo ligações iônicas (quando as espécies envolvidas estão totalmente carregadas) com os contaminantes de interesse. Além disso, elétrons livres elementos com maior eletronegatividade, como no caso do Oxigênio e Nitrogênio podem propiciar ataques nucleófilos a cátions, ou no caso de elementos com déficit de elétrons, um ataque eletrófilo a ânions (SOMASUNDARAM, 2004).

Interações eletrostáticas envolvem forças de atração e repulsão entre espécies completa ou parcialmente ionizadas e com cargas opostas (com menor magnitude – entre 30-80 kJ/mol), enquanto as ligações iônicas são geradas a partir de forças eletrostáticas de atração (com grande magnitude de energia - entre 200 e 400 kJ/mol) entre um cátion e um ânion, que permanecem ligados em uma rede cristalina (BAEV, 2012; CHANG; THOMAN-JR, 2014; LIMA *et al.*, 2021; SOMASUNDARAN, 2004).

Como dito anteriormente, quando ocorre a indução de cargas em moléculas presentes na superfície dos adsorventes, podem ocorrer interações de menor magnitude entre o grupo funcional contido na superfície do adsorvente e o(s) adsorvato(s). São as chamadas forças intermoleculares, que se diferenciam entre interações, segundo Chang e Thoman-Jr (2014) e Lima *et al.* (2021):

- Íon-dipolo (que resultam da atração de um íon com uma molécula polar (devido esta formar um dipolo, considerado dipolo permanente) e possuem magnitude entre 5 e 60 kJ/mol;

- Íon-dipolo-induzido (que são geradas a partir da indução de um dipolo momentâneo em um grupo/molécula apolar, que irá atrair um íon de carga oposta) com magnitude entre 0,4 e 4 kJ/mol;

- Dipolo - dipolo (entre dipolos permanentes, chamadas também de Interações de Keesom, são geradas a partir dos dipolos de duas moléculas/grupos polares, que irão se atrair) com magnitude entre 0,15 e 15 kJ/mol;

- Dipolo – Dipolo induzido (Interações de Debye, que são geradas a partir da indução de um dipolo transitório em um grupo/molécula apolar, que irá se atrair pelo dipolo de carga oposta de uma molécula polar) com magnitude entre 0,4 e 4 kJ/mol;

- Dipolo induzido-Dipolo induzido (Interações de London ou força de dispersão de London, que é uma força temporária de atração entre duas moléculas apolares que formaram dipolos momentâneos de cargas opostas), com magnitude entre 4 e 40 kJ/mol.

Importante ressaltar que as interações dipolo-dipolo, íon-dipolo e dipolo-dipolo induzido e dipolo induzido-dipolo induzido são conhecidas como Forças de *van der Waals* (CHANG; THOMAN-JR, 2014).

Outro tipo de interações são as interações π - π e n- π , que ocorrem devido a deslocalização de elétrons π em anéis aromáticos (PÉREZ; MARTÍN, 2015). As interações π - π se referem a interações entre elétrons π de anéis aromáticos da superfície de um adsorvente e orbitais π presentes em anéis aromáticos do adsorvato, onde o orbital π preenchido com elétrons (-) atua como doador e o orbital (π) que perdeu seus elétrons atua como aceptor (COUGHLIN; EZRA, 1968). Já interações do tipo n- π ocorrem entre grupos de oxigênio na superfície do adsorvente (que atuam como doadores de elétrons) e orbitais π de anéis aromáticos presentes no adsorvato, que atuam como aceptores de elétrons (MATTSON *et al.*, 1969).

Entre adsorventes e adsorvatos podem ocorrer, ainda, interações hidrofóbicas, que surgem quando se tem grupos lipofílicos (hidrofóbicos) apolares que interagem entre si em um meio aquoso, formando agregados moleculares como uma reação a presença da água (IUPAC, 2014). Quando a superfície adsorvente e o adsorvato possuem características hidrofóbicas significativas, a interação hidrofóbica se mostra como um importante mecanismo de adsorção (WU *et al.*, 2020).

A relação entre Hidrofobicidade/Hidrofilicidade (HI) de um material adsorvente é avaliada a partir da comparação entre a adsorção de água (polar) e de n-heptano (apolar) por um adsorvente. Já nos adsorvatos, a Hidrofobicidade/Hidrofilicidade é medida a partir do Coeficiente de partição de octanol e água (k_{ow}), que mede a afinidade da molécula pela fase apolar (octanol) e pela fase polar (água). Quanto

maior o valor da relação HI mais hidrofóbico é o adsorvente, ao contrário, quanto maior o valor de k_{ow} , mais hidrofóbico o adsorvato (WEIDEMANN *et al.*, 2018).

Outro tipo de interação intermolecular é a ligação de hidrogênio, que ocorre entre o Hidrogênio (H) presente nos grupos funcionais do adsorvato e do adsorvente com elementos mais eletronegativos que ele, como O, N e halogênios, constituintes de grupos funcionais (AHMED; JUNG, 2017). As ligações de hidrogênio são classificadas de acordo com a magnitude da energia de ligação em forte (entre 63 e 168 kJ/mol), média (entre 17 e 63 kJ/mol) ou fraca (<17 kJ/mol) (DINGLEY; CORDIER; GRZESIEK, 2001).

Por fim, o último tipo de interação molecular citada neste trabalho é a ligação de halogênio, que ocorre quando há evidência de uma interação atrativa entre uma região eletrofílica associada a um átomo de halogênio (presente no adsorvato) e uma região nucleofílica no adsorvente, ou vice-versa (DESIRAJU *et al.*, 2013).

2.3.2.2 Características do adsorvato

As características do adsorvato também influenciam na adsorção, desde o tamanho da molécula do adsorvato, até sua estrutura química e grupos funcionais presentes (conforme discutido no item sobre as características do adsorvente), e as propriedades envolvidas, como polaridade, solubilidade, ionização todas estas são importantes na escolha do adsorvente, no entendimento dos mecanismos envolvidos e na obtenção de uma maior eficiência no processo (BERNAL; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2018).

2.3.2.3 Características do meio

a) Concentração inicial do adsorvato

A concentração inicial (C_0) é um parâmetro importante que fornece informações sobre a capacidade do adsorvente usando uma quantidade fixa do adsorvente. Normalmente, o aumento da concentração inicial de adsorvato leva a um aumento na quantidade adsorvida, até que os sítios de adsorção na superfície adsorvente sejam saturados (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015b). Neste sentido, a concentração inicial de soluto atua como uma força motriz para o processo de adsorção, favorecendo os processos de difusão e transferência de massa da solução (com maior quantidade de adsorvato) para a superfície livre do adsorvente (AL-GHOUTI; AL-ABSI, 2020).

b) pH inicial da solução do adsorvato

Um dos fatores mais influentes nos estudos de adsorção é o pH da solução de adsorvato, pois afeta a solubilidade e dissociação dos contaminantes, a carga superficial do adsorvente, a atividade dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, a competição de íons presentes em solução com relação a adsorção, além de diversas outras propriedades do adsorvente e adsorvato, influenciando no mecanismo de adsorção (RAPÓ; TONK, 2021).

A determinação do pKa dos adsorvatos permite inferir as espécies predominantes de acordo com o pH da solução (se o adsorvato está protonado), o que, junto com o conhecimento da variação da carga na superfície do adsorvente com relação ao pH (determinada por meio da análise do pH no ponto de carga zero - pH_{PCZ}), indica qual a faixa ideal de pH para favorecer a adsorção, bem como, auxiliar no entendimento dos mecanismos envolvidos (WAGNER *et al.*, 2021).

Quando o pH na solução é menor do que pH_{PCZ} do adsorvente, a carga na superfície do adsorvente é positiva, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. Para valores de pH maiores que o pH_{PCZ} , a carga na superfície do adsorvente é negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas (MISHRA; AROCKIADOSS; RAMAPRABHU, 2010).

c) Temperatura

A variação da temperatura exerce grande influência na velocidade dos processos de adsorção e na capacidade de adsorção de um adsorvente, sendo desta forma, um parâmetro de grande importância (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015b). Maiores temperaturas ocasionam uma maior energia cinética e uma diminuição na viscosidade da solução, conseqüentemente, tem-se uma maior mobilidade das espécies do adsorvato, o que contribui para aumentar a taxa de difusão das moléculas do adsorvato na camada limite externa da partícula adsorvente, na superfície e no poro, provocando assim, um aumento na taxa de difusão intrapartícula (AMBAYE *et al.*, 2021; KIRAN *et al.*, 2009; YANG, 2003).

No processo de adsorção, o efeito da temperatura no sistema é refletido na constante de velocidade de adsorção, tal qual descrito pela Equação de *Arrhenius* (Equação 35), que relaciona a constante de velocidade a uma dada temperatura de forma linear (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015b).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (35)$$

Onde:

k representa a constante de velocidade da reação, A a constante de Arrhenius, E_a a energia de ativação de Arrhenius (KJ.mol^{-1}) do processo de adsorção, T é a temperatura absoluta (Kelvin) e R a constante universal dos gases $8,134 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Ainda, a partir do gráfico $\ln k$ versus $1/T$, obtêm-se o coeficiente angular da reta, que é equivalente a $-E_a/R$, possibilitando assim, a determinação da Energia de ativação da adsorção (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015b).

d) Dosagem do adsorvente

A dosagem de adsorvente utilizada em estudos de adsorção presentes na literatura varia de $1,0$ a $30,0 \text{ g L}^{-1}$ (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015b). Para carvão ativado, a ASTM 3860 (ASTM, 2020) traz uma faixa de $0,002$ a 100 g.L^{-1} . Não obstante esta variação, é importante se atentar que a dosagem de adsorvente deve sempre considerar uma quantidade ótima, para não se dar um desperdício de material. E, porque, apesar do aumento da dosagem do adsorvente promover um incremento no percentual de remoção do adsorvato (pela maior disponibilidade de sítios ativos de adsorção), isto acontece até um certo limite, uma vez que a capacidade de adsorção (que leva em consideração a massa de adsorvente) fica reduzida (NURADIBAH; CHIN; ANWARUDDIN, 2014).

e) Agitação

Segundo Lima, Adebayo e Machado (2015), um adsorvente deve interagir adequadamente com um determinado adsorvato para que seja possibilitada a aproximação das moléculas do adsorvato com sua superfície para ocupação de seus sítios ativos. Na literatura, a agitação encontrada para os estudos de adsorção se encontra numa faixa de 100 a 200 rpm , sendo que a maioria dos estudos utiliza um valor entre 120 e 150 rpm (LEITE *et al.*, 2017a; 2017b; 2018; DOS REIS, 2016; DOS REIS *et al.*, 2016; 2018; THUE *et al.*, 2016).

f) Tempo de contato

O tempo de contato nos estudos de adsorção deve ser avaliado de forma criteriosa, uma vez que influencia no alcance do equilíbrio de adsorção. No estudo de cinética de adsorção, é possível se determinar o tempo de contato mínimo necessário

para se atingir o equilíbrio, no entanto, é importante observar que quanto maior a concentração utilizada de adsorvato, mais tempo será demandado para que o equilíbrio se estabeleça (LIMA; ADEBAYOL; MACHADO, 2015b).

2.4 ADSORVENTES HÍBRIDOS E COMPÓSITOS

Dentre os adsorventes existentes, o carvão ativado é o mais utilizado no tratamento de água e de esgoto, principalmente devido à sua grande área superficial, que contribui para que ele tenha elevadas capacidades de adsorção, abrangendo um amplo espectro de poluentes (WONG *et al.*, 2018).

No entanto, o custo de produção do carvão ativado ainda é elevado no mundo, o que, aliado ao fato da quantidade disponível comercialmente deste material ainda ser insuficiente frente a demanda de uso nas ETAs e ETEs, contribui para altos custos de venda deste material, inviabilizando sua ampla utilização no tratamento de água e esgoto (SONI; BHARDWAJ; SHUKLA, 2020).

No Brasil, este fato tem sido discutido com preocupação, uma vez que produção brasileira de carvão ativado e de materiais adsorventes de alta eficiência se mostra insuficiente frente às reais necessidades do país, ocorrendo a necessidade de se importar este produto devido à grande demanda interna, o que gera custos excessivos para o país (INT, 2017). Os principais consumidores de adsorventes, no Brasil, são as empresas de abastecimento de água potável, empresas de fármacos, transporte de gases, dentre outras, com inúmeras formas de utilização (INT, 2017). Somente no ano de 2013 as importações chegaram a atingir aproximadamente 23,2 milhões de dólares, sendo 7,5 mil toneladas, mostrando déficit na balança comercial brasileira (MDIC, 2014).

Neste ponto, tem sido visto um potencial de utilização dos resíduos e materiais adsorventes de baixo custo como matérias-primas para a obtenção de adsorventes alternativos, primeiro porque, no caso dos resíduos, esta utilização possibilita uma alternativa de valorização e desvio dos aterros sanitários, e segundo, porque a produção de materiais adsorventes alternativos promove a diversificação do mercado, a redução de custos do tratamento de água e esgoto, além de ser possível ainda, possibilitar a remoção eficiente de contaminantes que até então não são monitorados/avaliados nas ETAs e ETEs por falta de instalações de tratamento avançado (KIM *et al.*, 2022).

Desta forma, Gusain, Kumar e Ray (2020) resumem que a síntese de novos adsorventes é essencial para garantir o adequado tratamento de água potável e de efluentes, para se atingir altos padrões de qualidade no tratamento, e garantir a sustentabilidade do processo.

Dentre os materiais adsorventes alternativos aos adsorventes convencionais (adsorventes utilizados comercialmente, como carvão ativado, sílica gel, resinas orgânicas poliméricas), estão os materiais híbridos e compósitos obtidos a partir de resíduos e de materiais de baixo custo. Esses materiais têm sido pesquisados e desenvolvidos com o objetivo de melhorar as propriedades dos adsorventes convencionais, principalmente a estabilidade, a durabilidade, características de hidrofobicidade e a capacidade de adsorção/remoção de poluentes, além de reduzir o impacto ambiental gerado na produção dos adsorventes convencionais (RIGOLETTO *et al.*, 2022).

Materiais híbridos são definidos como resultado de uma mistura intrínseca de componentes inorgânicos, orgânicos ou orgânicos-inorgânicos, que se interrelacionam em uma escala inferior a 1 μm (IUPAC, 2007). Segundo Sanchez *et al.* (2005) e Szeluga, Kumanek e Trzebicka (2015) para um material ser considerado híbrido, devem ser identificadas interações entre orbitais recém-formadas (entre seus precursores), representando uma mistura a nível nanométrico ou molecular, o que torna o material homogêneo numa escala nanométrica, e leva o material a exibir propriedades que não são necessariamente encontradas nos materiais precursores.

Já os materiais compósitos, são considerados fruto de uma mistura de materiais que forma vários domínios de fase (não-gasosos), dos quais pelo menos uma fase é contínua (matriz), na qual as outras fases se encontram dispersas (numa escala micrométrica) (IUPAC, 2007). Ainda, os materiais compósitos exibem uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades (CALLISTER, 2021).

Normalmente, quando se tem a funcionalização de materiais adsorventes, são obtidos materiais compósitos, uma vez que não se consegue facilmente obter uma mistura efetiva a nível nanométrico ou molecular. Como exemplos de materiais compósitos podem ser citados: polímeros reforçados com fibra de vidro (RIGOLETTO *et al.*, 2022).”

Apesar de existirem discrepâncias na literatura com relação a classificação de materiais híbridos e compósitos, neste trabalho, a classificação adotada foi a proposta

por Kickelbick (2006) e Rejab *et al.* (2020), considerando três classes de materiais híbridos/compósitos, nas quais:

- Classe I: materiais que apresentam interações fracas entre os dois precursores, como interações de *van der Waals*, ligação de hidrogênio ou interações eletrostáticas, sendo considerados “materiais compósitos”;
- Classe II: materiais nos quais os precursores estão conectados por ligações químicas, havendo interação a nível nanométrico/molecular “materiais híbridos”;
- Classe III: materiais nos quais os precursores estão conectados por interações fracas e ligações químicas “materiais semi-híbridos”.

Conhecendo as definições acima é possível se inferir que a grande vantagem do uso de materiais híbridos e compósitos é a possibilidade de se combinar as propriedades exibidas por seus precursores, podendo-se criar materiais multifuncionais, aliando resistência química, mecânica e térmica a porosidade e características de interação relacionadas aos grupos funcionais. Ainda, no caso dos materiais híbridos, novas propriedades podem ser obtidas, o que aumenta as possibilidades de utilização destes materiais (KICKELBICK, 2006).

Basicamente existem duas abordagens para a produção de materiais híbridos (REJAB *et al.*, 2020):

- Formação de Blocos de construção que reagem uns com os outros para formar um material híbrido final (sendo que os precursores mantêm sua integridade original, ou seja, podem ser encontrados ao menos parcialmente no material híbrido formado);
- Transformação química dos precursores utilizados que leva a formação de um material híbrido que pode apresentar propriedades semelhantes aos materiais precursores, ou não.

Dentro destas abordagens, existem alguns métodos reconhecidos cientificamente para produção dos materiais híbridos, sendo que o método sol-gel é o mais consolidado (KICKELBICK, 2006).

2.4.1 Processo sol-gel

Uma vez que muitos materiais híbridos envolvem precursores orgânicos, o processo aplicado para obtenção destes materiais não deve ser realizado em temperaturas elevadas, que caracterizam a obtenção de muitos materiais sólidos inorgânicos (KICKELBICK, 2006; REJAB *et al.*, 2020). Segundo Kickelbick (2006),

uma alternativa que vem sendo aplicada em muitos trabalhos que utilizam pelo menos um precursor do tipo orgânico, ou orgânico-inorgânico para produção de materiais híbridos é o processo sol-gel, que inclusive foi utilizado neste trabalho.

Para Brinker e Scherrer (1990), o sol-gel é um processo químico utilizado para síntese de um sol, que é uma suspensão coloidal (dimensão entre 1 e 1000 nm) de partículas sólidas em um líquido (solução coloidal), com posterior formação de uma nova fase, gel, constituída por uma estrutura tridimensional de partículas, pelo estabelecimento de ligações entre as partículas precursoras, ou espécies moleculares que leva à formação de uma rede sólida tridimensional, macroscopicamente observável. Dentre as vantagens do processo está a sua flexibilidade e versatilidade, uma vez que permite diversas variações no meio, o que possibilita a manipulação de acordo com as características desejadas (BRINKER; SCHERRER, 1990; SINGH *et al.*, 2008).

Os precursores mais utilizados no processo sol-gel com finalidade de aplicação em adsorção são os alcóxidos de silício (alcoxissilanos) e os siloxanos (BRINKER; SCHERRER, 1990; JOSÉ; PRADO, 2005). Segundo Airoldi e Farias (2004), os alcóxidos de silício podem ser diferenciados em tetraortoalcoxissilanos, com fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$ e organoalcoxissilanos, que podem ser $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ ou diorganodialcoxissilanos $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$. Como exemplos de organoalcoxissilanos podem ser citados o APTES ((3-Aminopropyl)triethoxysilane) e TMSPDETA (N-(3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine), como tetraortoalcoxissilano, o TEOS (Tetraethylortosilicate) e como siloxano o (Methylpolysiloxane) (Figuras 2.8, 2.9, 2.10 e 2.11).

Figura 2.8 - Estrutura química do APTES Figura 2.9 - Estrutura química do TMSPDETA

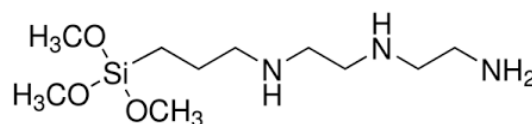
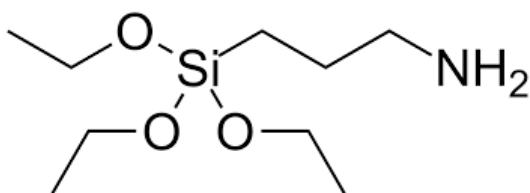
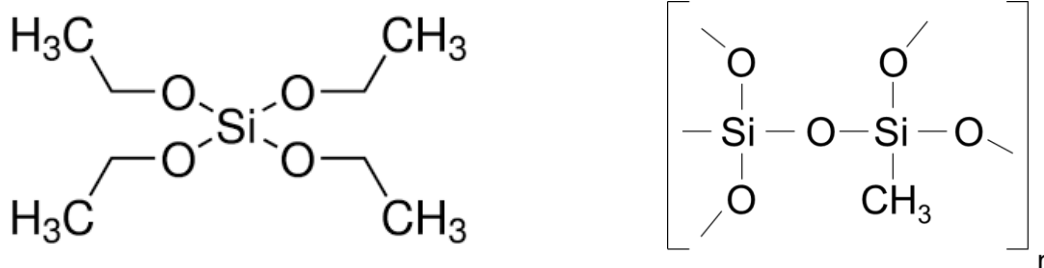
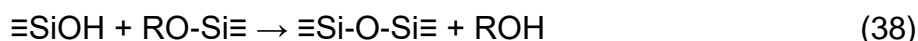
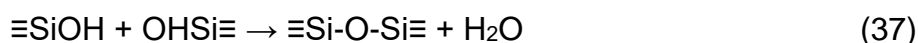
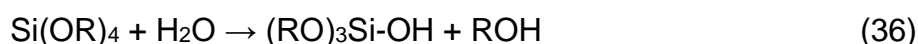


Figura 2.10 - Estrutura química do TEOS Figura 2.11 - Estrutura química do MK



Fonte: NIH (2021).

Basicamente, na formação de materiais híbridos, o processo sol-gel clássico envolve reações de Hidrólise e Condensação dos alcoxissilanos, que podem ser descritas de forma simplificada pelas Equações 36, 37 e 38 (BRINKER; SCHERRER, 1990; BENVENUTTI *et al.*, 2009):



As Equações 36, 37 e 38 se referem, respectivamente, a Hidrólise, a Condensação em meio ácido e a Condensação em meio básico. Suas características de porosidade foram citadas acima (BENVENUTTI *et al.*, 2009).

Segundo Benvenuti *et al.* (2009), o processo de gelificação, mostrado nas Equações 36, 37 e 38, representa a formação de sílica pura, onde se utiliza apenas o componente inorgânico do precursor (no caso o componente inorgânico do tetraortoalcoxissilano). Na preparação de materiais híbridos à base de organossilanos e outros precursores de sílica com uma matriz orgânica complexa (como no caso dos materiais com lignocelulose), o processo pode ser adaptado de acordo com o tipo de precursor envolvidos (SINGH *et al.*, 2008).

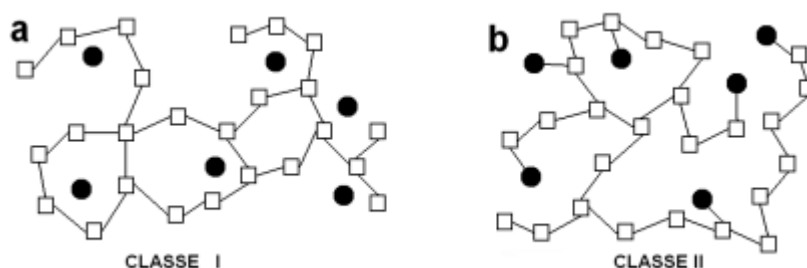
Após o processo de gelificação, se dá o processo de secagem em baixa temperatura, para remoção do solvente e conversão do gel úmido em xerogel (secagem em pressão ambiente) ou aerogel (secagem acima de uma pressão crítica e a uma temperatura crítica) (TÜYSÜZ; SCHÜTH, 2012).

No caso da funcionalização de materiais lignocelulósicos e argilas, que possuem grupos funcionais contendo hidroxila (OH^-), com alcoxissilanos, diversos estudos utilizam o método sol-gel de forma modificada (OUBAHA, 2019), aplicando o

etanol como solvente (para dispersar as partículas de alcoxissilanos e/ou polissiloxanos) e o Hidróxido de amônio (NH_4OH) como catalisador (e para promover uma hidrólise rápida) a um pH entre 10 e 11, temperatura entre 70 e 80°C, por tempos de no mínimo 6h (CARIJO *et al.*, 2019; LEITE *et al.* 2017b; DOS REIS *et al.*, 2016; 2018; WAMBA *et al.*, 2017). Nestes estudos, é relatada a ocorrência da condensação de moléculas dos alcoxissilanos ou siloxanos (após hidrólise) com a matriz utilizada por meio de ligações de hidrogênio e covalentes.

Para Benvenuti *et al.* (2009), José e Prado (2005), efetivamente, pode não ocorrer a condensação dos alcoxissilanos ou siloxanos utilizados (quando os mesmos não são polimerizáveis), tendo-se apenas a interação destes com a matriz utilizada por meio de forças de *van der Waals* ou ligações de hidrogênio (a, Figura 2.12), assim, é formada os Híbridos de Classe I, ou compósitos, conforme a classificação discutida acima. Já quando são utilizados alcoxissilanos e siloxanos polimerizáveis, são possíveis ligações químicas a nível molecular entre os precursores, representando os Híbridos Classe II (b, Figura 2.12), se diferenciando dos Híbridos Classe III pelo grau de formação das ligações.

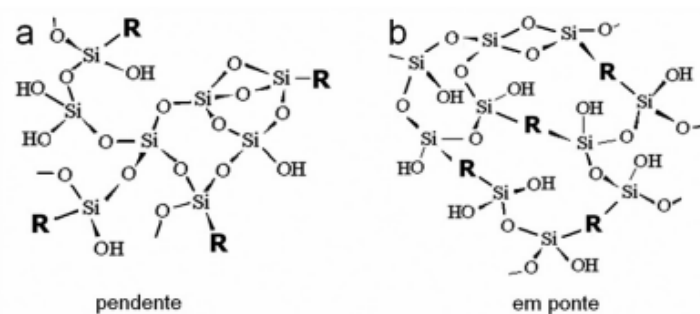
Figura 2.12 - Representação de classes de materiais híbridos/compósitos



Fonte: BEVENUTTI *et al.* (2009).

Ainda, de acordo com Bevenuti *et al.* (2009), os híbridos de classe II e III podem apresentar distinções em relação aos pontos de polimerização, podendo esta ser realizada em apenas um ponto, gerando híbridos com o componente orgânico preso à matriz inorgânica na forma pendente (a, Figura 2.13), ou em vários pontos, com o componente orgânico preso à rede inorgânica formando pontes, conforme representado na Figura 2.13, b.

Figura 2.13 - Materiais Híbridos Classe II



Fonte: BEVENUTTI *et al.* (2009).

2.4.2 Considerações sobre adsorventes modificados com APTES, MK e TMSPDETA

Materiais híbridos e compósitos adsorventes de APTES, TMSPDETA e MK com o foco na remoção de fármacos e corantes já foram produzidos a partir de diferentes precursores, utilizando o processo sol-gel, conforme discutido a seguir tendo-se diferenças importantes com relação aos mecanismos de adsorção.

2.4.2.1 Adsorventes modificados com APTES

O APTES (3-Aminopropilsilano) é utilizado para produção de adsorventes híbridos e compósitos com o foco principal na inserção de grupos amina na superfície do adsorvente, que possuem caráter catiônico. Desta forma, estes grupos atuam como sítios para interações com adsorvatos que tenham características aniônicas, sendo possível também a atuação do Nitrogênio presente no grupo amina como nucleófilo para adsorção de cátions (WAMBA *et al.*, 2018).

Na literatura, tem-se registro da produção de materiais híbridos e compósitos de diferentes tipos com a funcionalização do APTES, como resíduos de construção e demolição (CAICEDO *et al.*, 2020), resíduo de lodo da indústria de papel (SILVA *et al.*, 2019), resíduo de palha de milho (CARIJO *et al.*, 2019), resíduo de casca de arroz (USGODARACHCHI *et al.*, 2021) e outros materiais, como argila montmorilonita (THUE *et al.*, 2019), pozolana (WAMBA *et al.*, 2017; 2019), quitosana (LIMA *et al.*, 2019; MAHMOUDIAN *et al.*, 2020), sílica (KOLLARAHITHLU; BALAKRISHNAN, 2021), lignina (AN *et al.*, 2020) e tanino (LEITE *et al.*, 2017b), utilizados para remoção de diferentes contaminantes, inclusive fármacos e corantes.

As capacidades de remoção obtidas para fármacos, dentre eles, penicilina, ciprofloxacina, paracetamol, ibuprofeno e estreptomicina, segundo os trabalhos

citados, variam de 49 a 366 mg.g⁻¹ (CAICEDO *et al.*, 2020; KOLLARAHITHLU; BALAKRISHNAN, 2021; MAHMOUDIAN *et al.*, 2020). Já para corantes, dentre eles, Amarelo Direto 11, Vermelho Ácido 1, Vermelho Congo, Vermelho Reativo 141, Preto Reativo 5, Verde Ácido 25 e Azul de Metileno, as capacidades de adsorção obtidas variam de 15,65 a 418,3 (AN *et al.*, 2020; CARIJO *et al.*, 2019; LEITE *et al.*, 2017b; LIMA *et al.*, 2019; THUE *et al.*, 2018; USGODAARACHCHI *et al.*, 2021; WAMBA *et al.*, 2017).

Dentre os valores de capacidade de adsorção citados, o melhor desempenho foi obtido para o adsorvente híbrido de tanino e APTES, com 418,3 mg.g⁻¹ para a adsorção do corante Vermelho Ácido (LEITE *et al.*, 2017b). Segundo os autores, a adsorção foi facilitada pelo pH da solução (pH 2), uma vez que o corante é aniônico, e os mecanismos preponderantes para a adsorção foram a interação eletrostática entre o grupo amina presente no APTES e o adsorvato, além da ligação de hidrogênio.

Para os fármacos, o melhor desempenho foi verificado na adsorção do antibiótico penicilina pelo híbrido Quitosana + Glutaraldeído + APTES, que apresentou uma capacidade de adsorção de 366 mg.g⁻¹, devido aos mecanismos de interação π - π , ligação de hidrogênio e interação eletrostática (MAHMOUDIAN *et al.*, 2020).

O uso do APTES para produção de materiais híbridos com resíduos de serragem de Ayous (*Triplochiton scleroxylon*) ainda não foi avaliado, bem como o de serragem *in natura*, sendo uma alternativa para valorização destes resíduos e um potencial adsorvente para remoção de corantes e fármacos.

2.4.2.2 Adsorventes modificados com MK

Segundo Glosz, Stolarczyk e Jorosz (2020), os polissiloxanos apresentam um grande potencial para utilização em materiais híbridos/compósitos, apesar de pouco explorado, pelas vantagens oferecidas em relação a estabilidade mecânica e térmica, a facilidade de modificação e funcionalização e propriedades relacionadas a hidrofobicidade, que contribuem para a capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos (PRENZEL; WILHELM; REZWAN, 2014a; PRENZEL *et al.*, 2014b; DOS REIS, 2016; DOS REIS *et al.*, 2016; 2018).

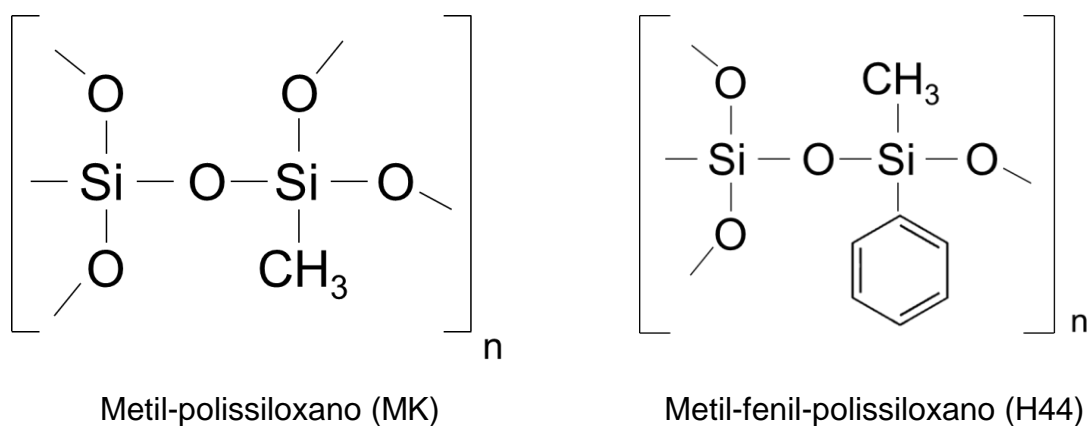
Dentre os polissiloxanos, o Polidimetilsiloxano (PDMS) vem sendo estudado para aplicação de processos de adsorção que envolvem interações hidrofóbicas, como apresentado por Park *et al.* (2014), que avaliaram a produção de um material compósito de sílica e PDMS para a concentração de analitos na cromatografia gasosa

hidrofóbica em coluna. Uma outra aplicação do PDMS foi realizada por Fortuna *et al.* (2018), que avaliaram o desempenho de materiais híbridos de carvão ativado (por ultrassom), modificado com grupos carboxila e com Aminopropil-polidimetilsiloxano (AP-PDMS) na adsorção de íons de Césio presentes em resíduos nucleares. Como resultado, os autores verificaram que a modificação com o siloxano levou a um aumento de poros, o que, somado a presença de nucleófilos no grupo amina (N) e carboxila (O), possibilitou uma capacidade de adsorção de 48,1 mg.g⁻¹.

Até o presente momento, somente dos Reis *et al.* (2016) utilizaram o Metilpolissiloxano (MK) para o desenvolvimento de materiais compósitos com o foco na remoção de contaminantes, e apenas para fármacos, o comportamento para a adsorção de fenóis, corantes e outros contaminantes não foi estudado. Os autores avaliaram a adsorção dos fármacos Diclofenaco e Nimesulida em materiais compósitos de lodo de esgoto e polissiloxanos, sendo estes o Silres® MK (metil-polissiloxano) e o Silres® H44 (metil-fenil-polissiloxano) (Figura 2.14), ambos produzidos pela Wacker (WACKER, 2019, 2021).

Os materiais compósitos foram produzidos utilizando-se o método sol-gel (hidrólise/policondensação), com posterior pirólise (500 ou 600°C). A melhor capacidade de adsorção foi verificada para a mistura entre MK e o lodo de esgoto (2:1), obtendo-se um valor de 27,18 (mg.g⁻¹) para o diclofenaco e de 14,55 (mg.g⁻¹) para a nimesulida (DOS REIS *et al.*, 2016). O mecanismo de adsorção preponderante sugerido pelos autores foram interações n-π entre elétrons π presentes nos anéis aromáticos dos fármacos avaliados e grupos de oxigênio presentes na superfície do adsorvente (que atuam como doadores de elétrons) (DOS REIS *et al.*, 2016).

Figura 2.14 - Estruturas químicas do MK e do H44



Fonte: dos Reis *et al.* (2018) e Wacker (2019; 2021).

Desta forma, existe o potencial de aplicação de híbridos de MK e materiais lignocelulósicos na produção de adsorventes compósitos para remoção de fármacos em águas, e ressalta-se que esta abordagem (material lignocelulósico com o MK) ainda não foi encontrada na literatura.

2.4.2.3 Adsorventes modificados com TMSPDETA

Assim como na funcionalização com o APTES, o TMSPDETA, por possuir grupos amina em sua estrutura (Figura 2.9), tem sido investigado na produção de adsorventes híbridos e compósitos com o foco na adição do grupo amina, que possui características reativas pelos elétrons livres presentes no Nitrogênio (N) (WAMBA *et al.*, 2018), sendo amplamente pesquisada sua utilização para a complexação de metais (DOBRZYNSKA, 2021).

Alguns trabalhos realizados nesta linha desenvolveram adsorventes híbridos e compósitos a partir de sílica mesoporosa (DUFIL *et al.*, 2019; IDRIS, 2015; KIM *et al.*, 2018; MOHD *et al.*, 2021; SANZ-PÉREZ *et al.* 2019; 2020; WATABE; YOGO, 2013), MFOs (redes metal-orgânicas) (SUHAIMI *et al.*, 2019) e nanotubos de haloisita (DAS *et al.*, 2016).

Estes estudos citados avaliaram principalmente a remoção de metais pesados em água, como cádmio, chumbo, cobre, cromo, zinco dentre outros (BARCZAK *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2018), com capacidades de remoção que variam de 31 a 330,88 mg.g⁻¹ e para remoção de CO₂ (DAS *et al.*, 2016; MOHD *et al.*, 2021; SANZ-PÉREZ *et al.* 2019; 2020; WATABE; YOGO, 2013), variando de 0,1 a 6 mmol.g⁻¹. No entanto, existe a possibilidade de utilização do TMSPDETA para funcionalização de adsorventes como carvão ativado, zeólitas e argilas, de forma a propiciar maiores capacidades de remoção de outros contaminantes como corantes catiônicos e aniônicos (como é proposto neste trabalho).

3 METODOLOGIA

A tese de doutorado foi baseada no desenvolvimento de materiais adsorventes híbridos/compósitos (materiais alternativos) com o foco na remoção de fármacos e corantes sintéticos de águas. Para tal, durante a pesquisa, foram investigados alguns materiais tendo como base as características apresentadas pelos mesmos e estudos prévios desenvolvidos no Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica (LATAMA/IQ/UFRGS). Os materiais investigados são mostrados no Quadro 3.1. A escolha destes materiais se baseou em buscas em literatura especializada sobre o tema, devido a identificação de lacunas no estudo da interação entre um alcoxissilano com radical amina e uma biomassa *in natura* (serragem de ayous e APTES), de uma biomassa lignocelulósica e um polissiloxano (biochar de caroço de abacate e MK) e de uma argila *in natura* (precursor inorgânico) e um alcoxissilano com radicais amina (TMSPDETA), conforme mostrado na revisão de literatura.

Quadro 3.1 - Materiais híbridos/compósitos avaliados

Precusores		Adsorvente
M1	M2	Híbrido/compósito produzido (g:g)
Serragem de Ayous (<i>Triplochiton scleroxylon</i>)	(3-Aminopropyl)triethoxysilane / (APTES) CAS: 919-30-2 (98%, Sigma-Aldrich)	AW@APTES-0,25 (1:0,25)
		AW@APTES-0,5 (1:0,5)
		AW@APTES-1 (1:1)
		AW@APTES-1,5 (1:1,5)
		AW@APTES-2 (1:2)
Biochar de caroço de abacate (<i>Persea americana</i>) (ASAC1) (LEITE <i>et al.</i> , 2017a)	Methylpolysiloxane (MK) (SILRES® MK, Wacker)	ASAC1@MK1 (1:0,5)
		ASAC1@MK2 (1:0,5)
Argila Montmorilonita (MMT)	N-3-(Trimethoxysilyl)propyl diethylenetriamine) (TMSPDETA) CAS: 1760-24-3 (97%, Sigma-Aldrich)	MMT@TMSPDETA (1:0,1)

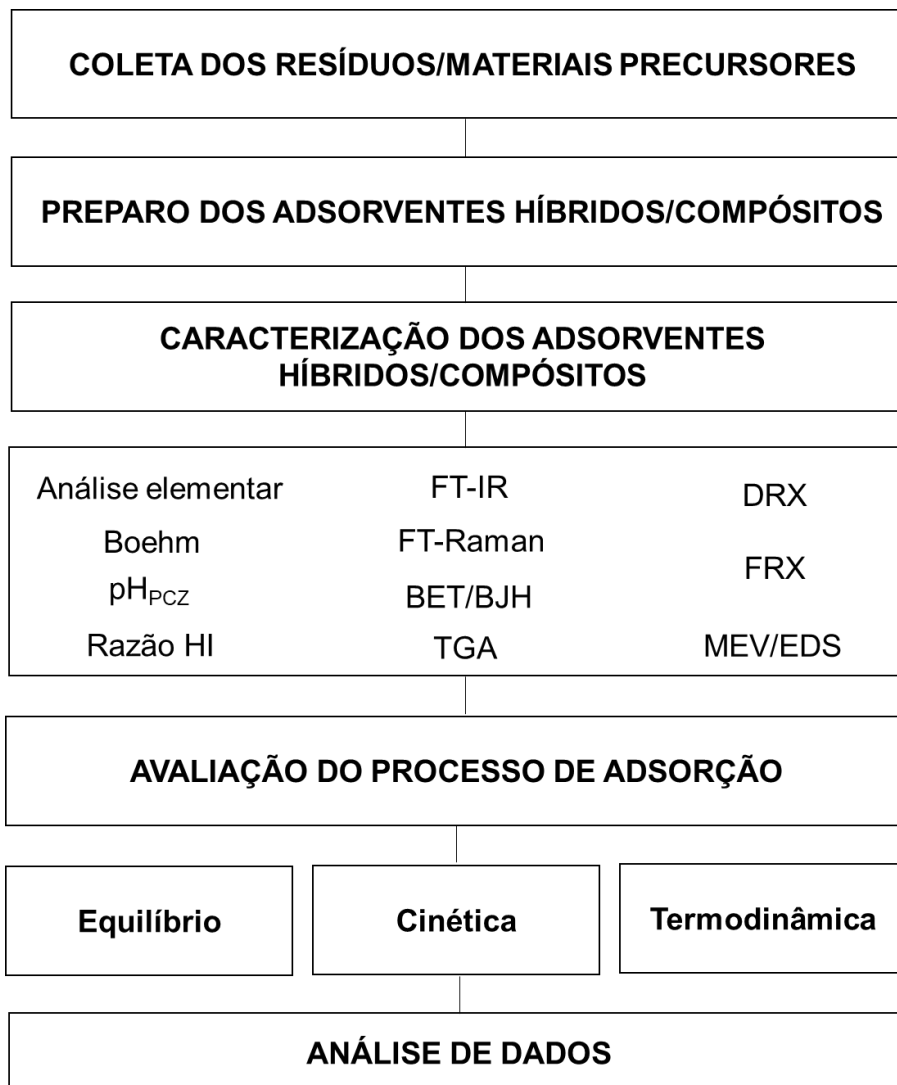
Fonte: Elaborado por Roberta Arlêu Teixeira (2022).

Obs.: ¹As formas de produção dos materiais estão descritas no item 3.2.2. ²Na coluna "Material Híbrido/compósito produzido", a relação entre parênteses mostrada em cada material indica a proporção mássica utilizada.

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental desta pesquisa foi formado pelas etapas mostradas no fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 - Programa Experimental



Fonte: Elaborado por Roberta Arlêu Teixeira (2022).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Materiais precursores

Os resíduos agroindustriais e a argila escolhidos para produção dos adsorventes (mostrados no Quadro 3.1) foram coletados em seu ponto de geração:

- o resíduo de serragem de AYOUS (*Triplochiton scleroxylon*) foi coletado de uma indústria de serragem na região de Adamaoua no Camarões;

- a argila montmorilonita (MMT) foi coletada na região de Maroua no Camarões;
- o caroço de abacate (*Persea americana*) foi obtido no Rio Grande do Sul, Brasil;

Os procedimentos de coleta foram realizados conforme a 10.007 (ABNT, 2004), de homogeneização e quarteamento para coleta de uma amostra representativa. As amostras dos resíduos foram dispostas em sacos inertes, devidamente identificados e encaminhadas para o Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica (LATAMA) que fica localizado no Instituto de Química da UFRGS.

No LATAMA, as amostras dos resíduos foram trituradas (quando necessário) em um moinho analítico (IKA, A11B), lavadas em água corrente e em água destilada e por fim, secas em estufa (modelo SOLAB, SL100/150) a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante 24h (APHA, 2005). Depois, as amostras foram colocadas em dessecador por 45 min para atingirem temperatura ambiente e identificadas como materiais precursores, junto a argila, o APTES (98%, Sigma-Aldrich), o MK (SILRES® MK, Wacker) e o TMSPDETA (97%, Sigma-Aldrich) a serem utilizados posteriormente para a produção dos materiais adsorventes híbridos/compósitos.

3.2.2 Preparo dos materiais adsorventes

Para preparo dos materiais adsorventes híbridos / compósitos foi utilizado o processo sol-gel descrito no item 3.4.1. Os procedimentos se baseiam na metodologia descrita por dos Reis (2016) e dos Reis *et al.* (2016), Leite *et al.* (2017a; 2017b; 2018) e Umpierres *et al.* (2017).

Para os adsorventes híbridos/compósitos de Ayou@APTES, ASAC1@MK1 e MMT@TMSPDETA, o processo de produção dos adsorventes foi realizado em 1 etapa, já para o adsorvente ASAC1@MK2, o processo foi realizado em 2 etapas, ambos processos são descritos abaixo. As condições de produção foram definidas tendo em vista trabalhos prévios desenvolvidos no LATAMA e o trabalho de Wamba *et al.* (2018) sobre funcionalização de materiais adsorventes.

3.2.2.1 Processo em 1 etapa

No processo em 1 etapa, a hidrólise e a policondensação dos precursores (M2 de acordo com o Quadro 3.1) foi realizada em conjunto com os precursores M1 (Quadro 3.1, exceto ASAC1@MK2), utilizando o método sol-gel (dispersão em etanol, relação M2:etanol = 1:10). A quantidade de precursores (M1) adicionada variou de acordo com o tipo de precursor, e é mostrada na Tabela 3.1. O Hidróxido de Amônio

(NH₄OH, 28-30% v/v) foi utilizado como catalisador, mantendo-se o pH do meio entre 10-11, após a adição de (0,25-0,5 mL) de NH₄OH. A suspensão foi mantida em refluxo (Figura 3.2), com agitação de 275 rpm, numa temperatura entre 70°C e 80°C, por um período que variou de 6h a 48h dependendo do precursor M2 utilizado. Por fim, procedeu-se a lavagem da suspensão obtida com uma mistura de água destilada/etanol (50%) (Figura 3.3) até que o pH do sistema apresentasse neutralidade, e o material resultante (Figura 3.4) foi seco em estufa por 24h (temperatura variando de 70 a 103°C). Após secagem, os materiais produzidos foram colocados em dessecador para atingir temperatura ambiente, macerados (Figura 3.5), peneirados (#53µm) (Figura 3.6) e armazenados para posterior utilização (Figura 3.7). Os parâmetros utilizados para cada material híbrido/compósito são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros de produção dos adsorventes híbridos/compósitos / Processo 1 etapa/2 etapas

Material Híbrido/compósito produzido	Relação M1:M2 (massa:massa)	Temperatura refluxo (°C)	Tempo (h)	Temperatura de secagem (°C)
Ayous@APTES-0,5 (1:0,5)	1:0,5	80	24	75
ASAC1@MK1 (1:0,5) ASAC1@MK2 (1:0,5)	1:0,5	70	48	103
MMT@TMSPDETA (1:0,1)	1:0,1	70	48	70

Fonte: Elaborado por Roberta Arlêu Teixeira (2022).

Figura 3.2 - Preparo dos materiais híbrido/compósitos (refluxo)



Figura 3.3 - Lavagem dos materiais com água destilada / Etanol (50% v/v)

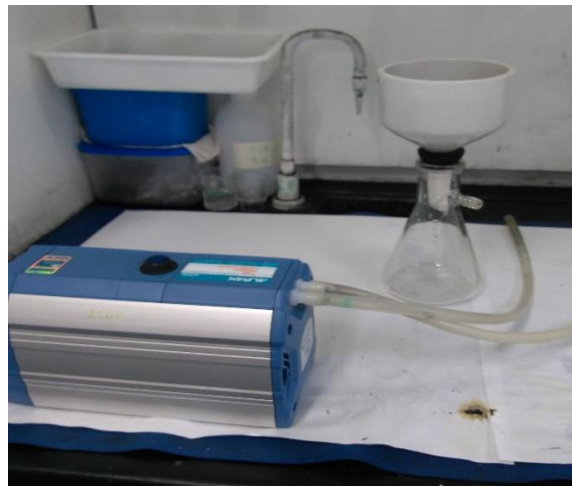


Figura 3.4 - Material encaminhado para secagem



Figura 3.5 - Realização do maceramento

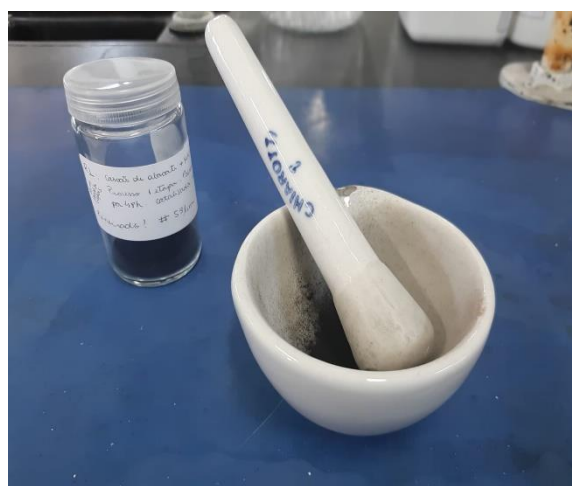
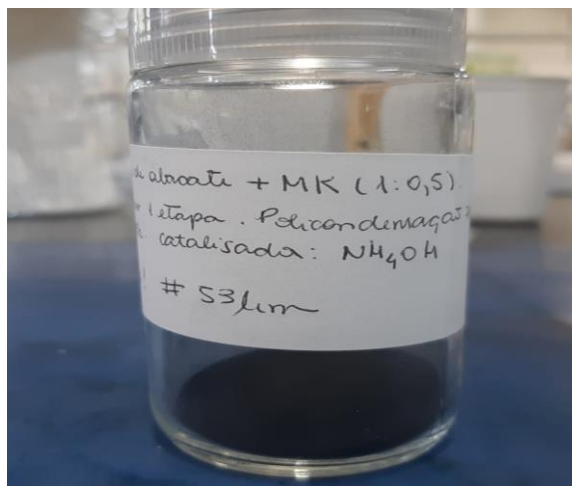


Figura 3.6 - Peneiramento (#53 μm)



Figura 3.7 - Armazenamento



Fonte: Acervo pessoal.

3.2.2.2 Processo em 2 etapas

No processo em 2 etapas, primeiro foram realizadas as etapas de hidrólise e a policondensação do precursor (M2, sendo o MK para produção do material ASAC@MK2, conforme Quadro 3.1), utilizando o método sol-gel (dispersão em etanol, relação 1:10: / M2:etanol). O Hidróxido de Amônio (NH₄OH, 28-30% v/v) foi utilizado como catalisador, mantendo-se o pH do meio entre 10-11, após a adição de (0,25-0,5 mL) de NH₄OH. A suspensão foi mantida em refluxo, com agitação de 275 rpm, numa temperatura de 70°C, por um período 48h (Figura 3.8). Após este período, ainda numa temperatura de 70°C fez-se a adição do precursor M1 (biochar de abacate, ASAC1, LEITE *et al.*, 2017a), numa proporção mássica M1:M2 de 1:0,5. A suspensão foi misturada até completa homogeneização (Figura 3.9) e levada a secagem em estufa (103°C, 24h) Após secagem (Figura 3.10), o material ASAC@MK2 foi macerado (Figura 3.11) e colocado em dessecador até atingir temperatura ambiente, peneirado (#53µm) (Figura 3.12) e armazenado para posterior utilização.

Figura 3.8 - Policondensação do MK (precursor M2)



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 3.9 - Mistura do precursor M1



Figura 3.10 - Material encaminhado para secagem



Figura 3.11 - Realização do maceramento



Figura 3.12 - Peneiramento (#53 μm)



Fonte: Acervo pessoal.

3.2.3 Caracterização dos materiais adsorventes

Após produzidos, os materiais adsorventes foram caracterizados individualmente, conforme parâmetros definidos no Quadro 3.2. Os métodos utilizados são discutidos a seguir.

Quadro 3.2 - Propriedades físicas, químicas, mineralógicas e microestruturais avaliadas para os adsorventes híbridos/compósitos

Propriedades avaliadas		Método de ensaio
	Análise elementar (CHN)	Analisador elementar de CHN da Perkin-Elmer, modelo 2400.
	Análise Termogravimétrica (TGA)	TA Instruments modelo SDT Q600
	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	Espectrômetro FTIR (Bruker IFS66V/S)
	Espectroscopia RAMAN (FT-Raman)	Espectrômetro FT-RAMAN (Bruker Bravo)
Características Físico-químicas	Fluorescência de Raios-X (FRX/XRF)	Espectrômetro de fluorescência de raios-x modelo Niton XL3t da Thermo Scientific
	Hidrofobicidade e Hidrofilicidade pela Adsorção de vapores (Água e n-heptano)	(GROSZEK; PARTYKA, 1993)
	Isotermas de Adsorção/dessorção de nitrogênio usando os métodos BET e BJH	(BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951)
	Ponto de Carga Zero (PCZ)	(LUXBACHER, 2014)
	Titulação de Boehm modificada	BOEHM (1966); THUE <i>et al.</i> (2020; 2021)
Características estruturais	MEV/EDX - Microscopia eletrônica de varredura com acoplamento de EDS ((Detector de Energia Dispersiva)	Microscópio Eletrônico de Varredura marca Carl Zeiss com EDS

Fonte: Elaborado por Roberta Arlêu Teixeira (2022).

3.2.3.1 Análise elementar (CHN)

A análise elementar possibilita quantificar os teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio. Este ensaio foi realizado no IQ da UFRGS e no *Biomass Technology Centre* da Universidade de UMEA (Suécia), com o uso de um analisador elementar de CHN da Perkin-Elmer, modelo 2400.

3.2.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem como objetivo determinar a estabilidade térmica de um material e sua fração de componentes voláteis pelo acompanhamento da variação da massa que ocorre quando uma amostra é aquecida. Além disso, em

estudos de materiais adsorventes, a análise auxilia na compreensão dos grupos presentes no adsorvente. A análise de TGA dos materiais foi realizada no *Biomass Technology Centre* da Universidade de UMEA (Suécia), com o uso de um analisador termogravimétrico modelo SDT Q600 da TA instruments.

3.2.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes foram determinados pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Nesta análise, incide-se radiação eletromagnética na região do infravermelho sobre a amostra avaliada. Havendo absorção dessa radiação pela amostra, obtém-se um espectro de infravermelho, o qual, apresenta picos e/ou bandas de absorção característicos do composto analisado, e avaliado após comparação entre espectros FT-IR de referência.

Os espectros no infravermelho foram obtidos sob vácuo utilizando-se um espectrômetro FTIR (Bruker IFS66V/S), considerando uma faixa de 4000-400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . No preparo, as amostras dos materiais adsorventes foram secas e misturadas com KBr (Brometo de Potássio) para realização do ensaio de espectroscopia conforme metodologia indicada por pelo Biomass Technology Centre (Suécia).

3.2.3.4 Espectroscopia RAMAN (FT-Raman)

A análise por FT-Raman permite a identificação dos compostos presentes no adsorvente analisado. As informações obtidas são extraídas a partir do espalhamento sofrido pela radiação eletromagnética após a interação desta com o material (inorgânico ou orgânico), apresentando picos e/ou bandas característicos aos níveis de vibração dos átomos do composto analisado. Após a análise, os espectros obtidos são comparados com espectros FT-Raman de referência, que correspondem a espécies químicas conhecidas, o que permite a avaliação de mudanças na superfície dos materiais adsorventes (dentre outros).

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro FT-Raman modelo Bravo da BRUKER modo de varredura de 100 a 3000 cm^{-1} , resolução de 1 cm^{-1} e 40 scans, sendo que as análises foram realizadas no Biomass Technology Centre (Suécia).

3.2.3.5 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise por FRX pode ter fins qualitativos ou quantitativos e baseia-se na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios X. A análise foi realizada no Biomass Technology Centre (Suécia) com o uso do Espectrômetro de fluorescência de raios-x modelo Niton XL3t da Thermo Scientific.

3.2.3.6 Hidrofobicidade e Hidrofilicidade pela Adsorção de vapores (Água e n-heptano)

Este ensaio tem como objetivo determinar as características de hidrofobicidade e hidrofilicidade dos materiais adsorventes produzidos. Inicialmente os adsorventes e os béquers (de 10 mL e identificados previamente como água e n-heptano) foram secos em estufa a 103°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) durante 24 h. Após este período, os béquers e adsorventes secos foram armazenados em dessecador e acrescenta-se 60 mL de água em um frasco de vidro com tampa (Figura 13), realizando-se o mesmo com o solvente n-heptano.

Figura 3.13 - Ensaio de Hidrofobicidade/Hidrofilicidade



Fonte: Acervo pessoal.

Em seguida, os béquers armazenados no dessecador, tiveram sua massa aferida em balança analítica, e 0,3 g ($\pm 0,0003\text{g}$) de adsorbente foram colocadas em cada béquer, anotando-se a massa exata, tendo-se assim, uma amostra a ser colocada em um frasco tampado contendo água e outra, n-heptano, tomando-se cuidado para que o béquer não atingisse a parede do frasco. O experimento foi

realizado em duplicata. Após todas as amostras serem preparadas, os frascos foram mantidos em um ambiente controlado (25°C) por 24 h.

Por fim, as massas dos béqueres foram aferidas em balança analítica e a razão Hidrofobicidade/Hidrofilicidade (HI) calculada como a razão entre a massa de n-heptano adsorvida e a massa de água adsorvida. Assim, para uma relação HI maior que 1, tem-se adsorventes hidrofóbicos, menor que 1, hidrofílicos.

3.2.3.7 *Isotermas de Adsorção/dessorção de nitrogênio usando os métodos BET e BJH*

A área superficial dos adsorventes foi obtida pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂, pelo do método BET (Brunauer, Emmet, Teller), o volume de poros e o diâmetro médio de mesoporos foram determinados pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda). As análises foram realizadas no CNANO UFRGS - Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS e no Biomass Technology Centre (Suécia).

3.2.3.8 *Ponto de Carga Zero (PCZ)*

Para a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi utilizado o método de equilíbrio em sistema de batelada, adaptado do método proposto de Luxbacher (2014) e aplicado por diversos autores na caracterização do Potencial Zeta de superfícies de materiais adsorventes (FOO; HAMEED, 2012; CARIJO *et al.*, 2019; DOS REIS, 2016; DOS REIS *et al.*, 2016; LEITE *et al.*, 2017a; 2018). O ensaio foi realizado no LATAMA/IQ/ UFRGS.

O procedimento consiste no preparo de uma solução de NaCl (0,05 mol.L⁻¹) que foi ajustada para diferentes valores de pH (variando de 2,3,4,5,6,7,8,9 até 10) com o auxílio de soluções de NaOH (0,08 mol.L⁻¹) e HCl (0,08 mol.L⁻¹). Em seguida, um volume de 20 mL de cada solução com o pH ajustado foi adicionado a tubos Falcon (fundo chato) de 50 mL com 0,05 g de adsorvente e colocado em agitação (120 rpm) a 25°C por 24h.

Ao término do período de agitação, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 5 min, repetindo-se o procedimento de centrifugação quando necessário. Assim como o pH inicial, o pH_f (pH final do sobrenadante de cada amostra) também foi medido, e a partir dos valores iniciais e finais de pH foi traçado o gráfico ΔpH (pH_f - pH_i) versus pH_i. O valor do pH_{pzc} é o ponto onde a curva de ΔpH (pH_f - pH_i) versus pH_i cruza a linha de Y=0.

Para valores de pH menores que o pH_{pzc} , a carga na superfície do adsorvente é positiva, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. Para valores de pH maiores que o pH_{pzc} , a carga na superfície do adsorvente é negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas.

3.2.3.9 Titulação de Boehm modificada

A determinação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos adsorventes foi determinada pela metodologia de titulação de Boehm modificada (THUE *et al.*, 2020; 2021) adaptada da metodologia estabelecida por Boehm (1966). Os ensaios foram realizados no LATAMA da UFRGS.

Inicialmente, foram preparadas soluções padronizadas de NaOH ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$) e HCl ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, 25 mL de cada solução foram transferidos, separadamente, para dentro de tubos Falcon de fundo chato de 50 mL contendo 0,4 g de adsorvente. As suspensões foram agitadas (120 rpm) a 25°C por 24 h. Após esse tempo, procedeu-se a centrifugação das amostras (3600 rpm) com o intuito de se obter um sobrenadante sem interferência de material sólido. Deste sobrenadante foram retirados 10 mL da amostra com NaOH e 10 mL da amostra com HCl e separados para posterior titulação.

A amostra que contém no início NaOH foi titulada com HCl ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$) e a amostra que contém HCl, titulada com NaOH ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$), os volumes finais gastos foram anotados para posterior cálculo da quantidade de grupos ácidos e básicos, conforme apresentado nas Equações 39 e 40. A titulação ocorreu até que o pH da solução se apresentou constante.

$$n_{\text{ácidos}} = \frac{\left[(V_{p\text{NaOH}} \cdot C_{p\text{NaOH}}) - \left(\frac{V_{p\text{NaOH}} \cdot V_{\text{gasto}} \cdot C_{p\text{HCl}}}{V_{\text{aliquota}}} \right) \right]}{m_{\text{inicial}}} \quad \text{Equação (39)}$$

Em que:

- $n_{\text{ácidos}}$ = quantidade de grupos ácidos (mmol.g^{-1});
- $V_{p\text{NaOH}}$ é o volume de solução padrão de NaOH usado nos experimentos (25 mL),
- $C_{p\text{NaOH}}$ é a concentração da solução padrão de NaOH (mol/L);
- V_{gasto} é o volume de HCl gasto na titulação (mL);
- $C_{p\text{HCl}}$ é a concentração da solução padrão de HCl (mol/L);

- $V_{aliquota}$ é o volume da alíquota retirada da solução após suspensão do adsorvente com a solução padrão de NaOH por 24 h, 120 rpm e 25°C (10 mL);
- $m_{inicial}$ é a massa inicial do adsorvente utilizada no ensaio (g).

$$n_{básicos} = \frac{\left[(V_{pHCl} \cdot C_{pHCl}) - \left(\frac{V_{pHCl} \cdot V_{gasto} \cdot C_{pNaOH}}{V_{aliquota}} \right) \right]}{m_{inicial}} \quad \text{Equação (40)}$$

Em que:

- $n_{básicos}$ = quantidade de grupos ácidos ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$);
- V_{pHCl} é o volume de solução padrão de HCl usado nos experimentos (25 mL),
- C_{pHCl} é a concentração da solução padrão de HCl (mol/L);
- V_{gasto} é o volume de NaOH gasto na titulação (mL);
- C_{pNaOH} é a concentração da solução padrão de NaOH (mol/L);
- $V_{aliquota}$ é o volume da alíquota retirada da solução após suspensão do adsorvente com a solução padrão de HCl por 24 h, 120 rpm e 25°C (10 mL);
- $m_{inicial}$ é a massa inicial do adsorvente utilizada no ensaio (g).

3.2.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia de varredura eletrônica (MEV) permite uma avaliação da morfologia das partículas do adsorvente, e ainda, a avaliação da presença de elementos, a partir da técnica EDS (EDX). Os adsorventes foram analisados utilizando um microscópio eletrônico marca Carl Zeiss, no Biomass Technology Centre (na Suécia), com uma tensão de 5 a 20 KV e ampliações das imagens variando de 500 a 10.000 vezes.

3.2.4 Avaliação do processo de adsorção

3.2.4.1 Adsorventes e Adsorvatos

Foram realizados estudos de cinética e equilíbrio considerando os materiais adsorventes, adsorvatos e condições apresentados na Tabela 3.2.

Os corantes Azul reativo 19 (VETEC, Brasil), Verde reativo 19 (VETEC, Brasil) e Azul de Procion MX-R (VETEC, Brasil) foram escolhidos por serem corantes reativos, classe que é gerada em maior quantidade pelas indústrias têxteis, que possui as maiores concentrações detectadas nas águas superficiais e que, por serem aniônicos, e possuírem grupos sulfônicos, possuem alta toxicidade. A Ciprofloxacina

(Sigma Aldrich, Brasil) foi escolhida por ser o fármaco encontrado em maior concentração nas águas superficiais (conforme descrito anteriormente), representando um alto risco para o consumo humano e para o meio ambiente. As características químicas e estruturais dos compostos avaliados são mostradas no Quadro 3.3.

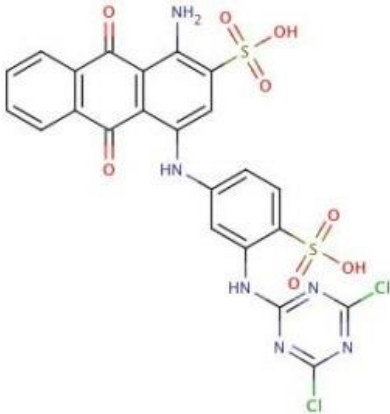
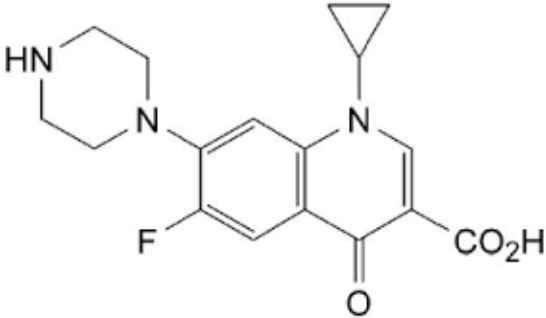
Os procedimentos e condições utilizadas nos estudos são descritos a seguir.

3.2.4.2 Condições do meio

As condições iniciais do meio foram determinadas após estudos prévios e seguindo o proposto em trabalhos anteriores realizados no LATAMA e na literatura específica (DOS REIS, 2016; DOS REIS *et al.*, 2016; LEITE, 2018; LEITE *et al.*, 2017a; 2018; UMPIERRES *et al.*, 2017), de forma a se manter uma padronização nos trabalhos para fins de comparação.

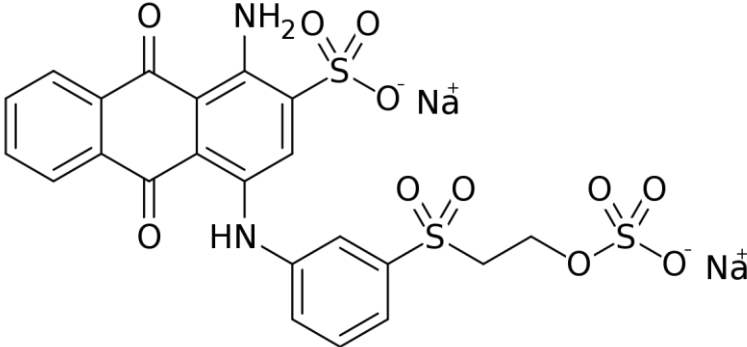
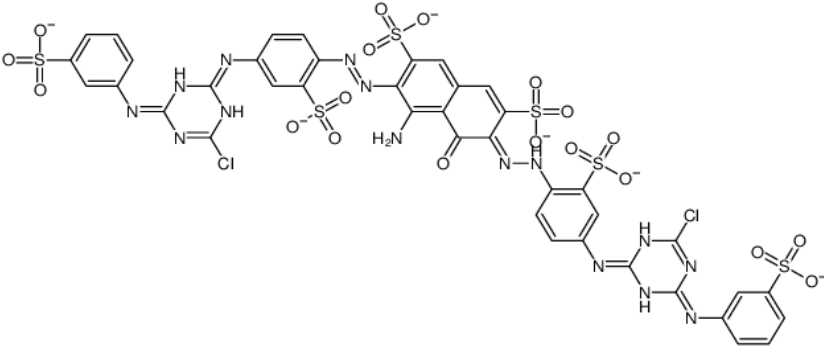
A dosagem de adsorvente utilizada nos estudos de adsorção foi de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, com uma massa de adsorvente de $0,0300\text{g} (\pm 0,0003\text{g})$. Foram utilizados 20 mL de solução de cada contaminante avaliado (em tubos Falcon de 50 mL), tendo em vista manter um espaço vazio adequado para a agitação e conforme estabelecido em estudos prévios desenvolvidos no LATAMA/IQ/UFRGS, também, de acordo com ASTM D 3860 (ASTM, 2020). A agitação utilizada foi de 120 rpm e o tempo de contato dos estudos de equilíbrio de 24h, que, conforme testes iniciais e estudos prévios do LATAMA foi adequada para atingir o equilíbrio (DOS REIS, 2016; DOS REIS *et al.*, 2016; LEITE, 2018; LEITE *et al.*, 2017a; 2018; UMPIERRES *et al.*, 2017).

Quadro 3.3 - Informações dos adsorvatos utilizados nos trabalhos

Estrutura química do contaminante	Características
	<p data-bbox="1285 379 1794 408">Azul de prociona MX-R (Azul reativo 4)</p> <p data-bbox="1178 432 1518 461">Fórmula: C₂₃H₁₄N₆Cl₂O₈S₂</p> <p data-bbox="1178 480 1563 509">Massa molar: 637,429 g.mol⁻¹</p> <p data-bbox="1178 528 1413 557">CAS: 13324-20-4</p> <p data-bbox="1178 576 1615 604">Solubilidade (H₂O, 20°C): 45 g.L⁻¹</p> <p data-bbox="1178 624 1532 652">pKa: -1.22±0.20 (estimado)</p> <p data-bbox="1178 671 1346 700">λ_{máx}: 594 nm</p> <p data-bbox="1178 719 1346 748">Pureza: 85%</p> <p data-bbox="1178 767 1883 812">Fornecedor: Alfa Aesar (Ward Mill, EUA), 85% pureza</p>
	<p data-bbox="1447 882 1637 911">Ciprofloxacin</p> <p data-bbox="1178 935 1469 963">Fórmula: C₁₇H₁₈FN₃O₃</p> <p data-bbox="1178 983 1547 1011">Massa molar: 1418,9 g.mol⁻¹</p> <p data-bbox="1178 1031 1413 1059">CAS: 85721-33-1</p> <p data-bbox="1178 1078 1615 1107">Solubilidade (H₂O, 25°C): 36 g.L⁻¹</p> <p data-bbox="1178 1126 1308 1155">pKa: 6,09</p> <p data-bbox="1178 1174 1368 1203">LogKow : 0,28</p> <p data-bbox="1178 1222 1346 1251">λ_{máx}: 275 nm</p> <p data-bbox="1178 1270 1906 1315">Fornecedor: Alfa Aesar (Ward Mill, EUA), pureza >=98%</p>

Fonte: Elaborado pela autora a partir de informações PUBCHEM (NIH, 2021) e dos fornecedores.

Quadro 3.3 - Informações dos adsorvatos utilizados nos trabalhos (Continuação)

Estrutura química do contaminante	Características
	<p data-bbox="1245 373 1839 400">Azul Brilhante de Remazol R (Azul reativo 19)</p> <p data-bbox="1178 424 1541 451">Fórmula: $C_{22}H_{19}N_2Na_2O_{11}S_3$</p> <p data-bbox="1178 475 1547 502">Massa molar: $626,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$</p> <p data-bbox="1178 526 1397 553">CAS: 2580-78-1</p> <p data-bbox="1178 577 1599 604">Solubilidade (H_2O, 20°C): $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$</p> <p data-bbox="1178 628 1346 655">$\lambda_{\text{máx}}$: 594 nm</p> <p data-bbox="1178 679 1346 707">Pureza: 85%</p> <p data-bbox="1178 730 1626 758">Fornecedor: MERCK, 85% pureza</p>
	<p data-bbox="1435 783 1648 810">Verde reativo 19</p> <p data-bbox="1178 834 1592 861">Fórmula: $C_{40}H_{23}Cl_2N_{15}Na_6O_{19}S_6$</p> <p data-bbox="1178 885 1547 912">Massa molar: $1418,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$</p> <p data-bbox="1178 936 1408 963">CAS: 61931-49-5</p> <p data-bbox="1178 987 1632 1015">Solubilidade (H_2O, 25°C): $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$</p> <p data-bbox="1178 1038 1346 1066">$\lambda_{\text{máx}}$: 624 nm</p> <p data-bbox="1178 1090 1910 1117">Fornecedor: Alfa Aesar (Ward Mill, EUA), pureza $\geq 98\%$</p>

Fonte: Elaborado pela autora a partir de informações PUBCHEM (2021) e dos fornecedores.

Tabela 3.2 - Materiais híbridos/compósitos e adsorvatos avaliados e condições experimentais dos estudos de adsorção

Material Híbrido/compósito produzido/avaliado	Adsorvatos avaliados	pH das soluções	Equilíbrio		Cinética a 25°C	
			Conc. inicial (mg.L ⁻¹)	Temp. (°C)	Conc. inicial (mg.L ⁻¹)	Tempo de agitação (min)
Ayous Ayous@APTES-0,5 (1:0,5)	Corante Azul de Prociona MX-R (Azul Reativo 4) $\lambda = 594 \text{ nm}$	2	10 a 1400	10, 20, 25, 30, 40, 50	200	3 a 480
ASAC@MK-1 (1:0,5) ASAC@MK-2 (1:0,5)	Fármaco Ciprofloxacina $\lambda = 275 \text{ nm}$	7	5 a 200	10, 20, 25, 30, 40, 45	100	1 a 360
MMT@TMSPDETA (1:0,1)	Corantes Azul Brilhante de Remazol R (Azul reativo 19) $\lambda = 594 \text{ nm}$ e Verde Reativo 19 $\lambda = 624 \text{ nm}$	2	300 a 1600	10, 20, 25, 30, 40, 45	300	1 a 480

Fonte: Elaborado por Roberta Arlêu Teixeira (2022).

As concentrações iniciais de adsorvatos utilizadas (Tabela 3.2) foram determinadas após testes iniciais de adsorção. As temperaturas avaliadas no estudo de equilíbrio variaram de 10 a 50°C (para o material híbrido de Ayous e APTES), de 10 a 45°C (para os materiais produzidos a partir do biochar de abacate e MK, e da argila MMT e o TMSPDETA) (Tabela 3.2). O estudo da cinética química foi realizado a 25°C para todos os materiais e as concentrações escolhidas foram determinadas após avaliação do comportamento da adsorção no equilíbrio (Tabela 3.2).

Uma vez que o pH afeta a solubilidade dos corantes e o comportamento na adsorção (conforme já discutido), pelos corantes avaliados serem aniônicos, as soluções utilizadas nos trabalhos que avaliaram estes contaminantes foram preparadas em pH 2. Já para a Ciprofloxacina, tendo em vista que a solubilidade deste fármaco não é afetada pelo pH, manteve-se o pH das soluções preparadas ajustado em 7 (pH neutro, visando evitar o ajuste de pH nas ETAs e ETEs).

3.2.4.3 Procedimentos realizados nos estudos de adsorção

Nos estudos de cinética e equilíbrio, os experimentos foram realizados em duplicata ou triplicata, quando necessário.

As concentrações iniciais dos adsorventes foram determinadas após leitura no espectrofotômetro UV-VIS. Primeiramente foram realizadas varreduras (no módulo *Spectrum*) para escolha do comprimento de onda adequado a cada contaminante (em uma solução qualquer), que é conferido com a literatura especializada (os comprimentos de onda utilizados são mostrados na Tabela 3.3).

Em seguida, foram preparadas soluções com concentrações calculadas (Tabela 3.3) variando de 1 a 330 mg.L⁻¹ (de acordo com o contaminante) para obtenção (no módulo *Quantification*) das curvas de calibração para cada contaminante (apresentadas no Quadro A1 - APÊNDICE A). Uma solução dos adsorvatos de concentração padrão de 50 mg.L⁻¹ foi utilizada para controle de qualidade a cada dez medições no espectrofotômetro, para garantir a acurácia da análise, conforme apresentado por Lima *et al.* (1998).

Tabela 3.3 - Concentrações utilizadas para obtenção das curvas de calibração e comprimentos de onda obtidos para cada contaminante avaliado neste trabalho

Contaminante	λ (nm)	Concentrações utilizadas na curva de calibração (mg.L⁻¹)
Azul de prociona MX-R / Azul reativo 4	594,0	1,0 - 80,0
Ciprofloxacina	275,0	5,0 - 27,5
Azul Brilhante de Remazol R / Azul reativo 19	594,0	30,0 - 330,0
Verde Reativo 19	624,0	20,0 - 160,0

Fonte: Elaborado pela autora.

Após a obtenção das curvas de calibração, realizou-se a preparação das soluções dos contaminantes a serem utilizadas nos estudos de isoterma e cinética (Tabela 3.2). A concentração real das soluções foi medida no espectrofotômetro (por meio da curva de calibração) e chamada Concentração inicial (C_0).

Em seguida, foi realizada a aferição da massa dos materiais adsorventes ($0,0300\text{g} \pm 0,0003$) em balança analítica (modelo AUX320/SHIMADZU), colocando-os em tubos Falcon de 50 mL. Depois, foi feita a adição das concentrações iniciais dos adsorvatos (Tabela 3.2) com uma pipeta volumétrica (20 mL). Os tubos contendo adsorvato/adsorvente foram encaminhados para agitação (120 rpm), realizada em uma mesa agitadora horizontal com controle de temperatura (modelo OXY 303T, OXYLAB (Figura 3.14).

Após os tempos determinados de agitação (e temperaturas determinadas) (Tabela 3.2), as amostras foram retiradas dos tubos Falcon de 50 mL e centrifugadas (3600 rpm) em tubos Falcon de 15 mL (uma ou mais vezes, se necessário, efetuando-se a transferência do sobrenadante para outros tubos de 15 mL), até se obter um sobrenadante sem interferência do adsorvente sólido, sobre o qual é realizada a medição da absorbância no espectrofotômetro UV-VIS (modelo T90+, PG instruments) (Figura 3.15), considerando as curvas de calibração prévias. Todas as leituras foram realizadas no espectrofotômetro após ajuste do mesmo (AUTOZERO)

com a água utilizada no preparo das soluções, sendo que para os corantes foi utilizada uma água ajustada para pH 2, e para os fármacos, pH 7.

As concentrações detectadas após os estudos de adsorção foram chamadas Concentrações finais (C_f), e após a obtenção das mesmas, foram calculadas as capacidades de adsorção dos adsorventes q (mg.g^{-1}) (Equação 41), e o percentual de remoção do contaminante avaliado (adsorvato) pela Equação 42.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (41)$$

Onde:

q = Quantidade adsorvida de adsorvato por massa de adsorvente

V = Volume da solução utilizada nos testes de adsorção;

C_0 = Concentração inicial do adsorvato (contaminante avaliado);

C_f = concentração do adsorvato (contaminante avaliado) na solução ao final do teste (mg.L^{-1}).

$$\%Remoção = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (42)$$

Onde:

$\%Remoção$ = % de remoção do adsorvato;

C_0 = Concentração inicial do adsorvato (contaminante avaliado);

C_f = concentração do adsorvato (contaminante avaliado) na solução ao final do teste (mg.L^{-1}).

Após a obtenção dos dados dos estudos de Equilíbrio e Cinética, estes foram tratados estatisticamente (para obtenção das concentrações médias e eliminação de outliers) e foram aplicados os modelos de cinética e equilíbrio termodinâmico, citados na seção 3.3.1, para compreensão dos fenômenos envolvidos nos sistemas (adsorvente/adsorvato) avaliados.

Figura 3.14 - Mesa agitadora horizontal



Figura 3.15 - Espectrofotômetro UV-VIS



Fonte: Acervo pessoal.

3.2.5 Análise de dados de cinética e equilíbrio

O ajuste dos dados da cinética e do equilíbrio foi realizado por meio de métodos não-lineares, utilizando o método Simplex e o algoritmo de *Levenberg-Marquardt*, funções disponíveis no software Origin 2018, conforme descrito por Lima *et al.* (2021). Os ajustes dos modelos foram avaliados utilizando a soma residual de quadrados (RSS), o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), o desvio padrão de resíduos (SD) e, o critério de informação Bayesiano, do inglês *Bayesian Information Criterion* (BIC), mostrados nas Equações 43 a 47, conforme recomendado por estes autores.

$$RSS = \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2 \quad (43)$$

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \right) \quad (44)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (45)$$

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-p} \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2} \quad (46)$$

$$BIC = n \ln \left(\frac{RSS}{n} \right) + p \ln(n) \quad (47)$$

Nas Equações 43 a 47, acima, $q_{i,\text{modelo}}$ é qualquer valor de q previsto pelo modelo; $q_{i,\text{exp}}$ é qualquer valor q que foi medido experimentalmente; q_{exp} é a média de todos os valores de q medidos experimentalmente; n é o número de experimentos realizados; p é o número de parâmetros no modelo de ajuste.

Para avaliar um modelo, de acordo com Lima *et al.* (2021) e Schwartz (1978), utiliza-se o ΔBIC ($BIC_{\text{modelo 1}} - BIC_{\text{modelo 2}}$):

- Quando $\Delta BIC \leq 2,0$, não há diferença significativa entre os dois modelos;
- Quando $2 < \Delta BIC < 6$, há uma perspectiva positiva de que o modelo com menor BIC seja o mais adequado;
- Para $6 < \Delta BIC < 10$, há uma forte possibilidade do modelo com menor valor de BIC ser o melhor modelo a ser ajustado;
- Para $\Delta BIC \geq 10,0$, pode ser previsto com precisão que o modelo com menor valor de BIC é o modelo mais bem ajustado.

É importante ressaltar, segundo Lima *et al.* (2021), que ΔBIC é sempre uma comparação entre dois modelos. Se houver um terceiro modelo, antes, deve ser feita a comparação entre os primeiros dois modelos, selecionar o melhor ajustado (pelo método BIC), e, por fim, compará-lo com o valor ΔBIC do terceiro modelo.

4 RESULTADOS

4.1 ARTIGO 1

“Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyl-triethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents”.

Publicado no “Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers”. Doi:

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.06.007>

ABSTRACT

Background: Biomass-based materials present low sorption capacity. In order to overcome this disadvantage, chemical modification of these materials is required.

Methods: Hybrids of biomass-based materials were obtained by reacting (25%-200% weight) 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) with the biomass Ayous wood sawdust (AW), obtaining the hybrid materials AW@APTES-0.25, AW@APTES-0.50, AW@APTES-1.0, AW@APTES-1.5, and AW@APTES-2.0, that were characterized by hydrophobic/hydrophilic balance, CHN elemental analysis, surface area, TGA, FTIR, and pH_{pzc}.

Significant findings: For screening purposes, the five materials were tested as adsorbents to remove reactive blue 4 (RB-4) from water. The results showed that AW@APTES-0.5 attained the maximum removal of RB-4. The kinetics and equilibrium data were suitably fitted by the nonlinear General-order kinetic (GO) and Liu equilibrium adsorption models. The maximum amount adsorbed of RB-4 dye was 415.1 mg.g⁻¹ using AW@APTES-0.5 (50 °C). An increase in the Q_{max} value of AW@APTES-0.5 concerning unmodified AW attained up to 21.6 times. The DG° and DH° indicated that the adsorption processes of RB-4 onto adsorbents are endothermic and spontaneous, and the magnitude of enthalpy of adsorption (25.10 kJ.mol⁻¹) is compatible with the electrostatic attraction mechanism. The adsorbents' applicability for treating simulated dye effluents showed an excellent efficiency attaining 98.66% removal of the effluent.

Keywords: Textile effluents; Biomass-based hybrid materials; Thermodynamics adsorption; Adsorption mechanism; Nonlinear fitting.

1. Introduction

The global pigments and dyes market was valued at 33.2 billion American dollars in 2019 [1]. Manufactures of dyes and pigments are concerned about the toxicity of these dyes, and they are actively venturing into enhancing the methods for removing dyes freed to the environment during the manufacturing process [1], [2], [3]. There is a current increasing demand for dyes for diverse industries such as textile, paints and coatings, plastics, constructions [1]. Besides the production of dyes and pigments, several industries are also responsible for

considerable amounts of dyes released to the environment [1], which then the textile industry is the primary industrial sector that consumes about of all dyes that are commercialized worldwide [1].

Considering all dyes and pigments sold in 2019 [1], the Reactive Dyes has a share of 55.7% [1]. This dyes class comprises highly colored organic compounds that have primary application in tinting textiles [1]. Reactive dyes can form a covalent bond with the cotton fiber [1,4], giving them the feature of having difficulty fading and a bright shade ranges [1,4]. Although reactive dyes are primarily employed for dyeing textiles, 15–50% of them are left hydrolyzed in the water-baths during the dyeing process [5]. Therefore, high volumes of wastewater containing reactive dyes are generated, and they require further treatment before being liberated to water bodies [2,3,6], [7], [8]].

Reactive Blue 4 dye (RB-4) is primarily employed in the Brazilian textiles industries [9]. RB-4 is used for dyeing cotton, viscose, wool, silk, and nylon. More than 50 manufacturers commercialize this dye with different trade names [9]. Based on that, it is relevant to remove RB-4 dye from aqueous effluents.

The removal of dyes from the aqueous environment is imperative because they are toxic and can cause carcinogenicity and mutagenicity [10], [11], [12], [13]. Wastewater containing dyes are usually treated by biodegradation [14,15], coagulation-flocculation [15], the advanced oxidative process [16], and adsorption [17], [18], [19], [20], [21].

The most employed method for treating wastewater containing dyes is the adsorption procedure [22,23] because of its low initial value for implementation, easy operation, a decrease in the dye's availability after the adsorption, remarkable decrease in the volume of effluent after treatment, and the possibility of the regeneration of the adsorbent after use [24,25].

Lignocellulosic wastes have been reported as adsorbents for removing dyes from wastewaters [3,26]. Although their spread is used as biosorbents, the adsorption capacities of agricultural residues are low compared with other adsorbents [6,7,24,25] because of their low surface area and the difficulty of being used in the column due to low mechanical resistance [6,7,24,25]. The chemical modification of biomass-forming hybrids and composites is a good alternative for producing adsorbents with higher adsorption capacities over unmodified lignocellulosic materials [6,7,24,25].

The 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES) is an organic-silane compound used for coupling with oxygen atoms present on silica, alumina, zirconia, TiO₂, and others, forming a terminal aminate group on the surface of the inorganic material [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33]. Although it is well known that the chemical modification of inorganic materials with APTES [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], recently, has been reported the formation of hybrids/composite materials with biomass-based materials [7,24,25,[31], [32], [33], [34], [35], [36]]. In this context, it is vital to produce new APTES hybrid materials with plant biomass and compare its increment in performance for removing Reactive Dyes from aqueous effluents concerning unmodified biomass.

In the present research, we proposed the chemical modification of sawdust of Ayous wood with APTES. Preliminary experiments showed that AW@APTES-0.5 is the best adsorbent for the removal of RB-4 dye from aqueous effluents. This work aimed to show that AW@APTES-0.5 material increased the maximum sorption capacity of AW biomass up to 21.6 times. This remarkable characteristic allows that the proposed adsorbent would be able to be used in actual wastewater treatments. Besides that, the procedure for preparing the hybrid material was carried out in a single step, being an advantage when compared with adsorbents that require multiple steps for being obtained [37,38]. This research allies the need to remove reactive dyes from aqueous effluents, with a hybrid biomass-based material prepared in a single step, obtaining excellent removals from wastewater containing a complex sample matrix.

2. Materials and methods

2.1. Reactants and solutions

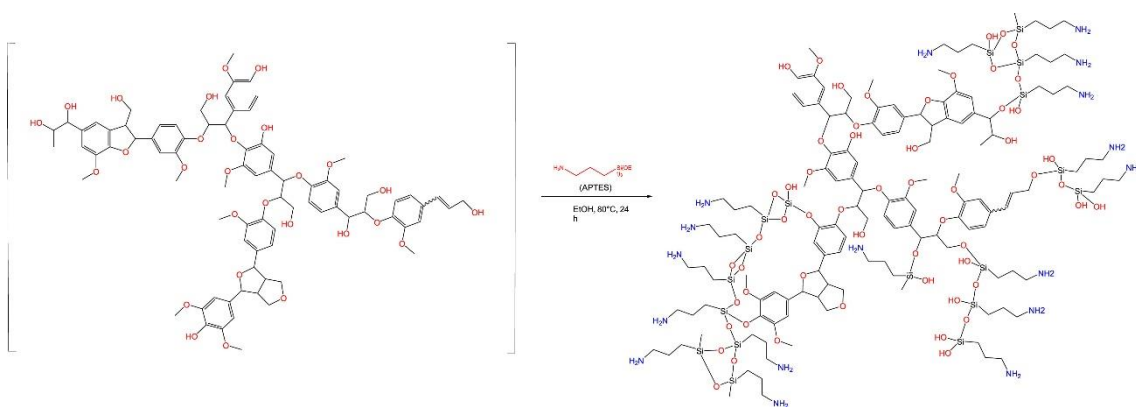
Deionized water (Permuton) was used to prepare the solutions. The Reactive Blue 4 dye (RB-4; C.I. 61,205) (see Fig. S1) was Merck's furnished at 95% purity. Merck furnished ethanol, 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES, 98%), and ammonium hydroxide (28–30% weight). The medium's acidity was adjusted using 0.1 mol L⁻¹ of HCl and NaOH (Neon).

2.2. Hybrid of Ayous@APTES

Ayous sawdust was obtained from Cameroon's sawmill industries, as

earlier reported [39]. Hybrid adsorbents of Ayous sawdust (AW) and APTES were synthesized using NH_4OH as a catalyst for the hydrolysis and polycondensation of APTES [7,24]. Typically, 10 g of AW was slurried in 100 mL of ethanol, and subsequently, it was added 250 μL of NH_4OH and 2.5 g of APTES. The reaction mixture was magnetically agitated at 80 °C for 24 h, which allows the formation of AW@APTES hybrids using a single step [7,24] (Fig 1). Further, the hybrid material was dried overnight at 75 °C in a conventional furnace. The obtained hybrid was named AW@APTES-0.25. Similarly, the AW@APTES-0.50, AW@APTES-1.0, AW@APTES-1.5, and AW@APTES-2.0 were synthesized, using 10 g of AW and 5, 10, 15, and 20 g of APTES, respectively.

Fig 1. Scheme of formation of hybrid.



2.3. Characterization of the hybrid materials

Isotherms of adsorption and desorption of nitrogen were performed to study samples' textural characteristics using a volumetric analyzer furnished by Micromeritics Instrument (TriStar II 3020). The determination of surface area was calculated using the BET multipoint method, [40], and the pore diameter was attained using the BJH method [41] and DFT Method [42]. Elemental analysis (C H N/O) was carried out utilizing an Agilent elemental analyzer [43]. The functional groups present on surfaces of the samples were studied using a Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectrometer (Bruker, model alpha) in the range 4000–400 cm^{-1} [44]. The pH_{pzc} and hydrophobicity index (HI) of the carbon materials were obtained as described elsewhere [45,46].

The thermal stability of the AW and AW@APTES-0.5 were made by TGA analysis (TA model SDT Q600) using a heating program of 20° to 800 °C (10 °C min^{-1}) under a nitrogen stream, and from 800° to 1000 °C, under air gas [43,47].

2.4. Batch-contact adsorption experiments

An aliquot of 20.00 mL of RB-4 (see Fig S1) solution with the initial concentration varying from 10.0 to 1400.0 mg L⁻¹ was added to 50.0 mL flat-Falcon tubes with 30.0 mg of AW and AW@APTES-X (x = 0.25; 0.50; 1.0; 1.5; 2.0) at pH ranging 2.0–10.0. The Falcon tubes were capped and disposed of horizontally inside a thermostatic reciprocating agitator (Oxy 350, São Leopoldo, Brazil). The slurries were shaken at different time intervals between 3 and 480 min at 10° to 50°C with a shaking speed of 120 strikes by minutes [47,48]. Subsequently, the solid phase was separated from the liquid phase by centrifugation. When necessary, aliquots of 1–10 mL of the liquid phase were diluted to 1.0–25.0 mL in calibrated volumetric flasks using the blank solution. The dye's unadsorbed after the adsorption process was measured using the T90+ PG Instruments spectrophotometer at a maximum absorption wavelength of 594.0 nm.

The sorption capacity (Eq (1)) and the percentage of RB-4 removed (Eq (2)) are given below:

$$q = \frac{(c_0 - c_f)}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\%Removal = 100 \cdot \frac{(c_0 - c_f)}{c_0} \quad (2)$$

q is the sorption capacity of RB-4 adsorbed by the adsorbent (mg g⁻¹). C₀ is the initial RB-4 solution concentration in contact with the solid adsorbent (mg L⁻¹). C_f is the final RB-4 concentration after adsorption (mg L⁻¹). m is the mass of adsorbent (g). V is the aliquot of the dye solution (L) introduced in the flask.

The study of the influence of the initial pH of RB-4 was performed at 25°C, using an initial concentration of 300 mg L⁻¹ of dye solution, a time of contact between the adsorbent and adsorbates of 2 h, an adsorbent dosage of 1.5 g L⁻¹, and pH ranging from 2.0 to 10.0.

The preliminary experiments were carried out to ensure reproducibility, reliability, and accuracy of the experimental data. The relative standard deviations of all measurements were below 4% [49]. Blanks were run in parallel and corrected when necessary [50].

The solutions of RB-4 were stored in glass bottles, which were cleaned, rinsing with deionized water, drying, and storing them in a suitable cabinet [51].

Standard RB-4 solutions (1.0–80.0 mg L⁻¹) were used for calibration in parallel with a blank. The linear analytical calibration curve was performed on the UV-Win software of the T90+ PG Instruments spectrophotometer. The detection limits of RB-4 were 0.21 mg L⁻¹, with a signal/noise ratio of 3 [52].

A 50.0 mg L⁻¹ of standard RB-4 solutions was used as quality control after every ten measurements to ensure the analytes measurements' accuracy [50].

The kinetic and equilibrium data's fitness was done using nonlinear methods, which were evaluated using the Simplex method and the Levenberg–Marquardt algorithm using the fitting facilities of the Microcal Origin 2018 software [53]. The suitability of the kinetic and equilibrium models was evaluated using the residual sum of squares (RSS), the determination coefficient (R²), the adjusted determination coefficient (R²_{adj}), the standard deviation of residues (SD), and also the Bayesian Information Criterion (BIC) [54]. Eqs. (3) to 7 are the mathematical expressions for respective RSS, R², R²_{adj}, SD, and BIC.

$$RSS = \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2 \quad (3)$$

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - q_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - q_{exp})^2} \right) \quad (4)$$

$$R_{adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (5)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad (6)$$

$$BIC = n \ln \left(\frac{RSS}{n} \right) + p \ln(n) \quad (7)$$

In the above equations, $q_{i,model}$ is individual theoretical q value predicted by the model; $q_{i,exp}$ is individual experimental q value; q_{exp} is the average of all experimental q values measured; n is the number of experiments; p is the number of parameters in the fitting model.

It will be presented the values of R²_{adj}, SD, and BIC to compare different models of kinetics and equilibrium presented in this work. The best-fitted model would present R²_{adj} closer to 1.000, lower values of SD, and BIC values. The

kinetic and equilibrium model could not merely be chosen based on the values of R² [53,54] when these models present a different number of parameters. Therefore, it is necessary to check if the improvements of the R₂ values are due to the increase of a number of the parameters [53,54] or if, physically, the model with more parameters explains better the process that is taking place [53,54].

However, the difference in BIC values between models could be conclusive if the difference of BIC values ≤ 2.0 , there is no significant difference between the two models [54]. When BIC values' difference is within 2-6, there is a positive perspective that the model with lower BIC is the most suitable [54]. For variations of BIC values from 6 to 10, there is a strong possibility of the model with a lower BIC value be the best model to be fitted [54]. However, if the difference of BIC values ≥ 10.0 , it can be predicted with accuracy that the model with a lower value of BIC is the model better fitted [54].

2.5. Adsorption kinetics and equilibrium models

The kinetic adsorption data were evaluated using three models: pseudo-first-order, pseudo-second-order, and General-order kinetic models [53].

The equilibrium adsorption data were evaluated using isotherm models of Langmuir, Freundlich, and Liu [53] (see Supplementary Material).

2.6. Thermodynamics of adsorption

Thermodynamic studies for the RB-4 adsorption onto adsorbents were performed at a temperature ranging from 10 °C to 50 °C (283 to 323 K). The Gibb's free energy change (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), enthalpy change (ΔH^0 , kJ mol⁻¹), and entropy change (ΔS^0 , J mol⁻¹K⁻¹) were evaluated with the aid of Eqs. (8)-12, respectively [55-57].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln(K_e) \quad (9)$$

$$K_e = \frac{(1000.K_g.molecular\ weight\ of\ adsorbate.standard\ concentration\ of\ the\ adsorbate)}{activity\ coefficient\ of\ adsorbate} \quad (10)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (11)$$

R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹); T is the absolute

temperature (Kelvin); K_e is the thermodynamic equilibrium constant, calculated according to Eq. (10). K_e is dimensionless.

K_e is calculated by converting K_g values (Liu equilibrium constant) or K_L (Langmuir equilibrium constant), expressed in $L\ mg^{-1}$ into $L\ mol^{-1}$. Firstly, the value K_g or K_L is multiplied by 1000 ($mg\ g^{-1}$), and then multiplied by the molecular weight of the adsorbate ($g\ mol^{-1}$) and by the standard concentration of the adsorbate ($1\ mol\ L^{-1}$) and divided by the activity coefficient of the adsorbate (dimensionless) [55,56]. It is assumed that the solution is sufficiently diluted to consider that the activity coefficient is unitary [55,56]. Making these calculations, K_e becomes dimensionless [55,56].

Eq. (11) is the linearized vant Hoff equation [57]. On the other hand, recently, Lima et al. [57] also proposed using the nonlinear vant Hoff equation, as presented in equation 12.

$$K_e^0 = \exp\left[\frac{\Delta S^0}{R} - \left(\frac{\Delta H^0}{R}\right) \times \frac{1}{T}\right] \quad (12)$$

2.7. Synthetic effluent

Two dye-house effluents containing five reactive dyes, one organic matter, one surfactant, and seven inorganic salts were made.

The chemical compositions of the effluents are presented in Table S1 [2,3,6-8,17,27,28]. These effluents' chemical composition is compatible with industrial-textile wastewater. The purpose of using simulated effluents is to test the adsorption capacities of the adsorbents for removal of the mixture of dyes in a medium that contains high concentrations of salts, surfactant, and organic matter.

3. Results and discussion

3.1. Screening of different adsorbents for the uptake of RB-4 dye.

The first screening of the six adsorbents (AW, AW@APTES-0.25, AW@APTES-0.50, AW@APTES-1.0, AW@APTES-1.5, AW@APTES-2.0) as adsorbents for removing RB-4 from the water was carried out (Fig S2). This screening study is critical to characterize the samples that will significantly affect the removal of dye. As observed, all hybrid materials AW@APTES-X (X = 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0) presented a superior adsorption capacity than unmodified

wood sawdust (AW).

However, for APTES amounts higher than 0.5, the adsorbent's adsorption capacity had a slight decrease and a slight worsening of the measurements' reproducibility. This loss of sorption capacity could be assigned to the formation of oligomers of APTES that did not react with OH groups present on the lignin, cellulose, and hemicellulose groups of the AW biomass [58].

The experiments were performed initially in pH 2.0 because, in earlier works where APTES grafted on different materials [7,17,27], the amino group is protonated, forming an ammonium group positively charged that attracts the anionic RB-4 dye [7,17,27]. This behavior is one of the achievements of using APTES grafted materials for adsorbing dyes [7,17,27] concerning unmodified AW sawdust.

For continuing this work, the AW@APTES-0.5 will be material that will be wholly characterized as adsorbent because it presents a good cost/benefit relationship.

3.2. Hydrophilicity character of the hybrid surface

A critical characteristic of an adsorbent's surface is its hydrophobic/hydrophilic characteristics for the adsorption of organic molecules [7,27,28,30,43,45-48]. The addition of aminopropyl silane to lignocellulosic materials can alter the hydrophilic characteristics. The amino group is hydrophilic; however, the propyl-silane group is hydrophobic (Table S2). Observing Table 1, AW's HI values decreased from 38.2 to 45.0% for amounts of APTES ranging from 0.25 to 1.00. It means that the addition of the amine group (-NH₂) that is polar corroborates this result. On the other hand, for the amount of APTES ranging from 1.5 to 2.0, HI's values increased by 119.9 to 128.7%, which means that the propyl-silane group leads to a more hydrophobic characteristic.

All the materials reported in Table S2 presented HI values ranging from 0.277 to 0.931, which means that the surface of materials can adsorb more vapor of water (mg g⁻¹) than the vapor of n-heptane [7,27,28,30,43,45-48].

The HI is a vital characteristic of a solid adsorbent because it could help understand molecules' adsorption mechanism with polar groups and hydrophobic groups such as the dyes. The adsorption mechanism using a solid adsorbent

depends on the chemical nature of the sorbing specie and the adsorbent [27,29,31,43,45]. Therefore, a complete understanding of adsorption's mechanism would lead to knowing the adsorbent's chemical behavior [43, 45].

3.3. Functional groups of the adsorbents

The functional groups of AW and AW@APTES-0.5 were characterized using FTIR spectroscopy (Fig 2). Fig 2A presents the spectra from 4000 to 400 cm^{-1} , and Fig 2B presents the interval from 2000 to 400 cm^{-1} . It is observed remarkable differences in the vibrational spectra of these two materials. The band at 3429 (AW) and 3386 cm^{-1} (AW@APTES-0.5) corresponds to the stretching of the -OH group [46,47]. Also, the -NH₂ band of the hybrid material should be over-

lapped with the -OH group, this band shift of 43 cm^{-1} (3429-3386 cm^{-1}) indicates the formation of AW@APTES-0.5. AW presents two bands at 2914 and 2846 cm^{-1} that could be assigned to asymmetric and symmetric CH stretching [6,48], and AW@APTES-0.5 presented bands at 2957 and 2914 cm^{-1} that are asymmetric CH stretching [6,7]. Both materials presented a band at 1737 cm^{-1} that could be attributed to the C = O stretch [43,44] of carboxylic acid present in lignin. Both materials presented a band at 1631 cm^{-1} that could be assigned to aromatic rings mode [43,46]; however, the hybrid material presents a broadening at 1595 cm^{-1} of this band that could also be assigned to the overlap of aromatic bands with NH₂ bending [6].

An intense peak at 1510 cm^{-1} in the hybrid material and a small band at the AW corresponds to NH in-plane bending for AW@APTES-0.5 and aromatic ring mode for AW material, respectively. Small bands at 1458 and 1427 in both materials are assigned to aromatic ring modes [43,44]. AW presents a band at 1386 cm^{-1} , and AW@APTES-0.5 presents a band at 1371 cm^{-1} (band shift of 15 cm^{-1}) that can be assigned to -OH bending [31,45]. [AW@APTES-0.5](#) presents a band at 1319 cm^{-1} that is assigned to CN stretching [6,46]. Both materials presented a band at 1260 cm^{-1} assigned to CO stretching of the lignin's phenolic group [2,3]. [AW@APTES-0.5](#) presents a band at 1228 cm^{-1} that is attributed to the CN stretch [6,43]. Both materials present bands at 1160, 1110 cm^{-1} that is assigned to CO of secondary alcohols. They also present another band at 1055 cm^{-1} , which could be assigned to CO stretching of primary alcohol [2,3] or Si-O-Si stretching for the hybrid material [6,46]. AW@APTES-0.5 presents a band at

897 cm^{-1} assigned to Si-O stretching [28,29]. AW material presents a band at 804 cm^{-1} corresponds to out-of-plane CH of aromatic bending [48].

FTIR analysis's main purpose in this research is to characterize and show that the unmodified sawdust AW presented remarkable changes when it reacted with APTES, forming the hybrid material. The results depicted in Fig 2 prove that the reactions showed in Fig 1 indeed took place. The FTIR results also show the functional groups present in both materials that could be responsible for formulating a mechanism of adsorption that will be shown in the following sections.

3.4. Determination of amount of 3-aminopropyl-silane in the AW@APTES-0.5

The first quantitative analysis of AW@APTES-0.5 and AW was performed using CHN analysis (see Table S3). According to the N contents, the AW did not present N, and AW@APTES-0.5 presented 1%.

Therefore it means that at each 100 g of the hybrid sample, it would contain 1.00 g of N that was introduced through the APTES grafting on the lignin (see Fig 1). After performing a stoichiometric calculation for each mol of N, it would contain one mol of $-\text{O}_3\text{SiC}_3\text{H}_8\text{N}$ attached to the hybrid material; therefore, 1.00 g of N would contain 9.57 g of the APTES groups per 100 g of hybrid (9.57% of grafting).

Also, the TGA analysis can furnish valuable information about the grafting of APTES on AW sawdust [43,46,47]. The thermal profiles of AW@APTES-0.5 and AW are presented in Fig 3.

The thermal profiles of AW and AW@APTES-0.5 were obtained using two different atmospheres. From room temperature up to 800 °C it was used inert atmosphere (N_2 stream) and from 800° to 1000 °C synthetic air was used [43,47]. This choice is made to verify the thermal stability of AW and AW@APTES-0.5 under an inert atmosphere at relatively high temperatures (800 °C). Moreover, in the same run, an oxidizing atmosphere will degrade all the organic compounds generating ashes [7,43,47]. In this particular case, for the hybrid material, the difference of AW@APTES-0.5s residual mass minus the AWs residual mass is the amount of SiO_2 left in the hybrid material.

Furthermore, from this result, it is possible to estimate the amount of

APTES groups attached to the hybrid material. Making this calculation, the net SiO₂ percentage in the hybrid material was 4.81%.

Making a stoichiometric calculation of one mol of SiO₂ for one mol of -O₃SiC₃H₈N attached to sawdust, the percentage of APTES grafted on hybrid material was 10.73%, whose values is not so distant from the value obtained by N elemental analysis described above (9.57%).

Besides the quantitative estimation of APTES groups grafted on the biomass, both materials' thermal behavior present similitudes. Step 1 of the TGA profile of AW@APTES-0.5 is similar to steps 1 and 2 of AW biomass. Both materials are thermally stable up to 269.0° (AW@APTES-0.5) and 254.4° (AW). These weight losses correspond to releases of moisture and interstitial waters [7,43,47]. Step 2 (AW@APTES-0.5) and step 3 (AW) corresponds to the initial degradation of cellulose and hemicellulose of the carbonaceous matrix [7,43,47] and some part of the 3-amino-propyl group attached to the silica [7]. Step 3 (AW@APTES-0.5) and step 4 (AW) are the degradations of lignin of both samples forming a carbonaceous residue up to close 800 °C [7,43,47]. When air synthetic is introduced into the system, rapid degradation of all carbonaceous materials takes place, and it will form ashes. It is essential to highlight that for the hybrid material, the last step (5) increases mass, which should occur due to the recombination of the inorganics with oxygen, forming oxides [7] (see Fig 3).

From the results of nitrogen contents in Table S3 and the difference in the residual mass at 1000° of both AW@APTES-0.5 and AW showed Fig 3, it is possible to infer that the chemical reaction proposed in Fig 1 took place.

3.5. Isotherms of adsorption and desorption of nitrogen

The isotherms of adsorption and desorption of nitrogen and the DFT and BJH pore size distribution for AW@APTES-0.5 and AW are presented in Fig 4.

Both materials present low surface areas 1.4 (AW) and 2.4 m² g⁻¹ (AW@APTES-0.5), low total pore volumes 0.0022 (AW) and 0.0029 g cm⁻³ (AW@APTES-0.5). The isotherm of adsorption and desorption of N₂ of both materials are type II [40]. The ratio P/P₀ 0.2 corresponds to the formation of a monolayer of nitrogen adsorbed for both materials [40]. This behavior is characteristic of nonporous or macroporous materials [40]. The pore size

distribution curves (Fig 4B and 4D) show that both materials present a fraction of microporous and a small fraction of mesopores.

Comparing these two materials shows that the pore-filling mechanism should not be the major factor contributing to the uptake of RB-4 using AW@APTES and AW (see Fig 1) [7,24,25]. For adsorbents with presents large porosity, one of the main adsorption mechanism is the pore-filling [2,8,17,45,46,48]. Conversely, for adsorbents with a low surface area and also involving removal of charged dyes, the mechanism of adsorption is usually governed by electrostatic attraction, hydrophobic interactions, van der Waals forces, and other physical interactions mechanisms [3,6,7,22,24-26].

3.6. pH_{pzc} and effect of initial pH on the adsorption capacity

The pH_{pzc} of AW@APTES-0.5 and AW are presented in Fig 5. The chemical modification of AW with APTES shift the pH_{pzc} from 6.051 to 10.37. Making a simulation of values of pK_a of the proposed AW@APTES-0.5 structure using the plugins of Marvin Sketch 21.1.0 (see Fig S3), pK_a values of the amino group are ranging from 9.3 to 11.7; and 7.00-11.7 for terminal silanol groups. Also, the estimated isoelectric point of the structure of Fig S3 was 9.86. Based on pK_a and isoelectric point values, it is reasonable that the experimental pH_{pzc} of AW@APTES-0.5 be 10.37. For RB-4 dye solutions at $pH < 10.37$, the surface of the AW@APTES-0.5 will present a positively charged surface. For $pH > 10.37$, the surface of AW@APTES-0.5 will be negatively charged [46].

Another important point that should be highlighted is the differences in values of pH_{pzc} for AW@APTES-0.5 and AW. The grafting of AW with APTES increases the adsorbent's basicity considerably by introducing amino groups (around 10% concerning N elemental analysis and TGA results) on the surface. This increment of N basic groups on AW@APTES-0.5 is responsible for increasing this hybrid adsorbent's sorption capacity compared to unmodified AW biomass.

Fig S4 presents the effect of the initial pH on the adsorption capacity of AW@APTES and AW for adsorption of RB-4 dye. It was observed that a higher adsorption capacity was obtained at pH 2.0 for both adsorbents. For any pH values $< pH_{pzc}$ of the adsorbent, the superficial charge will be positive. As lower

the adsorbate solution's pH, the more positively charged will be the adsorbent's surface [2,3,6-8].

Considering that RB-4 is an anionic dye that presents two sulfonic groups (see Fig S1), at pH 2.0, the electrostatic attraction of positively charged adsorbents (AW and AW@APTES-0.5) with the negatively charged RB-4 dye will take place. As the pH of the adsorbate solution increases, the adsorption capacity decreases. This observation is characteristic of electrostatic attractions of anionic dyes at low pH values being removed by carbon-based adsorbents [2,3,6-8].

For continuing this research, the dye solution's pH was fixed at 2.0, considering that both adsorbents' maximum adsorption capacity occurred using this acidity.

3.7. Kinetics of adsorption

The kinetics data of adsorption of RB-4 dye onto AW@APTES and AW adsorbent materials were performed using pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO), and general-order (GO) [53], and the data are displayed in Table S4 and Fig 6.

Observing the graphs of Fig 6, it is clear that the kinetics data did not adequately follow the PFO. The kinetic data seems to follow PSO and GO. However, to distinguish the better model, it is necessary to analyze the data depicted in Table S4. Values of R^2_{adj} , SD, and mainly BIC values [46-48, 54] help define the better model to explain the kinetic model.

The GO kinetic model presented the lower values of SD, lower BIC values, and closer to 1.00 values of R^2_{adj} . However, the DBIC (BIC value of model 1 - BIC value of model 2) has a conclusive establishment of a physical model [54]. For $\Delta BIC \geq 10$, the BIC model that presents the low value is statistically the best-fitted model [54]. The values of ΔBIC were > 101.1 ($BIC_{PFO} - BIC_{GO}$) and > 18.7 ($BIC_{PSO} - BIC_{GO}$) utilizing both adsorbents (see Table S4). Therefore, it could be stated that the kinetic data of the adsorption of RB-4 dye onto AW and AW@APTES-0.5 were most suitably fitted using the GO kinetic model [54].

As earlier reported [7,8,28,31,43,44,46-48], the constant rate k is not suitable for comparing different kinetic models because it presents different units,

depending on the model (see Table 3). However, an interpolation in the nonlinear fitted curve for 50% of the saturations and 95% saturation will lead to $t_{1/2}$ and $t_{0.95}$, respectively.

Disregarding the values of $t_{1/2}$ and $t_{0.95}$ for PFO, the values of $t_{1/2}$ are about 10 and 12 min for AW@APTES-0.5 and AW, respectively. The $t_{0.95}$ is a good estimative to know the time for obtaining the isotherm results [7,8,28,31,43,44,46-48]. Considering the $t_{0.95}$ for GO kinetic model, these times were about 165 (AW@APTES-0.5) and 198 min (AW). Considering that higher concentrations of RB-4 could delay a little bit more, the time for performing the isotherms of adsorption was established at 240 min (4 h) to guarantee that the system attained the adsorption equilibrium utilizing both adsorbents.

Besides the values of $t_{1/2}$ and $t_{0.95}$ help establish the time for performing the isotherms, these values indicated that the kinetics of adsorption of RB-4 onto AW@APTES-0.5 is slightly faster than AW because these differences are not remarkable. The differences in the superficial area, pore size distribution, and total pore volume are also not remarkable, but the hybrid material presents slightly better values for these textural characteristics. The effect of faster kinetics with surface area, pore volume has been previously discussed in the literature [46-48].

Also, it is relevant to highlight that performing kinetic experiments of adsorption of RB-4 dye onto AW@APTES-0.5 and AW is not possible to differentiate a relevant contribution of the chemical modification of APTES in the AW biomass. The main difference is only on the amount of dye up taken (see values of q_e in Table S4) and not on the kinetic behavior. This result allied to the studies of the influence of initial pH of RB-4 dye solution (Fig S4), and also considering the grafting of APTES on the AW surface did not alter the textural characteristics of the AW (Fig 4), these set of results leads to that the adsorption mechanism of RB-4 onto both adsorbents should follow an electrostatic attraction of the anionic dye with the positively charged adsorbent at pH 2.0 [3,6,17].

In order to explore the adsorption mechanism of RB-4 onto AW@APTES-0.5 and AW adsorbents, intraparticle diffusion curves were obtained [53]. Fig 6B and 6D show that the plot of q_t versus \sqrt{t} present three sections. The first section

could be assigned to the diffusion of the dye by the film [53], which was a fast step. The second stage can be assigned to the intraparticle diffusion, and the third section is the diffusion of the RB-4 dye adsorbents through the smaller pores of the adsorbents until the equilibrium is attained [53]. From the slope of the second linear portion, it was calculated that the intraparticle diffusion rate constant (k_{id}) were 5.457 and 1.387 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ for AW@APTES-0.5 and AW adsorbents respectively. The ratio k_{id} of AW@APTES-0.5 divided by AW was 3.93 times, which means that the adsorption kinetics onto the hybrid adsorbent would be faster than the unmodified biomass. However, one of the reasons for the hybrid adsorbent present higher k_{id} can also be attributed to the higher sorption capacity of AW@APTES-0.5 adsorbent compared to AW (unmodified biomass).

3.8. Isotherms, thermodynamics, and mechanism of interaction of adsorbent with the adsorbate

The isotherms of adsorption and desorption of RB-4 dye onto AW@APTES-0.5 and AW at temperatures ranging from 10° to 50°C were performed. The equilibrium data were fitted using the nonlinear fitting of Langmuir, Freundlich, and Liu isotherm models are presented in Table S5. Fig S5 shows the isotherms at 50 °C for the adsorption of RB-4 dye onto both adsorbents.

According to the results presented in Table S5, the Liu isotherm model was better fitted by the isotherm data at temperatures ranging from 10° to 50 °C, because of the lowest SD and BIC and R_{2adj} closer to 1 were obtained for this isotherm model. The DBIC between Langmuir and Liu ranged from 50.23 to 55.63 for temperatures 10°- 40°C and 3.390 at 50°C, using the hybrid adsorbent, and 52.85 to 104.3 for 10° to 50°C using AW biomass [54]. Although just for one temperature and one case, the ΔBIC ($\text{BIC}_{\text{Langmuir}} - \text{BIC}_{\text{Liu}}$) was not conclusive; however, there is a perspective that the Liu model would be the better isotherm model to be fitted at 50 °C concerning Langmuir isotherm, using the hybrid adsorbent [54]. For all $\Delta\text{BIC} \geq 10$ it is conclusive that the Liu model was the best-fitted model. The $\text{BIC}_{\text{Freundlich}} - \text{BIC}_{\text{Liu}}$ ranged from 62.19 to 123.5 (AW@APTES-0.5) and 90.06-124.7 (AW) for temperature from 10° to 50 °C. Therefore, considering the adsorption of RB-4 onto both adsorbents, the equilibrium data

were successfully fitted by the Liu model at the temperature range from 10° to 50 °C.

Considering the values of Q_{max} obtained by the Liu isotherm for both adsorbents, it is observed that AW@APTES-0.5 presented values 8.8-21.6 times higher than AW. This considerable increase in the adsorption capacity is due to the possible formation of AW@APTES-0.5 depicted in Fig 1. The insertion of amino groups on the hybrid material leads to positively charged ammonium groups when the adsorbent is immersed in a solution with pH 2.0, facts that allow attracting the anionic RB-4 dye electrostatically.

Table S6 and Fig S6 [55,56] present the thermodynamic data of adsorption of RB-4 dye onto AW@APTES-0.5 and AW adsorbents.

As can be seen, the result of thermodynamic of adsorption for the adsorption of RB-4 dye onto two adsorbents, the process of adsorption was spontaneous within the range of temperatures used (283-323 K), where the value of $\Delta G < 0$, the values of $\Delta H > 0$, pointing that the process of adsorption was endothermic in both cases (see Fig S6) [57]. Also, the magnitude of enthalpy changes is compatible with physical adsorption [59,60]. For both cases, the ΔS° were also positive, indicating that the sorbing specie should have lost hydration water before occupying the adsorbent's active site [46,47].

Considering the data of the surface area, pore size distribution, HI, pH_{pzc} of the adsorbents, the chemical nature of the adsorbents, the studies of initial pH of the sorbing solution, the study of kinetics, and the thermodynamic results for adsorption of the anionic RB-4 dye onto AW@APTES-0.5 and AW, it is possible to state that the mechanism of interaction of the adsorbent with the adsorbate is an electrostatic attraction of the anionic RB-4 dye onto the protonated amino groups of the adsorbent at pH 2.0 (see Fig 7).

The probable mechanism of interaction of the adsorbent with the adsorbate should take place in two steps. In the first step, the amino groups at pH 2.0 are protonated, forming positively charged ammonium specie. The RB-4 anionic dye is electrostatically attracted by the ammonium group (positively charged) at the second stage, forming an ion pair. This interaction mechanism should be the primary mechanism of adsorption, disregarding the transport

phenomena. Other less significant mechanisms are hydrogen-bonding, p-p interaction of RB-4 rings with AW's aromatics, van der Waals interactions [43,47].

The mechanism of pore-filling should be disregarded, considering the low surface area of both adsorbents. In the AW material, where there are no 3-aminopropyl groups, the interaction mechanism is limited to hydrogen-bonding, p-p interaction of RB-4 rings with AW's aromatics, van der Waals interactions [43,47], and electrostatic attraction. For the AW material, the mechanism is still the electrostatic attraction; however, there is no amino group presence as in the hybrid material, limiting the sorption capacity compared to AW@APTES-0.5.

3.9. Simulated effluents

Two synthetic effluents were prepared to verify the performance of the AW@APTES-0.5 and AW as adsorbents for the treatment of textile wastewater effluents (see Table S1). An adsorbent with potential application in real situations should present a good removal in a medium containing several compounds [2,3,6,7,8,17,27,28]. Fig 8 presents the UVVIS spectrum of the simulated effluents A and B before the adsorption (spectra in black) and after treatment with AW@APTES-0.5 (red spectra) and AW (blue spectra).

For calculating the overall removal percentage, it was integrated the area under the curves [43]. Taking into account that absorbance is an additive property [43], the absorbance of each component present in the effluents is summed during the integration [43]. The percentage of removal can be calculated by the spectra area after treatment divided by the effluent area before the treatment [43]. For effluent A, the obtained overall removals were 98.66% (AW@APTES-0.5) and 10.24% (AW) (see Fig 8).

For effluent B, which presents higher concentrations of the components, the obtained overall removals were 98.52% (AW@APTES-0.5) and 9.15% (AW). These results show AW@APTES-0.5 which presents a maximum adsorption capacity of 276.8 mg g^{-1} ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, see Table S5), has the potential for being employed as an adsorbent for the treatment of dyeing containing textile wastewaters. On the other hand, AW's unmodified sawdust that presents a lower maximum adsorption capacity (12.81 mg g^{-1} at 25°C) cannot be used as a potential adsorbent for wastewater treatment.

4. Conclusion

Ayous sawdust (AW) was chemically modified with different proportions of APTES, forming AW@APTES-0.25, AW@APTES-0.50, AW@APTES-1.0, AW@APTES-1.5, and AW@APTES-2.0. In the first screening of these adsorbents for removing the Reactive Blue 4 dye (RB-4), it was shown that the AW@APTES-0.50 material is the best hybrid material for continuing the work because of its higher sorption capacity and lower variability of the results. In order to compare the differences in performance of AW@APTES-0.5, the unmodified biomass (AW) was used.

Nitrogen isotherms of adsorption and desorption characterized both AW@APTES-0.50 and AW, and the results showed that both materials have low surface areas and poor porosities. This result indicated that the mechanism of pore filling should be disregarded. Using TGA (10.73%) and C H N elemental analysis (N analysis 9.57%), it was possible to estimate the percentage of APTES grafted on AW material. The probable grafting of APTES on sawdust (see Fig 1) increased the hydrophilicity feature of AW@APTES-0.50 compared to AW and also shifted the pH_{pzc} from 6.051 (AW) to 10.37 (AW@APTES-0.50), which confer a basic characteristic to the hybrid material. Studies of the effect of the initial pH of RB-4 on the adsorption capacity of both adsorbents showed that pH 2.0 is the best acidity to obtain the maximum removal of the dye using both adsorbents.

The adsorption kinetics data were better fitted to the nonlinear general order kinetic model (GO), and the equilibrium data obtained at temperatures ranging from 10° to 50°C showed that the nonlinear Liu isotherm model represented better the equilibrium of adsorption. The thermodynamics of adsorption showed that the process of adsorption was favorable ($\Delta G^\circ < 0$), endothermic ($\Delta H^\circ > 0$), and the magnitude of enthalpy changes is compatible with physical adsorption. Based on all the results obtained in this work, a mechanism of adsorption where the main contribution is the electrostatic attraction of the anionic dye with the positively charged adsorbent at pH 2.0 should take place. Results of treatment of simulated effluents showed that AW@APTES-0.50 is a potential adsorbent for being employed in real applications because the efficiency

of removal attained up to 98.66% of a sample with a complex formulation (see Table S1).

References

[1] Global Dyes and Pigments Market Size Report, 2020-2027. Grand View Research; Website visited on February 12th, 2021. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dyes-and-pigments-market>.

[2] Puchana-Rosero MJ, Adebayo MA, Lima EC, Machado FM, Thue PS, Vagheti JCP, Umpierres CS, Gutterres M. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids Surfa A: Physicochem Eng Aspects* 2016;504:105–15.

[3] Alencar WS, Lima EC, Royer B, dos Santos BD, Calvete T, da Silva EA, Alves CN. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution. *Sep Sci Technol* 2012;47:513–26.

[4] Matyjas E, Rybicki E. Novel reactive red dyes. *Autex Res J* 2003;3:90–5.

[5] Hessel C, Allegre C, Maisseu M, Charbit F, Moulin P. Guidelines and legislation for dye house effluents. *J Environ Manag* 2007;83:171–80.

[6] Adebayo MA, Prola LDT, Lima EC, Puchana-Rosero MJ, Cataluna R, Saucier C, Umpierres CS, Vagheti JCP, da Silva LG, Ruggiero R. Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminum and manganese. *J Hazard Mater* 2014;268:43–50.

[7] Leite AJB, Lima EC, dos Reis GS, Thue PS, Saucier C, Rodembusch FS, Dias SLP, Umpierres CS, Dotto GL. Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* 2017;5:4307–18.

[8] Machado FM, Sophia AC, Lima EC, Dias SLP, Prola LDT, Saucier C, Jauris IM, Zanella I, Fagan SB. Adsorption of Alizarin Red S Dye by Carbon Nanotubes- An Experimental and Theoretical Investigation. *J Phys Chem C*

2016;120:18296–306.

[9] Reactive Blue 4. Dye world variety. <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-4.html> web site visited May 6th, 2021.

[10] de Lima ROA, Bazo AP, Salvadori DMF, Rech CM, Oliveira DP, Umbuzeiro GA. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen* 2007;626:53–60.

[11] Kaledin VI, Ilnitskaya SI, Ovchinnikova LP, Popova NA, Bogdanova LA, Morozkova TS. Mutagenic Activation and Carcinogenicity of Aminoazo Dyes ortho Aminoazo-toluene and 3' Methyl-4-Dimethyl-amino-azobenzene in Experiments on Suckling Mice. *Biophysics (Oxf)* 2014;59:431–5.

[12] Alderete BL, da Silva J, Godoi R, da Silva FR, Taffarel SR, da Silva LP, Garcia ALH, Mitteregger-Jr. H, de Amorim HLN, Picada JN. Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after advanced oxidation process treatment. *Chemosphere* 2021;263:128291. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128291.

[13] Kokturk M, Altindag F, Ozhan G, € Calimli MH, Nas MS. Textile dyes Maxilon blue 5G and Reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during embryonic development of *Danio rerio*. *Comparat Biochem Physiol, Part C* 2021;242:108947. doi: 10.1016/j.cbpc.2020.108947.

[14] Goud BS, Cha HL, Koyyada G, Kim JH. Augmented biodegradation of textile azo dye effluents by plant endophytes: a sustainable, eco-friendly alternative. *Curr Microbiol* 2020;77:3240–55.

[15] Ayed L, El-Ksibi I, Charef A, El-Mzoughi R. Hybrid coagulation-flocculation and anaerobic-aerobic biological treatment for industrial textile wastewater: a pilot case study. *J Text Inst* 2021;112:200–6.

[16] Santana RMR, Charamba LCV, do Nascimento GE, de Oliveira JGC, Sales DCS, Duarte MMMB, Napoleao DC. Degradation of textile dyes employing advanced oxidative processes: kinetic, equilibrium modeling, and toxicity study of seeds and bacteria. *Water Air Soil Pollut* 2019;230:136. doi: 10.1007/s11270-

019-4178-x.

[17] de Menezes EW, Lima EC, Royer B, de Souza FE, dos Santos BD, Gregorio JR, Costa TMH, Gushikem Y, Benvenuto EV. Ionic silica-based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. *J Colloid Interface Sci* 2012;378:10–20.

[18] Wu J, Liu J, Wen B, Li Y, Zhou b, Wang Z, Yang S, Zhao R. Nitrogen-rich covalent triazine frameworks for high-efficient removal of anion dyes and the synergistic adsorption of cationic dyes. *Chemosphere* 2021;272:129622. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129622.

[19] Ji Y, Zhang W, Yang H, Ma F, Xu F. Green synthesis of poly(pyrrole methane) for enhanced adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci* 2021;590:396–406.

[20] Reghioua A, Barkat D, Jawad AH, Abdulhameed AS, Khan MR. Synthesis of Schiff's base magnetic crosslinked chitosan-glyoxal/ZnO/Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced adsorption of organic dye: modeling and mechanism study. *Sustain Chem Pharm* 2021;20:100379. doi: 10.1016/j.scp.2021.100379.

[21] Didehban A, Zabihi M, Faghihi M, Akbarbandari F, Akhtarivand H. Design and fabrication of core-shell magnetic and non-magnetic supported carbonaceous metal-organic framework nanocomposites for adsorption of dye. *J Phys Chem Solids* 2021;152:109930. doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109930.

[22] dos Santos JMN, Pereira CR, Pinto LAA, Frantz T, Lima EC, Foletto EL, Dotto GL. Synthesis of a novel CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite for fast adsorption of indigotine blue dye. *Carbohydr Polym* 2019;217:6–14.

[23] Abdel-Ghani NT, El-Chaghaby GA, Rawash ESA, Lima EC. Magnetic activated carbon nanocomposite from *Nigella sativa* L. waste (MNSA) for the removal of Coomassie brilliant blue dye from aqueous solution: statistical design of experiments for optimization of the adsorption conditions. *J Adv Res* 2019;17:55–63.

[24] Carijo PM, dos Reis GS, Lima EC, Dotto GL. Functionalization of corn stover with 3aminopropyl-triethoxysilane to uptake Reactive Red 141 from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* 2019;26:32198–208.

[25] Lima VVC, Nora FBD, Peres EC, Reis G, Lima EC, Oliveira MLS, Dotto GL. Synthesis and characterization of biopolymers functionalized with APTES (3 aminopropyltriethoxysilane) for the adsorption of sunset yellow dye. *J Environ Chem Eng* 2019;7:103410. doi: 10.1016/j.jece.2019.103410.

[26] Franco DSP, Tanabe EH, Bertuol DA, dos Reis GS, Lima EC, Dotto GL. Alternative treatments to improve the potential of rice husk as an adsorbent for methylene blue. *Water Sci Technol* 2017;75:296–305.

[27] Wamba AGN, Lima EC, Ndi SK, Thue PS, Kayem JG, Rodembusch FS, dos Reis GS, de Alencar WS. Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* 2017;24:21807–20.

[28] Thue PS, Sophia AC, Lima EC, Wamba AGN, de Alencar WS, dos Reis GS, Rodembusch FS, Dias SLP. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 2018;171:30–44.

[29] Wamba AGN, Kofa GP, Koungou SN, Thue PS, Lima EC, dos Reis GS, Kayem JG. Grafting of Amine functional group on silicate-based material as an adsorbent for water purification: a short review. *J Environ Chem Eng* 2018;6:3192–203.

[30] Wamba AGN, Ndi SK, Lima EC, Kayem JG, Thue PS, Costa TMH, Quevedo AB, Benvenuti EV, Machado FM. Preparation, characterization of titanate nanosheet/pozzolan nanocomposite and its use as an adsorbent for removal of diclofenac from simulated hospital effluent. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2019;102:321–9.

[31] Caicedo DF, dos Reis GS, Lima EC, de Brum IAS, Thue PS, Cazacliu BG, Lima DR, dos Santos AH, Dotto GL. Efficient adsorbent based on construction and demolition wastes functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for the removal ciprofloxacin from hospital synthetic effluents. *J Environ Chem Eng* 2020;8:103875. doi: 10.1016/j.jece.2020.103875.

[32] Dogar S, Nayab S, Farooq MQ, Said A, Kamran R, Duran H, Yameen

B. Utilization of biomass fly ash for improving quality of organic dye-contaminated water. *ACS Omega* 2020;5:15850–64.

[33] Nematidil N, Sadeghi M, Nezami S, Sadeghi H. Synthesis and characterization of Schiff-base-based chitosan-g-glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal Pb²⁺ and Hg²⁺ ions. *Carbohydr Polym* 2019;222:114971. doi: 10.1016/j.carb-pol.2019.114971.

[34] Laureano-Anzaldo CM, Haro-Mares NB, Meza-Contreras JC, Robledo-Ortíz JR, Manríquez-Gonzalez R. Chemical modification of cellulose with zwitterion moieties used in the uptake of red Congo dye from aqueous media. *Cellulose* 2019;26:9207–27.

[35] An L, Si C, Bae JH, Jeong H, Kim YS. One-step silanization and amination of lignin and its adsorption of Congo red and Cu(II) ions in an aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 2020;159:222–30.

[36] Fotsing PN, Bouazizi N, Woumfo ED, Mofaddel N, Derf FL, Vieillard J. Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. *J Environ Chem Eng* 2021;9:104618. doi: 10.1016/j.jece.2020.104618.

[37] Bayat A, Tati A, Ahmadipouya S, Haddad SA, Arjmand M. Electrospun chitosan/polyvinyl alcohol nanocomposite holding polyaniline/silica hybrid nanostructures: an efficient adsorbent of dye from aqueous solutions. *J Mol Liq* 2021;331:115734. doi: 10.1016/j.molliq.2021.115734.

[38] Sirajudheen P, Karthikeyan P, Vigneshwaran S, Basheer MC, Meenakshi S. Complex interior and surface modified alginate reinforced reduced graphene oxidehydroxyapatite hybrids: removal of toxic azo dyes from the aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 2021;175:361–71.

[39] Nisar M, Thue PS, Maghous MB, Geshev J, Lima EC, Einloft S. Polysulfone metal-activated carbon magnetic nanocomposites with enhanced CO₂ capture. *RSC Adv* 2020;10:34595. doi: 10.1039/d0ra06805e.

[40] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso FJ, Rouquerol KS, Sing W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).

Pure Appl Chem 2015;87:1051–69.

[41] Haghghatju F, Rafsanjani HH, Esmaeilzadeh F. Estimation of the dimension of micropores and mesopores in single-walled carbon nanotubes using the method Horvath Kawazoe, Saito and Foley and BJH equations. *Micro Nano Lett* 2017;12:1–5.

[42] Jagiello J, Thommes M. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon* 2004;42:1227–32.

[43] Thue PS, Umpierres CS, Lima EC, Lima DR, Machado FM, dos Reis GS, da Silva RS, Pavan FA, Tran HN. Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucuma (~ *Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of Nicotinamide and Propanolol. *J Hazard Mater* 2020;398:122903. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122903.

[44] Saucier C, Karthickeyan P, Ranjithkumar V, Lima EC, dos Reis GS, de Brum IAS. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic-activated carbon. *Environ Sci Pollut Res* 2017;24:5918–32.

[45] Dos Reis GS, Sampaio CH, Lima EC, Wilhelm M. Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2016;497:304–15.

[46] Umpierres CS, Thue PS, dos Reis GS, de Brum IAS, Lima EC, de Alencar WA, Dias SLP, Dotto GL. Microwave activated carbons from Tucuma (~ *Astrocaryum aculeatum*) waste for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. *Environ Technol* 2018;39:1173–87.

[47] Lima DR, Hosseini-Bandegharai A, Thue PS, Lima EC, de Albuquerque YRT, dos Reis GS, Umpierres CS, Dias SLP, Tran HN. Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2019;583:123966. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123966.

[48] Kasperiski FM, Lima EC, Umpierres CS, dos Reis GS, Thue PS, Lima DR, Dias SLP, Saucier C, da Costa JB. Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: highly efficient removal of Captopril from aqueous solutions. *J Clean Prod* 2018;197:919–29.

[49] Lima EC, Brasil JL, Santos AHDP. Evaluation of Rh, Ir, Ru, W-Rh, W-Ir, and W-Ru as permanent modifiers for the determination of lead in ashes, coals, sediments, sludges, soils, and freshwaters by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta* 2003;484:233–42.

[50] Lima EC, Barbosa Jr. F, Krug FJ. The use of tungstenrhodium permanent chemical modifier for cadmium determination in decomposed samples of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta* 2000;409:267–74.

[51] Lima EC, Barbosa Jr. F, Krug FJ, Guaita U. Tungsten-rhodium permanent chemical modifier for lead determination in digests of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom* 1999;14:1601–5.

[52] Lima EC, Fenga PG, Romero JR, de Giovani WF. Electrochemical behavior of $[\text{Ru}(4,40\text{-Me}_2\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ in homogeneous solution and incorporated into carbon paste electrodes. Application to oxidation of benzylic compounds. *Polyhedron* 1998;17:313–8.

[53] Lima, E.C., Adebayo, M.A., Machado, F.M. Chapter 3: kinetic and equilibrium models of adsorption, in carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, C.P. Bergmann, F.M. Machado, editors Springer International Publishing, 2015 pp. 3369.

[54] Lima EC, Sher F, Guleria A, Saeb MR, Anastopoulos I, Tran HN, Hosseini-Bandegharai A. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? *J Environ Chem Eng* 2021;9:104813. doi: 10.1016/j.jece.2020.104813.

[55] Lima EC, Hosseini-Bandegharai A, Moreno-Pirajan JC, Anastopoulos I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption.

J Mol Liq 2019;273:425–34.

[56] J Mol Liq, 280 (2019) 298-300 Lima EC, Hosseini-Bandegharaei A, Anastopoulos I. Response to “Some remarks on a critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. J Mol Liq 2019;273 J Mol Liq, 280 (2019) 298-300.

[57] Lima EC, Gomes AA, Tran HN. Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). J Mol Liq 2020;311:113315. doi: 10.1016/j.molliq.2020.113315.

[58] Zou Y, Li L, Tan B, Ma Y, Fang L, Lu C, Xu Z. Silane modified epoxy coatings with low surface tension to achieve self-healing of wide damages. Prog Organ Coat 2019;133:357–67.

[59] Chang R, Thoman-Jr JW. Chapter 17- Intermolecular forces. Physical chemistry for chemical sciences. University Science Books; 2014. p. 779–808.

[60] Lipkowski P, Koll A, Karpfen A, Wolschann P. An approach to estimate the energy of the intramolecular hydrogen bond. Chem. Phys. Lett. 2002;10:256–63.

Supplementary Material

Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyl-triethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents.

Roberta A. Teixeira, Eder C. Lima, Antônio D. Benetti, Pascal S. Thue, Mariene R. Cunha, Nilton F.G.M. Cimirro, Diana R. Lima, Faroq Sher, Mohammad Hadi Dehghani

2.5. Models of kinetics and isotherms of adsorption

Pseudo-first-order [53], pseudo-second-order [53], and General-order [53] models were used to fit the kinetic data. The mathematical equations of these respective models are shown in Equations 8, 9, and 10.

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (8)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_2 (q_e) \cdot t + 1]} \quad (9)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad (10)$$

Where t is the contact time (min); q_t , q_e are the amount of adsorbate adsorbed at time t and the equilibrium respectively (mg g^{-1}); k_1 is the pseudo-first-order rate constant (min^{-1}); k_2 is the pseudo-second-order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); k_N is the general order constant rate ($\text{min}^{-1} \cdot (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$), n is the general-order exponent ($n \neq 1$).

Langmuir, Freundlich, and Liu's models were employed for the analysis of equilibrium data. Equations 11, 12 and 13 show the corresponding Langmuir [53], Freundlich [53], and Liu models [53].

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (13)$$

Where q_e is the adsorbate amount adsorbed at equilibrium (mg g^{-1}); C_e is the adsorbate concentration at equilibrium (mg L^{-1}); Q_{\max} is the maximum sorption capacity of the adsorbent (mg g^{-1}); K_L is the Langmuir equilibrium constant (L mg^{-1}); K_F is the Freundlich equilibrium constant [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_F}$]; K_g is the Liu equilibrium constant (L mg^{-1}); n_F and n_L are the exponents of Freundlich and Liu model, respectively, (n_F and n_L are dimensionless).

Table S1. Chemical composition of the simulated dye effluents.

Dyes	λ_{\max} (nm)	Concentration (mg L ⁻¹)	
		Effluent A	Effluent B
Procion Blue MX-R	594.0	45.00	90.00
Cibacron Brilliant Yellow 3G-P	402.0	12.00	24.00
Reactive Black 5	597.5	12.00	24.00
Reactive Orange 16	493.0	12.00	24.00
Reactive Red194	505.0	12.00	24.00
Other compounds			
Na ₂ CO ₃		15.00	30.00
NaCl		15.00	30.00
CH ₃ COONa		15.00	30.00
KNO ₃		15.00	30.00
Na ₃ PO ₄		15.00	30.00
Sodium Dodecyl Sulfate		10.00	20.00
Na ₂ SO ₄		10.00	20.00
NH ₄ Cl		10.00	20.00
Humic acid		10.00	20.00
pH*		2.0	2.0

*pH of the solution was adjusted with 0.1 mol L⁻¹ NaOH and or HCl.

Table S2. Hydrophobic/hydrophilic balance (HI) for AW and AW@APTES-X adsorbents.

Sample	HI*
AW	0.724
AW@APTES-0.25	0.326
AW@APTES-0.50	0.277
AW@APTES-1.0	0.324
AW@APTES-1.5	0.931
AW@APTES-2.0	0.868

Table S3. CHN elemental analysis for AW and AW@APTES-0.5.

	C (%)	H (%)	N (%)
AW	46.25	6.16	0.00
AW@APTES-0.5	44.53	6.12	1.00

Table S4. Kinetic parameters for adsorption of RB-4 dye onto AW and AW@APTES-0.5 adsorbents. It was used initial concentrations of 415 mg L⁻¹ RB-4, the adsorbent dosage of 1.5 g L⁻¹, pH 2.

Pseudo-first order	AW@APTES-0.5	AW
q_e (mg g ⁻¹)	186.5	43.16
k_1 (min ⁻¹)	0.06265	0.05455
$t_{1/2}$ (min)	11.06	12.71
$t_{0.95}$ (min)	47.82	54.92
R^2_{adj}	0.9710	0.9659
SD (mg g ⁻¹)	9.543	2.442
BIC	101.8	62.05
Pseudo-second order		
q_e (mg g ⁻¹)	200.7	46.76
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	4.489.10 ⁻⁴	1.652.10 ⁻³
$t_{1/2}$ (min)	10.61	12.28
$t_{0.95}$ (min)	144.2	159.8
R^2_{adj}	0.9994	0.9982
SD (mg g ⁻¹)	1.341	0.5574
BIC	19.37	-17.52
General-order		
q_e (mg g ⁻¹)	204.9	49.00
k_N (min ⁻¹ .(g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	1.562.10 ⁻⁴	3.388.10 ⁻⁴
n	2.204	2.418
$t_{1/2}$ (min)	10.59	12.29
$t_{0.95}$ (min)	164.9	198.8
R^2_{adj}	0.9998	0.9994
SD (mg g ⁻¹)	0.8205	0.3157
BIC	0.6310	-39.48

Table S5. Parameters of the isotherm of Langmuir, Freundlich, and Liu for the uptake of RB-4 onto AW@APTES-0.5 and AW adsorbent.

AW@APTES-0.5	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	294.4	348.1	349.0	395.2	384.8	423.2
K_L (L mg ⁻¹)	0.008461	0.01069	0.01327	0.01661	0.02299	0.03291
R^2_{adj}	0.9976	0.9789	0.9927	0.8970	0.9989	0.9983
SD (mg g ⁻¹)	4.034	14.40	8.702	36.878	3.793	5.317
BIC	47.82	85.99	70.89	114.2	45.97	56.10
Freundlich						
K_F [(mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{1/nF}]	30.64	42.93	50.32	76.47	72.11	100.9
n_F	3.088	3.272	3.478	4.073	3.811	4.350
R^2_{adj}	0.9392	0.8866	0.9064	0.7667	0.9253	0.9133
SD (mg g ⁻¹)	20.30	33.38	31.13	55.51	31.15	37.68
BIC	96.30	111.2	109.1	126.5	109.1	114.9
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	276.8	306.3	321.9	338.3	373.2	415.1
K_g (L mg ⁻¹)	0.009478	0.01289	0.01504	0.01767	0.02441	0.03363
n_L	1.189	1.620	1.337	3.0712	1.115	1.089
R^2_{adj}	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999	0.9988
SD (mg g ⁻¹)	0.6006	1.191	0.4816	1.780	0.6760	4.516
BIC	-7.810	12.73	-14.43	24.78	-4.263	52.71
AW	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	22.32	39.86	44.08	31.71	40.26	32.44
K_L (L mg ⁻¹)	0.00141	0.002877	0.003324	0.008018	0.005836	0.01297
R^2_{adj}	0.8805	0.9904	0.9876	0.9944	0.9947	0.9924
SD (mg g ⁻¹)	1.601	0.9847	1.253	0.6843	0.8345	0.8677
BIC	20.10	5.515	12.74	-5.402	0.5482	1.719
Freundlich						
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{1/nF}	0.2520	1.300	1.922	3.527	3.102	5.217
n_F	1.750	2.200	2.399	3.269	2.833	3.842
R^2_{adj}	0.8311	0.9427	0.9348	0.9784	0.9370	0.9677
SD (mg g ⁻¹)	1.904	2.405	0.9348	1.350	2.884	1.788
BIC	25.29	32.30	37.67	14.98	37.76	23.42
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	12.81	32.93	36.45	36.63	36.45	36.66
K_g (L mg ⁻¹)	0.003198	0.004168	0.004790	0.005460	0.007178	0.009486
n_L	4.186	1.4 ^{^^}	1.523	0.7460	1.303	0.7227
R^2_{adj}	0.9999	0.9	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
SD (mg g ⁻¹)	0.05419	0.0	0.08141	0.02013	0.1363	0.05826
BIC	-79.97	-69.35	-67.76	-109.7	-52.30	-77.80

Table S6. Thermodynamics of adsorption of RB-4 dye onto AW@APTES-0.5 and AW.

According to the literature, the thermodynamic equilibrium constant was calculated by the Liu isotherm of Table 4 [55,56]. The ΔH° and ΔS° were calculated using nonlinear fitting [57].

AW@APTES-0.5						
T (K)	283	293	298	303	313	323
K_e	$6.042.10^3$	$8.219.10^3$	$9.586.10^3$	$1.126.10^4$	$1.556.10^4$	$2.144.10^4$
ΔG^\ominus (kJ mol ⁻¹)	-20.49	-21.96	-22.71	-23.50	-25.12	-26.78
ΔS^\ominus (J K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-	-	160.6	-	-	-
ΔH^\ominus (kJ mol ⁻¹)	-	-	25.10	-	-	-
AW						
T (K)	283	293	298	303	313	323
K_e	$2.038.10^3$	$2.657.10^3$	$3.053.10^3$	$3.481.10^3$	$4.575.10^3$	$6.047.10^3$
ΔG^\ominus (kJ mol ⁻¹)	-17.93	-19.21	-19.88	-20.54	-21.93	-23.38
ΔS^\ominus (J K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-	-	138.5	-	-	-
ΔH^\ominus (kJ mol ⁻¹)	-	-	21.37	-	-	-

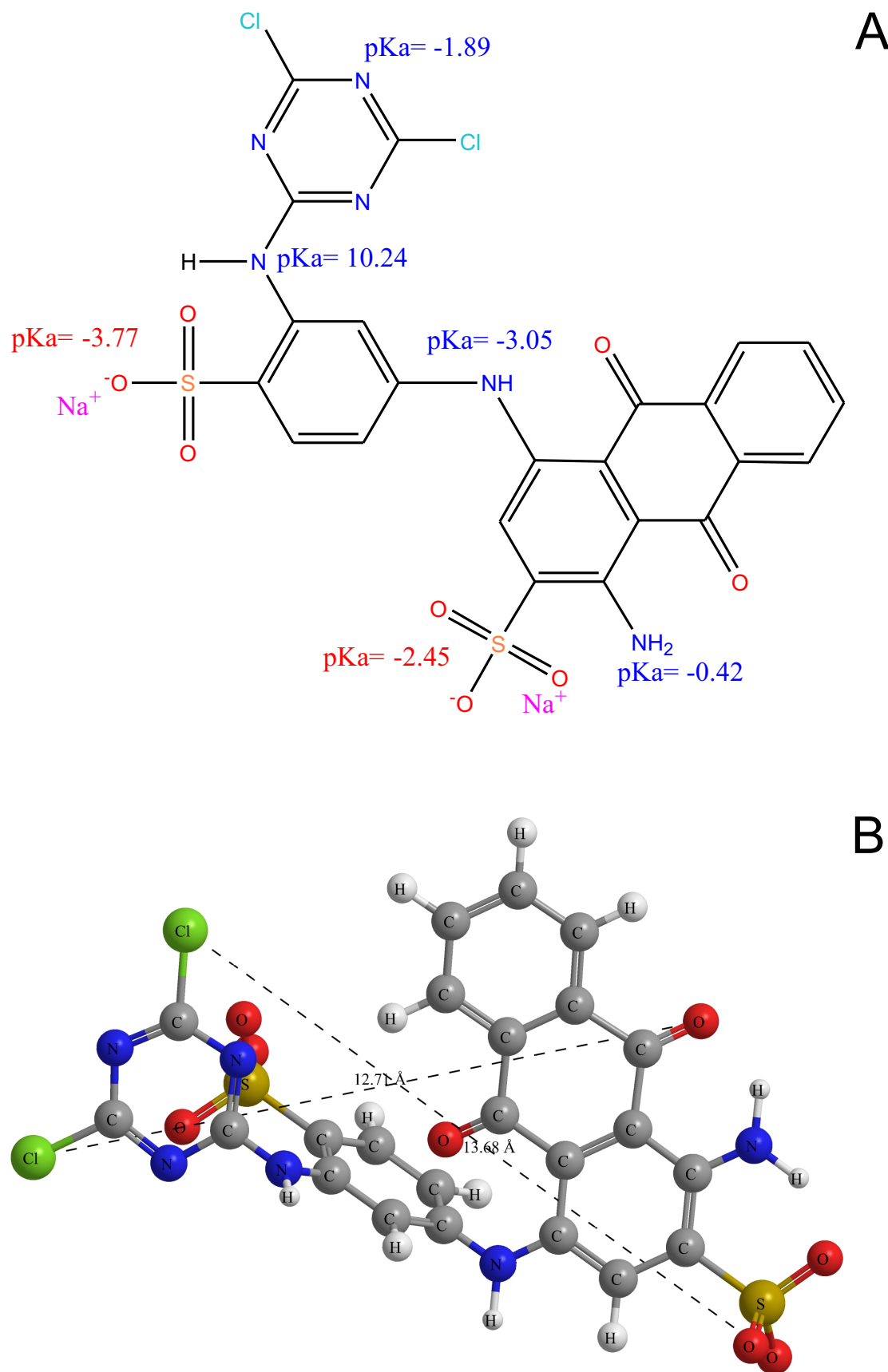


Fig S1- A- Structural Formula of RB-4 dye (C₂₃H₁₂Cl₂N₆Na₂O₈S₂) pKa values are indicated in figure; **B-** optimized three-dimensional structural formula of RB-4. The dimensions of the chemical molecule was calculated using MarvinSketch version 21.1.0. Molecular weight 681.383 g mol⁻¹; Van der Waals volume 454.98 Å³; van der Waals surface area 681.31 Å² (pH 2.0); Polar surface area 254.05 Å² (pH 2.0); Dipole Moment 90.94 Debye; Hydrophilic-lipophilic balance 43.50.

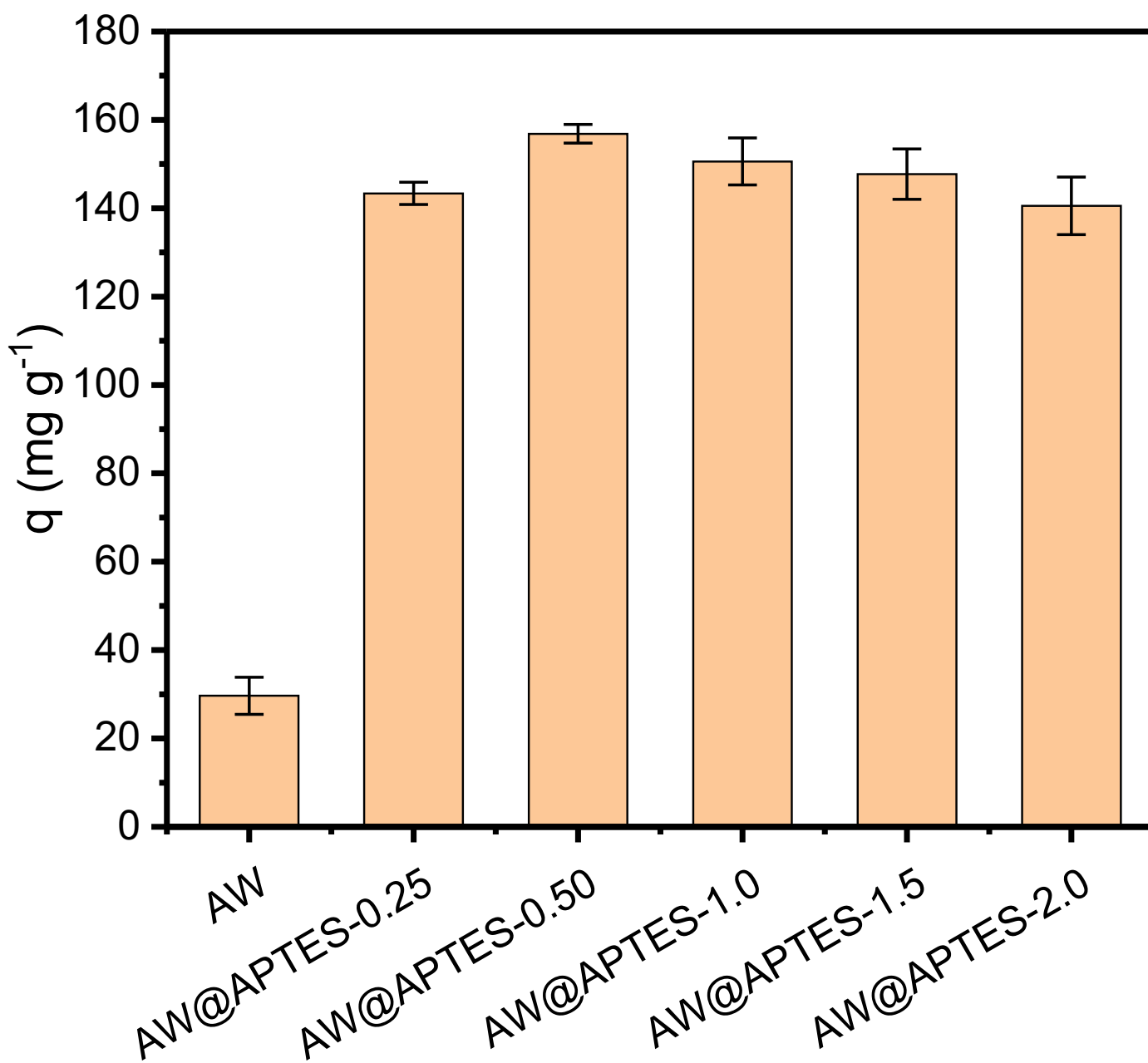


Fig S2. Effect of amount of APTES on the sorption capacity of the adsorbents for removal of 285.0 mg L^{-1} of RB-4 dye. Adsorbent dosage of 1.5 g L^{-1} , initial pH 2, temperature 25°C , time of contact 360 min.

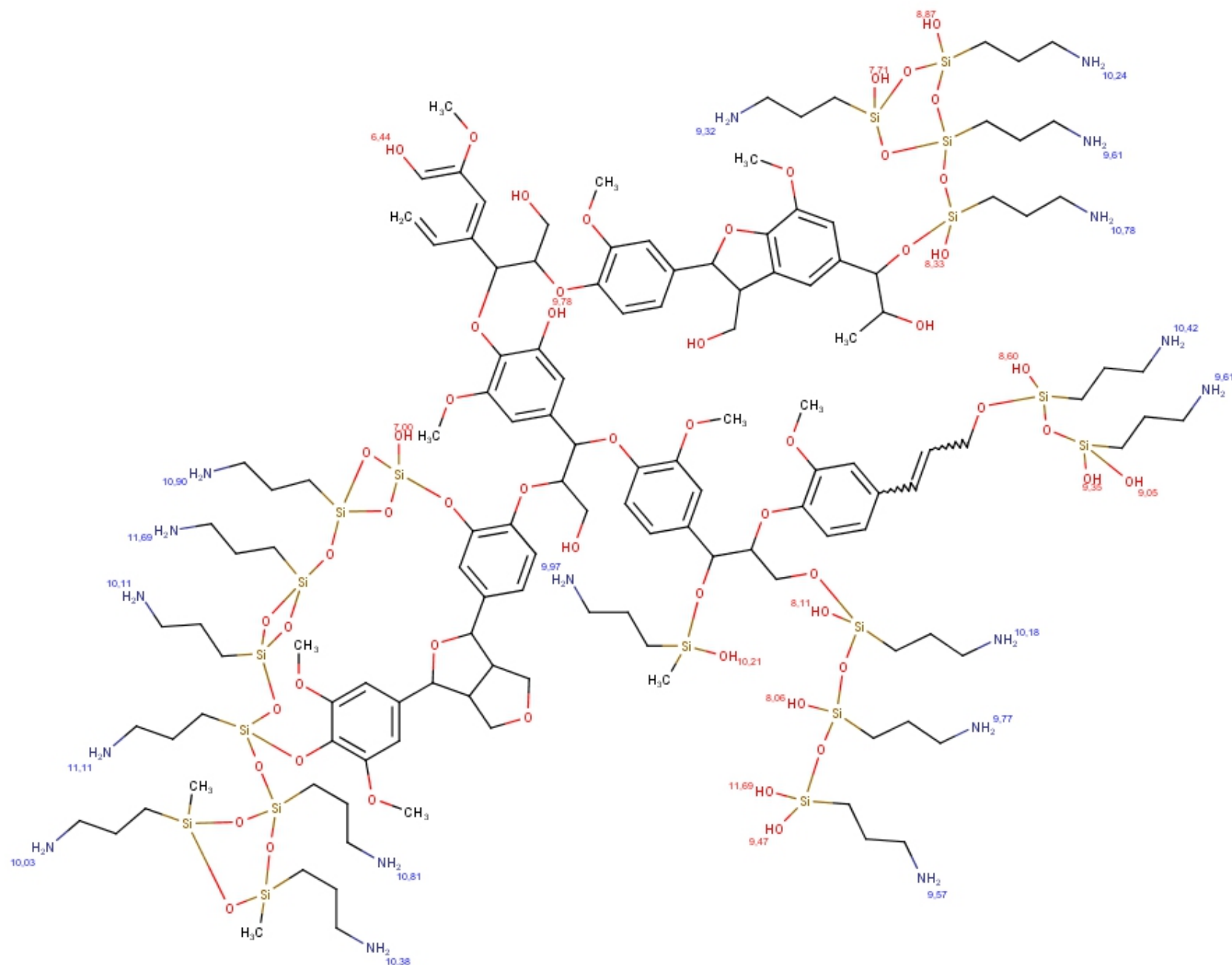


Fig S3. Estimation of values of pK_a for the amino and silanol groups of AW@APTES-0.5

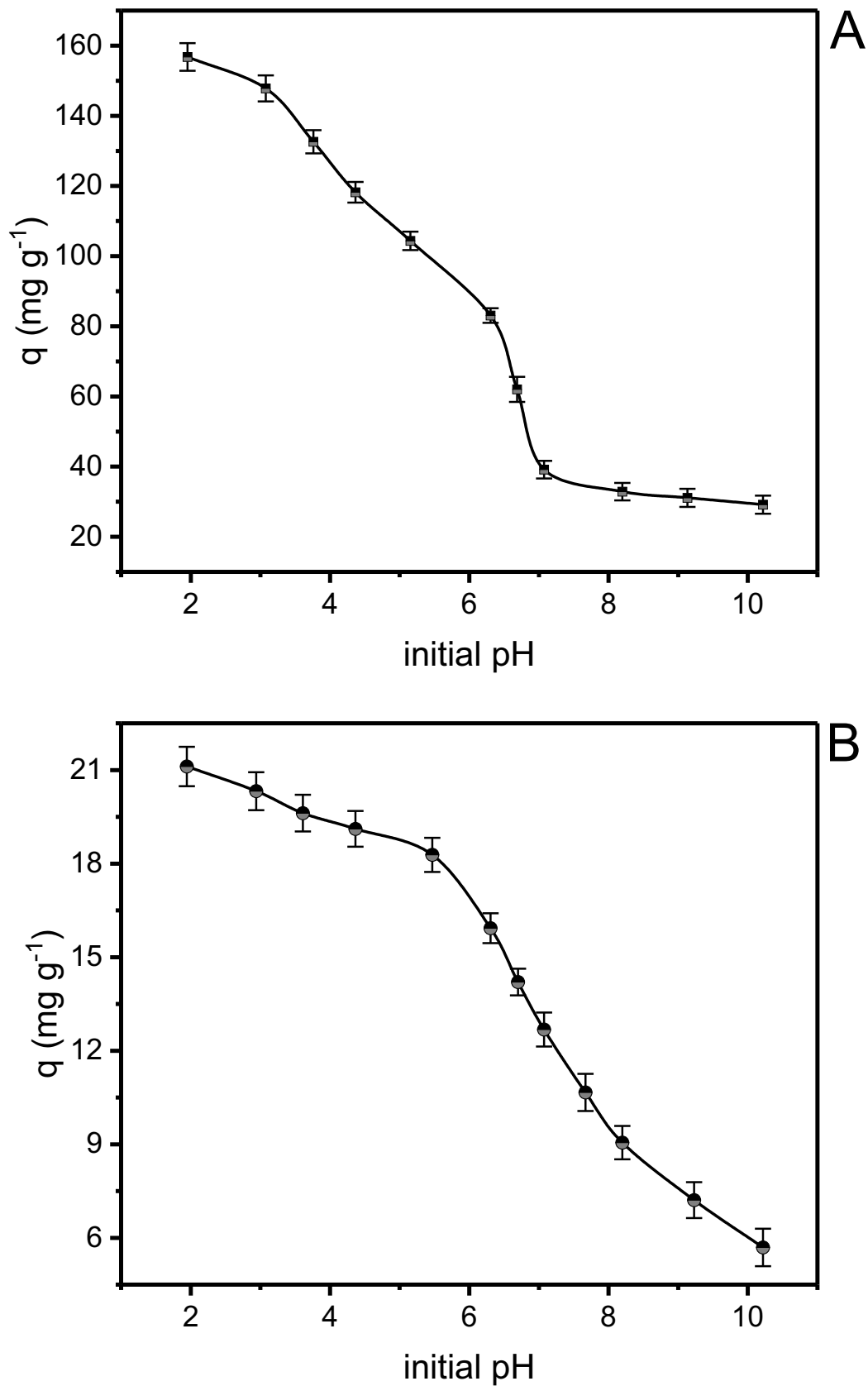


Fig S4. Effect of initial pH on the sorption capacity of A- AW@APTES-0.5; B- AW. Conditions, adsorbent dosage 1.5 g L⁻¹, initial RB-4 300 mg L⁻¹, 25°C, contact time 360 min.

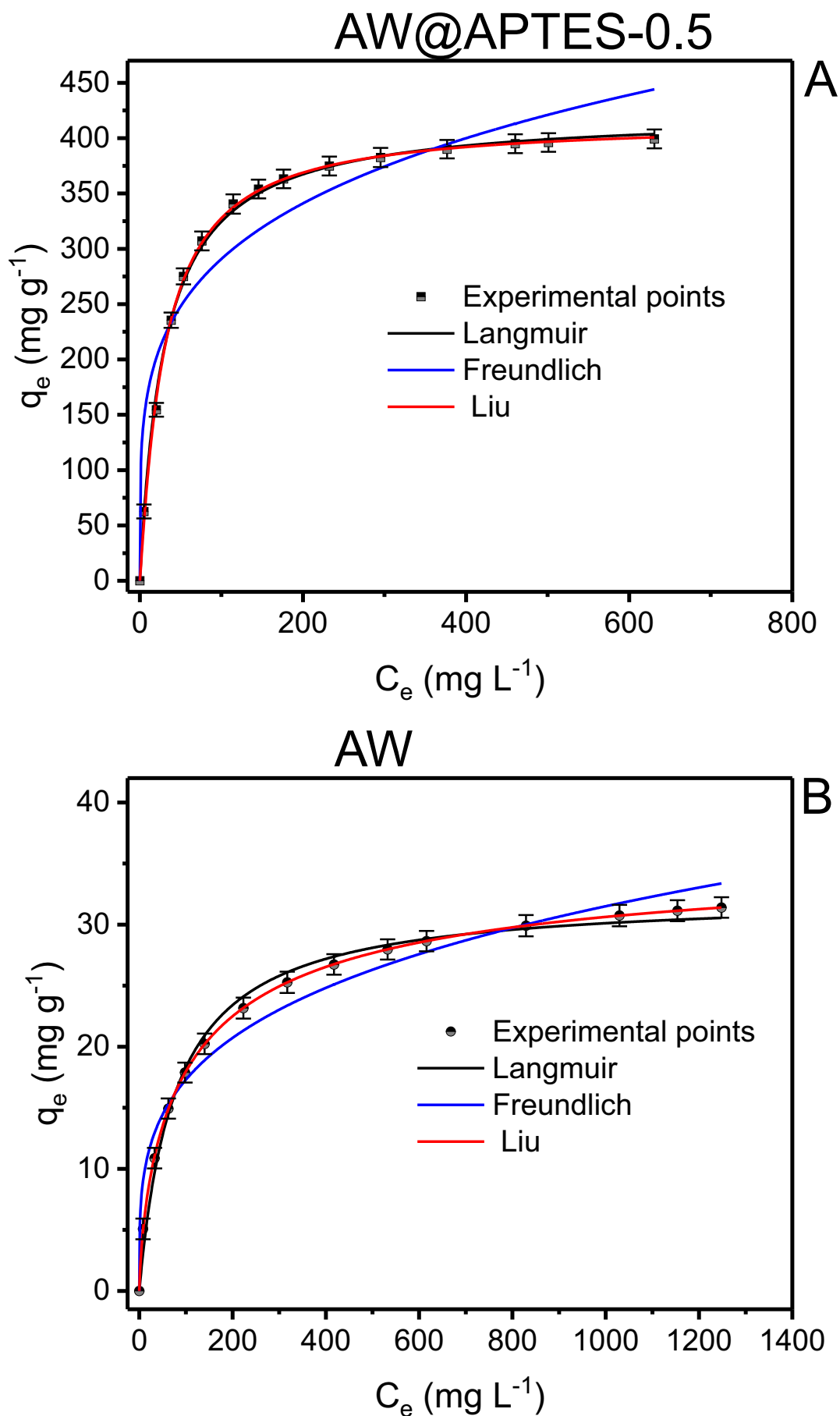


Fig S5. Isotherms of adsorption of RB-4 dye onto, A- AW@APTES-0.5 and B- AW. Conditions initial pH 2.0, adsorbent dosage 1.5 g L⁻¹, T 50°C, time of contact 240 min.

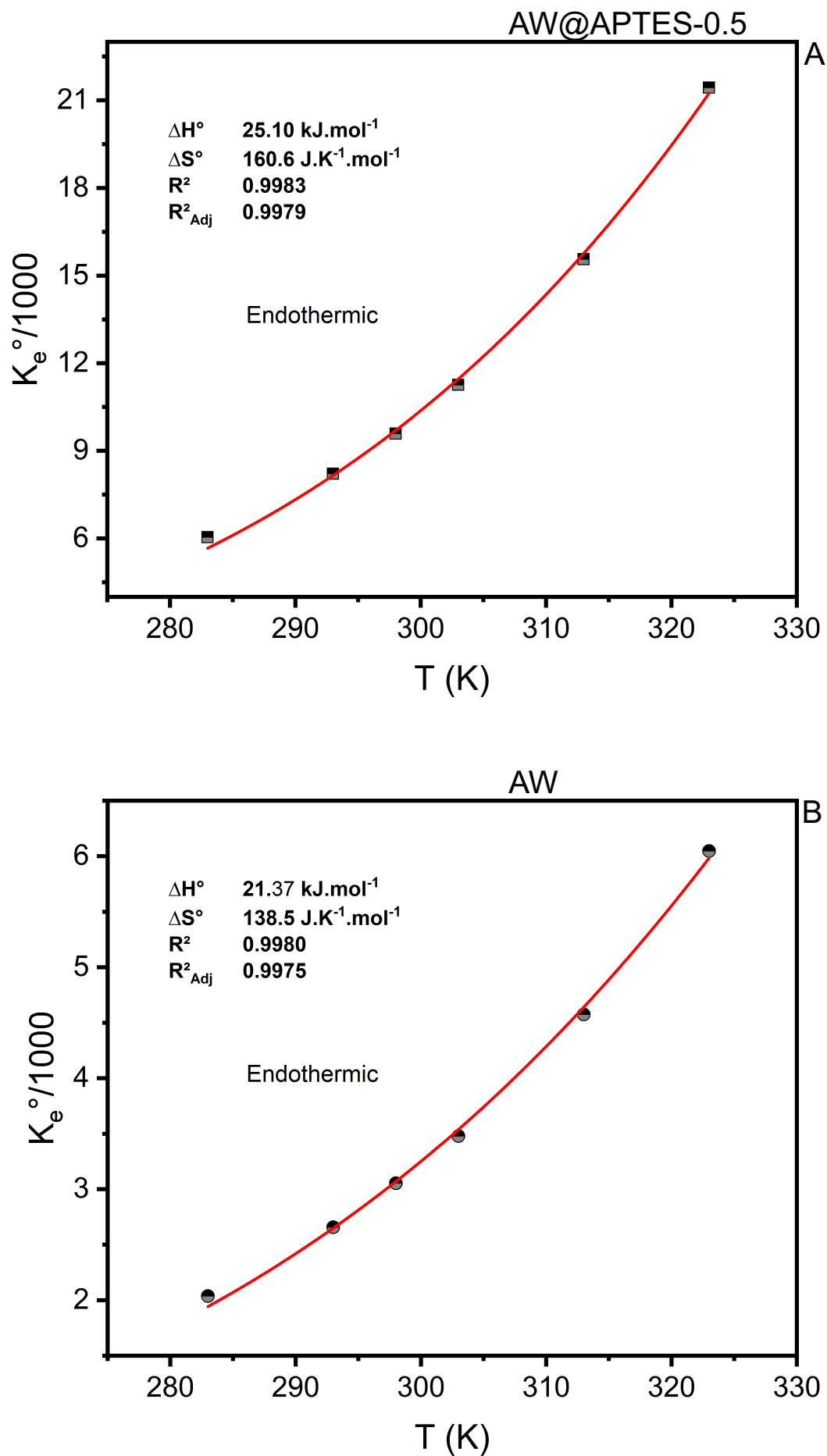


Fig S6. Variation of K adsorption equilibrium in function of the temperature. Adsorbate: RB-4 dye, A- AW@APTES-0.5 and B- AW. Conditions initial pH 2.0, adsorbent dosage 1.5 g L⁻¹, time of contact 240 min.

4.2 ARTIGO 2

“Composite of methyl polysiloxane and avocado biochar as adsorbent for removal of ciprofoxacin from waters”. Publicado no periódico “Environmental Science and Pollution Research”. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21176-z>

ABSTRACT

Two carbon composite materials were prepared by mixing avocado biochar and methyl polysiloxane (MK). Firstly, MK was dissolved in ethanol, and then the biochar was added at different times. In sample 1 (R_1), the time of adding biochar was immediately after dissolving MK in ethanol, and in sample 2 (R_2), after 48 h of MK dissolved in ethanol. The samples were characterized by nitrogen adsorption/desorption measurements obtaining specific surface areas (SBET) of $115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (R_1) and $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (R_2). The adsorbents were further characterized using scanning electron microscopy, FTIR and Raman spectroscopy, adsorption of vapors of n-heptane and water, thermal analysis, Bohem titration, pH_{pzc} , and C H N elemental analysis. R_1 and R_2 adsorbents were employed as adsorbents to remove the antibiotic ciprofloxacin from the waters. The $t_{1/2}$ and $t_{0.95}$ based on the interpolation of Avrami fractional-order were 20.52 and 246.4 min (R_1) and 14.00 and 157.6 min (R_2), respectively. Maximum adsorption capacities (Q_{max}) based on the Liu isotherm were 10.77 (R_1) and 63.80 mg g^{-1} (R_2) for ciprofloxacin. The thermodynamic studies showed a spontaneous and exothermic process for both samples, and the value of ΔH° is compatible with physical adsorption.

Keywords: Methyl polysiloxane and biochar composite, Hydrophobic surface, Pharmaceutical adsorption, Adsorption thermodynamics, Synthetic efuents.

1. Introduction

Releases of contaminants of emerging concerns (CECs) to water bodies have been a critical environmental concern in the last years (Sophia and Lima 2018) because these compounds can distress the aquatic ecosystem (Ma et al. 2022). These CECs come from the pesticides, pharmaceutical, textile, petrochemical industries, human and animal excretions, and hospital effluents (Sophia and Lima 2018). One pharmaceutical class of relevant concern to the environment is the antibiotic class, which humans and livestock frequently employ. The release of antibiotics into water bodies could generate microbial resistance (Qiu et al. 2019; Bondarczuk and Piotrowska-Seget 2019); therefore, its removal from water is relevant.

The municipal wastewater treatment plants present failures in removing antibiotics and other CECs (Wang et al. 2021b) completely. Therefore, tertiary water treatment procedures are necessary to complete the removal of CECs (Aref-Oskoui et

al. 2022; Tian et al. 2022). The methods for treatment of antibiotic contaminated waters take place using membrane filtration (Aref-Oskoui et al., 2022), Fenton-like advanced oxidative process (Tian et al. 2022; Yu et al. 2022), photocatalysis (Baaloudj et al., 2021), ozone treatment (Foroughi et al., 2022), plasma degradation (Li et al. 2021), and adsorption (Arif et al., 2022; de Oliveira Carvalho et al. 2019; Guellati et al. 2022; Kovtun et al. 2020; Magesh et al. 2022).

Adsorption is preferable for antibiotic-loaded wastewater treatment due to its low-initial effectuation costs, easy operation, and high adsorption effectiveness of CECs from wastewaters (Caicedo et al. 2020; dos Reis et al. 2016; Thue et al. 2020; Tomul et al. 2020; Yazidi et al. 2020; Sellaoui et al. 2021). The most commonly employed adsorbent utilized to remove pharmaceuticals from aqueous effluents is activated carbon (de Oliveira Carvalho et al. 2019; Thue et al., 2018; Hanafy et al. 2021, Sellaoui et al. 2017, 2019) and other carbon-based adsorbents such as biochar (Tomul et al. 2020). On the other hand, diferent composite materials (Arif et al. 2022; Caicedo et al. 2020; dos Reis et al. 2016; Guellati et al. 2022; Khan et al. 2020; Kovtun et al. 2020; Lawal et al. 2019; Magesh et al. 2022; Thue et al. 2020; Wang et al. 2021a; Yadav et al. 2021; Yu et al. 2018, Sellaoui et al. 2022) are used as alternatives to activated carbons. In addition, adsorbents derived from polysiloxanes have been utilized to remove pharmaceuticals (dos Reis et al. 2016; Kollarahithlu and Balakrishnan 2021; Panahi et al. 2019).

Polysiloxane composite materials have some benefits as adsorbents, such as high stability at a higher temperature, better mechanical strength, no swelling (dos Reis et al. 2016), and the facility of being chemically modified and functionalized because of the presence of free silanol groups on their surfaces (Çok and Gizli 2020). On the other hand, polysiloxane's hybrid materials are more costly adsorbents than biochar and other biomass-based materials produced from low-cost biomass precursors (Cunha et al. 2020; Lima et al. 2019a; Thue et al. 2017).

Avocado seed corresponds to approximately one-quarter of the total fruit (Leite et al. 2017). The annual production of Avocado in Brazil surpasses 240,000 tons, which will generate about 60,000 tons of avocado seed (STATISTA 2020). In addition, the preparation of activated biochar from avocado seed as an adsorbent has been reported in the literature (Leite et al. 2017, 2018; Kudo et al. 2020); however, this material presents the drawbacks of low mechanical strength.

Therefore, combining avocado seed biochar and synthetic polysiloxane material

precursors and producing a new composite material seems to be a clever strategy to use a biomass-based material and polysiloxane to obtain adsorbent with mechanical strength and good sorption capacity. Furthermore, this composite material should present rigidity and elevated hydrophilic behavior, and it could be used as adsorbents for a large number of CECs. For the first time, the production of new composite adsorbent materials is reported using avocado biochar and methylpolysiloxane (MK) at a 1:0.5 ratio. Firstly, MK was dissolved in ethanol, and then the avocado biochar was added at different times. In sample 1 (R₁), the time of adding biochar was immediately after dissolving MK in ethanol, and in sample 2 (R₂), after 48 h of MK dissolved in ethanol. Subsequently, different analytical techniques fully characterized the samples R₁ and R₂. The adsorbents R₁ and R₂ were used to remove ciprofloxacin (CIP) from aqueous effluents.

This work chose ciprofloxacin (CIP) as the adsorbate because it is a broad-spectrum antibiotic largely employed for various treatments (Igwegbe et al. 2021; Sadredinamin et al. 2022). Also, it has been discovered that the toxicity of CIP present in aquatic phytoplankton and algae (Nie et al. 2013; Hagenbuch and Pinckney 2012). Therefore, the study of removing CIP antibiotic from aqueous effluents is indeed important.

2. Materials and methods

2.1. Reactants and solutions

In order to prepare the composite material, methylpolysiloxane (MK) was provided by Silres® MK. Ciprofloxacin (CIP, C₁₇H₁₈FN₃O₃ MM: 331.347 g mol⁻¹, CAS: 86393-32-0, Fig S1) was furnished by Merck. A 1.00 g L⁻¹ stock solution of CIP was prepared using deionized water. The working CIP solutions were prepared by dilution of the stock solution.

2.2 Preparation of polysiloxane and biochar

The avocado biochar was prepared by carbonizing 50.0 g of avocado seed powder at 500 °C using the conditions previously described (Leite et al. 2018). Composite adsorbents prepared from avocado biochar and MK polysiloxane were prepared following the procedure.

Briefly, 5.0 g MK was dissolved in 50.0 mL ethanol, and immediately after the dissolution of MK (about 15 min), 10.0 of avocado biochar was added and 0.5 mL NH₃.

The system was kept under reflux at 70°C for 48 h. Afterward, the heating was stopped, the reactional mixture was filtered, and the product was washed with water+ethanol mixture (1:1). Finally, the product was dried at 130 °C for 12 h. This first product was called (R₁). Then, a second procedure was carried out when the avocado biochar was added after 48 h of dissolution of MK in water in the presence of NH₃ solution. In this case, the biochar was added after hydrolysis, and polycondensation of MK was already taken (R₂) before adding avocado biochar. The reactional mixture was stirred for 1 h, and then the reaction was stopped, and the final product was washed with ethanol+water (1:1) and dried at 130°C for 12 h (R₂) (see Fig. S2).

2.3 Composite characterizations

R₁ and R₂ composite adsorbents (<250 μm) were used in the batch contact adsorption to decrease diffusion limitation when a larger particle diameter is employed. Nitrogen adsorption/desorption isotherm analysis (Tristar 3000 apparatus, Micrometrics Instrument Corp.) was carried out to determine the surface area (BET method) (Thommes et al. 2015) and the volume of pores (by DFT method) (Jagiello and Thommes, 2004). Before the analysis, the sample was degassed at 100 °C for 2 h in a nitrogen flow.

As previously described, the hydrophobic-hydrophilic ratio (HI) was performed (Teixeira et al. 2021; Wamba et al. 2017). In addition, the pH_{pzc} of the R₁ and R₂ samples were obtained as described elsewhere (Lima et al. 2019b; Teixeira et al. 2021). The elemental analysis (C H N/O) was performed utilizing a Perkin Elmer analyzer (Lima et al. 2019b; Teixeira et al. 2021).

The functional groups of the materials were qualitatively determined using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Bruker Spectrometer) using KBr pellets. The spectrum was recorded with 100 cumulative scans over 4000–400 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹ (Lima et al. 2019b). In addition, Raman spectra were obtained using a Bruker Bravo spectrometer (Guy et al. 2022).

An adapted Boehm-titration procedure was used to quantify the total amount of acidic and basic groups of the ABC-600 (Goertzen et al. 2010a, b; Oickle et al. 2010a, b). The thermal stability of the R₁ and R₂ were performed by TGA analysis (TA model SDT Q600) as previously described (Lima et al. 2019b; Thue et al. 2020).

The morphology of composite samples to observe the particle patterns was

examined by scanning electron microscopy (SEM) using the Merlin instrument (FESEM, ZEISS Sigma HD) with an in-lens secondary electron detector (dos Reis et al. 2022).

2.4 Batch adsorption experiments

An aliquot of 20.00 mL of CIP (see Fig. S1) solution with the initial concentration varying from 5.0 to 200.0 mg L⁻¹ was added to 50.0-mL fat Falcon tubes with 30.0 mg of R₁ and R₂ composite samples at pH ranging 2.0–10.0. The Falcon tubes were capped and disposed of horizontally inside a thermostatic reciprocating agitator (Oxy 350, São Leopoldo, Brazil). The slurries were shaken at different time intervals between 1 and 360 min at 10° to 45 °C with a shaking speed of 120 strikes per minute (Teixeira et al. 2021). Subsequently, the solid phase was separated from the liquid phase by centrifugation. When necessary, aliquots of 1–10 mL of the liquid phase were diluted to 1.0–25.0 mL in calibrated volumetric flasks using the blank solution. Ciprofloxacin unabsorbed after the adsorption process was measured using the T90+PG Instruments spectrophotometer at a maximum absorption wavelength of 273.0 nm (de Oliveira et al. 2019).

The sorption capacity (Eq. 1) and the percentage of CIP removed (Eq. 2) are given below:

$$q = \frac{(c_0 - c_f)}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\%Removal = 100 \cdot \frac{(c_0 - c_f)}{c_0} \quad (2)$$

q is the sorption capacity of CIP adsorbed by the adsorbent (mg g⁻¹). Co is the initial CIP solution concentration in contact with the solid adsorbent (mg L⁻¹). Cf is the final CIP concentration after adsorption (mg L⁻¹). m is the mass of adsorbent (g). V is the aliquot of the pharmaceutical solution (L) introduced in the flask.

The study of the influence of the initial pH of CIP was performed at 25 °C, using an initial concentration of 100 mg L⁻¹ of the pharmaceutical solution, a time of contact between the adsorbent and adsorbates of 2 h, an adsorbent dosage of 1.5 g L⁻¹, and pH ranging from 2.0 to 10.0.

The kinetic and equilibrium data's fitness was done using nonlinear methods, which were evaluated using the Simplex method and the Levenberg–Marquardt

algorithm using the fitting facilities of the Microcal Origin 2021 software (Lima et al. 2021a). The suitability of the kinetic and equilibrium models was evaluated using the residual sum of squares (RSS), the determination coefficient (R^2), the adjusted determination coefficient (R_{2adj}), the standard deviation of residues (SD), and also the Bayesian Information Criterion (BIC) (Lima et al. 2021a, 2021b). Equations 3, 4, 5, 6 and 7 are the mathematical expressions for respective RSS, R_2 , R_{2adj} , SD, and BIC.

$$RSS = \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2 \quad (3)$$

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - q_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - q_{exp})^2} \right) \quad (4)$$

$$R_{adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (5)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad (6)$$

$$BIC = n \ln \left(\frac{RSS}{n} \right) + p \ln(n) \quad (7)$$

In the above equations, $q_{i, model}$ is the individual theoretical q value predicted by the model; $q_{i, exp}$ is individual experimental q value; q_{exp} is the average of all experimental q values measured; n is the number of experiments; and p is the number of parameters in the fitting model.

The values of R_{2adj} , SD, and BIC will be presented to compare different models of kinetics and equilibrium presented in this work. The best-fitted model would present R_{2adj} closer to 1.000, lower values of SD, and BIC values.

However, the kinetic and equilibrium model could not merely be chosen based on the values of R^2 (Lima et al. 2021a, 2021b) when these models present a different number of parameters. Therefore, it is necessary to check if the R^2 values' improvements are due to the increase of a number of the parameters (Lima et al. 2021a, 2021b) or if, physically, the model with more parameters explains better the process taking place (Lima et al. 2021a, 2021b). However, the difference in BIC values between models could be conclusive if the difference in BIC values ≤ 2.0 ; there is no significant difference between the two models (Lima et al. 2021a, 2021b).

When BIC values' difference is within 2–6, there is a positive perspective that the model with lower BIC is the most suitable (Lima et al. 2021a, 2021b). For variations of BIC values from 6 to 10, there is a strong possibility that the model with a lower BIC value is the best model to be fitted [43,44]. However, if the difference in BIC values ≥ 10.0 , it can be predicted with accuracy that the model with a lower BIC value is better fitted (Lima et al. 2021a, 2021b).

2.5 Kinetics and equilibrium adsorption models

Pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Avrami fractional-order (Lima et al. 2021a) models were used to fit the kinetic data. The mathematical equations of these respective models are shown in Eqs. 8, 9, and 10.

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (8)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (9)$$

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_{AV} t)^{n_{AV}}] \quad (10)$$

where t is the contact time (min); q_t , q_e are the amount of adsorbate adsorbed at time t and the equilibrium, respectively (mg g^{-1}); k_1 is the pseudo-first-order rate constant (min^{-1}); k_2 is the pseudo-second-order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); k_{AV} is the Avrami fractional-order constant rate (min^{-1}); and n_{AV} is the Avrami exponent ($n > 0$).

Langmuir, Freundlich, and Liu's models were employed to analyze equilibrium data. Equations 11, 12, and 13 show the corresponding Langmuir, Freundlich, and Liu models (Lima et al. 2021a).

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (13)$$

where q_e is the adsorbate amount adsorbed at equilibrium (mg g^{-1}); C_e is the adsorbate concentration at equilibrium (mg L^{-1}); Q_{\max} is the maximum sorption capacity of the adsorbent (mg g^{-1}); K_L is the Langmuir equilibrium constant (L mg^{-1}); K_F is the

Freundlich equilibrium constant [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n_F}$]; K_g is the Liu equilibrium constant (Lmg^{-1}); and n_F and n_L are the exponents of Freundlich and Liu model, respectively (n_F and n_L are dimensionless).

2.5 Adsorption thermodynamics

Thermodynamic studies for the CIP adsorption onto R_1 and R_2 adsorbents were performed at temperatures ranging from 10 to 45 °C (283 to 318 K). The Gibb's free energy change (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), enthalpy change (ΔH^0 , kJ mol^{-1}), and entropy change (ΔS^0 , $\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) were evaluated with the aid of Eqs. 14, 15, 16 and 17, respectively (Lima et al. 2019a, 2019b, 2020).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

$$\Delta G^0 = -RT\text{Ln}K_e^0 \quad (15)$$

$$K_e = \frac{(1000\cdot K_g\cdot M_w\cdot [\text{adsorbate}]^0)}{\gamma} \quad (16)$$

The combination of Eqs. 14 and 15 leads to Eq. 17.

$$\text{Ln}K_e^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (17)$$

R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T is the absolute temperature (Kelvin); M_w is the molecular weight of the adsorbate (g mol^{-1}), $[\text{adsorbate}]^0$ is the standard molar concentration of the adsorbate, which by definition is 1 mol L^{-1} ; γ is the activity coefficient of the adsorbate. K_e^0 is the thermodynamic equilibrium constant, calculated according to Eq. 16. K_e^0 is dimensionless (Lima et al. 2019a, 2019b).

K_e^0 is calculated by converting K_g values (Liu equilibrium constant) or K_L (Langmuir equilibrium constant), expressed in L mg^{-1} into L mol^{-1} . Firstly, the value K_g or K_L is multiplied by 1000 (mg g^{-1}) and then multiplied by the molecular weight of the adsorbate (g mol^{-1}) and by the standard concentration of the adsorbate (1 mol L^{-1}) and divided by the activity coefficient of the adsorbate (γ -dimensionless) (Lima et al. 2019a, 2019b). It is assumed that the solution is sufficiently diluted to consider that the γ is unitary (Lima et al. 2019a, 2019b). Making these calculations, K_e^0 becomes dimensionless (Lima et al. 2019a, 2019b).

Equation 17 is the linearized van't Hof equation (Lima et al. 2020). On the other

hand, recently, Lima et al. 2020 proposed using the nonlinear van't Hof equation, as presented in Eq. 18.

$$K_e = \exp \left[\frac{\Delta S^0}{R} - \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \right] \quad (18)$$

3. Results and discussion

3.1 Textural characteristics

Figure 1 shows the isotherms of adsorption and desorption of N₂ and the pore size distribution curves according to the DFT method for R₁ and R₂ composite samples. There is a remarkable difference in the textural properties of composite materials. R₁ sample presents a surface area of 115 m² g⁻¹ and a total pore volume of 0.0713 cm³g⁻¹.

Conversely, the R₂ sample presents a surface area of 580 m² g⁻¹ and a total pore volume of 0.364 cm³ g⁻¹. It is crucial to focus that although the adsorption isotherm of adsorption of N₂ seems to be classified as type I (Thommes et al. 2015), they present hysteresis type H2(b) (Thommes et al. 2015). This type of loop hysteresis is associated with a wide size distribution of neck widths of the pores (Thommes et al. 2015). The ratio P/P₀ to about 0.2 is assigned to a monolayer of nitrogen formation over both composite adsorbents (Thommes et al. 2015).

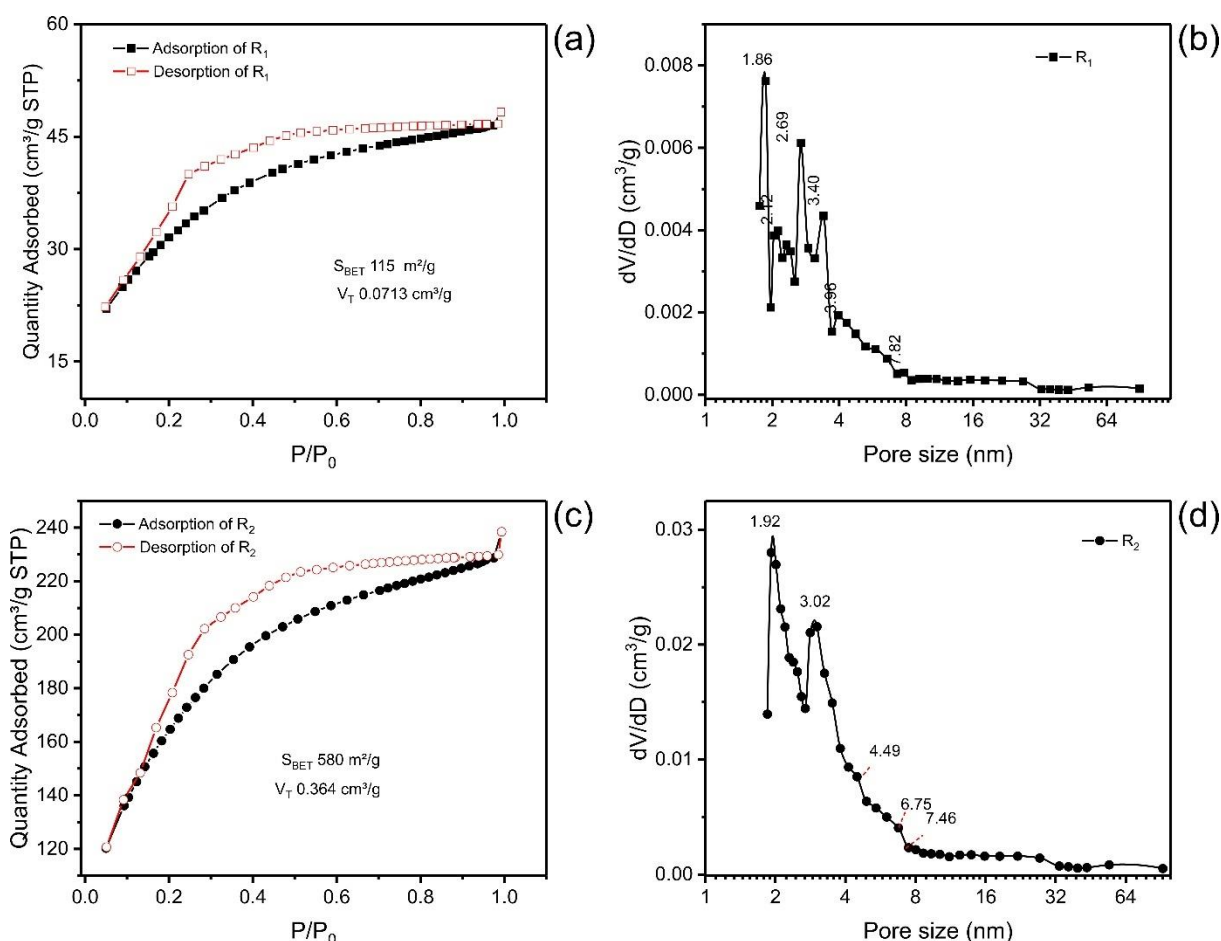
The pore size distribution curves of the materials seem to be a mixture of microporous materials (pore diameter < 2 nm) and mesopores with diameter < 8 nm (Fig. 1B and D).

It is expected that R₂ composite material would present a higher sorption capacity for removal of CIP from waters than R₁ due to the higher surface area and total pore volume (dos Reis et al. 2016; Thue et al. 2020). This enhancement of the expected sorption capacity of R₂ material over R₁ is due to the pore-filling mechanism. Although this mechanism is essential for removing solutes dissolved in water, it is not the unique mechanism that should be considered (Cunha et al. 2020; Thue et al. 2017).

Figure S3 shows the SEM images of R₁ and R₂ composite samples, respectively. There are no remarkable differences between the two composite materials. In the R₁ sample, an irregular material deposit is seen over other materials. This deposit could be chains of MK polysiloxane covering the avocado biochar. In the R₂ composite sample, the layer of MK polysiloxane seems to be shorter than the one

covering R₁. The results of EDS (data not shown) did not reveal remarkable differences in the Si content in both samples; however, further analysis will show that the R₁ material presents more Si content when compared to the R₂ sample.

Fig 1. Textural characteristics of R₁ and R₂ samples. a Isotherm of adsorption of R₁; b pore size distribution of R₁; c isotherm of adsorption of R₂; d pore size distribution of R₂

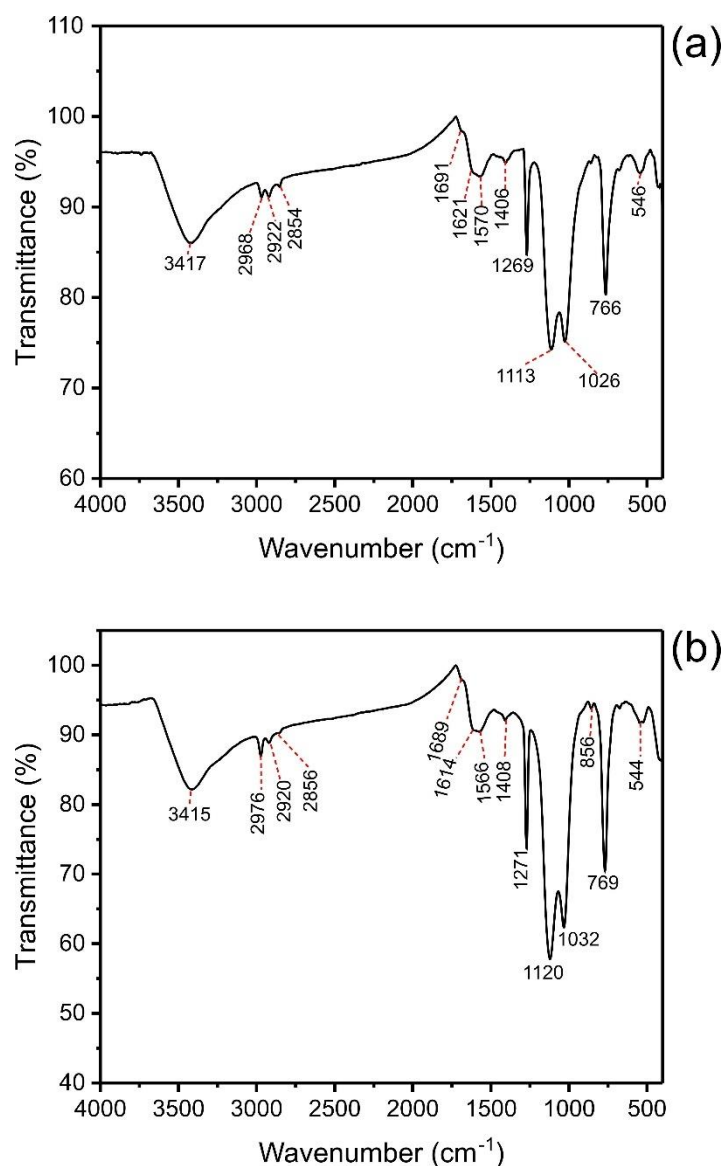


3.2 Qualitative analysis

With the aim of identifying the main functional groups present on the surface of the R₁ and R₂ composite materials, FTIR spectra were recorded, contributing to a better understanding of how the composite materials could interact with the CIP adsorbate (see Fig. 2). Both composite materials present very similar FTIR spectra. The band at 3417 (R₁) and 3415 cm⁻¹ (R₂) corresponds to the stretching of the -OH group (de Oliveira Carvalho et al. 2019; Caicedo et al. 2020). Considering that these bands are broad, they should be overlapping with -NH groups. For R₁, the bands at 2968 (asymmetric), 2922 (asymmetric), and 2854 cm⁻¹ (symmetric) could be assigned

to the stretch of C-H groups (Thue et al. 2017; Wamba et al. 2017), and for R₂, the bands at 2976 (asymmetric), 2920 (asymmetric), and 2856 cm⁻¹ (symmetric) are C-H stretching (Thue et al. 2017; Wamba et al. 2017). The bands at 1691 (R₁) and 1689 cm⁻¹ (R₂) are assigned to the stretching of the C=O carboxylic acid functional group in biochar (Guy et al. 2022; Teixeira et al. 2021).

Fig 2. FTIR spectra: a R₁ and b R₂

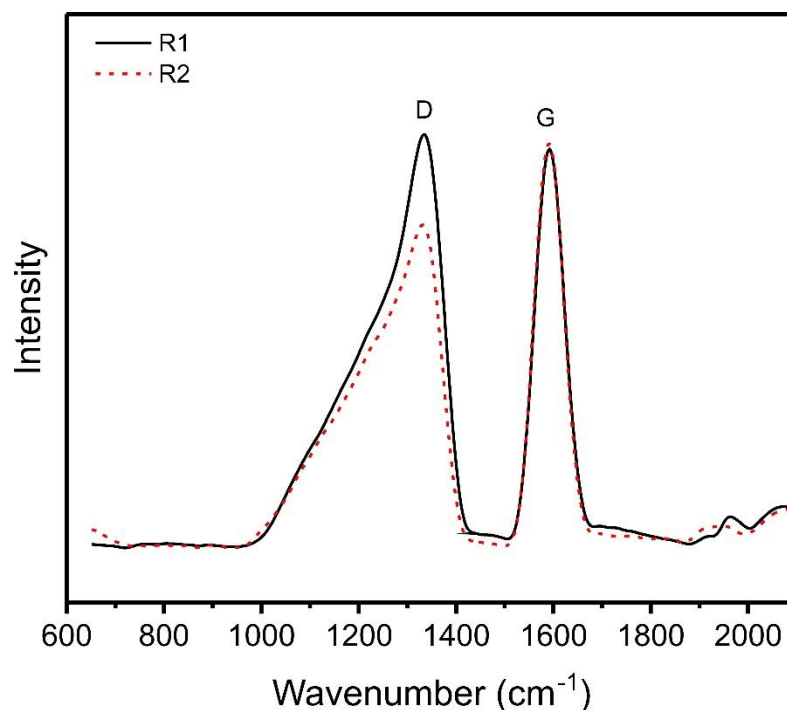


The bands at 1621 and 1570 (R₁) and 1614 and 1566 cm⁻¹ (R₂) are attributed to aromatic rings mode (dos Reis et al. 2022; Tomul et al. 2020). A broadening of these bands was observed, that is, characteristics of organo-silicate materials (dos Reis et al. 2016; Teixeira et al. 2021). In addition, the bands at 1570 (R₁) and 1566 cm⁻¹ (R₂) can also be attributed to the overlap of NH₂ bending bands with aromatic ring modes (dos Reis et al. 2016; Teixeira et al. 2021). The small bands at 1406 (R₁) and 1408

(R₂) are attributed to aromatic ring modes (Thue et al. 2017; Wamba et al. 2017). The bands at 1269 (R₁) and 1271 cm⁻¹ (R₂) are assigned to the C-O stretching of the phenolic group present on the biochar (Lima, DR et al. 2019a; b) or alternatively to Si-CH₃ of MK present in both samples (dos Reis et al. 2016; Teixeira et al. 2021). The bands at 1110 (R₁), and 1120 cm⁻¹ (R₂) are assigned to C-O of secondary alcohols present in the biochar. Both composite materials present a band at 1026 (R₁), and 1032 cm⁻¹ (R₂) attributed to the Si-O-Si stretch of composite material (dos Reis et al. 2016; Teixeira et al. 2021) or primary alcohol C-O groups stretch (Cunha et al. 2020; Thue et al. 2017). The band at 766 (R₁) and 769 cm⁻¹ (R₂) are attributed to Si-O stretching (Çok and Gizli 2020; Thue et al. 2017).

The Raman spectra of R₁ and R₂ composites are depicted in Fig. 3. Raman spectroscopy was carried out to deeply explore the structure and degree of graphitization of the R₁ and R₂ composite materials. Two distinct Raman shifts are observed in the spectra. The first one (D-band), centered at 1332 cm⁻¹, is assigned to sp³ electronic states (considered defects in the planar sp² graphitic structure) corresponding to graphite's low symmetry carbon structure (dos Reis et al. 2022). The second band (G-band), centered at 1592 cm⁻¹, reflects the structural integrity of sp²-hybridized carbon atoms (dos Reis et al. 2022). These two types of carbon are present in the BCs phase.

Fig 3. Raman spectra



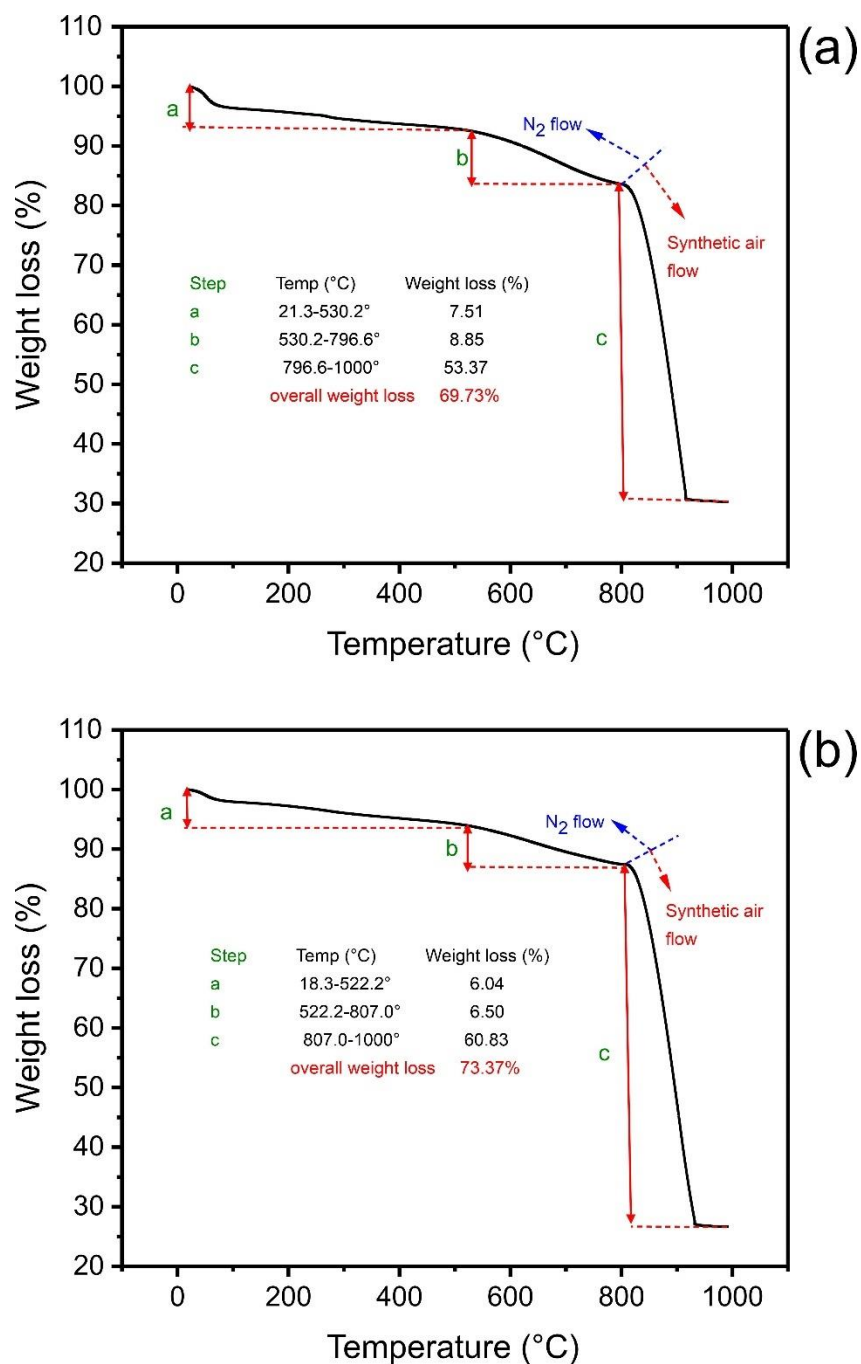
The qualities of the samples were evaluated by comparing the D to G band intensity (the ID/IG ratio). The ID/IG ratio is often below a couple of percent for high quality samples with higher graphitization. Therefore, higher ID/IG ratio values mean carbon structure with several defects, and low values mean carbon samples with a higher organization (dos Reis et al. 2022). The value of ID/IG for R₁ was 1.04, and for R₂, it was 0.800. These results show that the grafting of MK polysiloxane onto avocado biochar led to a more organized R₂ composite sample when less MK is grafted in the biochar (data will be shown in the next section that R₂ presents less Si than the R₁ sample).

3.2 Quantitative analysis

The thermal gravimetric analyses of R₁ and R₂ composite samples are shown in Fig. 4. The thermal behavior of both composite samples is similar, presenting three main weight losses. This analysis utilized nitrogen from room temperature up to 800°C and then from 800 to 1000°C; the atmosphere was changed from inert to oxidizing utilizing synthetic air (Cunha et al. 2020; Lima et al. 2019a; b; Teixeira et al. 2021; Thue et al. 2020).

In the first stage, 21.3–530.2°C (R₁) and 18.3–522.2°C (R₂) comprise the water losses associated with some small decomposition of volatile organics present in the avocado biochar (Cunha et al. 2020; Leite et al. 2018; Lima et al. 2019b; Teixeira et al. 2021) or the loss of methyl group present in the MK siloxane (dos Reis et al. 2016). However, these weight losses were only 7.51% (R₁) and 6.04% (R₂), showing the high-thermal stability of both composite samples. The second stage was 530.2–796.6°C (R₁) and 522.2–807.0°C (R₂), which could be assigned to some degradation of carbon material of biochar. Again, this weight loss was not remarkable for both samples (8.85% R₁ and 6.50% R₂), which indicates that from room temperature up to close to 800 °C, the total weight loss under nitrogen stream was 16.36% (R₁) and 12.54% (R₂).

Fig 4. TGA analysis: a R₁ and b R₂. From room temperature up to 800 °C, the gas utilized was N₂. From 800 to 1000 °C, the gas utilized was synthetic air



These values indicate that both composite materials present very high thermal stability. In the third stage, under a synthetic air atmosphere, the weight losses were remarkably increased to 53.37% (R₁) and 60.83% (R₂). This third weight loss corresponds to the total degradation of the composite materials' carbonaceous matrix, leading to a total weight loss including the three stages up to 69.73% (R₁) and 73.37

(R₂). Therefore, the residual mass left in the crucible was 30.27% (R₁), and 26.63% (R₂) could be assigned to the ashes of the composite samples since the third stage was conducted under a synthetic air atmosphere (Cunha et al. 2020; Lima et al. 2019a; b; Teixeira et al. 2021; Thue et al. 2020).

Based on these residue's contents, it is possible to infer that the contents of MK incorporated in R₁ were higher than in the R₂ sample. This result is consistent with the time of exposition of avocado biochar with MK polysiloxane. In the R₁ sample, the avocado biochar was added immediately after the dissolution of MK in ethanol, and they remained together for 48 h of contact. On the other hand, for the R₂ sample, the avocado biochar was added after 48 h of dissolution of MK polysiloxane in ethanol, allowing to form oligomers of MK in ethanol, adding the avocado biochar, and keeping it together for just one hour of contact.

The C H N elemental analysis is depicted in Table 1. The contents of carbon present in R₁ are compatible with a higher composite formation between avocado biochar and MK polysiloxane because then its value is lower (53.64% C) when compared with the R₂ sample (61.22% C), and also the value is also compatible with the contents of ashes determined by TGA analysis, described previously. The contents of H and N were also determined by CHN elemental analysis, and the values are depicted in Table 1. The atomic ratio C/H is 1.20 (R₁) and 1.71 (R₂). How much the C/H atomic ratio is closer to 2, the higher the degree of aromaticity. Conversely, when the atomic ratio of C/H is closer to 1, higher is the aliphatic portion (dos Reis et al. 2022). This behavior could be easily explained by imaging the condensation of several aromatic rings. For each aromatic ring (C₆H₆), when they are fused, it is necessary to lose two atoms of hydrogen, forming C₁₀H₈ for two rings, C₁₄H₁₀ for three fused aromatic rings, C₁₈H₁₄ for four fused aromatic rings, C₂₂H₁₆ for five fused aromatic rings, and C₂₆H₁₈ for six fused aromatic rings. Therefore, for each fusion of two aromatic rings, the number of carbon increases by four, and the number of hydrogen increases by two (ratio of 2C for 1H).

Table 1. CHN/O elemental analysis, HI, total acidity and total basicity, and pH_{pzc} for R₁ and R₂ composites

	C (%)	H (%)	N (%)	O(%)	Ashes(%)	Total Acidity (mmol g ⁻¹)	Total Basicity (mmol g ⁻¹)	HI	pH _{pzc}
R1	53.64	3.76	1.05	11.28	30.27	0.1025	0.1056	1.725	5.09
R2	61.22	3.01	1.14	8.00	26.63	0.2617	0.3125	1.051	4.91

Considering that the methyl group number of MK polysiloxane is higher when more of this MK is grafted on the biochar. Therefore, the values of C H N elemental analysis are compatible with a higher amount of MK grafted on R₁ when compared with the R₂ sample. The total acidity and basicity of the composite samples were quantified using the Bohem titration (Goertzen et al. 2010a, b; Oickle et al. 2010a, b), and the contents of these groups are depicted in Table 1. The higher the sum of acidic plus basic groups, the more polar the surface of the adsorbent.

The HI ratio is given by the equation below (dos Reis et al. 2016; Cunha et al. 2020):

$$HI = \frac{\text{amount of } n\text{-heptane vapor}(mg) / \text{adsorbent mass}(g)}{\text{amount of water vapor}(mg) / \text{adsorbent mass}(g)} \quad (19)$$

The HI values of R₁ and R₂ samples are also depicted in Table 1. The values of HI were 1.725 (R₁) and 1.051 (R₂). According to Eq. 19 given above, the higher values of HI mean a higher tendency of the adsorbent surface to uptake hydrophobic molecules. As discussed previously, the sum of acidic plus basic groups was 0.2081 mmol g⁻¹ (R₁) and 0.5742 (R₂). Comparing the values of HI with the sum of polar groups (acidic plus basic groups), it can be observed that a higher amount of polar groups leads to a low value of HI, as previously observed in several cases already reported in the literature (Cunha et al. 2020; dos Reis et al. 2016; Lima et al. 2019a, b; Leite et al. 2017; Teixeira et al. 2021; Thue et al. 2020). Another important correlation is that the higher the amount of MK incorporated, the higher the hydrophobicity and HI value. Considering that the R₁ sample presented a higher amount of MK grafted on the biochar, this material presents a higher HI value. The values of pH_{pzc} of R₁ and R₂ were 5.09 and 4.91, respectively (Table 1), showing no remarkable difference in the acidity behavior of these two composite materials.

3.3 Effect of pH

The influence of the adsorbate solution's initial pH on the sorption capacity is one of the main variables that could affect the uptake of a molecule in an adsorbent (Kudo et al. 2020; Tomul et al. 2020). The value of pH_{pzc} also influences the sorption capacity of the adsorbent. For pH values > pH_{pzc}, the adsorbent surface becomes negatively charged, and for pH values < pH_{pzc}, the adsorbent surface becomes

positively charged (Leite et al. 2017; Lima et al. 2019a). Also, the pKa values of the adsorbate influence the sorption capacity of an adsorbent.

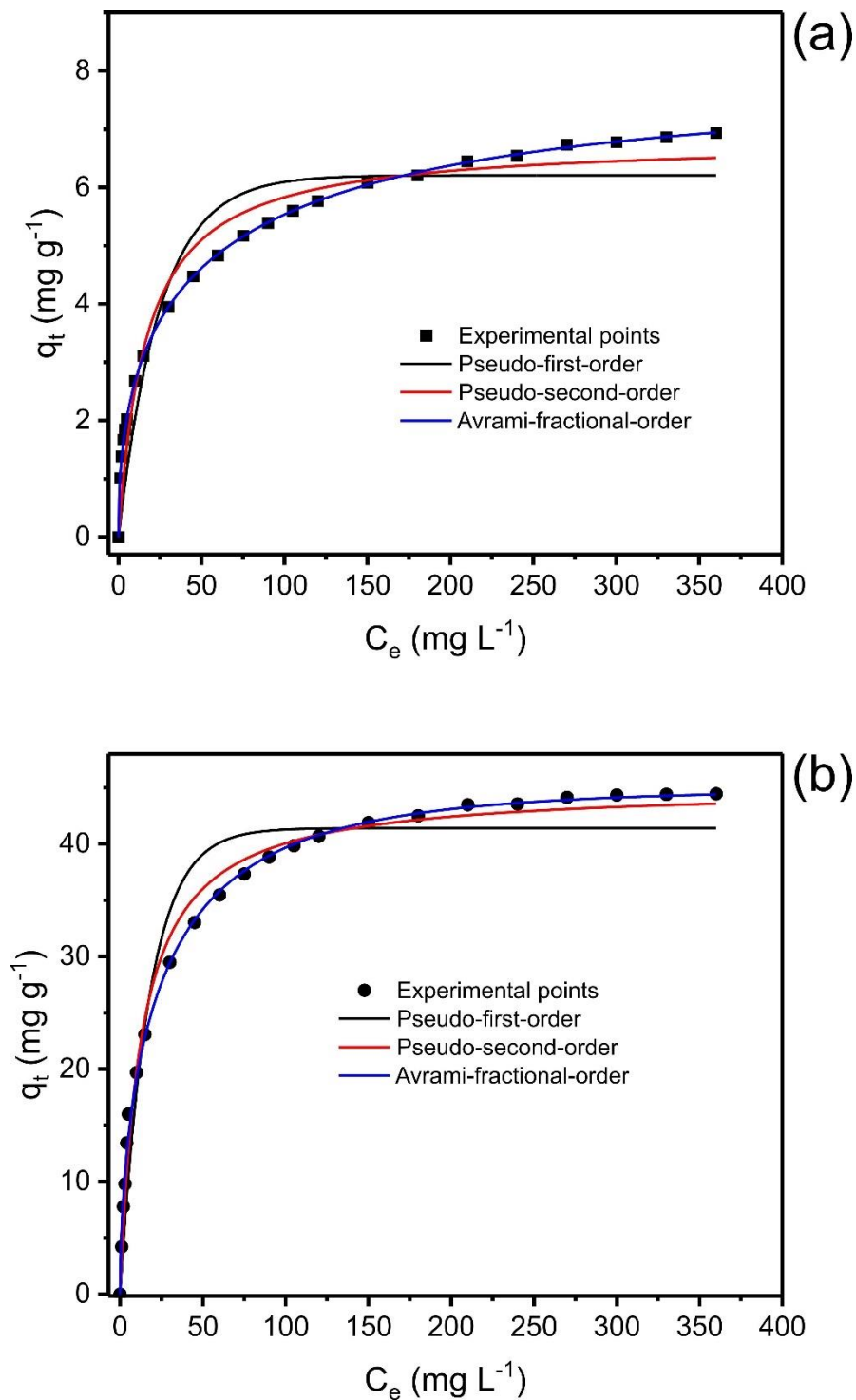
Figure S4 shows the CIP species at pH ranging from 0 to 14 (de Oliveira Carvalho et al. 2019). The pKa values of CIP are pKa1 5.56 and pKa2 8.77. Therefore, CIP has three species with different proportions depending on the pH value (see Fig. S4). At pH 7.0, species 1 contributes 3.48%, species 2 contributes 94.84%, and species 3 contributes 1.63% of all the species (de Oliveira Carvalho et al. 2019). Then, the zwitterionic species is predominant at pH 7 (species 2; see Fig. S4). Assays of the effect of initial CIP pH ranging from 3.5 to 12 demonstrated that the removal percentage of CIP did not suffer a remarkable variation (changes < 2.3%).

Then, in the next adsorption experiments, the pH of the adsorbate solution was fixed at 7.0 to continue this research. It is important to highlight that at pH 7.0, the surface of R₁ and R₂ samples will be negatively charged; however, the predominant species of CIP is a zwitterionic species (94.84%) (de Oliveira Carvalho et al. 2019); therefore, electrostatic attraction of the quaternary ammonium salt with the negatively charged adsorbent could take place.

3.4 Kinetic studies

The kinetics adsorption data of the CIP antibiotic onto R₁ and R₂ composite samples were carried out utilizing the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Avrami fractional-order (Lima et al. 2021a; b), and the parameters of the fitted models are shown in Table 2, and the kinetic curves are shown in Fig. 5. Observing Fig. 5, it is possible to verify that PFO and PSO kinetic adsorption models were not accurately fitted since most experimental points are out of the model curve. On the other hand, a sound analysis of Table 2 clarifies it. The values of R^2_{adj} , SD, and BIC show that the Avrami fractional-order kinetic adsorption model was the unique model that described the kinetic adsorption data well because the values of R^2_{adj} are closer to 1.00 and the values of SD and BIC were lower than compared with PFO and PSO. As reported earlier (Lima et al. 2021a; b), the Bayesian information criterion (BIC) is a statistical analysis that establishes the best-fitted model because when ΔBIC (BIC model 1 – BIC model 2) < 2, there is no remarkable difference between the two models, and when $\Delta BIC > 10$, certainly the model with lower BIC value is the model that better describes the physical phenomenon (Lima et al. 2021a; b).

Fig 5. Kinetic Curves for CIP adsorption onto a R₁ and b R₂ composite adsorbents. Conditions: the initial CIP concentration was 100 mg L⁻¹, the temperature was fixed at 25 °C, the adsorbent dosage of 1.5 g L⁻¹, and initial pH of the adsorbate solution was 7.0



The ΔBIC between PFO and Avrami and PSO and Avrami were, respectively, 156.7 and 134.5 for R₁ adsorbent and 65.09 and 28.52 for R₂ adsorbent. Therefore,

the statistical analysis confirms that the Avrami fractional kinetic model describes the adsorption kinetics for CIP uptake using R₁ and R₂ adsorbents. Considering that it is not easy to compare different kinetic models because the constant rates present different units (see Table 2), the values of $t_{1/2}$ and $t_{0.95}$ were obtained by interpolation in the fitted curve for the time necessary to attain 50% and 95% of the saturation, respectively (Lima et al. 2019b; Teixeira et al. 2021; Wamba et al. 2017). These time parameters mean the time necessary to attain 50% and 95% of the saturation, respectively. Considering that the Avrami fractional-order kinetic model was the best-fitted model, it can be assumed that the times to attain 95% of saturation were 246.4 min (R₁) and 157.6 min (R₂). Based on this result, it was established that the equilibrium studies should employ a contact time between the adsorbent and the adsorbate of 300 min (R₁) and 180 min (R₂) for performing these experiments.

This difference in the contact time to attain the equilibrium is coherent with the total pore volume of R₁ (0.0713 cm³ g⁻¹) and R₂ (0.364 cm³ g⁻¹) composite materials, as earlier reported for other adsorbents (Cunha et al. 2020; Lima et al. 2019a). Therefore, higher total pore volume will lead to faster kinetics (Cunha et al. 2020; Lima et al. 2019a).

3.5 Equilibrium and thermodynamic studies and adsorption mechanism

The equilibrium adsorption studies of CIP onto R₁ and R₂ composite samples were performed from 10 to 45 °C. The Langmuir, Freundlich, and Liu equilibrium models accessed CIP uptake. The results are depicted in Fig. 6 (R₁) and Fig. 7 (R₂), and the values of equilibrium parameters are shown in Table 3.

Results depicted in Table 3 show that the Liu equilibrium model was the best equilibrium model for all the studied temperatures (10 to 45 °C) due to R^2_{adj} being closer to 1 and the lowest BIC and SD values. The ΔBIC between Langmuir and Liu ranged from 50.00 to 220.4 (10–45 °C) using R₁ adsorbent and 72.46 to 206.9 (10–45 °C) using R₂ adsorbent (Lima et al. 2021a; b). The ΔBIC between Freundlich and Liu ranged from 69.18 to 141.8 for R₁ adsorbent and ranged from 107.3 to 241.1 for R₂ adsorbent. Therefore, ΔBIC values were much higher than 10, which allow one to state that the Liu isotherm model was the equilibrium model that could explain the equilibrium data for CIP adsorption onto R₁ and R₂ composite samples at the temperature of 10–45 °C. These results are corroborated with the values of R^2_{adj} closer

to 1.00, besides the lowest values of SD (see Table 3).

Fig 6. Isotherms of adsorption of CIP on R1 adsorbent. a 10 °C; b 20 °C; c 25 °C; d 30 °C; e 40 °C; f 45 °C. Conditions: time of contact 300 min between CIP and R1; adsorbent dosage 1.5 g.L⁻¹; initial pH 7.0

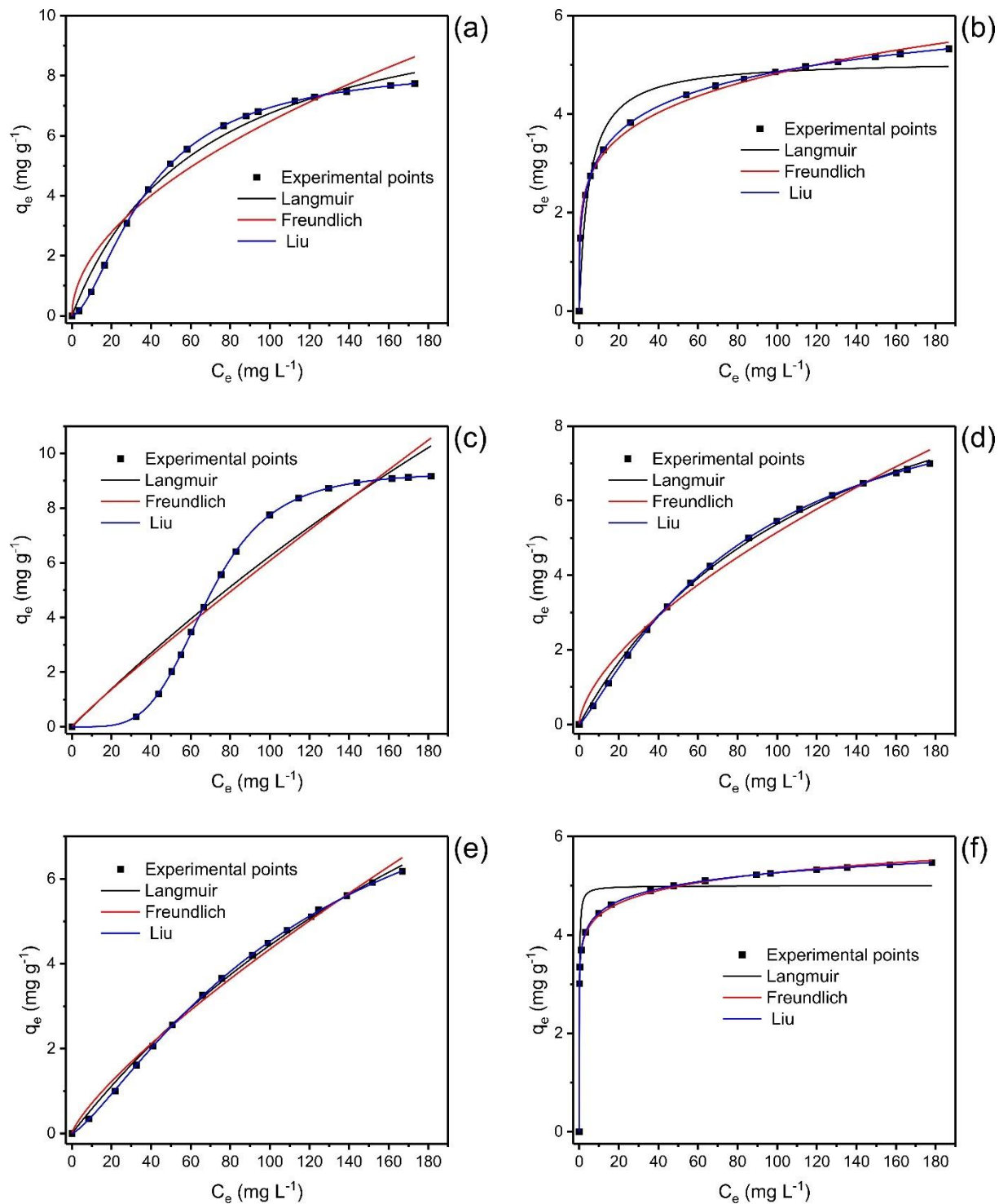


Fig 7. Isotherms of adsorption of CIP on R₂ adsorbent. a 10 °C; b 20 °C; c 25 °C; d 30 °C; e 40 °C; f 45 °C. Conditions: time of contact 300 min between CIP and R₂; adsorbent dosage 1.5 g.L⁻¹; initial pH 7.0

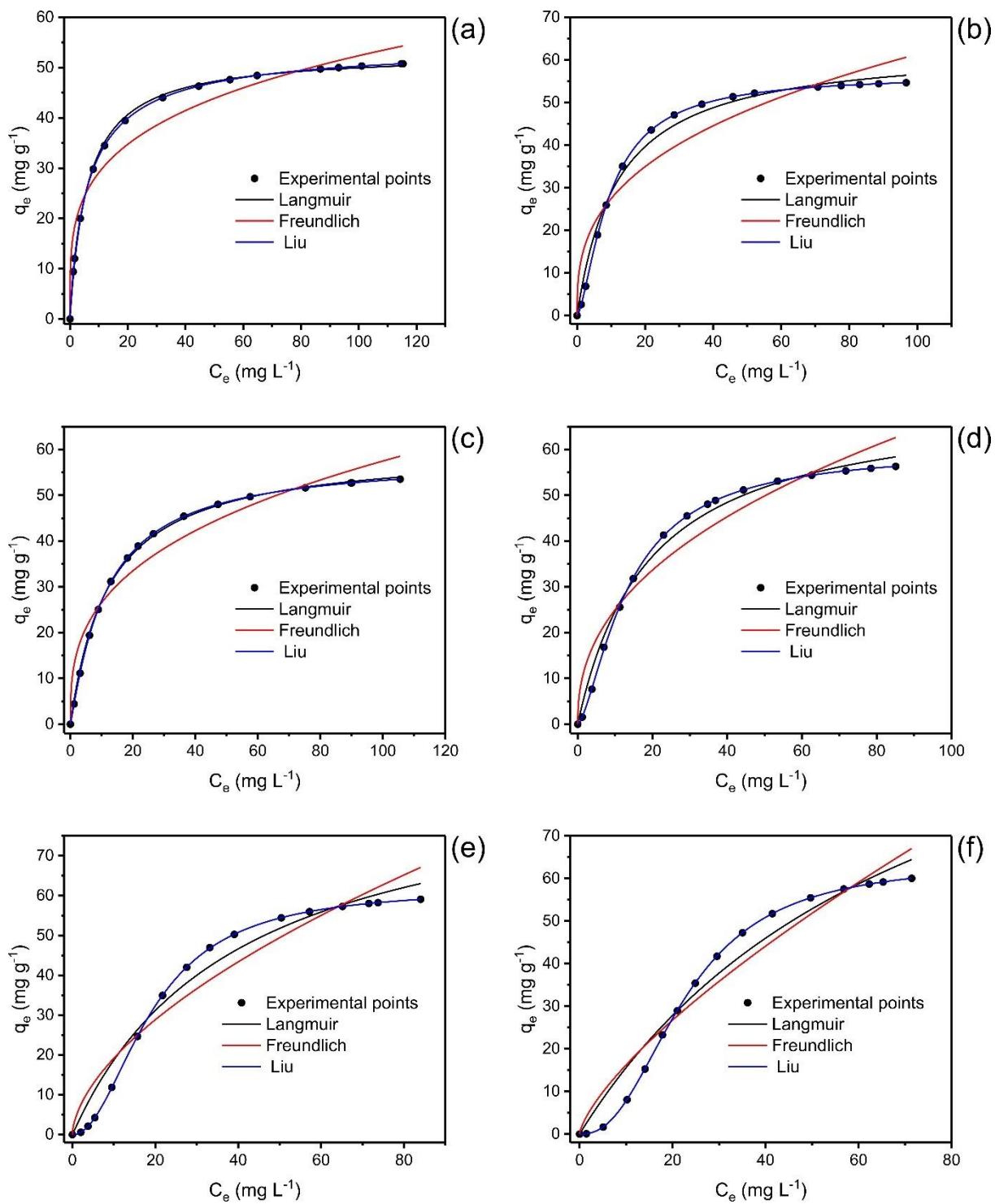


Table 2. Kinetic parameters for adsorption of CIP onto R₁ and R₂ composite adsorbents. Conditions: C₀ =100 mg L⁻¹; T= 25°C, the adsorbent dosage = 1.5 g L⁻¹, pH = 7. All values are expressed with four significant digits

	R ₁	R ₂
Pseudo-first order		
q _e (mg g ⁻¹)	6.208	41.41
k ₁ (min ⁻¹)	0.03993	0.05762
t _{1/2} (min)	17.36	12.03
t _{0.95} (min)	75.02	52.00
R ² adjusted	0.9133	0.9536
SD (mg g ⁻¹)	0.6522	3.231
BIC	-12.34	61.27
Pseudo-second order		
q _e (mg g ⁻¹)	6.812	45.11
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.008730	0.001759
t _{1/2} (min)	15.38	11.78
t _{0.95} (min)	165.2	140.9
R ² adjusted	0.9670	0.9905
SD (mg g ⁻¹)	0.4025	1.459
BIC	-34.54	24.70
Avrami-fractional-order		
q _e (mg g ⁻¹)	7.677	44.87
K _{AV} (min ⁻¹)	0.01672	0.03720
n _{AV}	0.4750	0.5851
t _{1/2} (min)	20.52	14.00
t _{0.95} (min)	246.4	157.6
R ² adjusted	0.9999	0.9975
SD (mg g ⁻¹)	0.02070	0.7514
BIC	-169.1	-3.818

Taking into account the values of Q_{max} obtained by the Liu isotherm model for R₁ and R₂ samples, it is observed that R₂ presented Q_{max} values 5.92–6.50 times higher than R₁. This remarkable difference is compatible with the differences in the surface area (580 m² g⁻¹ for R₂ versus 115 m² g⁻¹ for R₁) and total pore volume (0.364 cm³ g⁻¹ for R₂ versus 0.0713 cm³ g⁻¹ for R₁). In this sense, pore-filling is one of the main mechanisms of adsorption.

The sorption capacity of R₁ and R₂ were compared with several other

adsorbents, as depicted in Table 4 (Arif et al. 2022; Caicedo et al. 2020; de Oliveira et al. 2019; Guellati et al. 2022; Han et al. 2022; Karoui et al. 2020; Khan et al. 2020; Kovtun et al. 2020; Lam et al. 2021; Lawal et al. 2019; Magesh et al. 2022; Najafpoor et al. 2019; Rahman and Varshney 2021; Wang et al. 2020; Wang et al. 2021a; Wu et al. 2018; Wu et al. 2021; Xikhongelo et al. 2021; Yadav et al. 2021; Yang et al. 2020; Yu et al. 2018).

Table 3. Langmuir, Freundlich, and Liu isotherm parameters for CIP adsorption on R₁ and R₂ adsorbents. Adsorbent dosage = 1.5 g L⁻¹, pH = 7.0. Time of contact between CIP and adsorbent, 300 min R₁, 180 min R₂. All values are expressed with four significant digits

R₁						
	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Langmuir						
Q _{max} (mg g ⁻¹)	11.18	5.102	49.95	12.12	17.41	5.001
K _L (L mg ⁻¹)	0.01522	0.2043	0.001427	0.007966	0.003419	7.631
R ² _{adj}	0.9861	0.9446	0.8904	0.9986	0.9975	0.8964
SD (mg g ⁻¹)	0.3330	0.3653	1.135	0.08957	0.1019	0.4518
BIC	-29.00	-26.05	10.24	-71.03	-66.90	-19.27
Freundlich						
K _F (mg.g ⁻¹ .(mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	0.5800	1.947	0.08481	0.2894	0.1156	3.666
n _F	1.909	5.070	1.078	1.600	1.270	12.69
R ² _{adj}	0.9441	0.9955	0.8815	0.9855	0.9916	0.9992
SD (mg g ⁻¹)	0.6682	0.1037	1.180	0.2868	0.1856	0.03861
BIC	-6.721	-66.33	11.48	-33.78	-47.72	-97.95
Liu						
Q _{max} (mg g ⁻¹)	8.411	8.850	9.326	9.838	10.21	10.77
K _g (L mg ⁻¹)	0.02589	0.01768	0.01459	0.01203	0.008371	0.007120
n _L	1.630	0.3473	4.205	1.193	1.288	0.1331
R ² _{adj}	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
SD (mg g ⁻¹)	0.009476	0.003567	0.01933	0.004233	0.02030	4.384.10 ⁻⁴
BIC	-141.3	-172.6	-118.5	-167.1	-116.9	-239.7

Table 3. Continuation

R₂						
	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Langmuir						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	53.00	63.35	60.27	71.40	92.66	131.7
K_L (L mg ⁻¹)	0.1641	0.08369	0.08102	0.05270	0.02532	0.01340
R^2_{adj}	0.9989	0.9893	0.9993	0.9898	0.9712	0.9656
SD (mg g ⁻¹)	0.5614	2.094	0.4748	2.058	4.033	4.284
BIC	-12.30	29.83	-17.66	29.28	50.81	52.74
Freundlich						
$K_F(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n_F})$	16.17	12.27	12.26	9.314	4.958	3.080
n_F	3.920	2.861	2.980	2.332	1.701	1.386
R^2_{adj}	0.9453	0.9109	0.9416	0.9333	0.9286	0.9438
SD (mg g ⁻¹)	3.991	6.032	4.361	5.265	6.348	5.479
BIC	50.47	63.99	53.31	59.34	65.32	60.61
Liu						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	54.69	56.45	58.18	60.01	61.85	63.80
K_g (L mg ⁻¹)	0.1517	0.1045	0.08729	0.07353	0.05227	0.04414
n_L	0.8947	1.478	1.098	1.486	2.061	2.411
R^2_{adj}	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
SD (mg g ⁻¹)	0.003858	0.003098	0.04694	0.1754	0.05048	0.1115
BIC	-170.1	-177.1	-90.12	-47.94	-87.79	-62.42

Out of twenty-three adsorbents, the R₂ composite adsorbent presents a higher sorption capacity of nine (Arif et al. 2022; Caicedo et al. 2020; de Oliveira et al. 2019; Guellati et al. 2022; Han et al. 2022; Karoui et al. 2020; Khan et al. 2020; Kovtun et al. 2020; Lam et al. 2021; Lawal et al. 2019; Magesh et al. 2022; Najafpoor et al. 2019; Rahman and Varshney 2021; Wang et al. 2020; Wang et al. 2021a; Wu et al. 2018; 2021; Xikhongelo et al. 2021; Yadav et al. 2021; Yang et al. 2020; Yu et al. 2018). The sorption capacity of R₂ material is not remarkable compared to the literature, but it opens possibilities of being improved when other polysiloxanes are employed instead of MK.

Table 5 shows the thermodynamic parameters obtained from the equilibrium data from 10 to 45 °C (283–318 K) using the best-fitted isotherm (Lima et al. 2019a; b) for the uptake of CIP using R₁ and R₂ composite adsorbents. In addition, the nonlinear van't Hof equation (Lima et al. 2020) is presented in Fig. 8 as depicted in Table 5; all values of ΔG^0 were negative, indicating that the

adsorption process was favorable at the 283–318 K interval.

Table 4. Adsorbents utilized for removal of CIP

Adsorbent	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Ref
Aluminum dispersed bamboo activated carbon	13.36	Guellati et al., 2022
Chitosan-gelatin-graphene oxide aerogels	8.4	Kovtun et al., 2020
Zinc oxide impregnated activated carbon	15.75	Magesh et al., 2022
Carbon dioxide activated biochar-clay mineral composite	50.32	Arif et al., 2022
Jerivá activated carbon	198.6-335.8	de Oliveira Carvalho et al., 2010
Demolition wastes modified with APTES	98.9-138.0	Caicedo et al., 2020
A polymer composite of magnetic/ β -cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate	3.125	Yadav et al., 2021
Graphene oxide decorated with halloysite nanotubes (HNTs/GO) composite	467.3-943.4	Wang, Q et al., 2021
Biochar–clay hybrid adsorbent	140.3	Lawal et al., 2019
Ethylenediaminetetraacetic acid/ β -cyclodextrin composite	448	Yu et al., 2018
Metal-organic-framework	1826	Khan et al., 2020
γ -Al ₂ O ₃ nanoparticles	5.12	Najafpoor et al., 2019
Graphene-boron nitride composite aerogel	185	Han et al., 2022
Copper-based metal-organic framework	538	Wu et al., 2018
Magnesium silicate-based sulfonated polystyrene sphere composites	329.7	Wang et al., 2020;
Magnetic nickel cobalt sulfide/sodium dodecyl benzene sulfonate	625	Wu et al., 2021
NiFe ₂ O ₄ @Carbon Composites	737.42	Lam et al. 2021
Polyamidoamine-Functionalized Graphene Oxide – SBA-15	24.6	Xikhongelo et al., 2021
Hybrid hydrogen-bonded covalent organic polymers	84.03	Yang et al., 2020
Zn(II)-Impregnated Chitosan/Graphene Oxide	211.5-227.6	Rahman et al., 2021
Biocomposite of regenerated-reed plus reed-charcoal	31.8	Karoui et al., 2020
R ₁	8.41-10.77	This work
R ₂	54.69-63.80	This work

Fig 8. Nonlinear van't Hof equation for ciprofloxacin uptake by a R₁ and b R₂ adsorbents

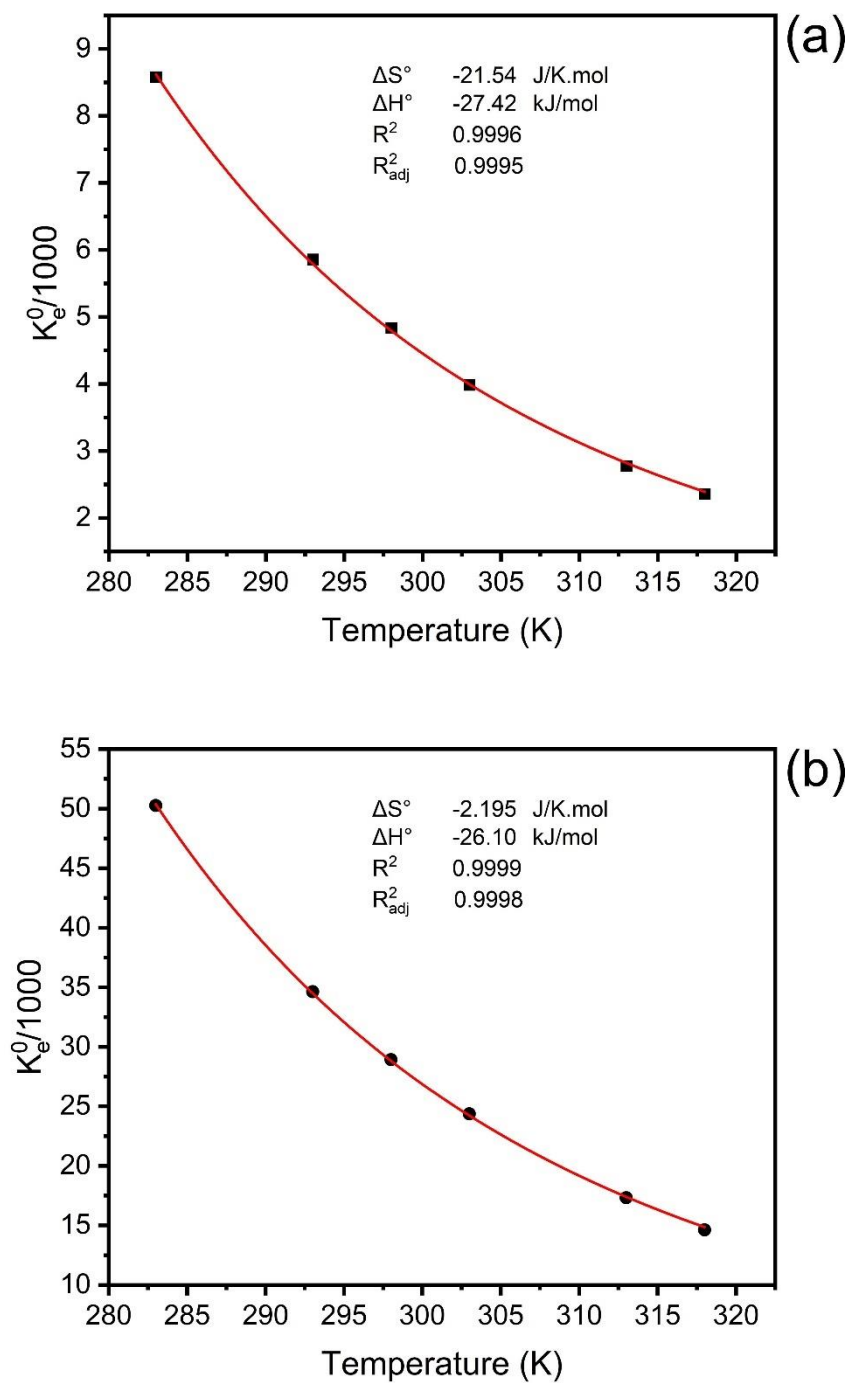


Table 5. Thermodynamic parameters of the adsorption of CIP on R₁ and R₂ adsorbents. All values are expressed with four significant digits

Temperature (K)	283	293	298	303	313	318
Liu model						
R₁						
K_e^0	8.578.10 ³	5.857.10 ³	4.835.10 ³	3.985.10 ³	2.774.10 ³	2.359.10 ³
ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-21.31	-21.13	-21.02	-20.88	-20.63	-20.53
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	-	-	-27.42	-	-	-
ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-	-	-21.54	-	-	-
R ²	-	-	0.9996	-	-	-
R ² _{adj}	-	-	0.9995	-	-	-
Liu model						
R₂						
K_e^0	5.026.10 ⁴	3.463.10 ⁴	2.892.10 ⁴	2.436.10 ⁴	1.732.10 ⁴	1.462.10 ⁴
ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-25.47	-25.46	-25.45	-25.45	-25.40	-25.36
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	-	-	-26.10	-	-	-
ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-	-	-2.195	-	-	-
R ²	-	-	0.9999	-	-	-
R ² _{adj}	-	-	0.9998	-	-	-

Observing Fig. 8, the enthalpy variation was negative (exothermic process) for CIP uptake on both composite samples, and the variation of entropy was also negative. These results show that CIP after the adsorption should be in a more organized state than free in the aqueous solution before the adsorption takes place (Lima et al. 2021a). Also, considering the magnitude of enthalpy, the values obtained for both adsorbents are compatible with a physical interaction of the CIP with R₁ and R₂ composite samples (Leite et al. 2017; 2018; Lima et al. 2021a). The adsorption process is controlled by enthalpy because the process is exothermic, which contributes to ΔG^0 being negative in all the temperature range (283–318 K).

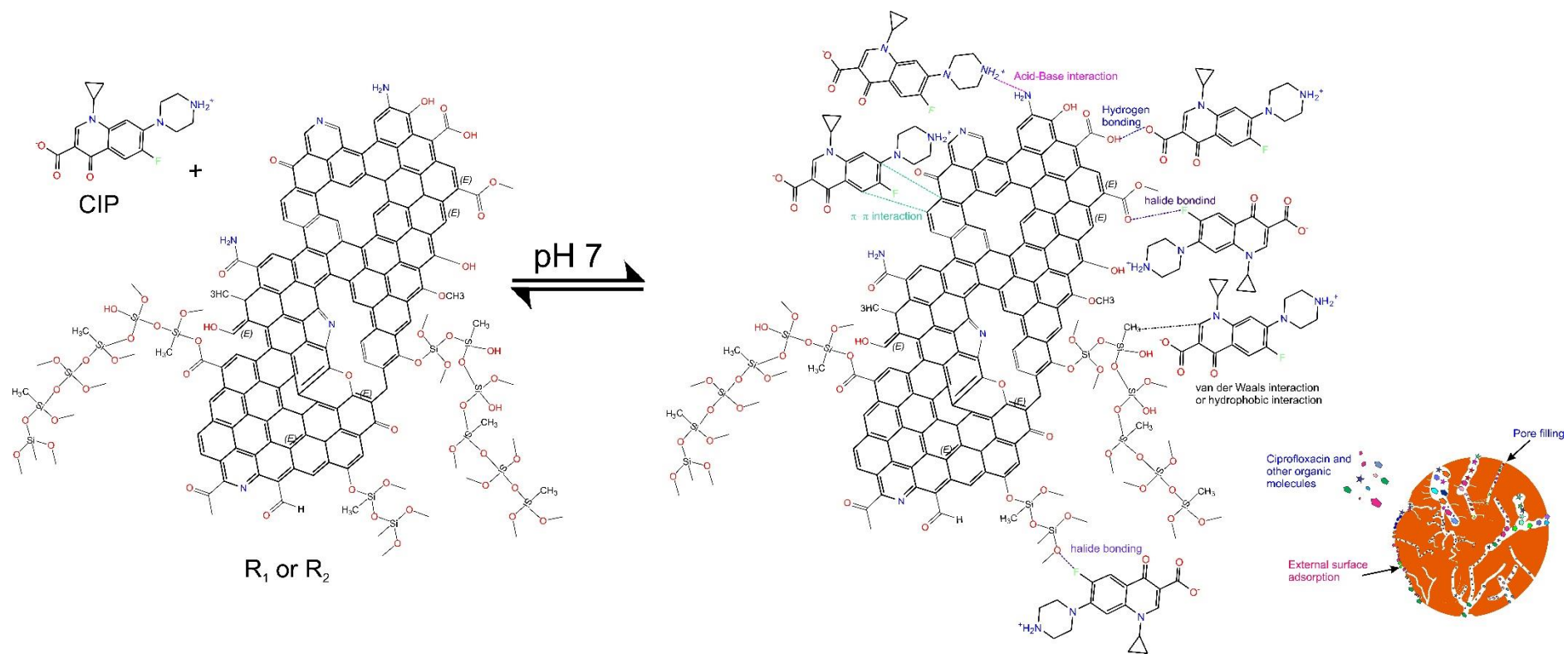
Based on the results of the characterization of the R₁ and R₂ Fig. 8 Nonlinear van't Hof equation for ciprofloxacin uptake by a R₁ adsorbents, the adsorption studies (adsorption kinetics, equilibrium, and thermodynamics), it is possible to establish a mechanism of adsorption that is depicted in Fig. 9. CIP at pH 7.0 is present in the zwitterionic form (see Fig. S4). When this antibiotic is placed with the composite materials R₁ or R₂, the cationic ammonium group of CIP has an acid–base interaction with donor groups present on the biochar part of the composite material (Tomul et al. 2020).

In addition, the anionic group of CIP interacts with OH groups present on

the biochar, forming hydrogen bonding (Leite et al. 2017; Tomul et al. 2020). Also, CIP presents a fluoride group that could form halogen bonding with the biochar or with the silane group on R₁ and R₂ (Desiraju et al. 2013). CIP also could for π - π interactions with the aromatic rings present on the biochar part of the composite samples (Leite et al. 2017; Tomul et al. 2020). Besides the polar interactions, CIP could also interact with hydrophobic interactions (van der Waals forces) with the silane group present on the composite samples (Teixeira et al. 2021; Tomul et al. 2020; Wamba et al. 2017). As a result, the silane groups increase the R₁ composite sample's hydrophobicity compared with the R₂ composite sample.

On the other hand, higher coverage of the biochar with silane groups would impair the polar interactions of CIP with the polar groups present on the biochar. Therefore, this statement is justified that the R₁ composite sample presents more Si contents than the R₂ sample (see Fig. 4). Moreover, a pore-filling mechanism explains the CIP uptake by the composite samples, being the composite material with higher surface area and higher total pore volume (R₂) the sample that presented higher sorption capacity to CIP antibiotic.

Fig 9. Schematic representation of interaction mechanism of ciprofloxacin and biochar@MK composites



4 Conclusion

Two composite materials were prepared by mixing MK polysiloxane with avocado biochar. The synthesis route of both materials is practically the same, only changing the time for the addition of the avocado biochar to the dissolved MK solution in ethanol. The first composite material (R₁), the addition of avocado biochar, was immediately after dissolving the MK in ethanol at reflux. The second composite material (R₂), the addition of avocado biochar, was after 48 h dissolution of MK polysiloxane in ethanol, continuing the reflux for 1h. The characterization of the R₁ and R₂ composite samples was carried out by isotherms of adsorption and desorption of nitrogen, which show that the surface area and total pore volume of R₂ were more than 5 times higher than R₁.

Furthermore, results of TGA analysis revealed that the amount of Si contents present on R₁ was higher than R₂, which provoked a higher hydrophobicity of R₁ (HI 1.725) than R₂ (1.051). In addition, the R₂ composite presented a higher number of functional groups (acidic plus basic groups) than R₁. The kinetic experiments of adsorption show that the CIP uptake was faster in R₂ ($t_{1/2}$ 14.00, $t_{0.95}$ 157.6 min) when compared to R₁ composite sample ($t_{1/2}$ 20.52, $t_{0.95}$ 264.4 min). This faster kinetics is due to the higher pore volume of R₂ material. The equilibrium studies of R₁ and R₂ composite samples were obtained from 10 to 45°C (283–318K) using three isotherm models. The best-fitted equilibrium results were obtained using the Liu isotherm model. The thermodynamic studies indicated that the adsorption process was favorable, spontaneous, and exothermic, and the magnitude of enthalpy changes was consistent with physical adsorption.

REFERENCES

- Arefi-Oskoui S, Khataee A, Behrouz SJ, Vatanpour V, Gharamaleki SH, Orooji Y, Safarpour M (2022) Development of MoS₂/O-MWCNTs/PES blended membrane for efficient removal of dyes, antibiotics, and protein. *Sep Purif Technol* 280:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119822>.
- Arif M, Liu G, Zia ur Rehman M, Yousaf B, Ahmed R, Mian MM, Ashraf A, Munir MAM, Rashid MS, Naeem A (2022) Carbon dioxide activated biochar-clay mineral composite efficiently removes ciprofloxacin from contaminated water -

reveals an incubation study. *J Clean Prod* 332:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130079>.

Baaloudj O, Assadi I, Nasrallah N, El-Jery A, Khezami L, Assadi AA (2021) Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: a review. *J Water Process Eng* 42:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102089>.

Bondarczuk K, Piotrowska-Seget Z (2019) Microbial diversity and antibiotic resistance in a final effluent-receiving lake. *Sci Total Environ* 650:2951–2961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.050>.

Caicedo DF, dos Reis GS, Lima EC, de Brum IAS, Thue PS, Cazacliu BG, Lima DR, dos Santos AH, Dotto GL (2020) Efficient adsorbent based on construction and demolition wastes functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for the removal ciprofloxacin from hospital synthetic effluents. *J Environ Chem Eng* 8:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103875>.

Çok SS, Gizli N (2020) Hydrophobic silica aerogels synthesized in ambient conditions by preserving the pore structure via two-step silylation. *Ceram Int* 46:27789–27799. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.278>.

Cunha MR, Lima EC, Lima DR, da Silva RS, Thue PS, Seliem MK, Sher F, dos Reis GS, Larsson SH (2020) Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. *J Environ Chem Eng* 8:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104506>.

de Oliveira Carvalho C, Rodrigues DLC, Lima EC, Umpierres CS, Caicedo DF, Machado FM (2019) Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus Romanzofana*). *Environ Sci Pollut Res* 26:4690–4702. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3954-2>.

Desiraju GR, Ho PS, Kloo L, Legon AC, Marquardt R, Metrangolo P, Politzer P, Resnat G, Rissanen K (2013) Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl Chem* 85:1711–1713. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>.

dos Reis GS, Sampaio CH, Lima EC, Wilhelm M (2016) Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. *Colloids Surf a: Physicochem Eng Aspects* 497:304–315. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.021>.

dos Reis GS, Guy M, Mathieu M, Jebrane M, Lima EC, Thyrel M, Dotto GL, Larsson SH (2022) A comparative study of chemical treatment by MgCl₂, ZnSO₄, ZnCl₂, and KOH on physicochemical properties and acetaminophen adsorption performance of biobased porous materials from tree bark residues. *Colloids Surf a: Physicochem Eng Aspects* 642:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128626>.

Foroughi M, Khiadani M, Kakhki S, Kholghi V, Naderi K, Yektay S (2022) Effect of ozonation-based disinfection methods on the removal of antibiotic-resistant bacteria and resistance genes (ARB/ARGs) in water and wastewater treatment: a systematic review. *Sci Total Environ* 811:1–23. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151404>.

Goertzen SL, Theriault KD, Oickle AM, Tarasuk AC, Andreas HA (2010) Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon* 48:1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>.

Guellati A, Maachi R, Chaabane T, Darchen A, Danish M (2022) Aluminum dispersed bamboo activated carbon production for effective removal of Ciprofloxacin hydrochloride antibiotics: optimization and mechanism study. *J Environ Manage* 301:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113765>.

Guy M, Mathieu M, Anastopoulos IP, Martínez MG, Rousseau F, Dotto GL, de Oliveira HP, Lima EC, Thyrel M, Larsson SH, dos Reis GS (2022) Process parameters optimization, characterization, and application of KOH-activated Norway spruce bark graphitic biochars for efficient azo dye adsorption. *Molecules* 27:1–25. <https://doi.org/10.3390/molecules27020456>.

Hagenbuch IM, Pinckney JL (2012) Toxic effect of the combined antibiotics ciprofloxacin, lincomycin, and tylosin on two species of marine diatoms. *Water Res* 46:5028–5036. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.040>.

Han L, Khalil AME, Wang J, Chen Y, Li F, Chang H, Zhang H, Liu X, Li G, Jia Q,

Zhang S (2022) Graphene-boron nitride composite aerogel: a high-efficiency adsorbent for ciprofloxacin removal from water. *Sep Purif Technol* 278:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119605>.

Hanafy H, Li Z, Sellaoui L, Yazidi A, Wang H, Lima EC, Cimirro NFGM, Lamine AB, Erto A (2021) Theoretical interpretation of the adsorption of amoxicillin on activated carbon via physical model. *Environ Sci Pollut Res* 28:30714–30721. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12696-1>.

Igwegbe CA, Oba SN, Aniagor CO, Adeniyi AG, Ighalo JO (2021) Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review. *J Ind Eng Chem* 93:57–77. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>.

Jagiello J, Thommes M (2004) Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon* 42:1227–1232. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.022>.

Karoui S, Arf RB, Mougin K, Ghorbal A, Assadi AA, Amrane A (2020) Synthesis of novel biocomposite powder for simultaneous removal of hazardous ciprofloxacin and methylene blue: central composite design, kinetic and isotherm studies using Brouers-Sotolongo family models. *J Hazard Mater* 387:1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121675>.

Khan NA, Najam T, Shah SSA, Hussain E, Ali H, Hussain S, Shaheen A, Ahmad K, Ashfaq M (2020) Development of Mn-PBA on GO sheets for adsorptive removal of ciprofloxacin from water: Kinetics, isothermal, thermodynamic, and mechanistic studies. *Mater Chem Phys* 245:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122737>.

Kollarahithlu SC, Balakrishnan RM (2021) Adsorption of pharmaceuticals pollutants, ibuprofen, acetaminophen, and streptomycin from the aqueous phase using amine-functionalized superparamagnetic silica nanocomposite. *J Clean Prod* 294:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126155>.

Kovtun A, Campodoni E, Favaretto L, Zambianchi M, Salatino A, Amalfitano S, Navacchia ML, Casentini B, Palermo V, Sandri M, Melucci M (2020) Multifunctional graphene oxide/biopolymer composite aerogels for microcontaminants removal from drinking water. *Chemosphere* 259:1–10.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127501>.

Kudo MVF, de Oliveira LLG, Suquila FAC, de Almeida FG, Segatelli MG, Lima EC, Dias SLP, Tarley CRT (2020) Performance of avocado seed activated carbon as adsorbent for highly sensitive determination of Cd using a flow injection system online coupled to TS-FF-AAS. *J Brazilian Chem Soc* 31:100–108. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190132>.

Lam VT, Ngo TCQ, Bach LG (2021) Facile fabrication of novel NiFe₂O₄@Carbon composites for enhanced adsorption of emergent antibiotics. *Materials* 14:1–21. <https://doi.org/10.3390/ma14216710>.

Lawal IA, Klink M, Ndungu P (2019) Deep eutectic solvent as an efficient modifier of low-cost adsorbent for the removal of pharmaceuticals and dye. *Environ Res* 179:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108837>.

Leite AJB, Sophia AC, Thue PS, dos Reis GS, Dias SLP, Lima EC, Vaggetti JCP, Pavan FA, de Alencar WS (2017) Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. *Desalin Water Treat* 71:168–181. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20540>.

Leite AJB, Saucier C, Lima EC, dos Reis GS, Umpierres CS, Mello BL, Shirmardi M, Dias SLP, Sampaio CH (2018) Activated carbons from avocado seed: optimization and application for removal several emerging organic compounds. *Environ Sci Pollut Res* 25:7647–7661. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1105-9>.

Li H, Song R, Wang Y, Zhong R, Zhang Y, Zhou J, Wang T, Zhu L (2021) Simultaneous removal of antibiotic-resistant bacteria and its resistance genes in water by plasma oxidation: Highlights the effects of inorganic ions. *Sep Purif Technol* 278:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119672>.

Lima DR, Hosseini-Bandegharai A, Thue PS, Lima EC, de Albuquerque YRT, dos Reis GS, Umpierres CS, Dias SLP, Tran HN (2019) Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloid Surf A* 583:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123966>.

Lima DR, Lima EC, Umpierres CS, Thue PS, El-Chaghaby GA, da Silva RS,

Pavan FA, Dias SP, Biron C (2019) Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. *Environ Sci Pollut Res* 26:16396–16408. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04994-6>.

Lima EC, Hosseini-Bandegharaei A, Anastopoulos I (2019c) Response to “some remarks on a critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the van't Hof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption - *Journal of Molecular Liquids* 273 (2019) 425–434.” *J Mol Liq* 280:298–300. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.160>.

Lima EC, Hosseini-Bandegharaei A, Moreno-Piraján JC, Anastopoulos I (2019d) A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J Mol Liq* 273:425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.

Lima EC, Gomes AA, Tran HN (2020) Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). *J Mol Liq* 311:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113315>.

Lima EC, Sher F, Guleria A, Saeb MR, Anastopoulos I, Tran HN, Hosseini-Bandegharaei A (2021) Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? *J Environ Chem Eng* 9:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104813>.

Lima EC, Dehghani MH, Guleria A, Sher F, Karri RR, Dotto GL, Tran HN (2021a) Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. In: Dehghani MH, Karri R, Lima EC (eds.) *Green Technologies for the Defluoridation of Water*. Elsevier, pp 41–88. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85768-0.00004-x>.

Ma L, Liu Y, Yang Q, Jiang L, Li G (2022) Occurrence and distribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater-related riverbank groundwater. *Sci Total Environ* 82:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153372>.

Magesh N, Annam Renita A, Siva R, Harirajan N, Santhosh A (2022) Adsorption behavior of fuoroquinolone(ciprofloxacin) using zinc oxide impregnated activated carbon prepared from jack fruit peel: kinetics and isotherm studies. *Chemosphere* 290:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133227>.

Najafpoor AA, Sani ON, Alidadi H, Yazdani M, Fezabady AAN, Taghavi M (2019) Optimization of ciprofloxacin adsorption from synthetic wastewaters using γ -Al₂O₃ nanoparticles: an experimental design based on response surface methodology. *Colloid and Interface Science Communications* 33:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2019.100212>.

Nie XP, Liu BY, Yu HJ, Liu WQ, Yang YF (2013) Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole exposure to the antioxidant system in *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environ Pollut* 172:23–32. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.08.013>.

Oickle AM, Goertzen SL, Hopper KR, Abdalla YO, Andreas HA (2010) Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, the effect of filtering, and dilute titrant. *Carbon* 48:3313–3322. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.004>.

Panahi AH, Ashraf SD, Kamani H, Khodadadi M, Lima EC, Mostafapour FK, Mahvi AH (2019) Removal of cephalixin from artificial wastewater by mesoporous silica materials using Box-Behnken response surface methodology. *Desalin Water Treat* 159:169–180. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24109>.

Qiu W, Sun J, Fang M, Luo S, Tian Y, Dong P, Xu B, Zheng C (2019) Occurrence of antibiotics in the main rivers of Shenzhen, China: association with antibiotic resistance genes and microbial Community. *Sci Total Environ* 653:334–341. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.398>.

Rahman N, Varshney P (2021) Facile synthesis and characterization of Zn(II)-impregnated chitosan/graphene oxide: evaluation of its efficiency for removal of ciprofloxacin from aqueous solution. *J Inorg Organomet Polym Mater* 31:3595–3612. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-01981-8>.

Sadredinamin M, Shabani M, Karimi A, Sohrabi MR, Karimi-Yazdi M, Ghalavand Z, Alebouyeh M (2022) Virulence genes expression profiling of different *Shigella flexneri* serotypes in response to subinhibitory concentrations of azithromycin and

ciprofloxacin. *Gut Pathogens* 14:10. <https://doi.org/10.1186/s13099-022-00483-3>.

Sellaoui L, Mechi N, Lima EC, Dotto GL, Lamine AB (2017) Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *J Phys Chem Solids* 109:117–123. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.019>.

Sellaoui L, Kehili M, Lima EC, Thue PS, Bonilla-Petriciolet A, Lamine AB, Dotto GL, Erto A (2019) Adsorption of phenol on microwave-assisted activated carbons: Modelling and interpretation. *J Mol Liq* 274:309–314. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.098>.

Sellaoui L, Yazidi A, Taamalli A, Bonilla-Petriciolet A, Louis F, ElBakali A, Badawi M, Lima EC, Lima DR (2021) Chen Z (2021) Adsorption of 3-aminophenol and resorcinol on avocado seed activated carbon: mathematical modelling, thermodynamic study and description of adsorbent performance. *J Mol Liq* 342:116952. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116952>.

Sellaoui L, Dhaouadi F, Taamalli S, AlZahrani HYS, Louis F, El-Bakali A, Erto A, Lamine AB, Lima DR, Lima EC (2022) Chen Z (2022) Application of a multilayer physical model for the critical analysis of the adsorption of nicotinamide and propranolol on magnetic activated carbon. *Environ Sci Pollut Res* 29:30184–30192. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18483-2>.

Sophia CA, Lima EC (2018) Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol Environ Saf* 150:1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.

STATISTA (2020). Production of avocado in Brazil from 2013 to 2019. <https://www.statista.com/statistics/934976/brazil-avocado-production-volume/>. The website was visited on February 19th, 2022.

Teixeira RA, Lima EC, Benetti AD, Thue PS, Cunha MR, Cimirro NFGM, Sher F, Dehghani MH, dos Reis GS, Dotto GL (2021) Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyltriethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents. *J Taiwan Inst Chem Eng* 125:141–152. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.06.007>.

Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso FJ, Rouquerol KS, Sing W (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 87:1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

Thue PS, Lima EC, Sieliechi JM, Saucier C, Dias SLP, Vaghetti JCP, Rodembusch FS, Pavan FA (2017) Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. *J Colloid Interface Sci* 486:163–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.070>.

Thue PS, Umpierres CS, Lima EC, Lima DR, Machado FM, dos Reis GS, da Silva RS, Pavan FA, Tran HN (2020) Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of Nicotinamide and Propanolol. *J Hazard Mater* 398:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122903>.

Tian Y, Yao S, Zhou L, Hu Y, Lei J, Wang L, Zhang J, Liu Y, Cui C (2022) Efficient removal of antibiotic-resistant bacteria and intracellular antibiotic resistance genes by heterogeneous activation of peroxymonosulfate on hierarchical macro-mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ with enhanced photogenerated charges. *J Hazard Mater* 430:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127414>.

Tomul F, Arslan Y, Kabak B, Trak D, Kendüzler E, Lima EC, Tran HN (2020) Peanut shells-derived biochars prepared from different carbonization processes: comparison of characterization and mechanism of naproxen adsorption in water. *Sci Total Environ* 726:1–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137828>.

Wamba AGN, Lima EC, Ndi SK, Thue PS, Kayem JG, Rodembusch FS, dos Reis GS, de Alencar WS (2017) Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* 24:21807–21820. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9825-4>.

Wang Y, Wei W, Lin Y, Zhang M, Wang Y, Liu M (2020) Assembly of SPS/MgSi assisted by dopamine with excellent removal performance for ciprofloxacin. *J*

Environ Sci 94:111–118. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.016>.

Wang Q, Yang M, Qi X, Wang J, Sun K, Li Z, Deng G (2021) A novel graphene oxide decorated with halloysite nanotubes (HNTs/GO) composite used for the removal of levofloxacin and ciprofloxacin in a wide pH range. *New J Chem* 45:1–12. <https://doi.org/10.1039/d1nj03807a>.

Wang R, Ji M, Zhai H, Guo Y, Liu Y (2021) Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in WWTP effluent-receiving water bodies and reclaimed wastewater treatment plants. *Sci Total Environ* 796:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148919>.

Wu G, Ma J, Li S, Guan J, Jiang B, Wang L, Li J, Wang X, Chen L (2018) Magnetic copper-based metal-organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci* 528:360–371. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.105>.

Wu Y, Zheng H, Li H, Sun Y, Zhao C, Zhao R, Zhang C (2021) Magnetic nickel-cobalt sulfide/sodium dodecyl benzene sulfonate with excellent ciprofloxacin adsorption capacity and wide pH adaptability. *Chem Eng J* 426:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127208>.

Xikhongelo RV, Mtunzi FM, Diagboya PN, Olu-Owolabi BI, Düring RA (2021) Polyamidoamine-functionalized graphene oxide–SBA-15 mesoporous composite: adsorbent for aqueous arsenite, cadmium, ciprofloxacin, ivermectin, and tetracycline. *Ind Eng Chem Res* 60:3957–3968. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04902>.

Yadav A, Asthana A, Singh AK, Chakraborty R, Vidya SS, Susan MABH, Carabineiro SAC (2021) Adsorption of cationic dyes, drugs, and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/ β -cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies. *J Hazard Mater* 409:1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124840>.

Yang Q, Yu H, He Y, Liu Z, Qin C, Liu B, Li Y (2020) Porous three component hybrid hydrogen-bonded covalent organic polymers: design, synthesis and ciprofloxacin adsorption. *Eur Polymer J* 123:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109445>

Yazidi A, Sellaoui L, Badawi M, Lima EC, Bonilla-Petriciolet A, Thue PS, Cimirro NFGM (2020) Lamine AB (2020) Physicochemical interpretation of the adsorption of 4-Bromophenol and 4-chloroaniline on activated carbon. *J Environ Chem Eng* 8:104542. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104542>

Yu F, Chen D, Ma J (2018) Adsorptive removal of ciprofloxacin by ethylenediaminetetraacetic acid/b-cyclodextrin composite from aqueous solution. *New J Chem* 42:1–8. <https://doi.org/10.1039/c7nj03770h>

Yu D, He J, Xie T, Xu Q, Li G, Du L, Huang J, Yang J, Li W, Wang J (2022) Peroxymonosulfate activation using a composite of copper and nickel oxide coated on SBA-15 for the removal of sulfonamide antibiotics. *Environ Res* 206:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112301>

Material suplementar

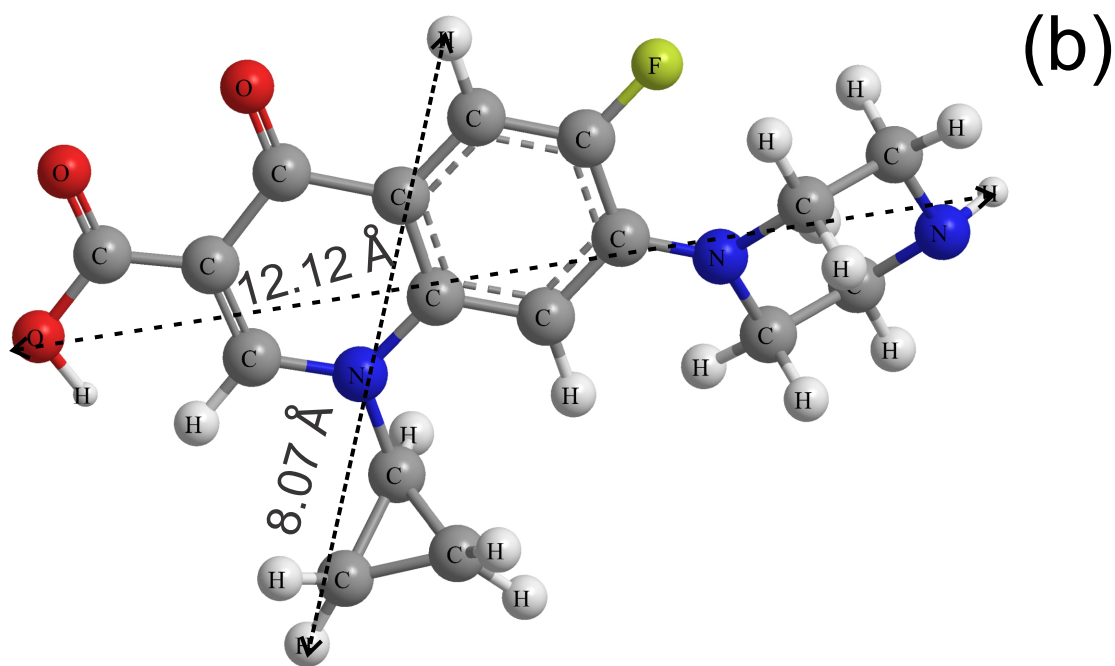
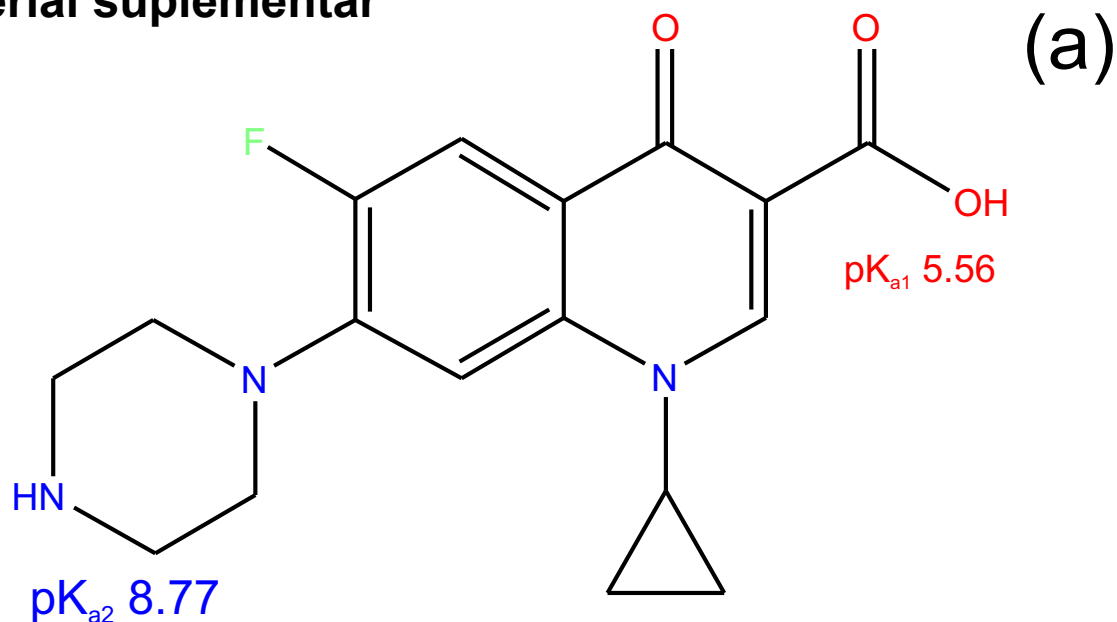


Fig S1- A- Structural Formula of CIP ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$;) pKa values are indicated in figure; B- optimized three-dimensional structural formula of CIP. The dimensions of the chemical molecule was calculated using MarvinSketch version 22.2.0. Molecular weight $331.347 \text{ g mol}^{-1}$; Van der Waals volume 282.61 \AA^3 ; van der Waals surface area 440.97 \AA^2 (pH 7.0); Polar surface area 72.88 \AA^2 (pH 7.0); Dipole Moment 16.09 Debye; Log P 0.28.

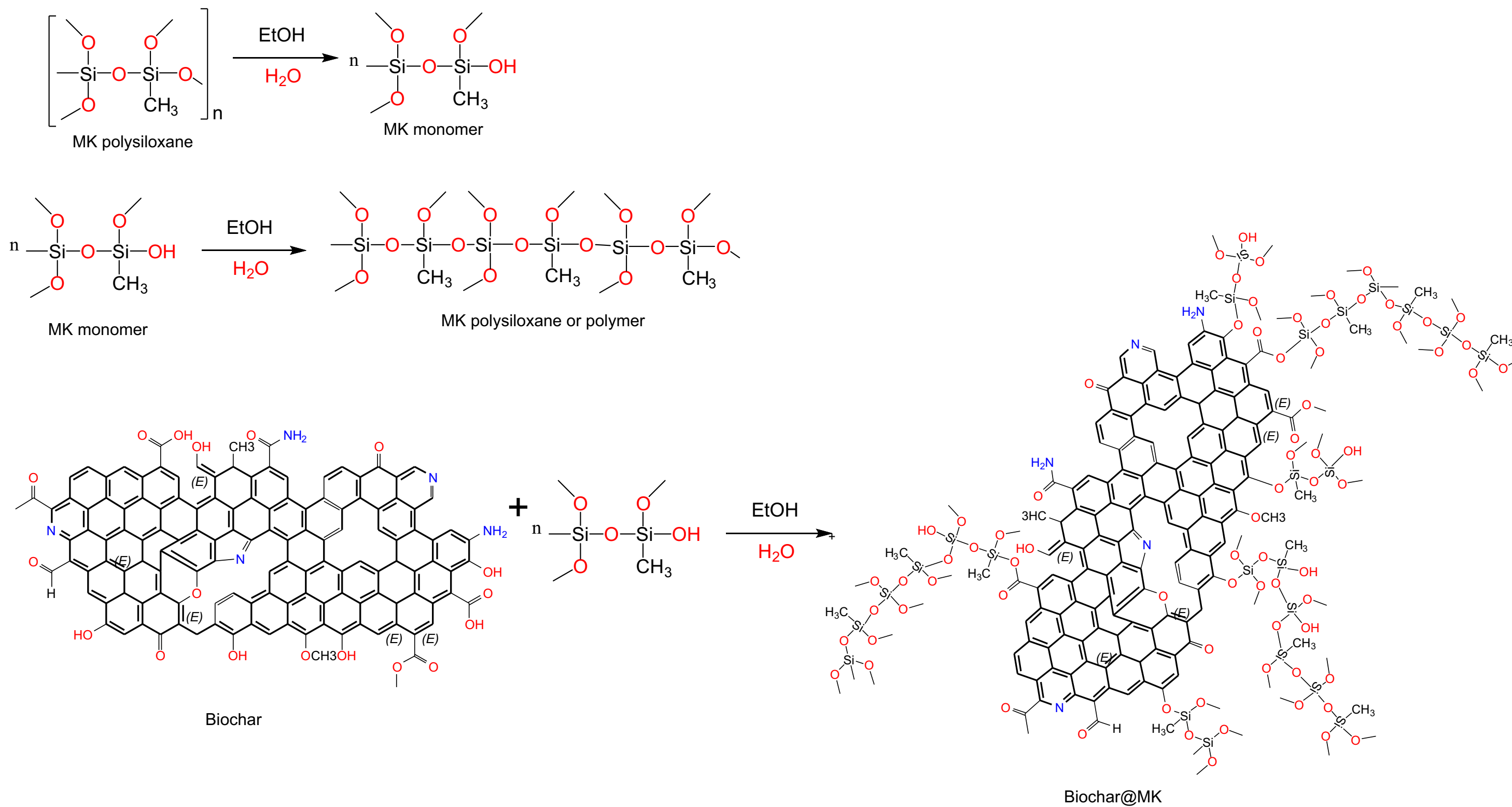


Fig S2. Scheme of production of biochar@MK.

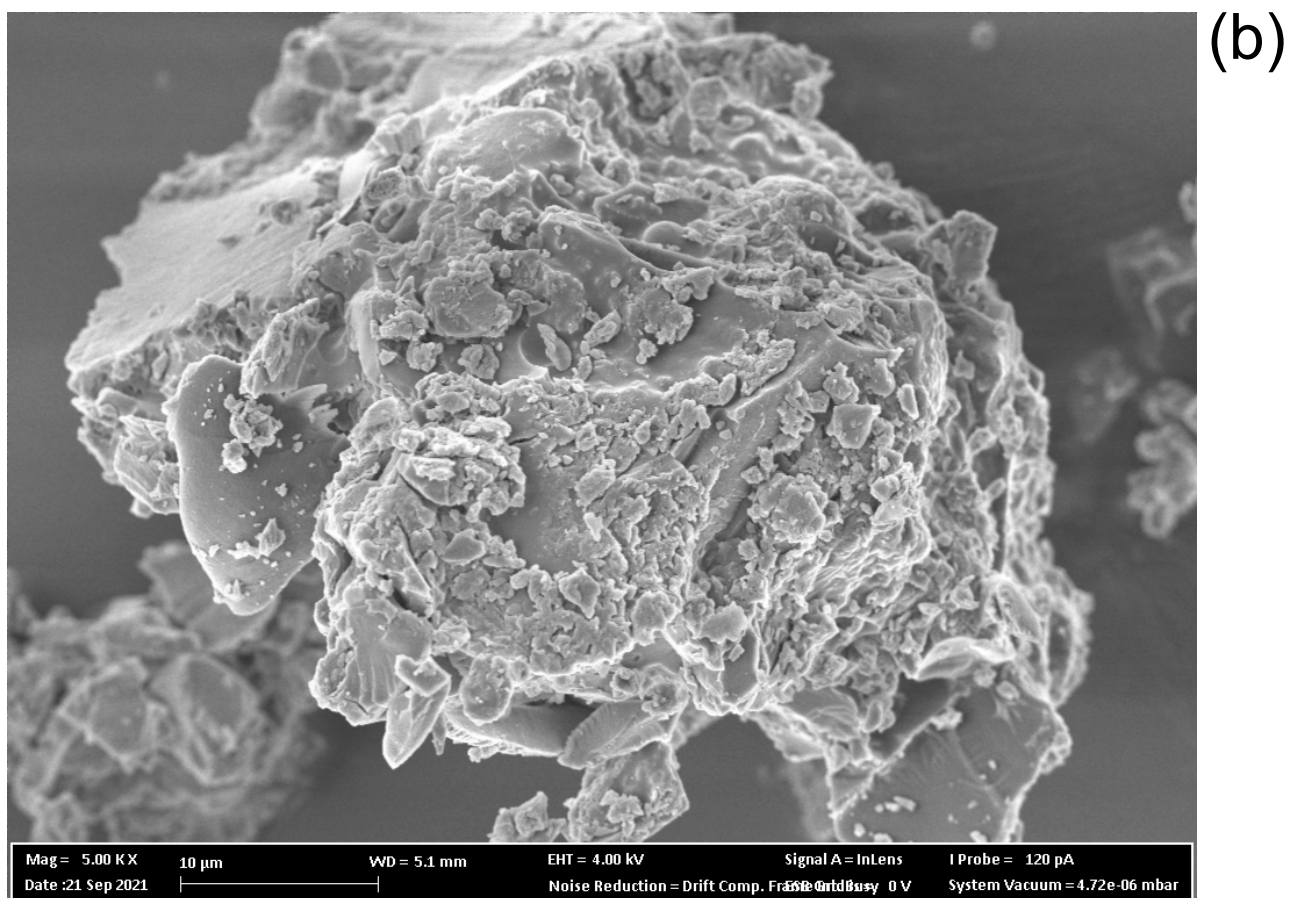
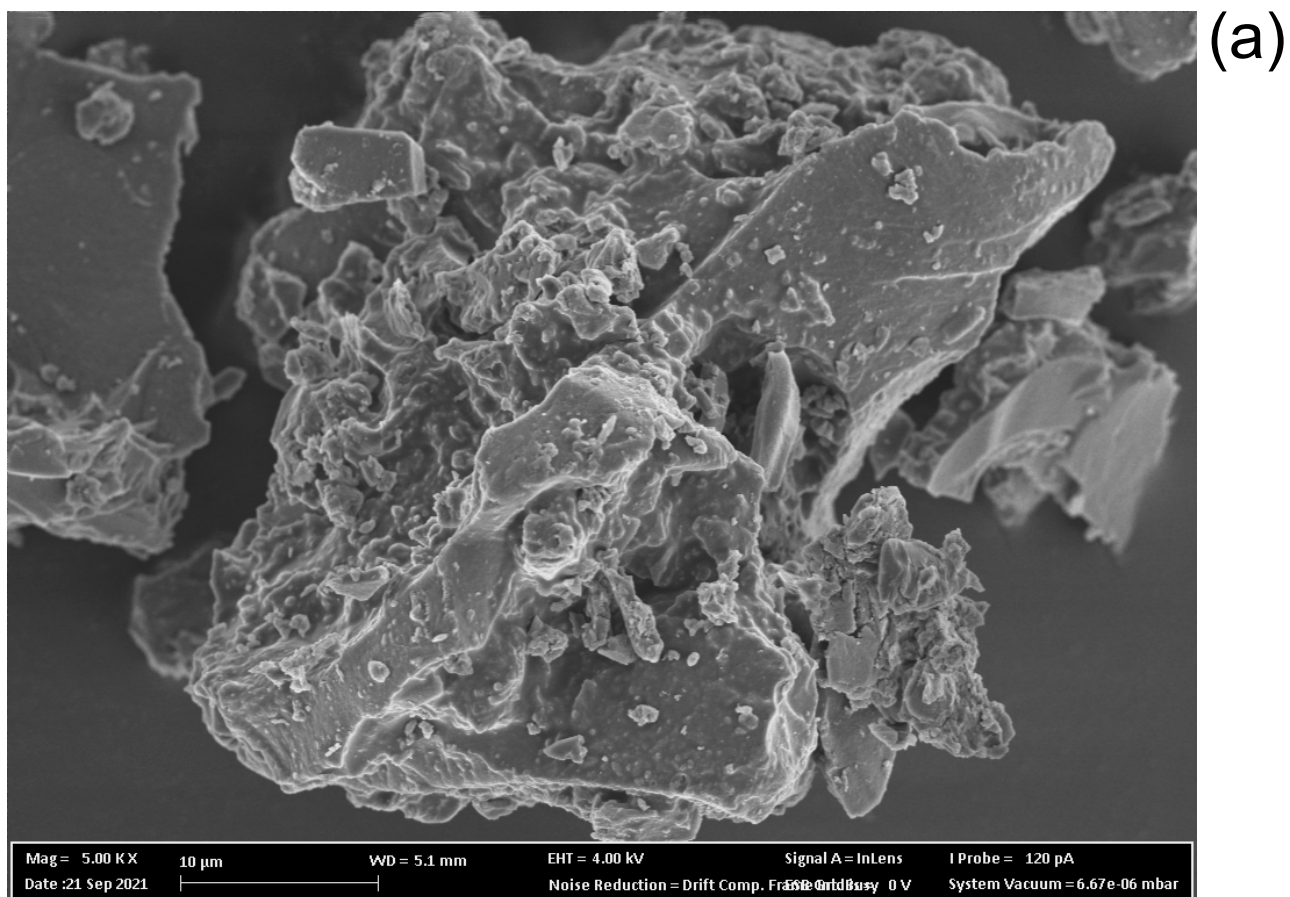


Fig S3. SEM images. (a) R_1 , (b) R_2 . Magnification 5,000X.

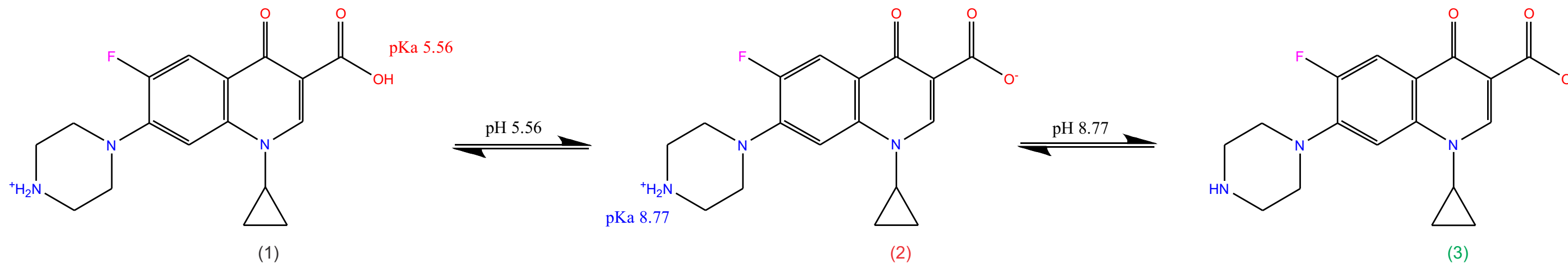
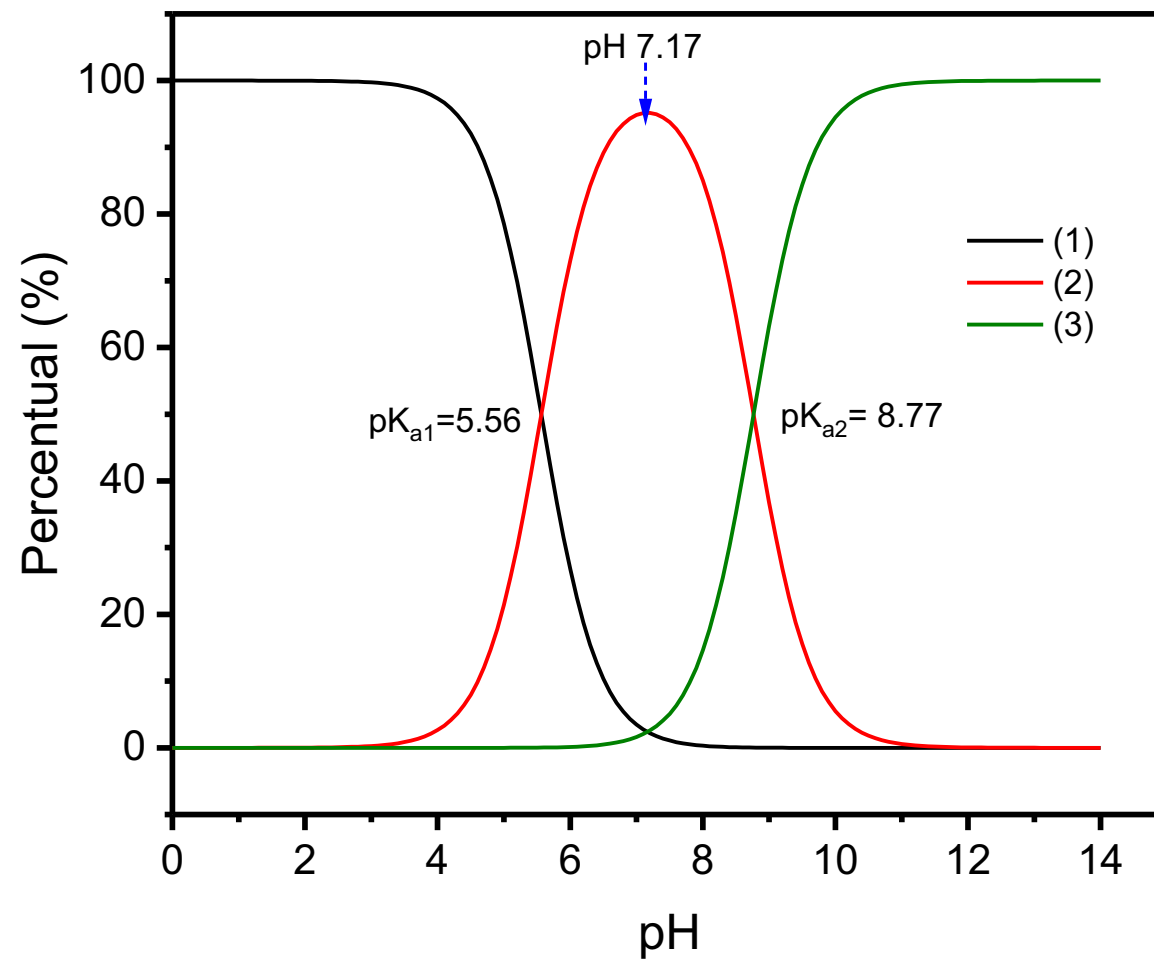


Fig S4. Ciprofloxacin species at different pH values.

4.3 ARTIGO 3

“Employ a Clay@TMSpDETA hybrid material as an adsorbent to remove textile dyes from wastewater effluents.” submetido para publicação.

ABSTRACT

A grafting of N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TMSPDETA) on natural clay was carried out to obtain an organic-inorganic hybrid clay material that was applied as an adsorbent to the uptake of Reactive Blue 19 (RB-19) and Reactive Green 19 (RG-19) dyes from aqueous wastewaters. This research demonstrates the effect of TMSPDETA contents on amino-functionalized clay materials' hydrophobic/hydrophilic behavior. The resultant material was utilized to uptake reactive dyes in aqueous solutions. The clay@TMSPDETA hybrid material was characterized by isotherm of adsorption and desorption of nitrogen, FTIR, elemental analysis, TGA, pH_{pzc}, total acidity, total basicity groups, and hydrophilic balance. The hybrid samples were more hydrophilic than the pristine clay for ratios from 0.1 up to 0.5 due to adding of amino groups to the pristine clay. FTIR spectra suggest that TMSPDETA was grafted onto the clay. The hybrid material presents a surface area 2.17-fold (42.7 m²/g) lower than pristine clay (92.7 m²/g). The total volume of pores of hybrid material was 0.0822 cm³/g, and the pristine clay material was 0.127 cm³/g corresponding to a diminution of the total pore volume (V_{tot}) of 1.54 times. The kinetic data followed the pseudo-second-order (PSO) model for RB-19 and RG-19 reactive dyes. The equilibrium data were better fitted to the Liu isotherm model, displaying a Q_{max} as 178.8 and 361.1 mg g⁻¹ for RB-19 and RG-19, respectively, at 20.0°C. The main mechanism of interactions of the reactive dyes with the hybrid clay is electrostatic interaction. The clay@TMSPDETA has a very good effect on treating synthetic dye-textile wastewater. The removal percentage of simulated wastewater was up to 97.67%.

Keywords: TMSPDETA; Organically-modified clays; Adsorption kinetics, Equilibrium, and thermodynamics; Reactive dyes; Synthetic effluents.

1 Introduction

The global market for dyes and pigments was valued at 36.4 billion US dollars in 2021 (Dyes & Pigments Market Size, 2022). Dyes manufacturers are concerned about dye toxicity and actively explore methods for avoiding dye releases to the environment during dye fabrication (Alderete et al., 2021; de Lima et al., 2007; Hessel et al., 2007; Kaledin et al., 2014). In addition, there is a great request for dye for diverse coloring kinds of stuff such as plastics, paints and coatings, and textiles (Dyes & Pigments Market Size, 2022). Therefore, the environment is prone to contamination with dyes from different industrial sources, where remarkable quantities of dyes are freed into water (Dyes & Pigments Market Size, 2022; Kocktürk et al., 2021). Textile is the principal industrial sector that utilizes approximately two-thirds of the dyes sold worldwide (Dyes & Pigments Market Size, 2022).

The reactive dyes class has a parcel of surpassing 56% of sales, taking into account all dyes commercialized in 2021 (Dyes & Pigments Market Size, 2022). Furthermore, this dye class includes dyes mainly employed for coloring fabrics (Matyjas and Rybicki, 2003). Reactive dyes are the most utilized class of dyes because they covalently bond with the cotton fiber (Dyes & Pigments Market Size, 2022; Matyjas and Rybicki, 2003). However, when reactive dyes are applied to tinting textiles, they do not tend to color attenuation and present a bright intensity range (Dyes & Pigments Market Size, 2022; Matyjas and Rybicki, 2003). Furthermore, though, reactive dyes are mainly utilized for coloring fabrics; 20-50% of reactive dyes are hydrolyzed during the dyeing process (Chen et al., 2015). Thus, high wastewater amounts containing dyes are produced, requiring additional abatement methods before being released to water reservoirs (Abdel-Ghani et al., 2019; Carijo et al., 2019; Praipipat et al., 2022; Teixeira et al., 2021; Wamba et al., 2017).

Reactive Blue 19 (RB-19; C.I.61200; Dye World variety (2022)). Reactive Blue 19) and Reactive Green 19 (RG-19; C.I.205075; Dye World variety (2022)). Reactive Green 19) dyes are largely used for coloring textiles. These dyes are utilized for coloring cotton (cellulose fibers), polyester, and a mixture of fabrics. These dyes are commercialized with different commercial names by more than 70 international suppliers (Dye World variety (2022)). Reactive Blue 19; Dye World variety (2022)). Reactive Green 19). Therefore, removing RB-19 and RG-19 dyes from aqueous effluents is relevant from an environmental viewpoint.

Removing dyes from aqueous effluents is very important because they are

highly toxic species (highly soluble in water) and can provoke mutagenicity and carcinogenicity (Alderete et al., 2021; de Lima et al., 2007; Kaledin et al., 2014; Koktürk et al., 2021). Therefore, aqueous effluents contaminated with dyes are commonly treated using microbiological biodegradation (Raqba et al., 2022; Singh et al., 2022), coagulation-flocculation (Beluci et al., 2019; Paixão et al., 2021), membrane filtration (Vatanpour et al., 2022; Mahdavi and Ghanbari, 2022), electrochemical degradation (Tang et al., 2022a, 2022b), ultrasound-assisted processes (Gündüz et al., 2022, Cai et al., 2020), Fenton-like process (Hassan, M.M.A, et al., 2022; Hassan, A.A., et al., 2022), and adsorption (Leite et al., 2017; Qiao et al., 2022; Wang et al., 2022; Mohammed et al., 2022)

Adsorption is the procedure mostly used for the removal of an adsorbate (Leite et al., 2017; Qiao et al., 2022) due to its easy operation, low initial implementation costs, decrease in the availability of the adsorbate after the treatment, significant diminishment in the effluent volume after the adsorption process, and the adsorbent could be regenerated (Rahmani-Sani et al., 2020; Cimirro et al., 2022).

Natural clays are useful adsorbents for uptaking organic species from aqueous wastewater (França et al., 2022; Chang et al., 2022). However, the sorption capacity of clay could be remarkably increased when the clay is chemically modified (Thue et al., 2018) or composites of clays with other materials are produced (Hocine et al., 2023; Joshi et al., 2022). The functionalization with organosilanes is a very employed methodology for functionalizing silica materials (Li et al., 2020; Peng et al., 2022), being APTES (3-aminopropyl-triethoxysilane), one of the most employed organosilanes for grafting in different supports (Leite et al., 2017; Wamba et al., 2017; Carijo et al., 2019, Teixeira et al., 2021) forming a terminal amino group (Lima, V.V.C., et al., 2019; Thue et al., 2018; Caicedo et al., 2020). Conversely, the use of N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TMSPDETA) organosilane material was not thoroughly used for grafting it on different supports (Janik et al., 2018; Ghorbani et al., 2016; Ghorban and Nowee, 2015; Lee et al., 2011; Kim et al., 2011). TMSPDETA is basically utilized for modifying supports with the intention of metallic ion uptake (Janik et al., 2018; Ghorbani et al., 2016; Ghorban and Nowee, 2015; Lee et al., 2011). To the best of our knowledge, there is only one paper (Kim et al., 2011) where this organosilane functionalizes zeolites and silicate materials, and the adsorbents were employed for formaldehyde adsorption. There is no report in the literature using TMSPDETA grafted material to uptake any dye molecule.

In this paper, we proposed grafting TMSPDETA on natural clay. Screening experiments demonstrated that clay@TMSPDETA-0.1 is the best cost/benefit relationship as an adsorbent for removing RB-19 and RG-19 dyes from water. This paper shows that clay@TMSPDETA-0.1 adsorbent augmented the maximum sorption capacity of clay adsorbent up to 3.7 fold of RB-19 and 9.4-fold of RG-19, considering the pristine clay material. This significant behavior led to the proposed adsorbent being a candidate for being used in the real treatment of contaminated wastewater. This paper combines the uptake of reactive dyes from aqueous wastewater with chemically modified clay fabricated in a single stage, with outstanding sorption capacities for being utilized in real wastewater treatment.

2 Materials and Methods

2.1 Chemicals.

All solutions were prepared using deionized water. Reactive Blue 19 (RB-19; C.I.61200; $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3^-$ 626.533 g mol⁻¹) and Reactive Green 19 (RG-19; C.I.205075; $C_{40}H_{23}Cl_2N_{15}Na_6O_{19}S_6^-$ 1418.909 g mol⁻¹) (Fig. S1) were supplied by Sigma-Aldrich at >95% purity. The chemicals N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TMSPDETA; 99%), ethyl alcohol, and aqueous ammonia (28% weight) were supplied by Sigma-Aldrich. The pH values of the working solutions were adjusted using 0.1 mol L⁻¹ of NaOH or HCl (Synth).

2.2 Preparation of clay@TMSPDETA

Natural clay was obtained from Cameroon and treated as described elsewhere (Thue et al., 2018).

The grafting of TMSPDETA and clay was produced under basic catalysis (NH₄OH) for the hydrolysis and polycondensation of the amino silane (Wamba et al., 2017; Lima, V.V.C., et al., 2019). First, an amount of 2.0 g of clay was mixed in 25 mL of ethyl alcohol. In the next step, 20 μL of aqueous ammonia was added to the mixture, followed by 0.20 g of TMSPDETA. Then, the reactional mixture was agitated at 72°C for 48 h under magnetic agitation, forming the hybrid clay@TMSPDETA in a unique step (Thue et al., 2018; Teixeira et al., 2021, see Fig S2). Next, the obtained material was thoroughly washed with water, followed by cold ethyl alcohol to remove any unreacted siloxane material. Then, clay@TMSPDETA material was dried for 16 h at

90°C in an electric oven. The hybrid material was defined as clay@TMSPDETA-0.1. By using a similar procedure, the clay@TMSPDETA-0.25, clay@TMSPDETA-0.5, and clay@TMSPDETA-1.0 were synthesized using 2.0 g of clay and 0.50, 1.0, and 2.0 g of TMSPDETA, respectively.

2.3 Preliminary adsorption experiments- screening of the best adsorbent material.

These preliminary experiments were performed to establish the best sorption capacity of the prepared adsorbent materials to remove RB-19 and RG-19 dyes.

An amount of 30.0 mg of each clay@TMSPDETA-X ($x=0.1; 0.25; 0.50; 1.0$) and unmodified clay was placed in 50 mL flat-bottom Falcon tubes with 20.0 mL of 300 mg L⁻¹ of RB-19 and RG-19 dye solutions at pH 2.0 (Teixeira et al., 2021). The tubes were shaken at 25°C for 20 h to ensure that the saturation of the adsorption sites was reached for all the materials. After it, the adsorbents were separated from the solutions by centrifugation (Thue et al., 2020), and the concentrations of the dyes remaining in the solution were measured by visible spectrophotometry (see Supplementary Material). The sorption capacity and removal percentage were measured as described in Supplementary Material.

2.4 Characterization of the clay@TMSPDETA-0.1

Based on the screening of the best adsorbent material, the clay@TMSPDETA-0.1 was characterized as described below:

The isotherms of adsorption and desorption of N₂ were realized to attain the data of textural characterization. These experiments utilized a volumetric analyzer provided by Micromeritics Instrument. The textural characteristics (BET surface area (S_{BET}), total pore volume (V_{tot}), and pore size distribution (PSD)) were obtained employing the BET multipoint method (Thommes et al., 2015), and the PSD was obtained using the BJH method (Haghighatju et al., 2017) and DFT Method (Jagiello and Thommes, 2004).

The identification of functional groups on the surfaces of the samples was explored employing Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectrometer (Bruker, model alpha) in the range 4000–400 cm⁻¹ (Leite et al., 2018).

The clay materials' pHpzc and hydrophobicity index (HI) were acquired according to the literature (Thue et al., 2017; Cimirro et al., 2022; dos Reis et al., 2016).

The thermal stability of the clay@TMSPDETA-0.1 was obtained by thermal gravimetric analysis using TA equipment (model SDT Q600). The heating program utilized was heating from 20° to 800 °C at a rate of 10°C min⁻¹ (nitrogen stream) and from 800° to 1000°C at 10°C min⁻¹ (synthetic air stream) (Cunha et al., 2020).

The particle size of the samples was determined by laser diffraction using a particle size analyzer provided by Anton-Paar (model PSA 1090L).

2.5 Batch-contact adsorption experiments and statistics

The batch adsorption experiments are detailed in Supplementary Material (Thue et al., 2018; Cimirro et al., 2022). In addition, the adsorption data were statistically evaluated, as detailed in Supplementary Materials (Abdel-Ghani et al., 2009, Lima et al., 2021a; 2021b).

2.6 Adsorption kinetics, equilibrium, and thermodynamics

The kinetic adsorption data were evaluated using pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO), and Avrami fractional-order models (Lima, E.C. et al., 2021a, 2021b).

The isotherms were explored employing the nonlinear isotherm models of Freundlich, Langmuir, and Liu (Lima, E.C. et al., 2021a).

The adsorption thermodynamics was attained by the van't Hoff approach (Lima et al., 2020), whose equilibrium constant was accessed from the best equilibrium constant obtained in the isotherms from 283-318 K (Lima, E.C. et al., 2019a, 2019b, 2021a). Details of these models are given in the Supplementary Material.

2.7. Simulated effluent

Simulated effluents were prepared to verify how the adsorbent's performance is affected when a complex matrix of industrial effluent is utilized; for details, see Supplementary Material (Wamba et al., 2017; Teixeira et al., 2021, Leite et al., 2017, Thue et al., 2018).

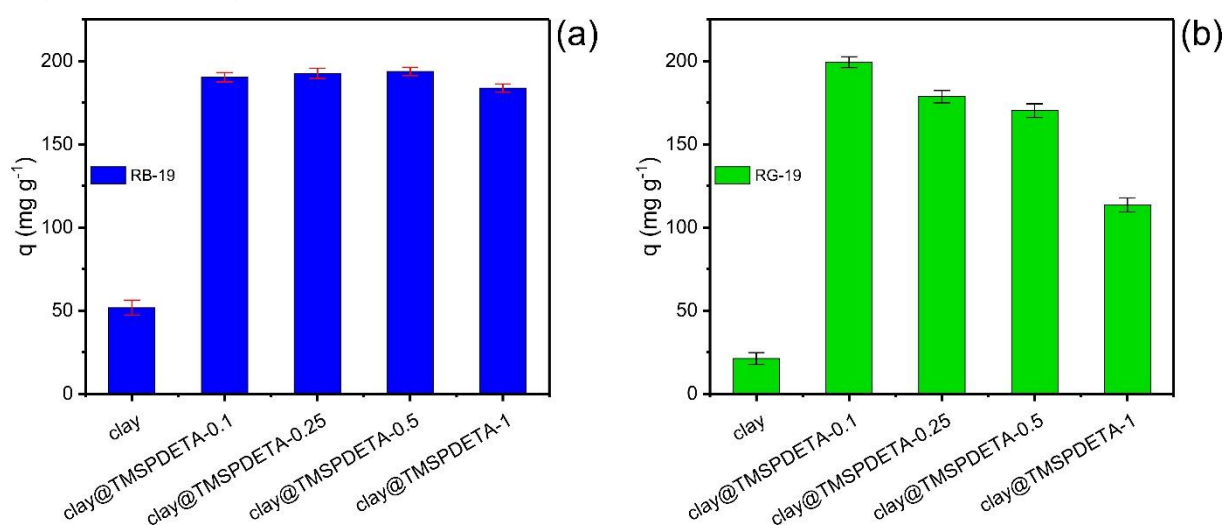
3 Results and discussion

3.1 Preliminary experiments of clay@TMSPDETA-X for adsorption of reactive dyes

Preliminary experiments of the five adsorbents (raw clay, clay@TMSPDETA-0.10, clay@TMSPDETA-0.25, clay@TMSPDETA-0.50, clay@TMSPDETA-1.0) as adsorbents for adsorbing RB-19 and RG-19 reactive dyes from aqueous solutions were performed (Fig 1). This preliminary study is fundamental to identifying the adsorbents that remarkably uptake the reactive dyes. All clay adsorbent materials clay@TMSPDETA-X (X= 0.10, 0.25, 0.50, and 1.0) had a remarkable increase in the sorption capacity compared to the raw clay (3.7 times for RB-19 and 9.4-times for RG-19). However, the difference in the performance of uptaking the dyes was different for RB-19 and RG-19. The second dye is larger (see Fig S1), and the best adsorbent was clay@TMSPDETA-0.10. For all other clay@TMSPDETA-X adsorbents, the uptake of RG-19 decreased, as already observed for other silylating agents (Teixeira et al., 2021; Lima, V.V.C., et al., 2019).

For the RB-19 dyes, no remarkable differences were observed for all clay materials containing TMSPDETA as a silylating agent. This fact could be assigned that RB-19 dye is shorter than RG-19 (Fig S1). Compared with other silylating agents such as APTES, higher amounts of TMSPDETA (higher than 1:1 with clay) were not tested because it would facilitate the production of TMSPDETA oligomers that would not react with the Si-OH and Al-OH terminal groups of clay material (Thue et al., 2018). Also, using a lower percentage of TMSPDETA is advantageous from an economic viewpoint; for continuing this work, only clay@TMSPDETA-0.1 was utilized.

Fig 1. Screening of clay@TMSPDETA-x for removal of (a) RB-19; (b) RG-19 dyes



3.2 Chemical nature of the clay@TMSPDETA-0.1 surface

An important characteristic of the surface of the adsorbent is its hydrophobic/hydrophilic balance (HI) (Cimirro et al., 2022; dos Reis et al., 2016), which is defined as:

$$HI = \frac{\text{amount of } n\text{-heptane vapor (mg)} / \text{adsorbent mass (g)}}{\text{amount of water vapor (mg)} / \text{adsorbent mass (g)}} \quad (1)$$

Inserting silyl propyl diethylenetriamine (Fig S2) groups into clay materials will provoke changes in the HI values. This is because the three amino groups (two NH and one terminal NH₂) are hydrophilic; however, the propyl (C₃H₆) and two diethyl (C₂H₄) groups are hydrophobic (Table S2). In sum, for each TMSPDETA group grafted on the clay surface, there is an increase of C₇H₁₄ atoms that are nonpolar and N₃H₄ atoms that are polar (Fig S2).

The value of HI of clay@TMSPDETA-0.1 decreased by 8.24% concerning pristine clay; the clay@TMSPDETA-0.25 decreased by 16.36% to clay; clay@TMSPDETA-0.5 decreased by 23.15% to clay material, and clay@TMSPDETA-1.0 increased by 18.79% in the HI value to pristine clay.

The clay materials depicted in Table S2 have HI values in the interval of 0.634 to 0.980, meaning that the clay materials can adsorb more water vapor than the n-heptane vapor (Cimirro et al., 2022; Cunha et al., 2020).

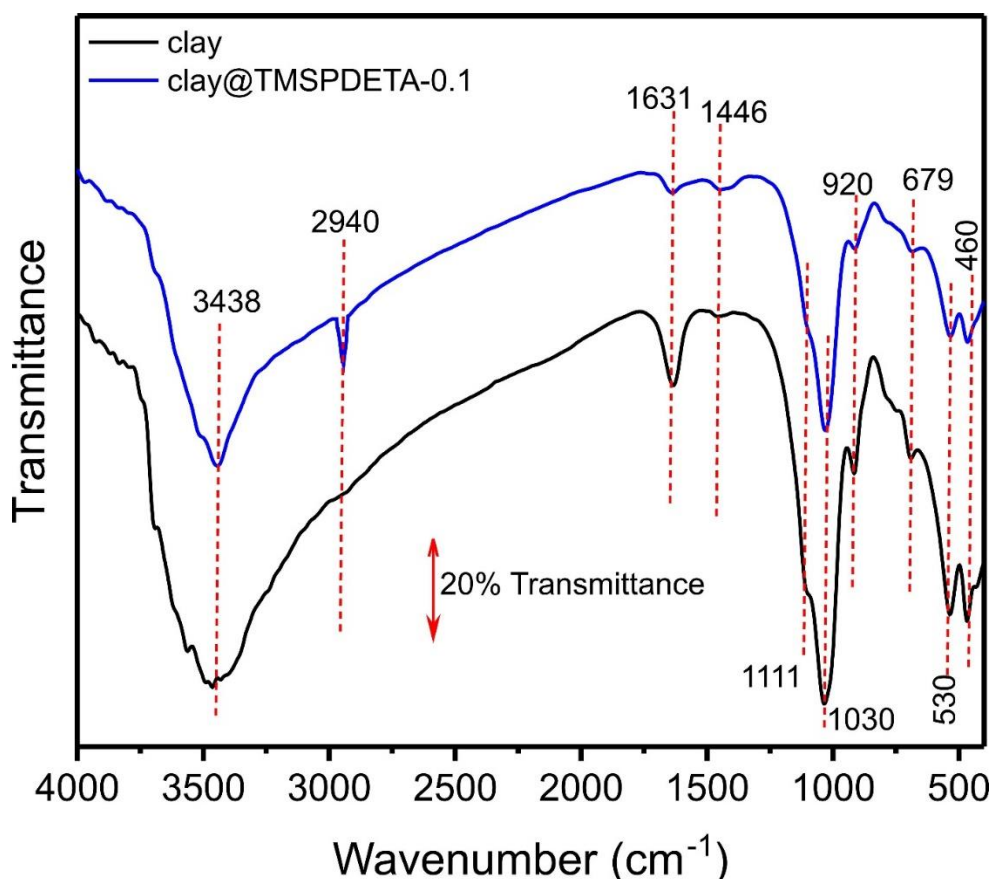
The HI value is a fundamental parameter of an adsorbent because it helps the comprehension of the mechanism of adsorption concerning polar and nonpolar groups such as RB-19 and RG-19 reactive dyes. The mechanism of adsorption of an adsorbent is influenced by the chemical nature of the adsorbate species and the adsorbent (Leite et al., 2017, 2018; dos Reis et al., 2016).

3.3 FTIR analysis of clay@TMSPDETA-0.1 and clay

The functional groups of clay@TMSPDETA-0.1 and clay were analyzed by infrared spectroscopy from 4000 to 400 cm⁻¹ (see Fig 2). No significant changes in the FTIR spectra of clay@TMSPDETA-0.1 and clay are observed. Some band shifts (≈ 3-4 cm⁻¹) could occur between these two samples, but this difference is not significant, considering the 4 cm⁻¹ default instrumental resolution (Lima et al., 2022). Only band shifts ≥ 12 cm⁻¹ could be considered when KBr pellets are utilized (Lima et al., 2022). The band at 3438 cm⁻¹ is assigned to the -OH bond in the Si-OH of silicates (Ellerbrock

et al., 2022). In addition, the -NH₂ and -NH bands of the clay@TMSPDETA-0.1 overlap with the -OH group, which is not possible to verify this band. The clay@TMSPDETA-0.1 has a peak at 2940 cm⁻¹ that is assigned to C-H asymmetric stretch (Cimirro et al., 2022; Feitoza et al., 2022). The clay@TMSPDETA-0.1 and clay have a band at 1631 cm⁻¹ assigned to the coordinated molecular water within the silicate structure (Ellerbrock et al., 2022). A band at 1446 cm⁻¹ is assigned to Si-O⁻ Ca²⁺ or Si-O⁻ Na⁺ (Ellerbrock et al., 2022) and is present in both clay materials. A shoulder at 1111 cm⁻¹ and a strong band at 1030 cm⁻¹ are attributed to the Si-O-Si of the clay materials (Ellerbrock et al., 2022). The band at 920 cm⁻¹ is assigned to the Si-OH bond stretch (Ellerbrock et al., 2022). The bands at 530 and 679 cm⁻¹ could be attributed to Si-O-Al (Ellerbrock et al., 2022) present in aluminosilicate materials and Ca-O and Fe-O, which are common in clay materials (Ellerbrock et al., 2022). The signal at 460 cm⁻¹ assigned to Ca-O and Fe-O is also commonly present in clay materials (Ellerbrock et al., 2022).

Fig 2. FTIR spectra of clay and clay@TMSPDETA-0.1 materials

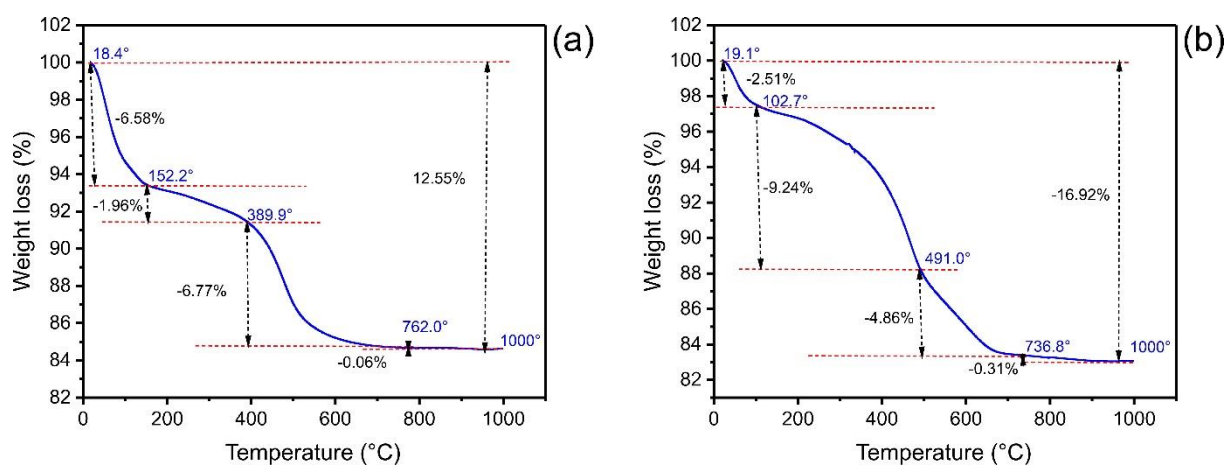


3.4 TGA analysis

The thermal gravimetric analysis can provide the number of grafted TMSPDETA groups on the clay (Thue et al., 2020, Cunha et al., 2020). The TGA analysis of clay

and clay@TMSPDETA-0.1 are depicted in Fig 3.

Fig 3. TGA analysis. (a)- TGA of clay; (b) TGA analysis of clay@TMSPDETA-0.1



The TGA analysis of clay and clay@TMSPDETA-0.1 were acquired employing two different gas atmospheres. From 20° C up to 800°C was utilized N₂ (10 mL min⁻¹) and from 800° to 1000°C synthetic air (10°C min⁻¹) (Thue et al., 2020; Leite et al., 2017). This gas utilization aims to study the thermal stability of the adsorbent materials under an inert atmosphere up to 800°C, and subsequently, the synthetic air will thermally degrade all the organic compounds producing inorganic ashes (Thue et al., 2020; Leite et al., 2017;).

The amount of TMSPDETA groups grafted on clay material was obtained by the subtraction of the residual clay mass (87.45%) and the residual mass left in the clay@TMSPDETA-0.1 (83.08%) at 1000°C (Cimirro et al., 2022; Leite et al., 2017). This difference in the contents of additional silica found in the clay@TMSPDETA-0.1 corresponds to the number of grafted TMSPDETA groups on the clay material, which was 0.574 mmol g⁻¹ (Cimirro et al., 2022; Leite et al., 2017).

It is also remarkable to state that both materials present similar thermal behavior (Fig 3). Both materials presented four steps of weight loss. The first step (up to 152.2°C for clay and 102.7° clay@TMSPDETA-01) is assigned to moisture and interstitial waters of materials (Leite et al., 2017, 2018; Cunha et al., 2020; Thue et al., 2018). The second weight loss step (up to 389.9°C for clay and up to 491°C for the hybrid material) corresponds to the losses of water trapped in the clay structure (Leite et al., 2017, 2018; Cunha et al., 2020) and some part of the TMSPDETA groups grafted to the silica (Thue et al., 2018). The third stage (up to 762.0° C for clay and up to 736.8°C clay@TMSPDETA-0.1) is assigned the weight loss of the

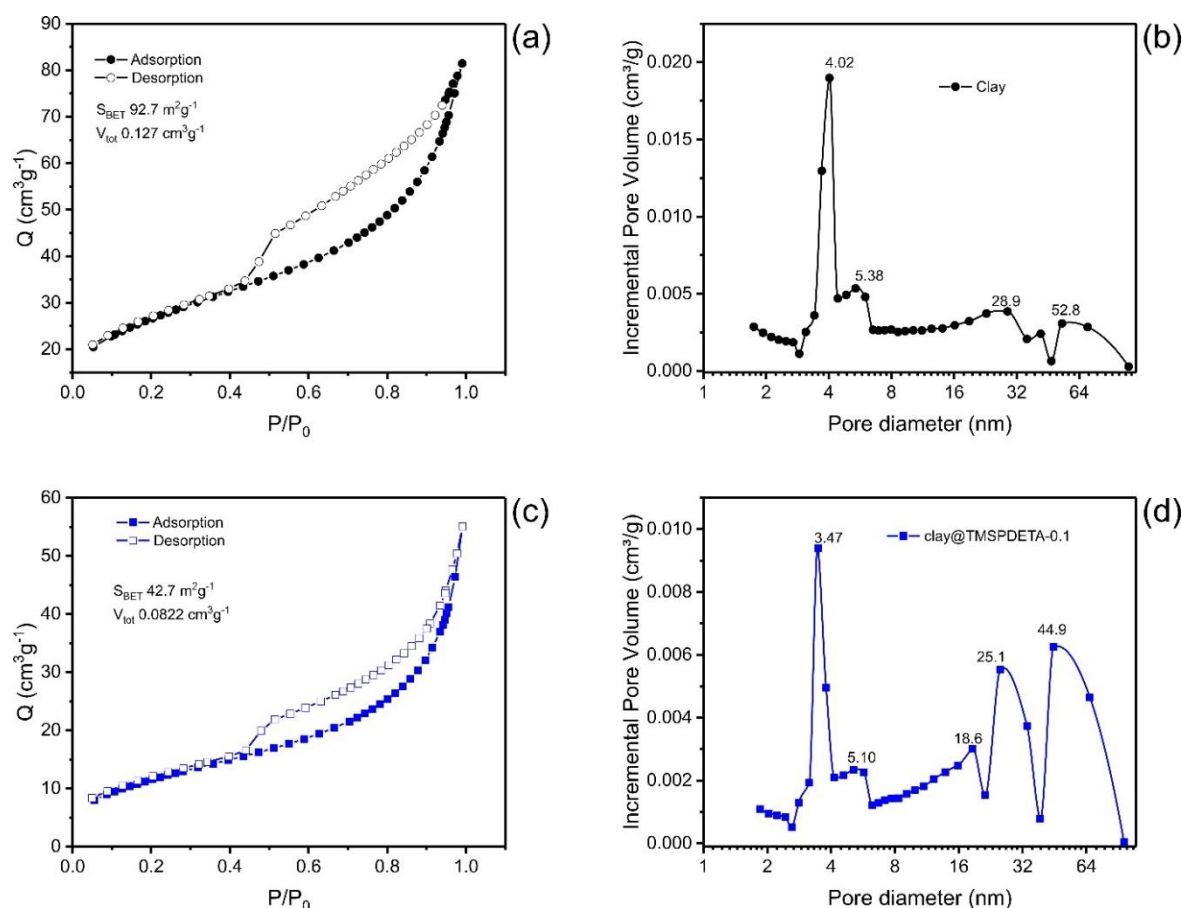
dehydroxylation of SiOH and AlOH groups of the external surface of the clay material, some dihydroxylation of SiOH and AlOH groups in the interlayer spaces, and also the unreacted SiOH and AlOH in the inner surface of the clay mineral (Yua et al., 2014). In the fourth stage, all organic material was completely oxidized, forming a residue containing mainly silica, alumina, calcium oxide, iron oxide, and magnesium oxide (Thue et al., 2018).

The XRF of the clay and clay@TMSPDETA-0.1 are presented in Table S3. The contents of both these samples are different, mainly in the CO₂ contents that increased by 17.0143%. Making the stoichiometric conversion of CO₂ into C corresponds to an increase of 4.6446% in carbon. Again, making the conversion of C to the TMSPDETA group, 4.6446%C corresponds to 13.0551% TMSPDETA. The conversion in mmol/g corresponds to 0.552 mmol/g of TMSPDETA grafted on clay material. Compared with TGA analysis, the contents of TMSPDETA groups attached to clay were 0.574 mmol g⁻¹; these values are in very good agreement with those obtained by XRF analysis.

3.5 Textural characteristics

The N₂ isotherms of adsorption and desorption curves, as well as the pore size distribution curves for clay and clay@TMSPDETA-0.1, are presented in Fig 4.

Fig 4. Isotherm of adsorption (a, c) and pore size distribution curves (b, d)



The BET surface areas (S_{BET}) were 92.7 (clay) and 42.7 m^2g^{-1} (clay@TMSPDETA-0.1); the total pore volumes (V_{tot}) were 0.127 (clay) and 0.0822 cm^3g^{-1} (clay@TMSPDETA-0.1). The N_2 isotherm of adsorption and desorption of clay and hybrid materials are classified as type IVa (Thommes et al., 2015). The linear part of the isotherm up to P/P_0 0.4 is assigned to the N_2 monolayer adsorbed for the clay and hybrid clay materials (Thommes et al., 2015). The isotherm type IV is representative of mesoporous materials (Thommes et al., 2015). Also, the PSD curves (Fig 4B and 4D) show that clay and hybrid clay materials have a fraction of mesopores and a small part of macropores.

Albeit the S_{BET} and V_{tot} of clay@TMSPDETA-0.1 are not expressive compared to activated biochars (Leite et al., 2018; Cunha et al., 2020), some pore-filling mechanisms should account for the uptake of the dye adsorbates by the adsorbent (Caicedo et al., 2020).

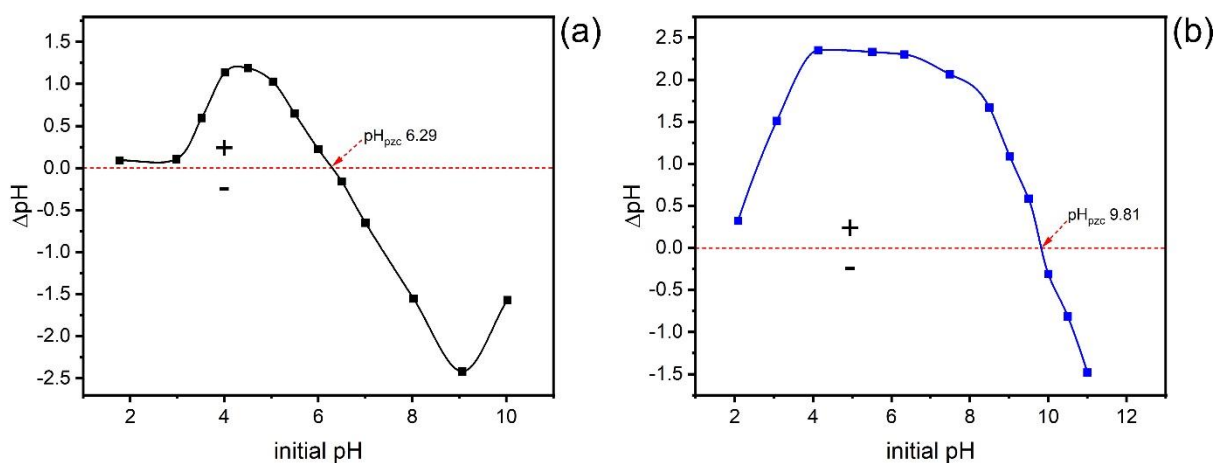
The particle size distribution of the clay and clay@TMSPDETA-0.1 was determined using laser diffraction. Most particle sizes are within 2-50 μm for both materials (80.72% clay and 89.74% clay@TMSPDETA-0.1). The percentages > 100 μm are zero; for 0.01 μm to 2 μm , the percentages of particle size are 19.28% (clay) and

10.26% (clay@TMSPDETA-0). The decrease of the fraction 0.01-2 μm and the increase in the percentage of 2-50 μm of the hybrid material suggest that the grafting of TMSPDETA groups onto clay particles increased the material particle size.

3.6 Acidity of the clay and hybrid materials

The pH_{pzc} of clay and clay@TMSPDETA-0.1 are shown in Fig 5. The grafting of TMSPDETA groups onto clay material shifts the pH_{pzc} from 6.69 to 9.81. Using the software Mavin Sketch 22.18.0, it is possible to simulate values of pK_a of clay@TMSPDETA-0.1 (Fig S3). The pK_a of the NH group range from 9.11-9.77 for the first amino group closer to the silane, 4.09-4.69 to the intermediate NH group, 8.84-9.60 to the terminal NH_2 group, and 6.94-10.39 for terminal Si-OH groups. The software Mavin Sketch 22.18.0 also allows us to estimate the isoelectric point of the clay@TMSPDETA-0.1, which was 8.88 (see Fig S3). Therefore, the value of pH_{pzc} of clay@TMSPDETA-0.1 of 9.81 is expected considering the estimation of pK_a and isoelectric point values of the hybrid material made by the software Mavin Sketch 22.11.0.

Fig 5. pH_{pzc} of materials. (a) clay; (b) clay@TMSPDETA-0.1



For RB-19 and RG-19 dye solutions at pH lower than 9.81, the surface of the clay@TMSPDETA-0.1 will possess a surface with positive charges. Conversely, for a pH higher than 9.81, the surface of clay@TMSPDETA-0.1 will have negative charges (Feitoza et al., 2022).

It is remarkable to highlight the increment in the values of pH_{pzc} for clay@TMSPDETA-0.1 concerning the pristine clay. The grafting of TMSPDETA groups onto the clay significantly augments the material's basicity by introducing 3 amino

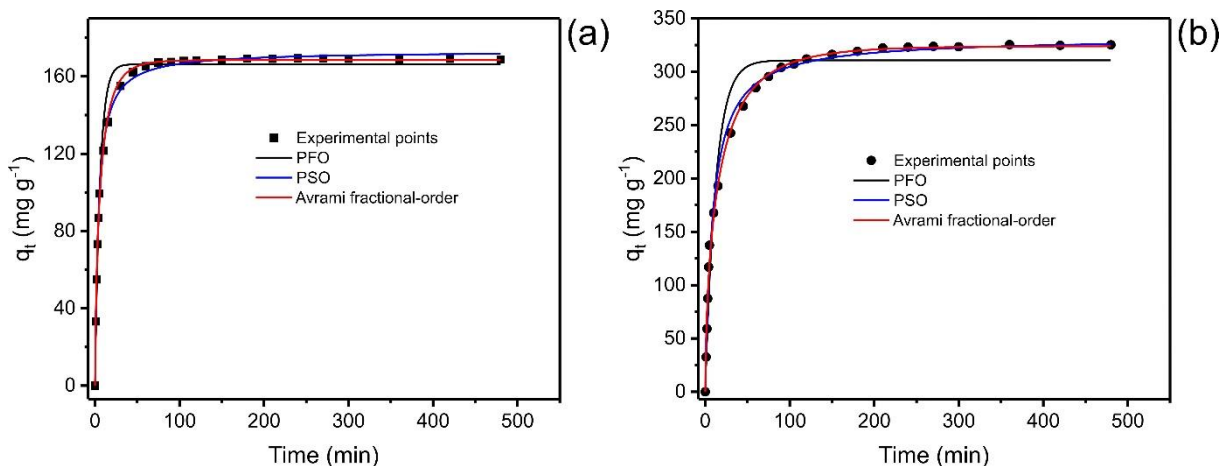
groups per TMSPDETA group attached to the clay material. The values of the TMSPDETA group grafted on the clay material were within 0.552-0.574 mmol.g⁻¹. Therefore, the N groups present in the hybrid material are expected to be within 1.656-1.722 mmol.g⁻¹.

The effect of the initial pH of adsorbate solutions on the sorption capacity of clay@TMSPDETA-0.1 for RB-19 and RG-19 dyes is shown in Fig S4. As can be seen, the maximum sorption capacity was observed at pH 2.0 for RB-19 and RG-19 dyes. It is well known that amino groups in highly acidic medium (pH 2) are present as R₂NH₂⁺ for the intermediate chain amino groups and as RNH₃⁺ for terminal amino groups (Leite et al., 2017). Therefore, both dyes at pH 2.0 are negatively charged since the pK_a values of sulfonic groups of RB-19 and RG-19 are always < 0 (Fig S1). Therefore, at this pH value, an electrostatic attraction of negatively charged dyes and positively charged clay@TMSPDETA-0.1 adsorbent takes place. However, as the pH of the dye solutions increases, the adsorbent's total positive charge decreases, diminishing the uptake of both reactive dyes. This behavior is typical of the uptake of sulfonic-group anionic dyes onto different adsorbents (Carijo et al., 2019; Leite et al., 2017; Lima et al., 2019). Therefore, for continuing this paper, the initial pH of the dyes solutions was fixed at 2.0 to keep a good sorption capacity of the adsorbent without its degradation (Carijo et al., 2019; Leite et al., 2017; Lima, V.V.C., et al., 2019).

3.7 Kinetic experiments

The kinetics data of RB-19 and RG-19 dyes uptake on clay@TMSPDETA-0.1 adsorbent material were performed using PFO, PSO, and Avrami-fractional order (Lima et al., 2021a; see Fig 6) and the kinetic data are shown in Table S4.

Fig 6. Kinetics of adsorption of 700 mg L⁻¹ RB-19 (a) and RG-19 (b) onto clay@TMSPDETA-0.1



Looking at Fig 6, the PFO did not suitably fit the kinetic data. Visually, the experimental data seems to follow the Avrami-fractional order or PSO. However, to define a better kinetic model, it needs to interpret the statistical parameters shown in Table S4. R^2_{adj} , SD, and mainly BIC values (Lima et al. 2021a, 2021b) indicate how to obtain the best kinetic model to explain the experimental data.

For RB-19 dye, the PSO kinetic model was the best because R^2_{adj} values were nearer to unity, the lowest values of SD were obtained, and the ΔBIC between PSO and Avrami-fractional order was 9.724, indicating that there is a strong possibility of PSO kinetic model be the best-fitted model (Lima et al., 2021a, 2021b).

On the other hand, for RG-19, the SD values for Avrami-fractional order also were slightly better than PSO. The ΔBIC between Avrami and PSO was only 0.2011, indicating no remarkable difference between these two kinetic models. Considering that PSO kinetic model is simpler than the Avrami-fractional order, it could be supposed that PSO kinetic model can be used to interpret both mechanisms of adsorption of RB-19 and RG-19 reactive dyes onto clay@TMSPEDETA-0.1 (Lima et al. 2021a).

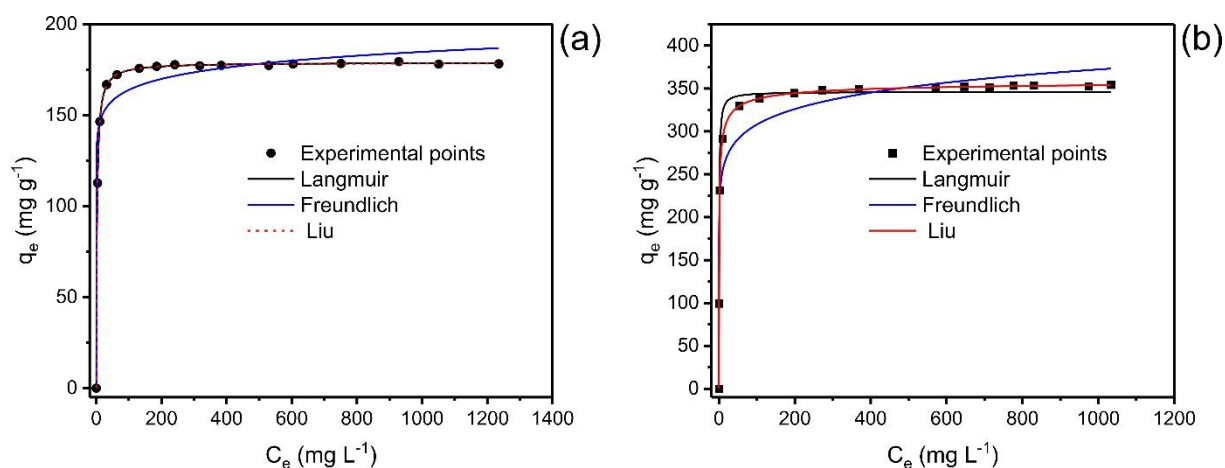
Taking into account that different kinetic models have different units of constant rate (k), it is challenging to compare these kinetic models in the kinetic adsorption studies of different papers (Cimirro et al., 2022; Feitoza et al., 2022). Notwithstanding, it is possible to obtain time parameters such as $t_{1/2}$ and $t_{0.95}$, which means the time necessary to attain 50% and 95% of maximum sorption capacity, respectively. These kinetic parameters are attained by interpolating the nonlinear fitted curve (Cimirro et al., 2022; Feitoza et al., 2022) using sorption capacities corresponding to 50% and 95% of the saturation, respectively. Taking into account that the PSO was the best-fitted kinetic adsorption model, it could be inferred that the time to reach 95% of the maximum capacity (q_e) of the adsorbent for RB-19 was 65.02 min, and for RG-19, the

value of $t_{0.95}$ was 124.4 min. This large difference in the $t_{0.95}$ could be assigned to the tremendous difference in molecule size of both dyes (see Fig S1). The maximum longitudinal distances of the molecules are RB-19: $19.36 \text{ \AA} \times 9.254 \text{ \AA}$, and RG-19: $29.24 \text{ \AA} \times 15.87 \text{ \AA}$. In addition, the van der Waals volume is 436.24 \AA^3 (RB-19) versus 905.31 \AA^3 (RG-19). This difference in volume is 2.08 times higher for RG-19. Hence, it is expected that the slow diffusion of RG-19 molecules in the pores of the adsorbent (Lima et al., 2021a) taking more time to attain the equilibrium, and the time for performing the equilibrium isotherm should surpass the $t_{0.95}$. For this reason, a contact time higher than 180 minutes was used for the isotherm studies. (Leite et al., 2017; Teixeira et al., 2021).

3.8 Adsorption equilibrium and thermodynamics

The isotherms of adsorption of RB-19 and RG-19 reactive dyes onto clay@TMSPDETA-0.1 at temperatures 10°C (283 K) to 45°C (318 K) were carried out. The nonlinear Freundlich, Langmuir, and Liu isotherms were utilized to model the isotherm equilibrium data, and the values of these parameters are presented in Table S5. The isotherms of adsorption of RB-19 and RG-19 dyes onto the clay@TMSPDETA-0.1 adsorbent at 20°C are shown in Fig 7.

Fig 7. Isotherm of adsorption of (a) RB-19 and (b) RG-19 reactive dyes onto clay@TMSPDETA-0.1 at 20°C



Based on SD, R^2_{adj} , and BIC values, the Liu isotherm model was the best-fitted isotherm from 10° to 45°C. For RG-19 dye, the Δ BIC between Langmuir and Liu and Freundlich and Liu were always higher than 10, indicating that the Liu isotherm model was the best-fitted model (Lima et al. 2021b). Conversely, for the RB-19 dye at 10°C, the Δ BIC between Langmuir and Liu was 9.15; at 20°C, the Δ BIC between Langmuir and Liu was only 0.768. At 10°C, the Liu isotherm model has a strong possibility of being the best-fitted model, but at 20°C, it does not exist remarkable difference between Langmuir and Liu models (Lima et al. 2021a). For temperatures of 25° to 45°C, all Δ BIC between Langmuir and Liu were always higher than 10, indicating that the Liu isotherm model was the best equilibrium model (Lima et al., 2021b).

Analyzing the whole set of isotherm data at six different temperatures for two different dyes (RB-19 and RG-19), it is possible to infer that the Freundlich isotherm model was unsuitable. However, the Liu isotherm model was the best for all temperatures chosen for the RG-19 dye. For RB-19 dye, the Liu model is still good, even considering that at 20°C, there is no remarkable difference between the Liu and Langmuir models. Nevertheless, considering all the sets of temperatures, the Liu isotherm model better explains the equilibrium data for the uptake of RB-19 and RG-19 onto the clay@TMSPDETA-0.1 adsorbent.

It is important to highlight that the differences in the maximum sorption capacities for the uptake of RG-19 dye on the clay adsorbent are remarkably higher than RB-19 dye. For example, by dividing the Liu maximum sorption capacity of RG-19 by the value of RB-19, the ratio obtained varied from 1.85 to 2.95. This large difference in sorption capacity could be attributed to the number of sulfonic groups in the dye molecule. RB-19 presents two sulfonic groups, and RG-19 presents six sulfonic groups.

Table S6 and Fig S5 (Lima, E.C. et al., 2019a, 2019b, 2020) depict the thermodynamic adsorption data for the uptake of RB-19 and RG-19 reactive dyes onto the clay@TMSPDETA-0.1 adsorbent.

According to the thermodynamic equilibrium data, the adsorption process of both dyes was spontaneous and favorable (283-318 K), where the value of $\Delta G^\circ < 0$. Furthermore, the adsorption process was exothermic ($\Delta H^\circ < 0$) (see Fig S6) (Lima et al., 2020). In addition, the enthalpy values (~ -52 to -55 kJ mol⁻¹) are compatible with electrostatic attraction (Chang and Thoman-Jr, 2014; Lima et al., 2021a). Finally, for both cases, the $\Delta S^\circ < 0$ indicates that the uptaken molecule stayed at a more organized site when it was adsorbed on the hybrid adsorbent (Lima et al., 2021).

Considering the characterization data of the adsorbent textural surface (S_{BET} , V_{tot} , PSD, HI, pH_{pzc}), the pK_a values of RB-19 and RG-19 dyes, the effect of initial pH of RB-19 and RG-19 dye solutions, and the batch adsorption studies (kinetics, equilibrium and the thermodynamic) it can be proposed the interaction mechanism of the hybrid clay adsorbent with the anionic dyes. This interaction mechanism between the hybrid material and the adsorbates (RB-19 and RG-19 reactive dyes) takes place mainly by the electrostatic attraction of the protonated amino groups of the adsorbent at pH 2.0 with the negatively charged dyes (see Fig S5).

In the first stage, the amino groups of clay@TMSPDETA-0.1 are protonated at pH 2.0, forming RNH_3^+ and $R_2NH_2^+$ (with positive charges). In the second stage, the RB-19 and RG-19 anionic dyes suffer electrostatic attraction with RNH_3^+ and $R_2NH_2^+$ positively charged cations. This electrostatic attraction forms an ion pair ($RSO_3^- \dots +H_3NR$ or $RSO_3^- \dots +H_2NR_2$).

This electrostatic attraction should be the main adsorption mechanism, neglecting other transport phenomena (Teixeira et al. 2021). Besides that, other interactions such as hydrogen bonding, van der Waals interactions, and pore filling of the hybrid adsorbent also have some small influence on the overall interaction mechanism (Leite et al., 2018; Lima et al., 2022; Thue et al., 2020).

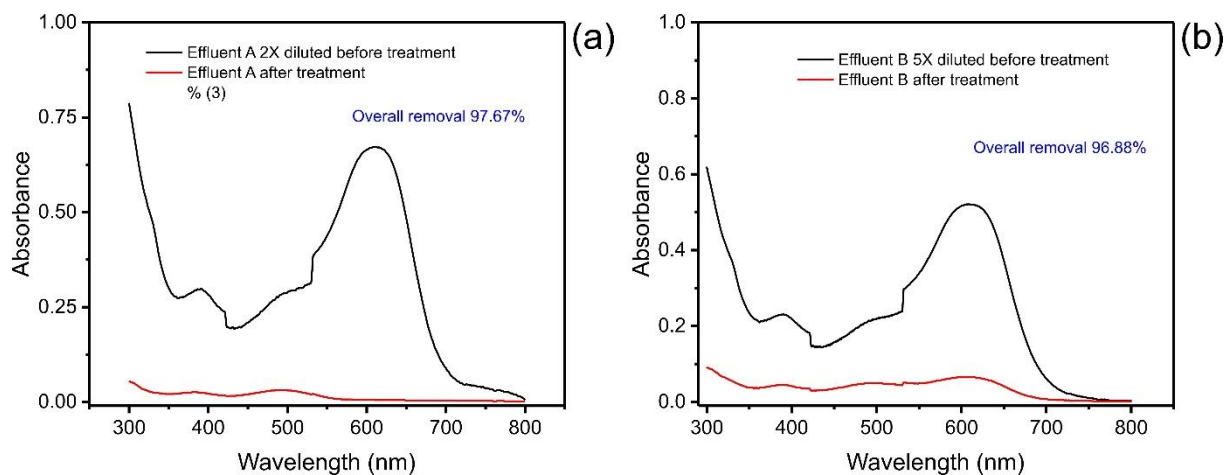
3.9 Synthetic wastewaters

Two due-house effluents were fabricated to explore the capability of the clay@TMSPDETA-0.1 clay adsorbent for treating real textile effluents (Table S1). An adsorbent with a good possibility of being utilized in actual applications should have good uptake in a complex matrix having different chemical species (Caicedo et al.,

2020; Feitoza et al., 2022; Wamba et al., 2017).

Fig 8 shows the UV-VIS spectrum of two synthetic wastewaters before and after the treatment with clay@TMSPDETA-0.1 hybrid adsorbent.

Fig 8. UV-Vis spectra before and after treatment with both adsorbents. A- Effluent A; B- Effluent-B. For the chemical composition of the effluents, see Table S1.



The overall removal was calculated using the area under the curve (Teixeira et al., 2021). Since absorbance is an additive property (Teixeira et al., 2021), each specie absorbance in the effluents is summed during the integration (Teixeira et al., 2021). Therefore, the removal percentage can be obtained by the area under the spectral curve after the adsorption divided by the area of the initial effluent before the adsorption (Teixeira et al., 2021). For effluent A, the obtained overall removal was 97.67%; for effluent B, the obtained overall removal was 96.88%. These results show that the clay@TMSPDETA-0.1 hybrid adsorbent can treat dye-containing textile wastewater.

Conclusion

Natural clay material (clay) was grafted with different ratios of TMSPDETA, producing clay@TMSPDETA-0.1, clay@TMSPDETA-0.25, clay@TMSPDETA-0.5, and clay@TMSPDETA-1. In order to define what is the best ratio between clay and TMSPDETA, preliminary adsorption experiments were performed for removing the Reactive Blue 19 (RB-4) and Reactive Green 19 (RG-19) reactive dyes using all these adsorbents. These experiments show that clay@TMSPDETA-0.1 material is the best cost/benefit relationship for ongoing research due to its elevated uptake capacity, lower results standard deviation, and less consumption of TMSPDETA reactant. The pristine clay material was also employed to compare with clay@TMSPDETA-0.1. The clay materials were characterized by nitrogen isotherms of adsorption and desorption,

presenting S_{BET} of 92.7 (clay) and 42.7 m^2g^{-1} (clay@TMSPDETA-0.1). Although both materials did not have an outstanding surface area, some pore filling could take place. Using TGA (0.574 mmol g^{-1}) and XRF (0.552 mmol g^{-1} 9.57%), it was possible to calculate the number of TMSPDETA groups grafted on clay. The grafting of TMSPDETA groups on clay material decreased the hydrophobicity feature of clay@TMSPDETA-0.1 (decrease of 8.24%) compared to pristine clay and also shifted the pH_{pzc} from 6.29 (clay) to 9.81 (clay@TMSPDETA-0.1), conferring a basic feature to the hybrid material. Assays of the effect of the initial pH of RB-19 and RG-19 reactive dyes on the adsorption capacity of clay@TMSPDETA-0.1 adsorbent show that at pH 2.0, the maximum removal capacity for both dyes was acquired. The kinetics and equilibrium data were better fitted using nonlinear PSO (25°C) and Liu equilibrium model (10° to 45°C), respectively. Based on the Liu equilibrium data, the thermodynamics parameters of adsorption were calculated using the nonlinear van't Hoff equation, and it was observed that the uptake process was favorable and spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$), exothermic ($\Delta H^\circ < 0$), and the values of ΔH° (~ -52 to -55 kJ mol^{-1}) were compatible with electrostatic attraction. An electrostatic interaction mechanism was proposed between the positively charged adsorbent at pH 2.0 with the RB-19 and RG-19 anionic dyes. Experiments using simulated dye-house effluents demonstrated that clay@TMSPDETA-0.1 is a potential adsorbent for being used in actual wastewater treatment due to its high efficiency in the removal of up to 97.67% of synthetic effluents.

References

- Abdel-Ghani, N.T., El-Chaghaby, G.A., Rawash, E.S.A., Lima, E.C. (2019). Magnetic activated carbon nanocomposite from *Nigella sativa* L. waste (MNSA) for the removal of Coomassie brilliant blue dye from aqueous solution: Statistical design of experiments for optimization of the adsorption conditions. *J Adv Res* 17, 55-63. Doi:10.1016/j.jare.2018.12.004.
- Abdel-Ghani, N.T., Hegazy, A.K., El-Chaghaby, G.A., Lima, E.C. (2009). Factorial experimental design for biosorption of iron and zinc using *Typha domingensis* phytomass. *Desalination*, 249, 343-347. Doi:10.1016/j.desal.2009.02.065.
- Alderete, B. L., da Silva, J., GoDoi, R., da Silva, F.R., Taffarel, S.R., da Silva, L.P., Garcia, A.L.H., Mitteregger-Jr., H., de Amorim, H.L.N., Picada, J.N. (2021). Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after Advanced

Oxidation Process treatment. *Chemosphere* 263, 128291. Doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128291.

Beluci, N.C.L., Mateus, G.A.P., Miyashiro, C.S., Homem, N.C., Gomes, R.G., Klen, M.R.F., Bergamasco, R., Vieira, A.M.S. (2019). Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO₂-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye. *Science of The Total Environment* 664, 222-229. Doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.199.

Cai, C., Kang, S., Xie, X., Liao, C. (2020). Ultrasound-assisted heterogeneous peroxydisulfate activation with Co/SBA-15 for the efficient degradation of an organic contaminant in water. *Journal of Hazardous Materials* 385, 121519. Doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121519.

Caicedo, D.F., dos Reis, G.S., Lima, E.C., de Brum, I.A.S., Thue, P.S., Cazacliu, B.G., Lima, D.R., dos Santos, A.H., Dotto, G.L. (2020). Efficient adsorbent based on construction and demolition wastes functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for the removal of ciprofloxacin from hospital synthetic effluents. *J Environ Chem Eng* 8 (2020) 103875. Doi:10.1016/j.jece.2020.103875.

Carijo, P.M., dos Reis, G.S., Lima, E.C., Dotto, G.L. (2019). Functionalization of corn stover with 3-aminopropyl-triethoxysilane to uptake Reactive Red 141 from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* 26 (2019) 32198–32208. Doi: 10.1007/s11356-019-06386-2.

Chang, P.H., Guo, J., Li, J., Li, Z., Li, X. (2022). Seizing forbidden drug ranitidine by illite and the adsorption mechanism study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 639, 128395. Doi:10.1016/j.colsurfa.2022.128395.

Chang, R., Thoman-Jr, J.W. (2014). Chapter 17- Intermolecular forces, in *Physical Chemistry for Chemical Sciences*, University Science Books, 779-808.

Chen, L., Wang, B., Ruan, X., Chen, J., Yang, Y. (2015). Hydrolysis-free and fully recyclable reactive dyeing of cotton in green, non-nucleophilic solvents for the sustainable textile industry. *Journal of Cleaner Production* 107, 550-556. Doi:10.1016/j.jclepro.2015.05.144.

Cimirro, N.F.G.M., Lima, E.C., Cunha, M.R., Thue, P.S., Grimm, A., dos Reis, G.S., Rabiee, N., Saeb, M.R., Keivanimehr, F., Habibzadeh, S. (2022). Removal of

diphenols using pine biochar. Kinetics, equilibrium, thermodynamics, and mechanism of uptake. *Journal of Molecular Liquids*, 364, 119979. Doi:10.1016/j.molliq.2022.119979.

Cunha, M.R., Lima, E.C., Lima, D.R., da Silva, R.S., Thue, P.S., Seliem, M.K., Sher, F., dos Reis, G.S., Larsson, S.H. (2020) Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. *J Environ Chem Eng*, 8,1–9. Doi: 10.1016/j.jece.2020.104506.

de Lima, R.O.A., Bazo, A.P., Salvadori, D.M.F., Rech, C.M., Oliveira, D.P., Umbuzeiro, G.A. (2007). Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen* 626, 53-60. Doi:10.1016/j.mrgentox.2006.08.002.

dos Reis, G.S., Sampaio, C.H., Lima, E.C., Wilhelm, M. (2016) Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 497, 304–315. Doi:10.1016/j.colsurfa.2016.03.021.

Dye World variety (2022). Reactive Blue 19. <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-19.html>. Website visited October 24th, 2022.

Dye World variety (2022). Reactive Green 19. <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-green-19.html>. Website visited October 24th, 2022.

Ellerbrock, R., Stein, M., Schaller, J. (2022). Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates, and silicic acid species by FTIR. *Scientific Reports*, 12, 11708. Doi:10.1038/s41598-022-15882-4.

Feitoza, U.S., Thue, P.S., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Rabiee, N., de Alencar, W.S., Mello, B.L., Dehmani, Y., Rinklebe, J., Dias, S.L.P. (2022). Use of Biochar Prepared from the Açaí Seed as Adsorbent for the Uptake of Catechol from Synthetic Effluents. *Molecules* 27, 7570. Doi:10.3390/molecules27217570.

França, D.B., Oliveira, L.S., Nunes Filho, F.G., Silva Filho, E.C., Osajima, J.A., Jaber, M., Fonseca, M.G. (2022) The versatility of montmorillonite in water remediation using adsorption: Current studies and challenges in drug removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10, 107341. Doi:10.1016/j.jece.2022.107341.

Ghorban, M., Nowee, S.M. (2015), Kinetic study of Pb (II) and Ni (II) adsorption onto MCM-41 amine-functionalized nanoparticle. *Advances in Environmental Technology* 2, 101-104. Doi: 10.22104/aet.2015.269.

Ghorbani, M., Nowee, S.M., Ramezani, N., Raji, F. (2016). A new nanostructured material amino-functionalized mesoporous silica synthesized via co-condensation method for Pb(II) and Ni(II) ion sorption from aqueous solution. *Hydrometallurgy* 161, 117–126. Doi:10.1016/j.hydromet.2016.02.002.

Global Dyes and Pigments Market Size Report, 2020-2027. Website visited on October 24th, 2021. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dyes-and-pigments-market>.

Gündüz, Z., Günay, A., Özmez, C. (2022). Effective removal of reactive blue 222 dye by electrocoagulation and ultrasound-associated electrocoagulation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43, 1735-1746. Doi:10.1080/01932691.2022.2084408.

Haghighatju, F., Rafsanjani, H.H., Esmailzadeh, F. (2017) Estimation of the dimension of micropores and mesopores in single-walled carbon nanotubes using the method Horvath–Kawazoe, Saito and Foley and BJH equations. *Micro & Nano Letters* 12, 1-5.

Hassan, A.A., AlJaberi, F.Y., Al-Khateeb, R.T. (2022). Batch and Continuous Photo-Fenton Oxidation of Reactive-Red Dye from Wastewater. *Journal of Ecological Engineering*, 23, 14-23. Doi: 10.12911/22998993/143864.

Hassan, M.M.A., Hassan, S.S., Hassan, A.K. (2022). Green and chemical synthesis of bimetallic nanoparticles (Fe/Ni) supported by zeolite 5A as a heterogeneous Fenton-like catalyst and study of kinetic and thermodynamic reaction for decolorization of reactive red 120 dye from aqueous pollution. *Eurasian Chemical Communications* 4, 1062-1086. Doi:10.22034/ecc.2022.342067.1466.

Hessel, C., Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P. (2007) Guidelines and legislation for dye house effluents. *J Environ Manage* 83, 171-180. Doi:10.1016/j.jenvman.2006.02.012.

Hocine, T., Benabadji, K.I., Bouras, B., Zennaki, A., Benali, A. (2023). Enhanced Removal of Brilliant Orange by Poly(4-vinylpyridine)/Acid-Activated Bentonite

Composite. *Physical Chemistry Research*, 11, 327-339. Doi: 10.22036/pcr.2022.340830.2096.

Jagiello, J., Thommes, M. (2004). Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon* 42, 1227-1232. Doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.022

Janik, P., Zawisza, B., Talik, E., Sitko, R. (2018). Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino silanes. *Microchimica Acta* 185, 117. Doi: 10.1007/s00604-017-2640-2.

Joshi, P., Raturi, A., Srivastava, M., Khatri, O.P. (2022). Graphene oxide, kaolinite clay and PVA-derived nanocomposite aerogel as a regenerative adsorbent for wastewater treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108597. Doi:10.1016/j.jece.2022.108597.

Kaledin, V.I., Il'nitskaya, S.I., Ovchinnikova, L.P., Popova, N.A., Bogdanova, L.A., Morozkova, T.S (2014). Mutagenic Activation and Carcinogenicity of Aminoazo Dyes ortho Aminoazotoluene and 3' Methyl-4- Dimethyl-amino-azobenzene in Experiments on Suckling Mice. *Biophysics* 59, 431–435. Doi:10.1134/S0006350914030117.

Kim, D.I., Park, J.H., Kim, S.D., Lee, J.Y., Yim, J.H., Jeon, J.K., Park, S.H., Park, Y.K. (2011). Comparison of removal ability of indoor formaldehyde over different materials functionalized with various amine groups. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 1–5. Doi:10.1016/j.jiec.2010.12.010.

Koktürk, M., Altındag, F., Ozhan, G., Çalimli, M.H., Nas, M.S. (2021). Textile dyes Maxilon blue 5G and Reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during the embryonic development of *Danio rerio*. *Comparative Biochemistry, and Physiology, Part C* 242, 108947. Doi:10.1016/j.cbpc.2020.108947.

Lee, H.W., Cho, H.J., Yim, J.H., Kim, J.M., Jeon, J.K., Sohn, J.M., Yoo, K.S., Kim, S.S., Park, Y.K. (2011). Removal of Cu(II)-ion over amine-functionalized mesoporous silica materials. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17 (2011) 504–509. Doi:10.1016/j.jiec.2010.09.022.

Leite, A.J.B., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Thue, P.S., Saucier, C., Rodembusch, F.S., Dias, S.L.P., Umpierrez, C.S., Dotto, G.L. (2017). Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient

removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* 5, 4307-4318. Doi:10.1016/j.jece.2017.08.022.

Leite, A.J.B., Saucier, C., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Umpierres, C.S., Mello, B.L., Shirmardi, M., Dias, S.L.P., Sampaio, C.H. (2018). Activated carbons from avocado seed: Optimization and application for removal of several emerging organic compounds. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 7647–7661. Doi:10.1007/s11356-017-1105-9.

Li, W., Zhao, F., Zhu, B., Kong, X., Zhu, X., Liu, Q. (2020). Preparation and characterization of 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin grafted on organosilane-pillared montmorillonite by covalent bonding. *Advanced Composites and Hybrid Materials* 3, 541-545. Doi:/10.1007/s42114-020-00180-2.

Lima, E.C. Hosseini-Bandegharai, A, Anastopoulos, I. (2019a) Response to "Some remarks on a critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption - *Journal of Molecular Liquids* 273 (2019) 425–434". *J Mol Liq*, 280 (2019) 298-300.

Lima, E.C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J.C., Anastopoulos, I. (2019b), A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J Mol Liq* 273 (2019) 425-434.

Lima, E.C., Gomes, A.A., Tran, H.N. (2020) Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). *J Mol Liq* 311, 113315. Doi:10.1016/j.molliq.2020.113315.

Lima, E.C., Dehghani, M.H., Guleria, A., Sher, F., Karri, R.R., Dotto, G.L., Tran, H.N. (2021a), CHAPTER 3 - Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment, in: M. Hadi Dehghani, R. Karri, E. Lima (Eds.), *Green Technol. Defluoridation Water*, Elsevier, pp. 41–88. Doi: 10.1016/B978-0-323-85768-0.00004-X.

Lima, E.C., Sher, F., Guleria, A., Saeb, M.R., Anastopoulos, I., Tran, H.N., Hosseini-Bandegharai, A. (2021b) Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? *J Environ Chem Eng* 9, 104813. Doi:10.1016/j.jece.2020.104813.

Lima, E.C., Naushad, M., dos Reis, G.S., Dotto, G.L., Pavan, F.A., Guleria, A., Seliem, M.K., Sher, F. (2022). Production of carbon-based adsorbents from lignocellulosic biomass, in *Biomass-Derived Materials for Environmental Applications*. Ed I. Anastopoulos, E.C. Lima, L. Meili, D.A. Giannakoudakis. Elsevier, Amsterdam, Netherlands ISBN: 978-0-323-91914-2, pp 169-191. Doi 10.1016/B978-0-323-91914-2.00012-X.

Lima, V.V.C., Nora, F.B.D., Peres, E.C., Reis, G., Lima, E.C., Oliveira, M.L.S., Dotto, G.L. (2019). Synthesis and characterization of biopolymers functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) for the adsorption of sunset yellow dye. *J Environ Chem Eng* 7 (2019) 103410. Doi:10.1016/j.jece.2019.103410.

Mahdavi, H., Ghanbari, R. (2022) Preparation of loose nanofiltration PVDF membrane coated with dopamine and EPPTMS layers based on mussel-inspired technique and ring-opening reaction via a facile VIPS-NIGPS method for dye separation applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 113, 132-141. Doi: 10.1016/j.jiec.2022.04.029.

Matyjas, E., Rybicki, E. (2003). Novel reactive red dyes. *Autex Res J* 3, 90-95. <http://www.autexrj.org/No2-2003/0055.pdf>.

Mohammed, I.A., Malek, N.N.A., Jawad, A.H., Mastuli, M.S., AL-Othman, Z.A. (2022). Box-Behnken Design for Optimizing Synthesis and Adsorption Conditions of Covalently Crosslinked Chitosan/Coal Fly Ash Composite for Reactive Red 120 Dye Removal. *Journal of Polymers and the Environment* 30, 3447-3462. Doi:10.1007/s10924-022-02443-z.

Paixão, R.M., Reck, I.M., da Silva, L.H.B.R., Baptista, A.T.A., Bergamasco, R., Vieira, M.F., Vieira, A.M.S. (2021) Discolouration of contaminated water with textile dye through a combined coagulation/flocculation and membrane separation process with different natural coagulants extracted from *Moringa oleifera* Lam. Seeds. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 99, 1976-1983. Doi:10.1002/cjce.23932.

Peng, W., Cui, Z., Fu, H., Cao, H., Chen, M., Zhang, D., Luo, W., Ren, S. (2022) Grafting of R_4N^+ -Bearing Organosilane on Kaolinite, Montmorillonite, and Zeolite for Simultaneous Adsorption of Ammonium and Nitrate International. *Journal of Environmental Research and Public Health*, 19,12562. Doi:10.3390/ijerph191912562.

Praipipat, P., Ngamsurach, P., Saekrathok, C., Phomtai, S. (2022). Chicken and duck

eggshell beads modified with iron (III) oxide-hydroxide and zinc oxide for reactive blue 4 dye removal. *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 104291. Doi:10.1016/j.arabjc.2022.104291.

Qiao, X., Gao, W., Liu, X., Fang, K., Li, Q., Lu, X., Si, J., Zhang, M., Liu, D. (2022). Preparation of zeolitic imidazolate framework-67/wool fabric and its adsorption capacity for reactive dyes. *Journal of Environmental Management*, 321, 115972. Doi:10.1016/j.jenvman.2022.115972.

Rahmani-Sani, A., Singh, P., Raizada, P., Lima, E.C., Anastopoulos, I., Giannakoudakis, D.A., Sivamani, S., Dontsova, T.A., Hosseini-Bandegharai, A. (2020). Use of chicken feathers and eggshells to synthesize a novel magnetized activated carbon for sorption of heavy metal ions. *Bioresource Technology* 297, 122452. Doi:10.1016/j.biortech.2019.122452.

Raqba, R., Rafaqat, S, Ali, N., Munis, M.F.H. (2022) Biodegradation of Reactive Red 195 azo dye and Chlorpyrifos organophosphate along with simultaneous bioelectricity generation through bacterial and fungal based biocathode in a microbial fuel cell. *Journal of Water Process Engineering* 50, 103177. Doi:10.1016/j.jwpe.2022.103177.

Singh, A.L., Chaudhary, S., Kumar, S., Kumar, A., Singh, A., Yadav, A. (2022). Biodegradation of Reactive Yellow-145 azo dye using bacterial consortium: A deterministic analysis based on degradable Metabolite, phytotoxicity and genotoxicity study. *Chemosphere*, 300, 134504. Doi:10.1016/j.chemosphere.2022.134504.

Tang, Y, He, D., Guo, Y., Shang, J., Zhou, L., Pan, R., Dong, W., Liu, M (2022a). Improved Electrochemical Oxidative Degradation of Reactive Red 24 Dye by BDD Anodes Coupled with Nitrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 169, 033504. DOI: 10.1149/1945-7111/ac5b35.

Tang, Y., Liu, M., He, D., Pan, R., Dong, W., Feng, S., Ma, L. (2022b). Efficient electrochemical degradation of X-GN dye wastewater using a porous boron-doped diamond electrode. *Chemosphere* 307, 135912. Doi:10.1016/j.chemosphere.2022.135912.

Teixeira, R.A., Lima, E.C., Benetti, A.D., Thue, P.S., Cunha, M.R., Cimirro, N.F.G.M., Sher, F., Dehghani, M.H., dos Reis, G.S., Dotto, G.L. (2021) Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyltriethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*

125, 141-152. Doi:10.1016/j.jtice.2021.06.007.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F.J., Rouquerol, K.S., Sing, W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 87, 1051–1069.

Thue PS, Lima EC, Sieliechi JM, Saucier C, Dias SLP, Vaghetti JCP, Rodembusch FS, Pavan FA (2017) Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. *J Colloid Interface Sci* 486:163–175 10.1016/j.jcis.2016.09.070

Thue, P.S., Sophia, A.C., Lima, E.C., Wamba, A.G.N., de Alencar, W.S., dos Reis, G.S., Rodembusch, F.S., Dias, S.L.P. (2018). Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 171, 30-44. Doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.278.

Thue, P.S., Umpierrez, C.S., Lima, E.C., Lima, D.R., Machado, F.M., dos Reis, G.S., da Silva, R.S., Pavan, F.A., Tran, H.N. (2020). Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of Nicotinamide and Propanolol. *J Hazard Mater* 398,) 122903. Doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122903.

Vatanpour, V., Khadem, S.S.M., Dehqan, A., Pazireh, S., Ganjali, M.R., Mehrpooya, M., Pourbasheer, E., Badiei, A., Esmaeili, A., IKoyuncu, I., Naderi, G., Rabiee, N., Abida, O., Habibzadeh, S., Saeb, M.R. (2022) Application of g-C₃N₄/ZnO nanocomposites for fabrication of anti-fouling polymer membranes with dye and protein rejection superiority. *Journal of Membrane Science*, 660, 120893. Doi:10.1016/j.memsci.2022.120893.

Wamba, A.G.N., Lima, E.C., Ndi, S.K., Thue, P.S., Kayem, J.G., Rodembusch, F.S., dos Reis, G.S., de Alencar, W.S. (2017). Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: Preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* 24, 21807–21820. DOI: 10.1007/s11356-017-9825-4.

Wang, Z., Kang, S.B., Won, S.W. (2022). Polyethylenimine-aminated polyvinyl chloride fiber for adsorption of reactive dyes from single and binary component systems:

Adsorption kinetics and isotherm studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 647, 128983. Doi:10.1016/j.colsurfa.2022.128983.

Yua W.H., Ren Q.Q., Tong D.S., Zhou C.H., Wang H. (2014). Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene. *Applied Clay Science* 97-98, 222–234.

Supplementary Material

2.5 Experimental adsorption and Statistics.

An aliquot of 20.00 mL of RB-19 and RG-19 dye solution with an initial concentration ranging from 50.0 to 1700.0 mg L⁻¹ was added to 50.0 mL flat-Falcon tubes with 30.0 mg of clay@TMSPDETA-0.1 at pH ranging 2.0-10.0. The Falcon tubes were capped and disposed of horizontally inside a thermostatic reciprocating agitator (Oxy 350, São Leopoldo, Brazil). The slurries were shaken at different time intervals between 1 and 480 min at 10° to 45°C with a shaking speed of 120 strikes per minute (Thue et al., 2018; Cimirro et al., 2022). Subsequently, the solid phase was separated from the liquid phase by centrifugation. When necessary, aliquots of 1-10 ml of the liquid phase were diluted to 1.0-25.0 mL in calibrated volumetric flasks using the blank solution. The dyes unadsorbed after the adsorption process were measured using the T90+ PG Instruments spectrophotometer at a maximum absorption wavelength of 694 (RB-19) and 624 nm (RG-19).

The sorption capacity (Eq 1) and the percentage of adsorbate removed (Eq 2) are given below:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\% \text{ Removal} = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (2)$$

q is the sorption capacity of adsorbate adsorbed by the adsorbent (mg g⁻¹). C_0 is the initial adsorbate solution concentration in contact with the solid adsorbent (mg L⁻¹). C_f is the final adsorbate concentration after adsorption (mg L⁻¹). m is the mass of adsorbent (g). V is the aliquot of the adsorbate solution (L) introduced in the flask.

The study of the influence of the initial pH of adsorbate was performed at 25°C, using an initial concentration of 300 mg L⁻¹ of dye solution, a time of contact between the adsorbent and adsorbates of 2 h, an adsorbent dosage of 1.5 g L⁻¹, and pH ranging from 2.0 to 10.0.

The preliminary experiments were carried out to ensure the experimental data's reproducibility, reliability, and accuracy. The relative standard deviations of all measurements were below 3.5% (Abdel-Ghani et al., 2009). Blanks were run in parallel and corrected when necessary (Thue et al., 2018; Cimirro et al., 2022).

The solutions of adsorbates were stored in glass bottles, cleaned, rinsed with deionized water, dried, and stored in a suitable cabinet (Cimirro et al., 2022).

Standard RB-19 and RG-19 solutions (5.0-100.0 mg L⁻¹) were used for calibration in parallel with a blank. The linear analytical calibration curve was performed on the UV-Win software of the T90+ PG Instruments spectrophotometer. The detection limits of RB-19 and RG-19 were 0.21 and 0.32 mg L⁻¹, respectively, with a signal/noise ratio of 3 (Abdel-Ghani et al., 2009).

A 50.0 mg L⁻¹ of standard RB-19 and RG-19 solutions was used as quality control after every ten measurements to ensure the accuracy of the analytes measurements (Cimirro et al., 2022).

The kinetic and equilibrium data's fitness was done using nonlinear methods, which were evaluated using the Simplex method first and secondly by the Levenberg–Marquardt algorithm using the fitting facilities of the Microcal Origin 2021 software (Lima et al., 2021a; 2021b). The suitability of the kinetic and equilibrium models was evaluated using the residual sum of squares (*RSS*), the determination coefficient (*R*²), the adjusted determination coefficient (*R*²_{adj}), the standard deviation of residues (*SD*), and also the Bayesian Information Criterion (*BIC*) (Lima et al., 2021a; 2021b). Equations 3 to 7 are the mathematical expressions for respective *RSS*, *R*², *R*²_{adj}, *SD*, and *BIC*.

$$RSS = \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2 \quad (3)$$

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (4)$$

$$R_{adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (5)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad (6)$$

$$BIC = n \ln \left(\frac{RSS}{n} \right) + p \ln(n) \quad (7)$$

In the above equations, the $q_{i,model}$ is the individual theoretical q value predicted by the model; $q_{i,exp}$ is individual experimental q value; $\bar{q}_{i,exp}$ is the average of all experimental q values measured; n is the number of experiments; p is the number of parameters in the fitting model.

The values of R_{adj}^2 , SD, and BIC will be presented to compare different models of kinetics and equilibrium presented in this work. The best-fitted model would present R_{adj}^2 closer to 1.000, lower values of SD, and BIC values. However, the kinetic and equilibrium model could not merely be chosen based on the values of R^2 [(Lima et al., 2021a; 2021b)] when these models present a different number of parameters. Therefore, it is necessary to check if the values' improvements in the R^2 values are due to the increase of the parameters (Lima et al., 2021a; 2021b) or if, physically, the model with more parameters better explains the process is taking place (Lima et al., 2021a; 2021b).

However, the difference in BIC values between models could be conclusive if the difference in BIC values ≤ 2.0 shows no significant difference between the two models (Lima et al., 2021a; 2021b). When the BIC values' difference is within 2-6, there is a positive perspective that the model with lower BIC is the most suitable (Lima et al., 2021a; 2021b). For variations of BIC values from 6-10, there is a strong possibility that the model with a lower BIC value would be the best model to be fitted (Lima et al., 2021a; 2021b). However, if the difference in BIC values ≥ 10.0 , it can be predicted with accuracy that the model with a lower BIC value is better fitted (Lima et al., 2021a; 2021b).

2.6 Adsorption kinetics, equilibrium, and thermodynamics

Pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Avrami-fractional order (Lima et al., 2021a, 2021b). models were used to fit the kinetic data. The mathematical equations of these respective models are shown in Equations 8, 9, and 10.

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (8)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (9)$$

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}] \quad (10)$$

Where t is the contact time (min); q_t and q_e are the amount of adsorbate adsorbed at time t and the equilibrium, respectively (mg g^{-1}); k_1 is the pseudo-first-order rate constant (min^{-1}); k_2 is the pseudo-second-order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); k_{AV} is the Avrami-fractional constant rate (min^{-1}), n_{AV} is the Avrami-fractional exponent ($n > 0$).

Langmuir, Freundlich, and Liu's models were employed to analyze equilibrium data. Equations 11, 12, and 13 show the corresponding Langmuir, Freundlich, and Liu models (Lima et al., 2021a).

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (13)$$

Where q_e is the adsorbate amount adsorbed at equilibrium (mg g^{-1}); C_e is the adsorbate concentration at equilibrium (mg L^{-1}); Q_{max} is the maximum sorption capacity of the adsorbent (mg g^{-1}); K_L is the Langmuir equilibrium constant (L mg^{-1}); K_F is the Freundlich equilibrium constant [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_F}$]; K_g is the Liu equilibrium constant (L mg^{-1}); n_F and n_L are the exponents of Freundlich and Liu model, respectively, (n_F and n_L are dimensionless).

Thermodynamic studies for the adsorption of RB-19 and RG-19 onto clay@TMSPEDETA-0.1 were performed at a temperature ranging from 10°C to 45°C (283 to 318K).

The Gibb's free energy change (ΔG° , kJ mol⁻¹), enthalpy change (ΔH° , kJ mol⁻¹), and entropy change (ΔS° , J mol⁻¹K⁻¹) were evaluated with the aid of Equations 14-17, respectively (Lima et al., 2019a, 2019b, 2021a).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e^\circ \quad (15)$$

$$K_e^\circ = \frac{(1000 \cdot K_g \cdot Mw \cdot [adsorbate])^\circ}{\gamma} \quad (16)$$

The combination of Equations 14 and 15 leads to equation 17

$$\ln K_e^\circ = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (17)$$

The nonlinear form of equation 17 is (Lima et al., 2020):

$$K_e^\circ = \exp \left[\frac{\Delta S^\circ}{R} - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \right] \quad (18)$$

Where R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹); T is the absolute temperature (Kelvin); K_e° is the thermodynamic equilibrium constant, which was calculated according to equation 16. K_e° is dimensionless (Lima et al., 2019a, 2019b, 2021a).

K_e° is calculated by converting the values of K_g (Liu equilibrium constant) or K_L (Langmuir equilibrium constant), which is expressed in L mg⁻¹ into L mol⁻¹. Firstly, the value K_g or K_L is multiplied by 1000 (mg g⁻¹), and then multiplied by the molecular weight of the adsorbate (g mol⁻¹) and by the standard concentration of the adsorbate (1 mol L⁻¹) and divided by the activity coefficient of the adsorbate (dimensionless) (Lima et al., 2019a, 2019b, 2021a). It is assumed that the solution is sufficiently diluted to consider that the activity coefficient is unitary (Lima et al., 2019a, 2019b, 2021a). Making these calculations, K_e° becomes dimensionless (Lima et al., 2019a, 2019b, 2021a).

Equation 17 (Lima et al., 2020) was used for calculating ΔH° and ΔS° , and Equation 15 was used for calculating ΔG° .

2.7. Simulated effluent

Two dye-house effluents containing 5 dyes, 1 organic matter, 1 surfactant, and 7 inorganic salts were prepared. The chemical compositions of the effluents are presented in **Table S1**. These effluents' chemical composition is compatible with industrial-textile wastewater (Wamba et al., 2017; Teixeira et al., 2021, Leite et al., 2017, Thue et al., 2018). The purpose of using simulated effluents is to test the adsorption capacities of the adsorbent for removing the dyes mixture in a medium containing high concentrations of salts, surfactants, and organic matter.

Table S1. Chemical composition of the simulated dye effluents.

Dyes	λ_{\max} (nm)	Concentration (mg L ⁻¹)	
		Effluent A	Effluent B
Reactive Green 19	624	50.0	100.0
Reactive Blue-19	594	50.0	100.0
Reactive Orange 16	492	10.0	20.0
Reactive Red 194	505	10.0	20.0
Reactive Black 5	598	10.0	20.0
Other Organic compounds			
Sodium Dodecyl Sulfate		10.0	20.0
Humic acid		10.0	20.0
Inorganics			
NaCl		20.0	40.0
Na ₂ CO ₃		20.0	40.0
CH ₃ COONa		20.0	40.0
Na ₃ PO ₄		20.0	40.0
KNO ₃		20.0	40.0
Na ₂ SO ₄		10.0	20.0
NH ₄ Cl		10.0	20.0
pH*		2.0	2.0

*pH of the solution was adjusted with 0.1 mol L⁻¹ NaOH and or HCl.

Table S2- HI values for clay materials.

Sample	HI
clay	0.825
clay@TMSPDETA-0.1	0.757
clay@TMSPDETA-0.25	0.690
clay@TMSPDETA-0.50	0.634
clay@TMSPDETA-1.0	0.980

Table S3. XRF results for the analysis of solid materials.

	Clay (%)	clay@TMSPDETA-0.1 (%)
SiO ₂	46.2333	37.1071
Al ₂ O ₃	16.3516	10.4213
Fe ₂ O ₃	15.5422	14.1226
K ₂ O	1.1222	0.9452
CaO	1.1101	0.9532
TiO ₂	1.0028	0.9443
MgO	0.6382	0.5814
MnO	0.1791	0.1554
P ₂ O ₅	0.0931	0.0814
ZrO ₂	0.0770	0.0610
SrO	0.0739	0.0527
Rb ₂ O	0.0623	0.0458
CO ₂	17.5142	34.5285
Total	100.000	100.000

Table S4. Kinetic parameters for adsorption of RB-19 and RG-19 dyes onto clay@TMSPDETA-0.1 clay material. Conditions: m 30 mg; pH 2.0; temperature 25°C, initial dye concentration 700 mg L⁻¹.

	RB-19	RG-19
Pseudo-first-order		
q_e (mg g ⁻¹)	166.3	310.7
k_1 (min ⁻¹)	0.16983	0.07999
$t_{1/2}$ (min)	4.082	8.665
$t_{0.95}$ (min)	17.64	37.45
R^2_{adj}	0.9845	0.9674
SD (mg g ⁻¹)	6.326	19.60
BIC	95.99	150.3
Pseudo-second-order		
q_e (mg g ⁻¹)	173.1	332.1
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1.447.10 ⁻³	3.344.10 ⁻⁴
$t_{1/2}$ (min)	3.926	8.678
$t_{0.95}$ (min)	65.02	124.4
R^2_{adj}	0.9984	0.9954
SD (mg g ⁻¹)	2.026	7.328
BIC	41.34	103.1
Avrami fractional-order		
q_e (mg g ⁻¹)	168.4	324.0
k_{AV} (min ⁻¹)	0.1456	5.742.10 ⁻²
n_{AV}	0.6939	0.6275
$t_{1/2}$ (min)	4.050	9.704
$t_{0.95}$ (min)	33.39	99.73
R^2_{adj}	0.9978	0.9959
SD (mg g ⁻¹)	2.377	6.991
BIC	51.06	102.8

Table S5. Parameters of the isotherm of Langmuir, Freundlich, and Liu for the uptake of RB-19 and RG-19 onto clay@TMSPDETA-0.1. Conditions: initial pH 2.0, mass of adsorbent 30 mg, contact time 90 min RB-19 and 180 min RG-19.

RB-19	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	159.0	179.0	171.6	158.6	157.2	111.5
K_L (L mg ⁻¹)	0.9804	0.4071	0.3486	0.2734	0.1288	0.05932
R^2_{adj}	0.9988	0.9999	0.9721	0.9686	0.9535	0.9987
SD (mg g ⁻¹)	1.417	0.4795	7.869	7.542	9.241	1.019
BIC	17.33	-17.34	72.19	70.84	77.34	6.769
Freundlich						
K_F [(mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{n_F}]	120.7	128.9	114.9	108.2	94.53	58.05
n_F	22.80	19.16	16.35	17.46	13.31	10.41
R^2_{adj}	0.9380	0.9543	0.8485	0.8641	0.8408	0.9724
SD (mg g ⁻¹)	10.31	9.818	18.35	15.69	17.10	4.681
BIC	80.83	79.28	99.28	94.29	97.04	55.58
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	158.5	178.8	168.5	155.6	152.4	113.7
K_g (L mg ⁻¹)	0.8857	0.4004	0.2656	0.1901	0.09080	0.06549
n_L	1.164	1.022	2.060	2.104	2.605	0.8352
R^2_{adj}	0.9994	0.9999	0.9999	0.9968	0.9993	0.9998
SD (mg g ⁻¹)	1.013	0.4674	0.5689	2.408	1.143	0.4056
BIC	8.183	-16.57	-10.28	35.89	12.04	-21.11
RG-19	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	281.7	346.2	328.0	299.3	364.5	341.2
K_L (L mg ⁻¹)	3.353	1.407	0.6381	1.175	0.3332	0.2378
R^2_{adj}	0.9656	0.9668	0.9947	0.9963	0.9887	0.9890
SD (mg g ⁻¹)	14.80	19.03	6.081	4.617	10.72	10.97
BIC	92.42	100.5	63.95	55.13	82.10	82.83
Freundlich						
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	197.8	210.9	240.8	240.6	215.1	171.5
n_F	16.32	12.16	20.07	28.86	11.67	9.402
R^2_{adj}	0.9396	0.9271	0.9811	0.9541	0.9517	0.8600
SD (mg g ⁻¹)	19.60	28.19	11.53	16.32	22.13	39.10
BIC	101.4	113.0	84.41	95.55	105.3	123.5
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	294.0	361.1	336.0	297.6	378.1	335.6
K_g (L mg ⁻¹)	3.296	1.586	1.065	0.7624	0.3770	0.2384
n_L	0.5238	0.5279	0.6186	1.662	0.6620	1.5847
R^2_{adj}	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
SD (mg g ⁻¹)	0.4994	0.6261	0.2955	0.4140	0.3289	0.5247
BIC	-14.45	-7.214	-31.25	-20.46	-27.81	-12.87

Table S6. Thermodynamics of adsorption of RB19 and RG-19 reactive dyes onto clay@TMSPEDETA-0.1. According to the literature, the thermodynamic equilibrium constant was calculated by the Liu isotherm of Table S5 (Lima, E.C. et al., 2019a, 2019b). The ΔH° and ΔS° were calculated using nonlinear fitting (Lima, E.C. et al., 2020).

RB-19						
T (K)	283	293	298	303	313	318
K_e (L mol ⁻¹)	5.549.10 ⁵	2.509.10 ⁵	1.664.10 ⁵	1.191.10 ⁵	5.689.10 ⁴	4.103.10 ⁴
K_e^0	5.549.10 ⁵	2.509.10 ⁵	1.664.10 ⁵	1.191.10 ⁵	5.689.10 ⁴	4.103.10 ⁴
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-31.12	-30.29	-29.79	-29.44	-28.49	-28.08
ΔS° (J K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-	-	-85.96	-	-	-
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-	-	-55.45	-	-	-
	-	-	0.9999	-	-	-
RG-19						
T (K)	283	293	298	303	313	318
K_e (L mol ⁻¹)	4.676.10 ⁶	2.250.10 ⁶	1.510.10 ⁶	1.082.10 ⁶	5.349.10 ⁵	3.383.10 ⁵
K_e^0	4.676.10 ⁶	2.250.10 ⁶	1.510.10 ⁶	1.082.10 ⁶	5.349.10 ⁵	3.383.10 ⁵
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-36.14	-35.63	-35.25	-35.00	-34.32	-33.66
ΔS° (J K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-	-	-57.89	-	-	-
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-	-	-52.53	-	-	-
R^2_{adj}	-	-	0.9992	-	-	-

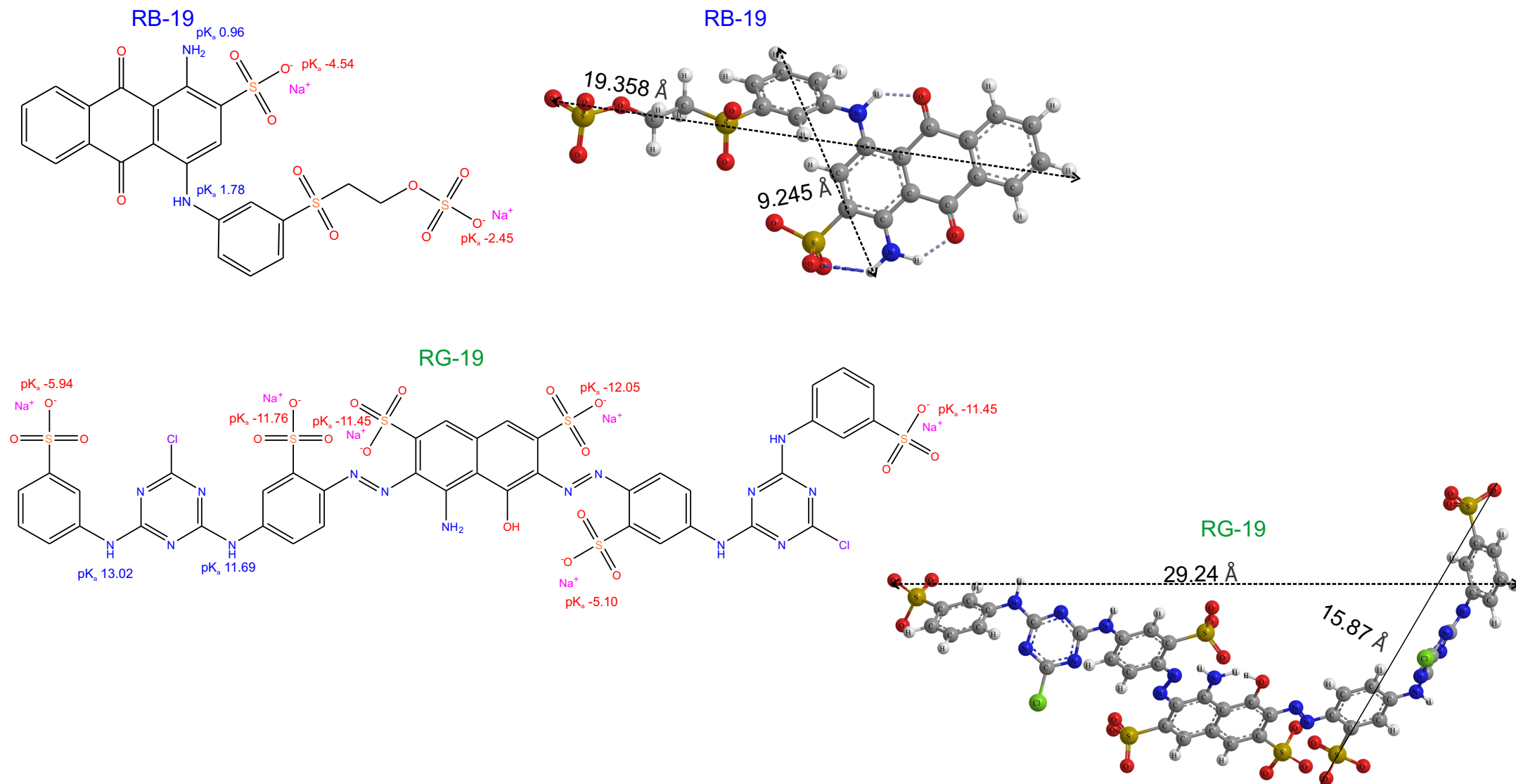


Fig S1. Structural formula and 3D formula of RB-19 and RG-19 dyes. The dimension and physical chemical properties of the chemical molecule was calculated using MarvinSketch version 22.18.0. RB-19: van der Waals surface area 436.24 \AA^2 (pH 2.0); Polar surface area 255.10 \AA^2 (pH 2.0); van der Waals volume 436.24 \AA^3 , Dipole Moment 48.50 Debye; HLB 50.71
 RG-19: van der Waals surface area 1406.17 \AA^2 (pH 2.0); Polar surface area 614.63 \AA^2 (pH 2.0); van der Waals volume 905.31 \AA^3 , Dipole Moment 45.71 Debye; HLB 67.90

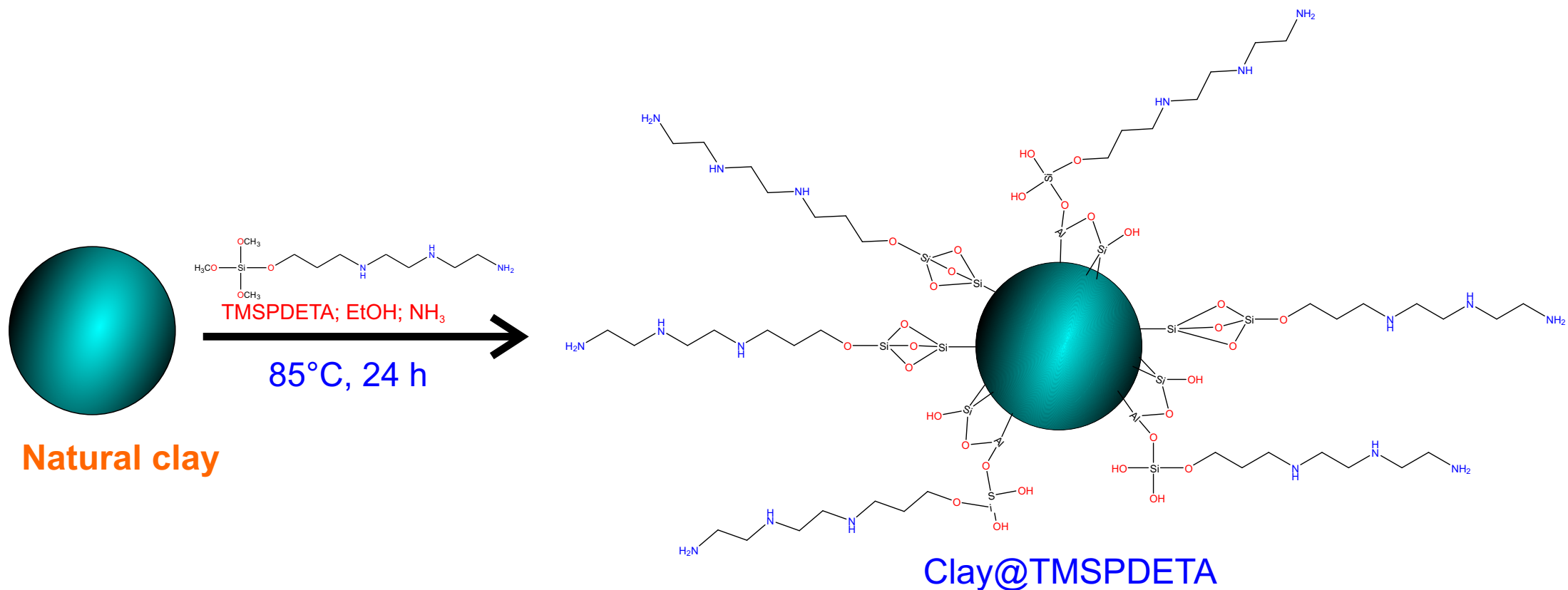


Fig S2. Diagrammatic scheme of preparation of clay@TMSPDETA-0.1.

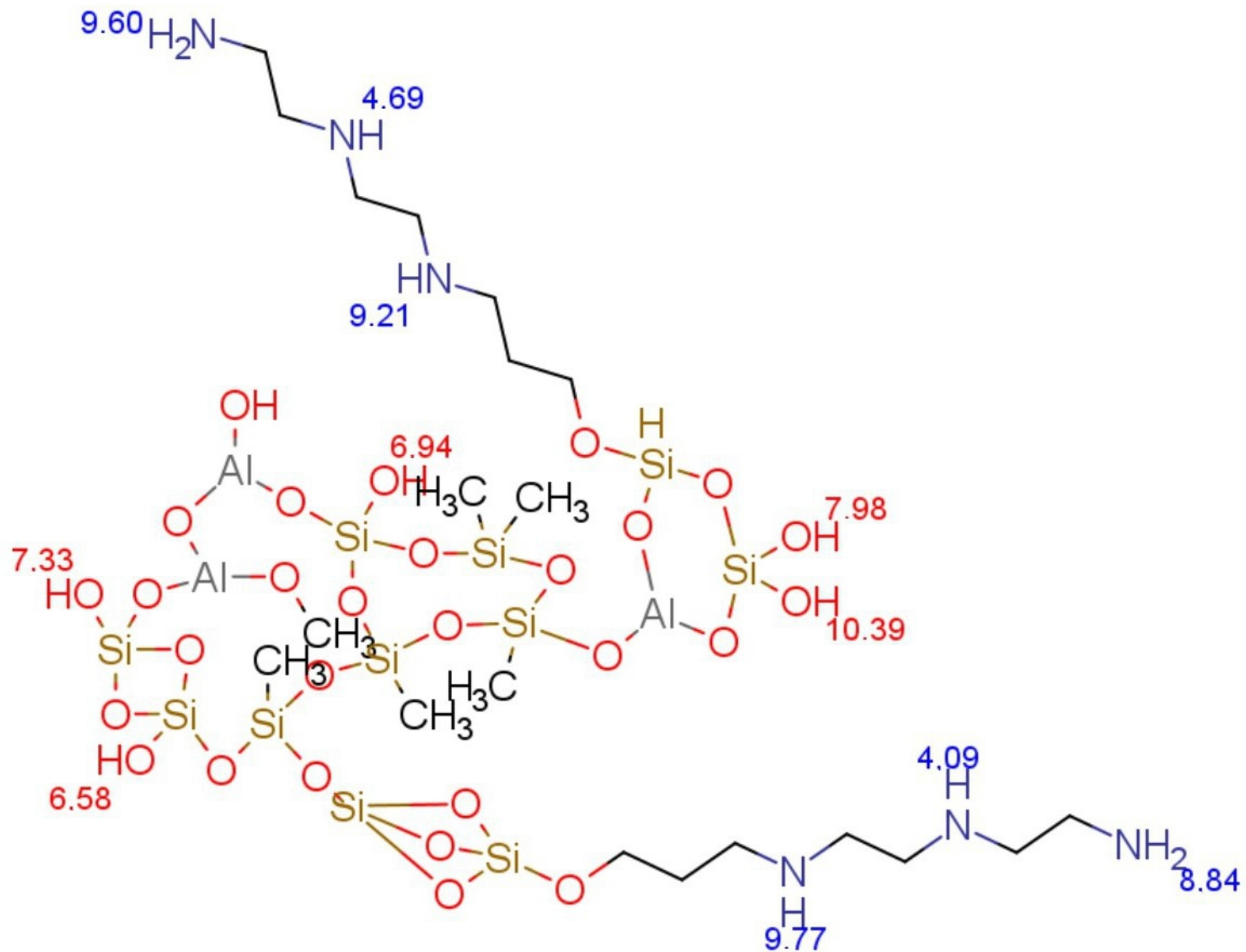


Fig S3. Estimation of values of pK_a for the amino and silanol groups of clay@TMSPDETA-0.1

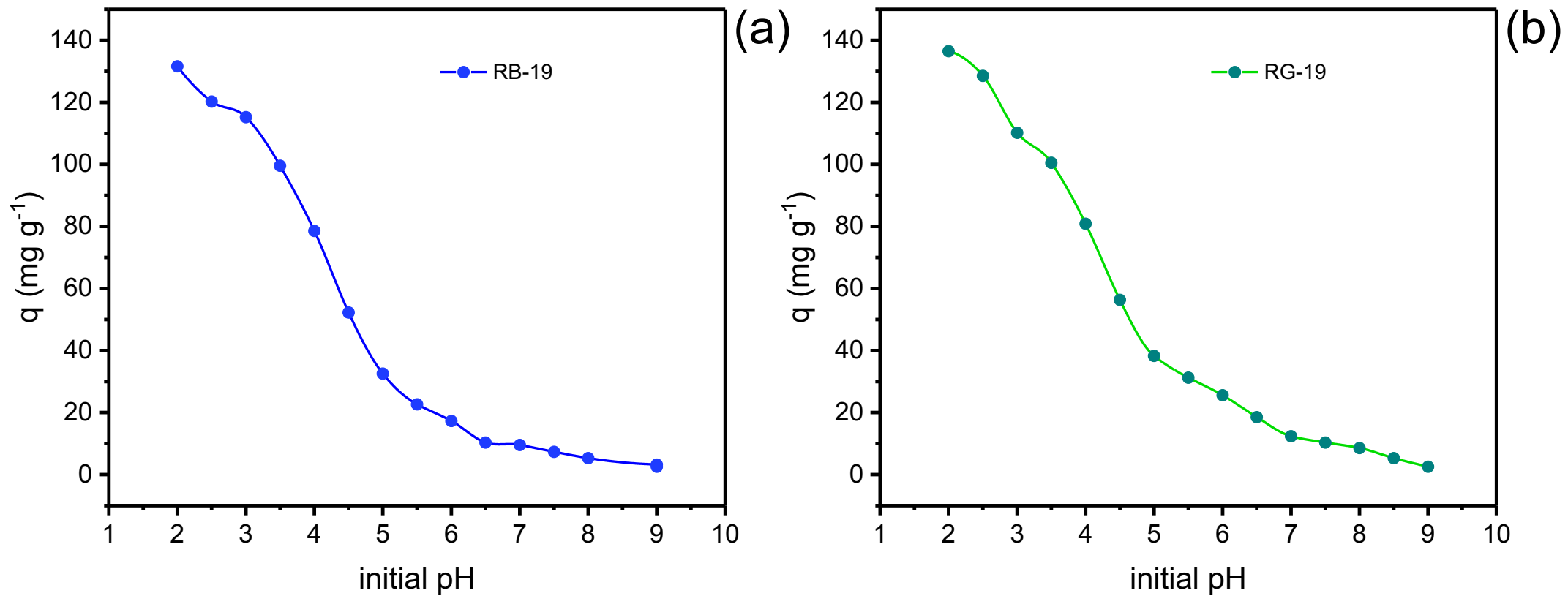


Fig S4. Effect of initial pH on sorption capacity of clay@TMSPDETA-0.1. (a) RB-19; (b) RG-19

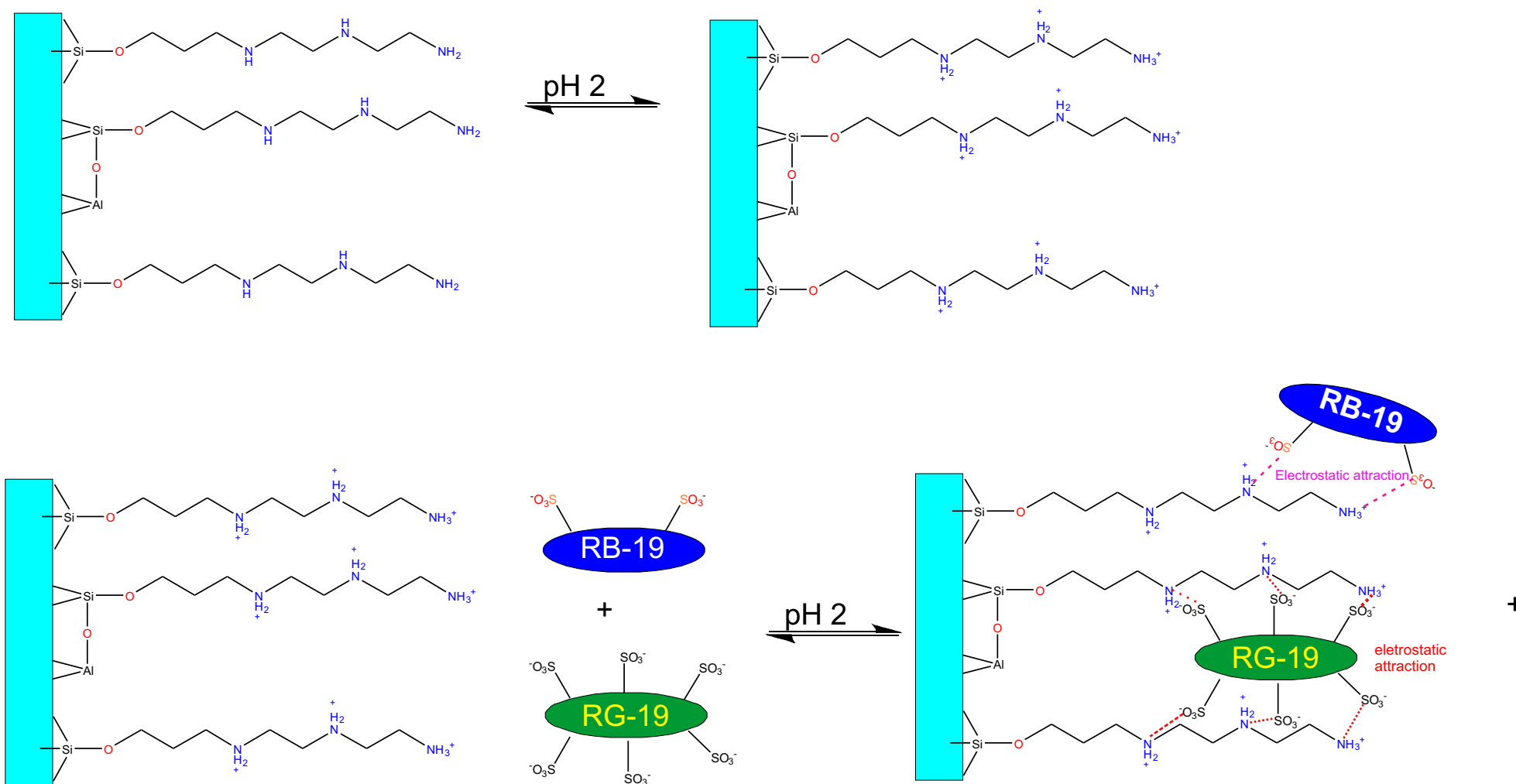


Fig S5. Diagrammatic scheme for the adsorption of RB-19 and RG-19 dyes onto clay@TMSPDETA-0.1 adsorbent.

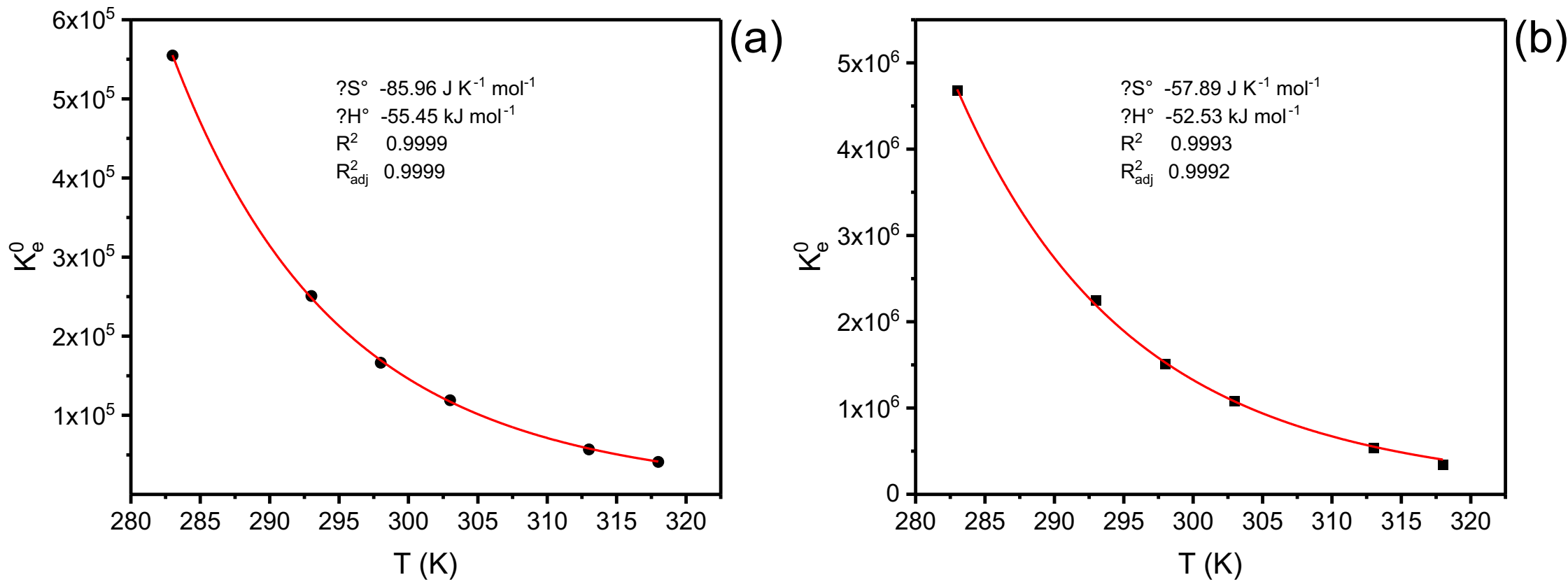


Fig S6. Nonlinear van't Hoff plot for the uptake of (a) RB-19; (b) RG-19 dye onto clay@TMSPDETA-0.1 material.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos dois adsorventes híbridos e um compósito a serem utilizados na remoção de fármacos e corantes. A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que existe um grande potencial de aplicação destes materiais na área de tratamento de água e efluentes tanto industriais quanto domésticos, sendo uma alternativa ao carvão ativado convencional. No entanto, é necessária uma avaliação da viabilidade técnica e econômica do uso dos adsorventes produzidos em ETAs e ETEs.

Conclui-se que o processo sol-gel, utilizado na produção de todos os materiais abordados nesta tese (tanto compósitos quanto materiais híbridos) se confirma como uma forma eficaz de promover a funcionalização de superfícies de diferentes materiais (biomassas, biochars e argilas) e com diferentes características, utilizando alcoxissilanos e siloxanos (APTES, MK, TMSPDETA) com o foco na adsorção de contaminantes.

Com relação aos resultados obtidos no Artigo 1, o adsorvente híbrido produzido a partir do resíduo de serragem de *Ayous* e do APTES (3-aminopropyltriethoxysilane), o estudo demonstrou que a modificação na superfície de um material *in natura* tem o potencial de aumentar consideravelmente a sua capacidade de adsorção, sendo possível a utilização deste adsorvente no tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

A funcionalização com o APTES não promoveu diferenças texturais significativas entre o material *in natura* e o híbrido, sendo que as propriedades alteradas se relacionaram a inserção dos grupos funcionais (principalmente -NH e -NH₂) na superfície do material, como já era esperado. Desta forma, o adsorvente híbrido teve um aumento na hidrofiliabilidade e no pH_{PCZ} (em relação ao *in natura*), que refletiram também no incremento da capacidade de adsorção deste para o corante aniônico avaliado (Azul de prociona MX-R ou *Reactive Blue 4*).

Com este estudo foram obtidas para o material híbrido (AYOUS@APTES-1:0,5) capacidades de adsorção de 8,8 até 21,6 vezes superiores a do material *in natura*, em temperaturas variando de 10°C a 50°C. Os dados de equilíbrio e cinética foram ajustados para o modelo de ordem geral e de difusão intrapartícula uma vez que o mecanismo de adsorção não pode ser explicado apenas por modelos reacionais. Com a aplicação do modelo de difusão intrapartícula, verificou-se que a

constante de taxa de difusão intrapartícula (k_{id}) do material híbrido foi 3,93 vezes superior a do *in natura* do Ayous ($1,387 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$), indicando que o material híbrido apresentou uma cinética de adsorção mais rápida do que o material *in natura*. Ainda, os dados de equilíbrio de adsorção foram melhores ajustados ao modelo de Liu, obtendo-se um capacidade de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) de $415,1 \text{ mg.g}^{-1}$ para a temperatura de 50°C . A avaliação termodinâmica permitiu inferir que a adsorção do corante Azul de prociona MX-R pelo adsorvente híbrido é espontânea e endotérmica, com entalpia compatível com o mecanismo de atração eletrostática.

No artigo 2, pode-se verificar que a funcionalização de materiais lignocelulósicos (no caso o biochar de caroço de abacate) com polissiloxanos (metilpolissiloxano, MK), possibilitou a produção de materiais adsorventes compósitos com o potencial de remoção de antibióticos (no caso a ciprofloxacina) em água e efluentes. Verificou-se, principalmente, que a etapa de mistura dos precursores durante a aplicação do método sol-gel influencia significativamente nas propriedades dos adsorventes, sendo que o material produzido em 2 etapas (R2) mostrou uma capacidade de adsorção de ciprofloxacina em média 6 vezes superior ao material produzido em 1 etapa (R1), para todas as temperaturas avaliadas.

Este resultado é devido as propriedades fornecidas pelo processo em 2 etapas, que possibilitou um menor teor de Silício em R2 do que em R1, significando um maior conteúdo de grupos funcionais que influenciam na adsorção, além de uma menor hidrofobicidade para R1 (HI 1,725) do que R2 (HI 1,051). Outro ponto a ser ressaltado é que o processo de produção também influenciou a textura dos materiais, visto que R2 apresentou maior superfície específica ($580 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e volume de poros ($0,364 \text{ g.cm}^{-3}$) do que R1 ($115 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,0713 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente), o que determina resultados diretos na capacidade de adsorção (e velocidade) dos materiais.

O estudo de cinética de adsorção corroborou com os resultados obtidos na caracterização dos materiais, demonstrando que a adsorção da ciprofloxacina foi mais rápida em R2 ($t_{0,5} = 14,00$, $t_{0,95} = 157,6 \text{ min}$) quando com ($t_{0,5} = 20,52$, $t_{0,95} = 264,4 \text{ min}$), resultado esperado devido a diferença na superfície específica e no volume de poros dos dois materiais. Quanto aos estudos de equilíbrio de adsorção, concluiu-se que o modelo de isoterma de Liu foi o melhor modelo ajustado para todas as temperaturas estudadas (10° a 45°C) devido ao R^2_{adj} ser mais próximo de 1 e os menores valores de BIC e SD. Ainda, a partir dos estudos de equilíbrio verificou-se que as capacidades de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) do material R2 foram de 5,92 a 6,5 vezes

maiores do que R1 para as temperaturas avaliadas (10 a 45°C). Os resultados dos estudos de termodinâmica destes materiais permitiram inferir ainda que o processo de adsorção foi favorável, exotérmico e espontâneo nas temperaturas avaliadas, sugerindo, pelos valores obtidos na avaliação da entalpia de adsorção, que o mecanismo de adsorção predominante é a interação física entre a ciprofloxacina com os adsorventes compósitos R1 e R2, por meio dos grupos funcionais (interações eletrostáticas, bem como ligações de hidrogênio, halogênio, π - π e interações hidrofóbicas), favorecidas em R2, uma vez que este material apresentou maiores grupos funcionais em sua superfície, além de maior superfície específica e volume de poros.

A funcionalização da argila montmorilonita com o TMSPDETA (Artigo 3) propiciou a formação de um adsorvente híbrido com características texturais inferiores a argila *in natura*, ressaltando-se a diminuição da área superficial e do volume de poros. No entanto, como o foco do trabalho foi a inserção dos grupos amina (-NH e NH₂) de forma a se fornecer um maior percentual de grupos funcionais na superfície do adsorvente híbrido e propiciar uma maior adsorção de corantes aniônicos, concluiu-se que o objetivo foi alcançado, uma vez que:

- As análises de TGA e FRX verificaram diferenças significativas no teor de sílica encontrada nos materiais (87,45% para a argila *in natura* e 83,08% para o material híbrido), correspondendo a um total de grupos TMSPDETA enxertados que varia de entre 0,052 e 0,0574 mmol.g⁻¹ no material híbrido;

- A razão HI do material híbrido foi inferior a da argila *in natura*, indicando a presença dos grupos -NH₂ e -NH (hidrofílicos) na sua superfície;

- O pH_{pcz} no material híbrido foi modificado significativamente em relação a argila *in natura*, devido a inserção dos grupos amina, o que propicia interações eletrostáticas entre o adsorvente e os adsorvatos (corantes aniônicos) e contribui para um aumento da capacidade de adsorção;

- No estudo de cinética de adsorção verificou-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem, sendo t_{0,95} de 65,02 min para o RB-19 e 124,4 min para o RG-19, diferença causada pelo tamanho das moléculas de adsorvato (a molécula de RG-19 é maior que o dobro de RB-19);

- Os dados obtidos no estudo de equilíbrio de adsorção permitem inferir que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Liu, obtendo-se um Q_{máx} de 178,8 mg.g⁻¹ para o RB-19 e de 361,1 mg.g⁻¹ para o RG-19 em uma temperatura de 20°C,

sendo que, em geral, a adsorção do corante RG-19 foi de 1,85 a 2,95 vezes superior a do corante RB-19.

- O material híbrido de argila e TMSPDETA também foi eficiente no tratamento de um efluente sintético simulado de uma indústria de corantes, demonstrando uma remoção de 97,67%, o que indica a possibilidade de sua aplicação prática.

Por fim, conclui-se que todos os adsorventes estudados são eficientes para os usos avaliados, sendo necessários mais estudos que viabilizem sua aplicação prática, inclusive para a remoção de outros contaminantes.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que o foco desta tese foi o desenvolvimento de materiais adsorventes híbridos e compósitos a serem utilizados na remoção de fármacos e corantes em águas, sugere-se que o estudo dos materiais avaliados seja ampliado de forma a viabilizar sua aplicação prática, em ETAs, ETEs e nas indústrias. Desta forma, os seguintes trabalhos futuros podem ser realizados:

- Estudo dos materiais avaliados (argila monmorilonita, Biochar de caroço de abacate e Serragem de ayous) com outros precursores alcoxissilanos e siloxanos a fim de se comparar os mecanismos envolvidos e a contribuição dos diferentes precursores no processo de adsorção;

- Estudo da adsorção de diferentes corantes, fármacos, fenóis e outros contaminantes utilizando os adsorventes desenvolvidos neste trabalho de forma a ampliar o leque de aplicações dos materiais desenvolvidos;

- Avaliação ambiental e econômica da viabilidade de utilização materiais híbridos e compósitos desenvolvidos em ETAs, ETEs e indústrias, de forma a avaliar se é possível reduzir o custo do tratamento com os materiais produzidos.

REFERÊNCIAS

- ABID, M. F.; ZABLOUK, M. A.; ABID-ALAMEER, M. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane Technologies of reverse osmosis and nanofiltration. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 9, n. 17, 2012, 9 p.
- ADEYEMO, A. A.; ADEOYE, I. O.; BELLO, O. S. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 2, p. 543-568, 2017.
- AHMED, I.; JHUNG, S. H. Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 197-215, 2015.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- ALEXANDER, J. A.; ZAINI, M. A. A.; SURAJUDEEN, A.; Aliyu, E. U.; OMEIZA, A. U. Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review. **Particulate Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 538-54, 2019.
- AL-GHOUTI, M. A.; AL-ABSI, R. S. Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 2020. 18 p.
- AL-TOHAMY, R.; ALI, R. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v 231, p. 1-17, 2022.
- ALMEIDA, R.; PIRES ,C.T.; AIROLDI, C. The influence of secondary structure directing agents on the formation of mesoporous SBA-16 silicas. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 36-42, 2012.
- AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; AMRANE, A.; RTIMI, S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, p. 3273–3294, 2021.
- AN, L.; SI, C.; JEONG, H.; KIM, Y. S. One-step silanization and amination of lignin and its adsorption of Congo red and Cu(II) ions in aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 222-230, 2020.
- ANBIA; M.; MOHAMMADI, N.; MOHAMMADI, K. Fast and efficient mesoporous adsorbents for the separation of toxic compounds from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 965-972, 2010.

ANERUD, E.; ROUTA, J.; BERGSTRÖM, D.; ELIASSON, L. Fuel quality of stored spruce bark—Influence of semi-permeable covering material. **Fuel**, v. 279, p.1-6, 2020.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Medicamentos - Conceitos e definições**. 2020. Disponível em: < <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acesoainformacao/perguntasfrequentes/medicamentos/conceitos-e-definicoes>>. Acesso em 14 dez. 2020.

AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RUOTOLO, L. A.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textilewastewater using PbO₂ and DSA®anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p.138-145, 2014.

ARLOS, M. J.; PARKER, W. J.; BICUDO, J. R.; LAW, P.; HICKS, K. A.; FUZZEN, M. L. M.; ANDREWS, S. A.; SERVOS, M. R. Modeling the exposure of wild fish to endocrine active chemicals: Potential linkages of total estrogenicity to field-observed intersex. **Water Research**, v. 139, p. 187-197, 2018.

ASLAM, M.; FU, L.; LI, S.; DRAVID, V. P. Silica encapsulation and magnetic properties of FePt nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 2, p. 444-449.

ASSABJEU, A. C.; NOUBISSIÉ, E.; DESOBGO, S. C. Z.; ALI, A. Optimization of the enzymatic hydrolysis of cellulose of triplochiton scleroxylon sawdust in view of the production of bioethanol. **Scientific African**, v. 8, p. 1-12, 2020.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 3860**: Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. West Conshohocken: ASTM, 2020. 49 p.

ATROUS, M.; SELLAOUI, L.; BOUZID, M.; LIMA, E. C.; THUE, P. S.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; LAMINE, A. B. Adsorption of dyes acid red 1 and acid green 25 on grafted clay: Modeling and statistical physics interpretation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294, p. 1-6, 2019.

ATYI, R. E.; LESCUYER, G.; POUFOUN, J. N.; FOU DA, T. M. **ETUDE de l'importance économique et sociale du secteur forestier et faunique au Cameroun (Rapport final du MINFOF)**. Camarões: CIFOR, p. 315-316, 2013.

BAEV, A. K. **Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds**. Berlin: Springer, 2012. 657 p.

BAKEN, K. A.; SJERPS, R. M. A.; SCHRINKS, M.; VAN WEZEL, A. P. Toxicological risk assessment and prioritization of drinking water relevant contaminants of emerging concern. **Environment Internation**, v. 118, p. 293-303, 2018.

BANDURA, L.; WOSZUK, A.; KOŁODYNSKA, D.; FRANUS, W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review. **Minerals**, v. 7, n. 37, 2017. 25 p.

- BARAKA, A. Investigation of temperature effect on surface-interaction and diffusion of aqueous-solution/porous-solid adsorption systems using diffusion–binding model. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p.129-139, 2015.
- BARBOSA, M. O.; MOREIRA, N. F. F.; RIBEIRO, A. R.; PEREIRA, M. F. R. SILVA, A M. T. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU decision 2015/495. **Water Research**, v. 94, p. 257-279, 2016.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v.. 22, n. 10, 2003.
- BARCZAK, M.; LOBATO, B.; LOPEZ-ANTON, M. A.; ARENCIBIA, A.; SANZ, R.; MARTÍNEZ-TARAZONA, M. R. Effectiveness of amino-functionalized sorbents for CO₂ capture in the presence of Hg. *Fuel*, v. 267, p. 1-7, 2020.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ANALIS, M.; J.; Muñoz-Gutiérrez , B. D.; IQBAL, H. M. N.; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R. Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation - A review. **Science of The Total Environment**, v. 612, p. 1516-1531, 2018.
- BATHIA, D.; SHARMA, N. R.; SINGH, J.; KANWAR, R. S. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 19, 2017.
- BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, 2020. 35 p.
- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais a base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. 813p.
- BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M.; LIMA, E. C. Introduction. *In*: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (eds.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Nova York: Springer, 2015. cap. 1, p. 1.
- BERNAL, V.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate–Adsorbent Interactions. **Journal of Carbon Research**, v. 4, n. 62, 2018.

- BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUAG, M.; CHERKAOUI, O.; EL BACHIRI, A.; EL HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019, 11 p.
- BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 46-51, 2014.
- BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Revisão sobre fármacos no ambiente. **REVISTA DAE**, v. 67, p. 78-95, 2018.
- BIZI, M.; EL BACHRA, F. E.; Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. **Powder Technology**, v. 362, p. 323–333, 2020.
- BOEHM, H. P. Functional Groups on the Surfaces of Solids. **Angewandte Chemie: International Edition**, v. 5, n. 6, p. 533-622, 1966.
- BOEHM, H. Surface chemical characterization of carbons from adsorption studies. *In*: BOTTANI, E. J., TASCÓN, J. M. D. (ed.). **Adsorption by carbons**. Amsterdam: Elsevier, p. 301-327, 2008.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149, 2002.
- BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A Review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229-246, 2009.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Cham/Suíça: Springer Nature, 2017. 266 p.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D.; DOTTO, G. L.; DURAN-VALLE, C. J. **Adsorption in water treatment**. *In*: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2019. 21 p.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, 1947.
- BRANCHET, P.; ARPIN-PONT, L.; PIRAM, A.; BOISSERY, P.; WONG-WAH-CHUNG, P.; DOUMENQ, P. Pharmaceuticals in the marine environment: What are the present challenges in their monitoring? **Science of the Total Environment**, v. 766, 2021. 19 p.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, ano 154, n. 190, suplemento, 2017.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, ano 158, n. 85, Seção 1, p. 127- 156, 2021.

BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, ano 154, n. 92, p. 89-91, 2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DAS CIDADES. SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL - SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento**: Diagnóstico dos serviços de água e esgotos - 2019. SNSA/MCIDADES, Brasília. 2019. Disponível em: < <http://snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-setor-saneamento>>. Acesso em 01 mar. 2021.

BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E. Water in porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, p. 539-568, 2001.

BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W. **Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic: San Diego, cap. 2, 1990.

BRODIN, T.; FICK, J.; JONSSON, M.; KLAMINDER, J. Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. **Science**, v. 339, p. 814-815, 2013.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BRÜSCHWEILER, B. J.; MERLOT, C. Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 88, p. 214-226, 2017.

BUNYAK, T. M.; PYLUPCHUK, I. V.; TERTYKH, V. A.; YANOVSKA, E. S.; KOLODYNSKA, D. **Nanoscale Research Letters**, v.10, 2015. 10 p.

BUREK, P.; LANGAN, S.; COSGROVE, W.; FISCHER, G.; KAHIL, T. Magnusziewsk, P.; SATOH, H.; TRAMBEREND, S.; WADA, Y. WIBERG, D. The Water Futures and Solutions Initiative of IIASA. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTEGRATED DISASTER RISK MANAGEMENT DISASTERS AND DEVELOPMENT: TOWARDS A RISK AWARE SOCIETY, 7., 2016, Isfahan, Islamic Republic of Iran. **Anais eletrônicos** [...]. Kyoto/Japan: IDRIM, 2016. Disponível em: <http://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/13872/1/Proceedings_extended_abstract_IDRiM%202016%2032.pdf>. Acesso em 01 abr. 2020.

BURG, P.; CAGNIANT, D. Characterization of Carbon Surface Chemistry. *In*: RADOVIC, L. R. **Chemistry and Physics of Carbon**. v. 30. Boca Raton: CRC Press, 2008, cap. 3, p. 129.

CAICEDO, D. F.; DOS REIS, G. S.; LIMA, E. C. ; DE BRUM, I. A.S. ; THUE, P. SILAS; CAZACLIU, B. G.; LIMA, D. R.; DOS SANTOS, A. H.; DOTTO, G. L. . Efficient adsorbent based on construction and demolition wastes functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for the removal ciprofloxacin from hospital synthetic effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 10 ed., GEN-LTC, 2020. 864p.

CANADÁ. **Persistent, Bioaccumulative and inherently Toxic Substances - PBiT**. 2014. Disponível em: < <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/chemical-substances/chemicals-management-plan/initiatives/pbit-substances-risk-assessment-order-amending-domestic-substances-list.html>>. Acesso em 01 mar. 2021.

CANADÁ. **Screening assessment - Dyes**. 2020. Disponível em: < <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/evaluating-existing-substances/screening-assessment-triarylmethanes-group.html>>. Acesso em 12 jul. 2021.

CANADÁ. **Screening assessment - Certain Azo Direct Dyes and Azo Reactive Dyes**. 2015. Disponível em: < https://www.ec.gc.ca/ese-ees/899CF15C-16A4-4FAE-9855-4BE2C8CDE664/FSAR_Azo%20Pkg%204%20-%20Direct%20%26%20Reactive_EN.pdf>. Acesso em 12 jul. 2021.

CARIJO, P. M.; DOS REIS, G. S.; LIMA, É. C.; OLIVEIRA, M. L. S.; DOTTO, G. L. Functionalization of corn stover with 3-aminopropyltriethoxysilane to uptake Reactive Red 141 from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 31, p. 32198-32208, 2019.

CHANG, J.; MA, J.; MA, Q.; ZHANG, D.; QIAO, N.; HU, M.; MA, H. Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 132-140, 2016.

CHANG, R.; THOMAN-JR., J. W. **Physical Chemistry for the Chemical Sciences**. Montreal: University Science Books, 2014. 991 p.

CHATURVEDI, P.; SHUKLA, P.; GIRI, B. S.; CHOWDHARY, P.; CHANDRA, R.; GUPTA, P.; PANDEY, A. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. **Environmental Research**, v. 194, 2021. 17 p.

CHIRON, N.; GUILLET, R.; DEYDIER, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. **Water Research**, v. 37, p. 3079-3086, 2003.

CIMIRRO, N. F. G. M.; LIMA, E. C.; CUNHA, M. R.; THUE, P. S.; GRIMM, A. DOS REIS, G.S.; RABIEE, N.; SAEB, M. R.; KEIVANIMEHR, F.; HABIBZADEH, S. Removal

of diphenols using pine biochar. Kinetics, equilibrium, thermodynamics, and mechanism of uptake. **Journal of Molecular Liquids**, v. 364, 119979, 2022.

CLARK, M. Fundamental principles of dyeing. *In*: CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1, cap. 1, p. 1-26.

COELHO, E. R. C.; BRITO, G. M.; LOUREIRO, L. F.; SCHETTINO JR, M. A.; FREITAS, J. C. C. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) micropollutant herbicide removing from water using granular and powdered activated carbons: a comparison applied for water treatment and health safety. **J Environ Sci Health B**, v. 55, n. 4, p. 361-375, 2019.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Flórida: CRC press, 1998. 185 p.

COSTA, J. A. S.; SARMENTO, V. H. V.; ROMÃO, L. P. C.; PARANHOS, C. M. Adsorption of organic compounds on mesoporous material from rice husk ash (RHA). **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, p. 1105-1120, 2020.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Clarendon Press, 1970. 347p.

COUGHLIN, R. W.; EZRA, F.S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. **Environ. Sci. Technol.**, v. 2, n. 4, p. 291-297, 1968.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, 2019, v. 17, n. 1, p.195-213, 2019.

CUI, R., LIN, Y., QIAN, J., ZHU, Y., XU, N., CHEN, F., LIU, X., WI, Z.; CHEN, Z.; ZHOU, X. Two-Dimensional Porous SiO₂ Nanostructures Derived from Renewable Petal Cells with Enhanced Adsorption Efficiency for Removal of Hazardous Dye. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3478-3487, 2017.

CUNHA, M. R.; LIMA, É. C. ; LIMA, D. R. ; SILVA, R. S. ; THUE, P. S. ; SELIEM, M. K. ; Farooq Sher ; REIS, G. S. ; LARSSON, S. H. . Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DAS, S.; MAITY, A.; PRADHAN, M.; JANA, S. Assessing atmospheric CO₂ entrapped in clay nanotubes using residual gas analyzer. **Analytical Chemistry**, v. 88, p. 2205-2211, 2016.

DAS, S.; RAY, N. M. WAN, J. KHAN, A. CHAKRABORTY, T. RAY, M.B. **Micropollutants in wastewater: fate and removal processes**

Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery, p. 75-117, 2017.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DE MENEZES, E. W.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; DOS SANTOS, B. D.; GREGÓRIO, J. R.; COSTA, T. M. H.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as adsorbent for textile dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, n. 1, p.10–20, 2012.

DE OLIVEIRA, T.; BOUSSAFIR, M.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R. Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. **Chemosphere**, v. 259, p. 1-7, 2020.

DESIRAJU, G. R.; HO, P. S.; KLOO, L.; LEGON, A.C.; MARQUARDT, R.; METRANGOLO, P.; POLITZER, P.; RESNAT, G.; RISSANEN, K. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, p. 1711-1713, 2013.

DINGLEY, A. J.; CORDIER, F.; GRZESIEK, S. An Introduction to Hydrogen Bond Scalar Couplings. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 13, n. 2, p. 103-127, 2001.

DOBRZYNSKA, J. Amine- and thiol- functionalized SBA-15: Potential materials for As(V), Cr(VI) and Se(VI) removal from water. Comparative study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, 2021. 14 p.

DOS REIS, G. S. **Preparação, caracterização e aplicação de adsorventes à base de lodo de esgoto sanitário e polissiloxanos para a remoção de poluentes orgânicos de efluentes aquosos**. 2016. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

DOS REIS, G. S.; SAMPAIO, C. H.; LIMA, E. C.; WILHELM, M. Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 497, p. 304-315, 2016.

DOS REIS, G. S.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H.; RODEMBUSCH, F. S.; PETTER, C. O.; CAZACLIU, B. G.; DOTTO, G. L.; HIDALGO, G. E. Novel kaolin/polysiloxane based organic-inorganic hybrid materials: Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 260, p. 106-116, 2018.

DOS REIS, G. S.; LARSSON, S. H.; THYREL, M.; PHAM, T. N.; LIMA, E. C.; OLIVEIRA, H. P.; DOTTO, G. L. Preparation and Application of Efficient Biobased Carbon Adsorbents Prepared from Spruce Bark Residues for Efficient Removal of Reactive Dyes and Colors from Synthetic Effluents. **Coatings**, v. 11, n. 772, 2021. 22 p.

DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103, n.1, p. 123-130, 2012.

DUFIL, Y.; GADENNE, V.; CARRIÈRE, P.; NUNZI, J. M.; PATRONE, L. Growth and organization of (3-Trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine within reactive amino-terminated self-assembled monolayer on sílica. **Applied Surface Science**, v. 508, p. 1-7, 2020.

DULIO, V.; SLOBODNIK, J. NORMAN - network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging substances. **Environ Sci Pollut Res**, v. 16, p.132-135, 2009.

DULIO, V.; VAN BAVEL; B.; BRORSTRÖM LUNDÉN, E.; HARMSSEN, J.; HOLLENDER, J.; SCHLABACH, M.; SLOBODNIK, J.; THOMAS, K.; KOSCHORRECK, J. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. **Environmental Sciences Europe**, v. 30, n. 5, 2018. 13 p.

DUTTA, S.; GUPTA, B.; SRIVASTAVA, S. K.; GUPTA, A. K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. **Materials Advances**, v. 2, p. 4497-4531, 2021.

DWI - DRINKING WATER INSPECTORATE. **Desk based review of current knowledge on pharmaceuticals in drinking water and estimation of potential levels**. Londres: DEFRA, 2007. 107p.

EC - EUROPEAN COMMISSION. **European Commission - Fact Sheet: Circular Economy Package: Questions & Answers**. MEMO-15-6204, Bruxelas: EC, 2015. Disponível em: <https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_15_6204> . Acesso em 15 mai. 2020.

EL-BARGHOUTH, M.; EL-SHEIKH, A. H.; AL-DEGS, Y. S. WALKER, G. M. Adsorption Behavior of Anionic Reactive Dyes on H-type Activated Carbon: Competitive Adsorption and Desorption Studies. **Separation Science and Technology**, v. 42, p. 2195-2220, 2007.

EMF - ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **A New Textiles Economy**. 2017, 148 p. Disponível em: < <https://ellenmacarthurfoundation.org/a-new-textiles-economy>>. Acesso em 01 ago. 2021.

EU - EUROPEAN UNION. PARLAMENTO EUROPEU. CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Diretiva 2000/60/CE do parlamento europeu e do conselho de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água. **Jornal Oficial da União Europeia**: Bruxelas, OJ, L 327, p. 1-72, 22 dez. 2000. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=OJ%3AL%3A2000%3A327%3ATOC>>. Acesso em 01 mar. 2021.

EU - EUROPEAN UNION. PARLAMENTO EUROPEU. CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Diretiva 2008/105/CE do parlamento europeu e do conselho de 16 de Dezembro de 2008 relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subseqüentemente revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE. **Jornal Oficial da União Europeia**: Bruxelas, OJ, L 348, p. 84-97, 24 dez. 2008. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0105&from=PT>>. Acesso em 01 mar. 2021.

EU - EUROPEAN UNION. PARLAMENTO EUROPEU. CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de agosto de 2013 que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. **Jornal Oficial da União Europeia**: Bruxelas, OJ, L226/1, 2013. 17 p. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=bg>>. Acesso em 01 fev. 2021.

EU - EUROPEAN UNION. PARLAMENTO EUROPEU. CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. DECISÃO DE EXECUÇÃO (UE) 2018/840 da COMISSÃO de 5 de junho de 2018 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, e que revoga a Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão. **Jornal Oficial da União Europeia**: Bruxelas, OJ, L 141, p. 84-97, 24 jun. 2018. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018D0840&from=EN>>. Acesso em 01 mar. 2021.

EU - EUROPEAN UNION. PARLAMENTO EUROPEU. CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Diretiva (UE) 2020/2184 do PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 16 de dezembro de 2020 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação). **Jornal Oficial da União Europeia**: Bruxelas, OJ, L 435/1, p. 1-62, 23 dez. 2020. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32020L2184> >. Acesso em 01 mar. 2021.

FOCAZIO, M. J.; KOLPIN, D. W.; BARNES, K. K.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; THURMAN, M. E. National reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. **Science of the Total Environment**, v. 402, p. 201-206, 2008.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 679-686, 2012.

FORTUNĂ, M.E.; IGNAT, M.; ASANDULESA, M.; ROTARU, R.; PRICOP, L.; HARABAGIU, V. Improved Physico-chemical Properties of Mesoporous Carbon by Functionalization with Aminopropyl-polydimethylsiloxane (AP-PDMS). **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, p. 2275-2287, 2018.

FRANÇA, D.B.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES FILHO, F. G.; SILVA FILHO, E.C.;

OSAJIMA, J. A.; JABER, M.; FONSECA, M. G. The versatility of montmorillonite in water remediation using adsorption: Current studies and challenges in drug removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, 2022. 42p.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 40, p. 1361-1368, 1906.

GADELHA, J. R.; ROCHA, A. C.; CAMACHO, C.; ELJARRAT, E.; PERIS, A.; AMINOT, Y.; READMAN, J. W.; BOTI, V.; NANNOU, C.; KAPSI, M.; ALBANIS, T.; ROCHA, F.; MACHADO, A.; BORDALO, A.; VALENTE, L. M. P.; NUNES, M. L.; MARQUES, A.; ALMEIDA, C. M. R. Persistent and emerging pollutants assessment on aquaculture oysters (*Crassostrea gigas*) from NW Portuguese coast (Ria De Aveiro). **Science of The Total Environment**, v. 666, p. 731-742, 2019.

GAHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPPERMANN, W. Ozonation-an importante technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 30, p. 255-263, 1994.

GALLO-CORDOVA, A.; MORALES, M. P.; MAZARÍO, E. Effect of the Surface Charge on the Adsorption Capacity of Chromium(VI) of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles Prepared by Microwave-Assisted Synthesis. **Water**, v. 11, 2019. 12 p.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; VAN DER PLOEG, M.; VAN DE ZEE, S.E.A.T.M.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, p. 57-65, 2015.

GHALY, A.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **J Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, p. 1-18, 2014.

GHOLAMI, P.; KHATAEE, A. SOLTANI, R.D.C., DINPAZHOH, L. BHATNAGAR, A. Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@biochar nanocomposite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 382, 2020. 12 p.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. A.; VICENTE, M. A.; BARBOSA, L. V.; DE SOUZA, S. D.; CIUFFI, K. J. A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal: Synthesis, perspectives and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 2021.

GLOSZ, K.; STOLARCZYK, A.; JOROSZ, T. Siloxanes-Versatile Materials for Surface Functionalisation and Graft Copolymers. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 17, 2020. 21 p.

GLUECKAUF, E. COATES, J. I. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society**, p. 1315-1321, 1947.

GOMES, J.; COSTA, R.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; MARTINS, R. C. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 265-283, 2017.

GÓMEZ-POZUELO, G.; SANS-PÉREZ, E. S.; ARENCIBIA, A.; PIZARRO, P.; SANZ, R.; SERRANO, D. P. CO₂ adsorption on amine-functionalized clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v 282, p. 38-47, 2019.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. *In*: LOFRANO, G. (ed.). **Emerging Compounds Removal from Wastewater**. Nova Yorque, Londres: Springer, 2012. p. 15-37.

GROSZEK, A. J.; PARTYKA, S. Measurements of hydrophobic and hydrophilic surface sites by flow microcalorimetry. **Langmuir**, v. 9, n. 10, p. 2721-2725, 1993.

GUÉGAN, R.; DE OLIVEIRA, T.; LE GLEUHER, J.; SUGAHARA, Y. Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: pharmaceuticals in presence of electrolytes. **Chemosphere**, v. 239, 2020. 10p.

GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞ, K.; GÜRSES, M. S. **Dyes and Pigments**. Nova York: Springer; p. 31-45, 2016.

GUSAIN, R.; KUMAR, N.; RAY, S. S. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 405, 2020. 56 p.

HAERIFAR, M.; AZIZIAN, S. Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid/Solution Interface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 17, p. 8310-8317, 2013.

HO, K. T.; KONOVELTS, I. M.; TERLETSKAYA, A. V.; MILYUKIN, M. V.; LYASHENKO, A. V.; SHITIKOVA, L. I.; SHEVCHUK, L. I.; AFANASYEV, S. A.; KROT, Y. G.; ZORINA-SAKHAROVA, K. Y.; GONCHARUK, V. V.; SKRYNNYK, M. M.; CASHMANA, M. A. BURGESS, R. M. Contaminants, mutagenicity and toxicity in the surface waters of Kyiv, Ukraine. **Marine Pollution Bulletin**, v. 155, 2020.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 76, part B, p. 332-340, 1998.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. **Separation and Purification Methods**, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000.

HOSSEINZADEH, H.; ABDI, K. Efficient Removal of Methylene Blue Using a Hybrid Organic–Inorganic Hydrogel Nanocomposite Adsorbent Based on Sodium Alginate–Silicon Dioxide. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 27, p.1595-1612.

HOU, T. Y.; DU, H. W.; YANG, Z.; TIAN, Z. Q.; SHEN, S. C.; SHI, Y. X.; YANG, W. B.; ZHANG, L. M. Flocculation of different types of combined contaminants of antibiotics and heavy metals by thermo-responsive flocculants with various architectures. **Separation and Purification Technology**, v. 223 p. 123-132, 2019.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. 685p.

IBRAHIM, W. A. W.; VELOO, K. V.; SANAGI, M. M. Novel sol-gel hybrid methyltrimethoxysilane-tetraethoxysilane as solid phase extraction sorbent for organophosphorus pesticides. **Journal of Chromatography A**, v. 1229, p. 55-62, 2012.

IMS HEALTH. **Global Medicines Use in 2020**. 2015. 47 p. Disponível em: <https://www.iqvia.com/-/media/iqvia/pdfs/institute-reports/global-medicines-use-in-2020>>. Acesso em 15 mai. 2020.

INDEXBOX. **Activated Carbon Price per Ton June 2022**. 2022. Disponível em: <https://www.indexbox.io/blog/activated-carbon-price-per-ton-june-2022/>>. Acesso em 11 jan. 2023.

INT - INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA. BRASIL. Um panorama sobre o mercado do carvão ativado. **Revista do Instituto Nacional de Tecnologia**, Ano 4, n. 18, 2017. 12p.

ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, v. 291, parte 3, 2022.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF APPLIED CHEMISTRY. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 10, p. 1801-1829, 2007.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology Gold Book**. v. 2.3.3, 2014. 1670 p. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/files/pdf/goldbook.pdf>>. Acesso em 13 mar. 2021.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF APPLIED CHEMISTRY. SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF APPLIED CHEMISTRY. THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J. SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

JAMEE, R.; SIDDIQUE, R. Biodegradation of Synthetic Dyes of Textile Effluent by Microorganisms: An Environmentally and Economically Sustainable Approach. **Eur J Microbiol Immunol (Bp)**, v. 9, n. 4, p. 114-118, 2019.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KAMRANI, M.; AKBARI, A.; IEHI, A. Y. Chitosan-modified acrylic nanofiltration membrane for efficient removal of pharmaceutical compounds. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 583-587, 2018.

KASPERISKI, F. M.; LIMA, EDER ; UMPIERRES, CIBELE S. ; REIS, G. S. ; THUE, P. S. ; LIMA, D. R. ; DIAS, SILVIO L P ; SAUCIER, CAROLINE ; DA COSTA, J.B. . Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly efficient removal of captopril from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 919-929, 2018.

KATRI, J.; NIDHEESH, P. V.; SINGH, T. S. A.; KUMAR, M. S. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 67-73, 2018.

KATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 50-57, 2015.

KAUSAR, A., IQBAL, M., JAVED, A., AFTAB, K., NAZLI, Z. H., BHATTI, H. N., & NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KAYAN, A. Inorganic-organic hybrid materials and their adsorbent properties. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 2, p. 34-45, 2019.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4676-4697, 2018.

KELLY, K. R.; BROOKS, B. W. Global Aquatic Hazard Assessment of Ciprofloxacin: Exceedances of Antibiotic Resistance Development and Ecotoxicological Thresholds. **Progress in Molecular Biology and Translational Science**, v. 159, p. 59-77, 2018.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v, 128, p. 949-963, 2013.

KHASAWNEH, O. F. S.; PALANIANDY, P. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 150, p. 532-556, 2021.

KIRAN, I.; ILHAN, S.; CANER, N.; ISCEN, C. F.; YILDIZ, Z. Biosorption properties of dried *Neurospora crassa* for the removal of Burazol blue dye. **Desalination**, v. 249, p. 273-278, 2009.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-11, 2002.

KRETCHIK, J. T. Persistent organic pollutants (POPs). **Chemical Health and Safety**, v. 9, n. 4, p. 35, 2002.

KICKELBICK, G. **Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 476 p.

KIDD, K. A.; BLANCHFIELD, P. J.; MILLS, K. H.; PALACE, V. P.; EVANS, R. E.; LAZORCHAK, J. M.; FLICK, R. W. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 21, p. 8897-8901, 2007.

KIM, J. H.; KANG, J. K.; LEE, S. C.; KIM, S. B. Synthesis of powdered and granular N-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine-grafted mesoporous silica SBA-15 for Cr(VI) removal from industrial wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 87, p. 140-149, 2018.

KIM, S.; NAM, S. N.; JANG, A.; JANG, M.; PARK, C. M.; SON, A.; HER, N.; HEO, J. YOON, Y. Review of adsorption–membrane hybrid systems for water and wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 286, parte 3, 2022. 19 p.

KOLLARAHITHLU, S. C.; BALAKRISHNAN, R. M. Adsorption of pharmaceuticals pollutants, Ibuprofen, Acetaminophen, and Streptomycin from the aqueous phase using amine functionalized superparamagnetic silica nanocomposite. **Journal of Cleaner Production**, 294, 2021. 9 p.

KOPRIVANAC, N.; BOSANAC, G.; GRABARIC, Z.; PAPIĆ, S. Treatment of wastewaters from dye industry. **Environmental Technology**, v. 14, p. 385-390, 1993.

KRISHNA, B.S.; MURTY, D.S.R.; JAI, B. S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 65-71, 2001.

KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the environment: Sources, Fate, Effects and Risks**. 3 ed. Munich/Germany: Springer, 2008. p. 3-17

KÜMMERER, K. Emerging Contaminants. In: WILDERER, P. (ed.). **Treatise on Water Science**. 1 ed. Munich/Germany: Elsevier, 2011. p. 69-87.

LAING, I. G. The impact of effluent regulations on the dyeing industry. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 21, p. 56-71, 1991.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p.1361-1403, 1918.

LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751-755, 2007.

LEITE A. J. B. **Aproveitamento de biomassa residual vegetal e híbridos orgânicos e inorgânicos para a remoção de poluentes orgânicos**. 2018. 114 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

LEITE A. J. B.; SOPHIA, C.; THUE, P. S.; DOS REIS, G. S.; DIAS, S. L. P.; LIMA E. C.; VAGHETTI, J. C. P.; PAVAN, F. A.; ALENCAR, W. S. Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v. 71, p. 168 - 181, 2017a.

LEITE, A. J. B.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S.; THUE, P. S.; SAUCIER, C.; RODEMBUSCH, F. S.; DIAS, S. L. P.; UMPIERRES, C. S. Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of Acid Red 1 dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 4307-4318, 2017b.

LEITE, A.B.; SAUCIER, C.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S.; UMPIERRES, C.S.; MELLO, B. L.; SHIRMARDI, M.; DIAS, S. L. P.; SAMPAIO, C. H. Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 7647–7661, 2018.

LELLIS, B.; FÁVARO-POLONIO, C. Z.; PAMPHILLE, J. A.; POLONIO, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research & Innovation**, v. 3, p. 275-290, 2019.

LEWIS, D. M. **The chemistry of reactive dyes and their application processes**. In: CLARK, M. Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1, cap. 9, p. 303-364.

LI, N.; LI, J.; ZHANG, Q.; GAO, S.; QUAN, X.; LIU, P.; XU, C. Effects of endocrine disrupting chemicals in host health: Three-way interactions between environmental exposure, host phenotypic responses, and gut microbiota. **Environmental Pollution**, v. 271, 2021. 12 p.

LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (eds.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Nova York: Springer, 2015a. cap 3, p. 33.

LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Experimental Adsorption. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (eds.). **Carbon Nanomaterials as**

Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Porto Alegre: Springer, 2015b. cap. 4, p. 71.

LIMA, E. C.; NAUSHAD, M.; DOS REIS, G. S. ; DOTTO, G. L.; PAVAN, F. A.; GULERIA, A.; SELIEM, M. K.; SHER, F. Production of carbon-based adsorbents from lignocellulosic biomass. In: ANASTOPOULOS, I.; LIMA, E. C.; MEILI, L.; GIANNAKOUDAKIS, D. A. (Eds). **Biomass-Derived Materials for Environmental Applications.** Elsevier, Amsterdam, Netherlands, p.169-191, 2022.

LIMA, E. C.; DEGHANI, M. H.; GULERIA, A.; SHER, F.; KARRI, R. R.; DOTTO, G. L.; TRAN, H. N. Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. *In*: DEGHANI, M. H.; LIMA, E. C.; KARRI, R. R. (Eds.) **Green Technologies for the defluoridation of water.** Amsterdam: Elsevier, 2021. cap 3, p.41-88.

LIMA, E. C.; FENGA, P. G.; ROMERO, J. R.; DE GIOVANI, W. F. Electrochemical behavior of $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ in homogeneous solution and incorporated into carbon paste electrodes. Application to oxidation of benzylic compounds. **Polyhedron**, v. 7, p. 313-8, 1998.

LIMA, E. C.; GOMES, A. A.; TRAN, H. N. Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). **Journal of Molecular Liquids**, v. 311, 113315, 2020.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJAN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; ANASTOPOULOS, I. Response to "Some remarks on a critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. 273 (2019) 425–434. **Journal of Molecular Liquids**, v. 280, p. 298-300, 2019.

LIMA, V. V. C.; NORA, F. B. D.; PERES, E. C.; REIS, G. S.; LIMA, E. C.; OLIVEIRA, M. L. S.; DOTTO, G. L. Synthesis and characterization of biopolymers functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) for the adsorption of sunset yellow dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019. 11 p.

LIN, D.; SHI, M.; ZHANG, Y.; WANG, D.; CAO, J.; YANG, J.; PENG, C. 3D crateriform and honeycomb polymer capsule with nano re-entrant and screen mesh structures for the removal of Multi-component cationic dyes from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, 2019. 16 p.

LIU, Y.; XU, H.; YANG, S. F.; TAY, J. H. A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, v. 102, p. 233-239, 2003.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

LIU, Y.; SHEN, L. A general rate law equation for biosorption. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, p. 390-394, 2008.

LONAPPAN, L.; PULICHARLA, R.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y.; VALERO, J. R. Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption—atmospheric pressure chemical ionization—tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry method. **Journal of Chromatography A**, v. 1433, p. 106-113, 2016.

LOPES, E. C. N.; DOS ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 542-547, 2003.

LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

LUXBACHER, T. **The zeta guide principles of the streaming potential technique**. GRAZ: ANTON PAAR, 2014. 135 p.

MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; DE SOUZA, F. E.; JAURIS, I. M.; CALVETE, T.; FAGAN, S. B. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, p. 14, n. 31, p. 11139-11153, 2012.

MAHMOUDIAN, M. H.; FAZLZADEH, M.; NIARI, M. H.; AZARI, A.; LIMA, E. C. A novel silica supported chitosan/glutaraldehyde as an efficient sorbent in solid phase extraction coupling with HPLC for the determination of Penicillin G from water and wastewater samples. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 7147-7159, 2020.

MAJUMDER, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. **Environmental Research**, v. 176, 2019. 30 p.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1. ed. Londres: Elsevier, 2006. 554 p.

MARTUCCI, A. PASTI, L.; MARCHETTI, N.; CAVAZZINI, A.; DONDI, F.; ALBERTI, A. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, p.174-183, 2012.

MATTSON, J. A.; MARK, H. B.; MALBIN, M. D.; WEBER, W. J.; CRITTENDEN, J. C. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, n. 1, p. 116-130, 1969.

MDIC - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. BRASIL. **Estatísticas do Comércio Exterior de Serviços** - 2014. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/index.php/comercio-servicos/estatisticas-do-comercio-exterior-de-servicos/416-estatisticas-2014>>. Acesso em 15 jun. 2020.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MISHRA, A.; AROCKIADOSS, T.; SUNDARA, R. Study of Removal of Azo Dye by Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p.1026-1034, 2010.

MOHD, N. H.; KARGAZADEH, H.; MIYAMOTO, M.; UEMIYA, S.; SHARER, N.; BAHARUM, A.; PENG, T. L.; AHMAD, I.; YARMO, M. A.; OTHAMAN, R. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, p. 2287-2296, 2021.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, p. 803-814, 2009.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACABAYA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. **Carbon**, v. 42, p. 1219-1225, 2004.

MORSE, A.; JACKSON, A. Fate of Amoxicillin In Two Water Reclamation Systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 157, p. 117-132, 2004.

MORSI, R. E.; MOHAMED, R. S. Nanostructured mesoporous silica: influence of the preparation conditions on the physical-surface properties for efficient organic dye uptake. **Royal Society Open Science**, v. 5, 2018. 15 p.

MOUSSET, E.; LOH, W. H.; LIM, W. S.; JARRY, L.; WANG, Z. LEFEBVRE, O. Cost comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment using accumulated oxygen-equivalent criteria. **Water Research**, v. 200, 2021. 13 p.

MURALIKRISHNAN, R.; JODHI, C. (No prelo). Biodecolorization of reactive blue 19 using biochar derived from groundnut shell: batch adsorption isotherms, kinetics and regeneration studies. **Applied Nanoscience**, 2022.

NAIDU, R.; ESPANA, V. A. A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350-357, 2016.

NIH - NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH. **PubChem: Chemical products database**. NIH: Washington DC, 2021.

NAKAO, T.; NOGAMI, M. Preparation of silica-pillared clays with micro- and mesopores using aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. **Materials Letters**, 59, v. 26, p. 3221-3225, 2005.

NORMAN - NETWORK OF REFERENCE LABORATORIES, RESEARCH CENTRES AND RELATED ORGANISATIONS FOR MONITORING OF EMERGING ENVIRONMENTAL SUBSTANCES. **List of emerging substances latest update February 2016**. 2016. Disponível em: <<http://www.norman-network.net/>>. Acesso em 20 ago. 2020.

NORMAN - NETWORK OF REFERENCE LABORATORIES, RESEARCH CENTRES AND RELATED ORGANISATIONS FOR MONITORING OF EMERGING ENVIRONMENTAL SUBSTANCES. **NORMAN members**. 2021a. Disponível em: <<https://www.normandata.eu/?q=node/199>>. Acesso em 20 ago. 2021.

NORMAN - NETWORK OF REFERENCE LABORATORIES, RESEARCH CENTRES AND RELATED ORGANISATIONS FOR MONITORING OF EMERGING ENVIRONMENTAL SUBSTANCES. **Welcome to the NORMAN Network**. 2021b. Disponível em: <<https://www.norman-network.net/>>. Acesso em 20 ago. 2021.

NORMAN - NETWORK OF REFERENCE LABORATORIES, RESEARCH CENTRES AND RELATED ORGANISATIONS FOR MONITORING OF EMERGING ENVIRONMENTAL SUBSTANCES. **NORMAN Glossary of Terms**. 2021c. Disponível em: <<http://www.norman-network.net/?q=node/9>>. Acesso em 20 ago. 2021.

NURADIBAH, H.; CHIN, S. Y.; ANWARUDDIN, H. Study of Important Operating Parameters for the Adsorption of Acrylic Acid from Wastewater Using Palm Ash. **Journal of Applied Sciences**, v. 14, p. 1385-1390, 2014.

OJEMAYE, M. O.; OKOH, A. I. Multiple nitrogen functionalized magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent: synthesis, kinetics, isotherm and thermodynamic studies for the removal of rhodamine B from aqueous solution. **Scientific Reports**, v. 9, 2019.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Emerging Pollutants in Water and Wastewater**. 2021. Disponível em: <<https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>>. Acesso em 12 jan. 2021.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Pharmaceuticals in drinking-water**. 2012. 52p. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44630/9789241502085_eng.pdf?sequence=1>. Acesso em 12 jan. 2021.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Anexo 2 - WHO guidelines on quality risk management. In: **WHO Expert Committee on Specifications for Pharmaceutical Preparations**, Geneva: WHO, Technical Report Series n. 981, 2013. Disponível em: <

https://www.who.int/medicines/areas/quality_safety/quality_assurance/Annex2TRS-981.pdf>. Acesso em 12 jan. 2021.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Wastewater: The Untapped Resource**. Paris: UNESCO WWAP. 2017. 180 p. Disponível em: <

<https://www.unep.org/resources/publication/2017-un-world-water-development-report-wastewater-untapped-resource>>. Acesso em 19 fev. 2021.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Water reuse — a permanent source?**. 2018a. Disponível em: < <https://www.unwater.org/water-reuse-a-permanent-source/>>. Acesso em 19 mai. 2020.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **World Water Development Report 2018 - Nature-based Solutions for Water**. 2018b. Disponível em: <

<https://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2018/>Acesso em 20 mai. 2020.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Convenção de Estocolmo**. 2021. Disponível em:

< <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>>. Acesso em 14 jun. 2020.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **World Water Development Report 2018 - Nature-based Solutions for Water**. 2018b. Disponível em: <

<https://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2018/>Acesso em 20 mai. 2020.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **The United Nations World Water Development Report - Valuing Water**. Paris: UNESCO WWAP. 2021b. 206 p. Disponível em: <

<https://www.unwater.org/un-world-water-development-report-2021-valuing-water/>>. Acesso em 19 fev. 2021.

OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND

DEVELOPMENT. **Health at a Glance 2020**. Paris: OECD Publishing, 2020. 237 p.

Disponível em: < https://ec.europa.eu/health/state/glance_pt>. Acesso em 17 jun. 2020.

OGUNLEYE, D. T.; AKPOTU, S. O.; MOODLEY, B. Adsorption of sulfamethoxazole and reactive blue 19 using graphene oxide modified with imidazolium based ionic liquid. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, 2020. 12 p.

ORTA, M. DEL M.; MARTÍN, J. MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J. L.;

APARICIO, I.; ALONSO, E. Adsorption of propranolol onto montmorillonite:

kinetic, isotherm and pH studies. **Applied Clay Science**, v. 173 p. 107–114, 2019.

OUBAHA, M. Introduction to Hybrid Sol-Gel Materials. *In: SPAEPEN, F. (ed). World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology*, p. 1-36, 2019.

OUGOUGDAL, H. A.; KHEBIZA, M. Y.; MESSOULI, M.; LACHIR, A. Assessment of Future Water Demand and Supply under IPCC Climate Change and Socio-Economic Scenarios, Using a Combination of Models in Ourika Watershed, High Atlas, Morocco. **Water**, v. 12, p. 1751-1768, 2020.

ÖZCAN, A.; OMERÖĞLU, Ç.; ERDOĞAN, Y.; ÖZCAN, S. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 173-179, 2007.

OZGUN, H.; CICEKALAN, B.; AKDAG, Y.; KOYUNCU, I.; OZTURK, I. Comparative evaluation of cost for preliminary and tertiary municipal wastewater treatment plants in Istanbul. **Science of The Total Environment**, v. 778, 2021. 10 p.

PADHYE, L. P.; YAO, H.; KUNG'U, F. T.; HUANG, C. H. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. **Water Research**, v. 15, n. 51, p. 266-276, 2014.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PANDEY, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091-1113, 2017.

PARK, E. J.; CHO, Y. K.; KIM, D. H.; JEONG, M. G.; KIM, Y. H.; KIM, Y. D. Hydrophobic Polydimethylsiloxane (PDMS) Coating of Mesoporous Silica and Its Use as a Preconcentrating Agent of Gas Analytes. **Langmuir**, v. 30, n. 34, p. 10256-10262, 2014.

PEERS, A. M. Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 499-503, 1965.

PEREIRA, A. M. P. T.; SILVA, L. J. G.; MEISEL, L. M.; LINO, C. M. PENA, A. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108-119, 2015.

PÉREZ, E. M.; MARTÍN, N. π - π interactions in carbon nanostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 6425-6433, 2015.

PÉREZ-URQUIZA, M.; FERRER, R.; BELTRÁN, J. L. Determination of sulfonated azo dyes in river water samples by capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 883, n. 1-2, p. 277-283, 2000.

- PICCIN, J. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretation. *In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. (eds.). Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Cham/Suíça: Springer Nature, 2017. Cap 2, p. 19.
- PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W. PLAZINSKA, A. J. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2-13, 2009.
- POURHAKKAK, P.; TAGHIZADEH, M.; TAGHIZADEH, A.; GHAEDI, M. ADSORBENT. Adsorbent. *In: GHAEDI (eds.). Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. Cambridge: Academic Press/Elsevier, 2021. Cap 2, p. 71.
- PREDIERI, B.; BRUZZI, P.; BIGI, E.; CIANCIA, S.; MADEO, S. F.; LUCACCIONI, L.; LUGHETTI, L. Endocrine Disrupting Chemicals and Type 1 Diabetes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 8, 2020. 20 p.
- PRENZEL, T.; WILHELM, M. REZWAN, K. Tailoring amine functionalized hybrid ceramics to control CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal.**, v. 235, p.198-206, 2014a.
- PRENZEL, T.; GUEDES, L. M.; SCHLÜTER, F.; WILHELM, M.; REZWAN, K. Tailoring surfaces of hybrid ceramics for gas adsorption - From alkanes to CO₂. **Separation and Purification Technology**, v. 129, p.80-89, 2014b.
- PROLA, L. D.; MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; DE SOUZA, F. E.; GALLY, C. R.; LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; DIAS, S. L.; CALVETE, T. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 30, n. 130, p. 166-175, 2013.
- PUGA, A.; MOREIRA, M. M.; PAZOS, M.; FIGUEIREDO, S. A.; SANROMÁN, M. A.; DELERUE-MATOS, C.; ROSALES, E. Continuous adsorption studies of pharmaceuticals in multicomponent mixtures by agroforestry biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, 2022, 12 p.
- QADIR, M.; DRECHSEL, P.; JIMÉNEZ, B.; KIM, J.; PRAMANIK, A.; MEHTA, P.; OLANIYAN, O. Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source. **Natural Resources Forum**, v. 44, n. 12, p. 40-51, 2020.
- QIU, H.; PAN, L. L.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal Zhejiang University Science A**, v. 10, p. 716-724, 2009.
- QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; CUSIOLI, L. F.; SEIBERT, D.; BEZERRA, C. O.; BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766-780, 2019.

RADOOR, S.; KARARYIL, J.; JAYAKUMAR, A.; PARAMESWARANPILLAI, J.; SIENGCHIN, S. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using PDADMAC Modified ZSM-5 Zeolite as a Novel Adsorbent. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 3185-3198, 2021.

RAJU, A. C.; VISHNUGANTH, M. A.; NEELANCHERRY, R.; NARAYANASAMY, S.; JUMAR, M. Livestock Wastewater Treatment in Batch and Continuous Photocatalytic Systems: Performance and Economic Analyses. **Water Air and Soil Pollution**, v. 226, n. 132, 2015. 13 p.

RAKIĆ, V.; RAJIĆ, N.; DAKOVIĆ, A.; AUROUX, A. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p.185-194, 2013.

RAMÍREZ-MORALES, D.; MASÍS-MORA, M.; MONTIEL-MORA, J.R.; CAMBRONERO-HEINRICH, J.C.; BRICEÑO-GUEVARA, S.; ROJAS-SÁNCHEZ, C.E.; MÉNDEZ-RIVERA, M.; ARIAS-MORA, V.; TORMO-BUDOWSKI, R.; BRENES-ALFARO, L.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C. E. Occurrence of pharmaceuticals, hazard assessment and ecotoxicological evaluation of wastewater treatment plants in Costa Rica. **Science of the Total Environment**, v. 746, 2020. 12 p.

RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D. H.; MANOTAS-DUQUE, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 179-193, 2020.

RAPÓ, E.; TONK, S. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, n. 17, 2021. 31 p.

RASHED, M. N. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. In: RASHED, M. N. **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**. Rijeka/Croácia: Intech, 2013. p. 167-194.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, 2021. 19 p.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, 2021. 20 p.

RAZAK, N. A. A.; OTHMAN, N. H.; SHAYUTI, M. S. M.; JUMAHAT, A.; SAPIAI, N.; LAU, W. J. Agricultural and industrial waste-derived mesoporous silica nanoparticles: A review on chemical synthesis route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, 2022.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, p. 1024-1027, 1959.

REICHERT, C. HILGERT, S.; FUCHS, S.; AZEVEDO, J. C. R. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. **Environmental Pollution**, v. 255, 2019. 13p.

REICHERT, C. HILGERT, S.; ALEXANDER, J.; AZEVEDO, J. C. R.; MORCK, T.; FUCHS, S.; SCHWARTZ, T. Determination of antibiotic resistance genes in a WWTP-impacted river in surface water, sediment, and biofilm: Influence of seasonality and water quality. **Science of The Total Environment**, v. 768, 2021. 9p.

REJAB, M. R.; HAMDAM, M. H.; QUANJIN, M.; SIREGAR, J. P.; BACHTIAR, D.; MUCHLIS, Y. Historical Development of Hybrid Materials. *In*: HASHMI, S.; CHOUDHURY, I. A. **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, v. 1, 2020. p. 445-455.

RIGOLETTO, M.; CALZA, P.; GAGGERO, E.; LAURENTI, E. Hybrid materials for the removal of emerging pollutants in water: classification, synthesis, and properties. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, 2022. 16p.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V. G.; DOLIC, M. B.; GERNJAK, W.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLIA, P.; RIBEIRO, A. R. L.; MASCOLO, G.; MCARDELL, C. S.; SCHAAR, H.; SILVA, A. M. T.; FATTA-KASSINOS, D. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 665, p. 986-1008, 2019.

RIZZO, L.; GERNJAK, W.; KRZEMINSKI, P.; MALATO, S.; MCARDELL, C. S.; PEREZ, J. A. S.; SCHAAR, H.; FATTA-KASSINOS, D. Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. **Science of the Total Environment**, v. 710, 2020. 17 p.

ROBENS, E. Some intriguing items in the history of adsorption. *In*: ROUQUEROL, J., RODRIGUEZ-REINOSO, F., SING, K. S. W., UNGER, K.K. (eds.). **Characterization of Porous Solids III**. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 109-118.

ROCHA, A. C. L.; KLIGERMAN, D. C.; OLIVEIRA, J. L. M. Panorama da pesquisa sobre tratamento e reuso de efluentes da indústria de antibióticos. **Saúde debate [online]**, v. 43, n. 3, p.165-180, 2019.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications**. Amsterdam: Academic Press/Elsevier, 2014. 630p.

ROGINSKY, S.; Y B. ZELDOVICH. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. **Acta physicochimica URSS**, v. 1, p. 364-449, 1934.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5827-5840, 2007.

RUDZINSKI, W.; STEELE, W. A.; Z, GRABLICH. **Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces**. Nova York: Elsevier, v. 104, 1997. 890 p.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid -solid adsorption kinetics. **Computers & Chemical Engineering**, 74, p. 66-74, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Nova York: Wiley, 1984. 433 p.

SADRAEI, R.; PAGNINI, M. C.; CALZA, P.; MAGNACCAC G. An Easy Synthesis for Preparing Bio-Based Hybrid Adsorbent Useful for Fast Adsorption of Polar Pollutants. **Nanomaterials**, v. 9, n.5, p. 731-750, 2019.

SAIDULU, D.; GUPTA, B.; GUPTA; A. K.; GHOSAL, P. S. A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment based hybrid systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021. 24 p.

SALAMA, A. Soy protein acid hydrolysate/silica hybrid material as novel adsorbent for methylene blue. **Composites Communications**, v. 12, p. 101-105, 2019.

SALAMA, A.; HESEMAN, P. Synthesis of N-Guanidinium-Chitosan/Silica Hybrid Composites: Efficient Adsorbents for Anionic Pollutants. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 1986-1997, 2018.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.

SAMIEY, B.; CHENG, C. H.; WU, J. Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. **Materials**, v. 7, p. 673-726, 2014.

SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 15, p. 3559-3592, 2005.

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 596-601, 2007.

SANTOS, S. C.; OLIVEIRA, A. F.; BOAVENTURA, R. A. Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dyehouse effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 667-676, 2016.

SANZ-PÉREZ, E. S.; LOBATO, B.; LOPEZ-ANTON, M. A.; ARENCIBIA, A.; SANZ, R.; MARTÍNEZ-TARAZONA, M. R. Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 211, p. 162-173, 2015.

SÃO PAULO. CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Poluentes Orgânicos Persistentes**. CETESB, 2021. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/centroregional/a-convencao/poluentes-organicos-persistentes-pops/>>. Acesso em 11 mai. 2020.

SARKAR, S.; SARKAR, S.; DAS, S. S.; BHATTACHARJEE, C. Colour removal from industrial wastewater using acid-modified tea leaves, a domestic waste. **Desalination and Water Treatment**, v. 161, p. 188-202, 2019.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; CATALUÑA, R.; THUE, P. S. ; PROLA, L. D. T. ; PUCHANA-ROSETO, M. J. ; MACHADO, F. ; PAVAN, F ; DOTTO, G. L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18-27, 2015.

SAUCIER, C.; KARTHICKEYAN, P.; RANJITHKUMAR, V.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S.; DE BRUM, I. A. S Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 5918-5932, 2017.

SCHRIKS, M.; HERINGA, M. B.; VAN DER KOOI, M. M.; DE VOOGT, P.; VAN WEZEL, A. P. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 461-476, 2010.

SEKAR, N. Direct Dyes. *In*: CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1, cap. 12, p. 425-445.

SHAHMANSOURI, A.; BELLONA, C. Nanofiltration technology in water treatment and reuse: applications and costs. **Water Science & Technology**, v. 71.3, p. 209-219, 2015.

SHANKER, U.; RANI, M.; JASSAL, V. Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. **Environmental Chemistry Letters**, v. 15, p. 623-642, 2017.

SHELLEY, T. R. Dye pollution clean-up by synthetic mineral. **International Dyer**, v. 79, p. 26-31, 1994.

SHINDHAL, T.; RAKHOLIYA, P.; VARJANI, S.; PANDEY, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; NG, H. Y.; TAHERZADEH, M. J. A critical review on advances in the practices and

perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, v. 12, n. 1, p. 70-87, 2021.

SILVA, B. MARTINS, M.; ROSCA, M.; ROCHA, V.; LAGO, A.; NEVES, I. C.; TAVARES, T. Waste-based biosorbents as cost-effective alternatives to commercial adsorbents for the retention of fluoxetine from water. **Separation and Purification Technology**, v. 235, 2020. 8 p.

SILVA, N. F.; NETTO, MATIAS S.; SILVA, LUIS F. O.; MALLMANN, E. S.; LIMA, E. C.; FERRARI, V. ; DOTTO, G. L.. Composite carbon materials from winery composted waste for the treatment of effluents contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105421, 2021.

SILVA, L. J. G.; LINI, C. M.; MEISEL, L. M.; PENA, A. Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment: An ecopharmacovigilance approach. **Science of the Total Environment**, v. 437, p. 185-195, 2012.

SINGH, P.; MILSHINA, Y.; TIAN, K.; GUSAIN, D.; BASSIN, J. P. **Water Conservation and Wastewater Treatment in BRICS Nations**. Londres: Elsevier, 2020. 364 p.

SINGH, V.; PANDEY, S.; SINGH, S. K.; SANGHI, R. Sol-gel polycondensation of tetraethoxysilane in ethanol in presence of vinyl modified guar gum: synthesis of novel nanocompositional adsorbent materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 58-67, 2008.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SILVA, C. P.; JARIA, G.; OTERO, M.; ESTEVES, C. I.; CALISTO, V. Adsorption of pharmaceuticals from biologically treated municipal wastewater using paper mill sludge-based activated carbon. **Environmental Science and Pollution**, v. 26, p. 13173-1318, 2019.

SIVAKUMAR, D. Role of Lemna minor Lin in treating the textile industry wastewater. **International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering**, v. 8, p. 203-207, 2014.

SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O. PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 146-162, 2018.

SOMASUNDARAM, P. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004. 704 p.

SONI, R.; BHARDWAJ, S.; SHUKLA, D. P. Various water-treatment technologies for inorganic contaminants: current status and future aspects. In: DEVI, P.; SINGH, P.; KANSAL, S. K. **Inorganic Pollutants in Water**. Amsterdã: Elsevier, cap. 14, p. 273-295, 2020.

SOPHIA, C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. Hospital and Municipal Wastewater: Identification of Relevant Pharmaceutical Compounds. **Water Environment Research**, v. 88, n. 9, p. 871-877, 2016.

SPAOLONZI, M. P.; DUARTE, E. D. V.; OLIVEIRA, M. G. COSTA, H. P. S.; RIBEIRO, M. C. B.;] SILVA, T. L.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Green-functionalized carbon nanotubes as adsorbents for the removal of emerging contaminants from aqueous media. **Journal of Cleaner Production**, v. 373, 2022. 14p.

SUÉCIA. **KEMIWSUS - Wastewater Suspect List based on Swedish Product Data**. 2019. Disponível em: <<https://zenodo.org/record/3541665>>. Acesso em 20 jul. 2021.

SUHAIMI, N. H.; YEONG, Y. F.; JUSOH, N.; ASRI, M. F. M. Amine-Functionalized Metal Organic Framework (MOF)/6FDA-Durene Composite Membranes for CO₂ Removal from CH₄. **Materials Today: Proceedings**, v. 19, part 4, p. 1730-1737, 2019.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Amsterdam: Elsevier, p. 25, 1990.

SZELUGA, U.; KUMANEK, B.; TRZEBICKA, B. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 73, p. 204-231, 2015.

TAHAIKT, M.; EL-GHZIZEL, S.; ESSAFI, N.; HAFSI, M.; TAKY, M.; ELMIDAQUI, A. Technical-economic comparison of nanofiltration and reverse osmosis in the reduction of fluoride ions from groundwater: experimental, modeling, and cost estimate. **Desalination and Water Treatment**, v. 216, p. 83-95, 2021.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017.

TAPIA-OROZCO, N.; IBARRA-CABRERA, R.; TECANTE, A.; GIMENO, M. Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3122-3142, 2016.

TARPANI, R. R. Z.; AZAPAGIC, A. Life cycle costs of advanced treatment techniques for wastewater reuse and resource recovery from sewage sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 204, p. 832-847, 2018.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; HOLMBERG, K. Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions. **Materials**, v. 6, p. 580-608, 2013.

TEIXEIRA, R. A.; SOUZA, F. B.; REINA, V. P.; LIMA, E. C.; BENETTI, A. D. Avaliação do risco ambiental relacionado à ocorrência de fármacos em águas. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 31., 2021, Curitiba. **Anais eletrônicos** [...] Rio de Janeiro: ABES, 2021a. 7 p. Disponível em: < <https://icongresso.abes-dn.itarget.com.br/anais/index/index/cc/9>>. Acesso em 19 jan. 2021.

TEIXEIRA, R. A.; LIMA, E. C.; BENETTI, A. D.; THUE, P. S.; CUNHA, M. R.; CIMIRRO, N. F. G. M.; SHER, F.; DEHGHANI, M. H.; DOS REIS, G. S.; DOTTO, G. L. Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyl-triethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 125, p. 141-152, 2021b.

TEIXEIRA, R. A.; LIMA, E. C.; BENETTI, A. D.; THUE, P. S.; LIMA, D. R.; SHER, F.; DOS REIS, G. S.; RABIEE, N.; SELIEM, M. K.; ABATAL, M. Composite of methyl polysiloxane and avocado biochar as adsorbent for removal of ciprofloxacin from waters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 49, p. 74823-74840, 2022.

TETZLAFF, C. N. R.; RAMHØJ, L.; LARDENOIS, A.; AXELSTAD, M.; EVRARD, B.; CHALMEL, F.; TAXVIG, C.; SVINGEN, T. Adult female rats perinatally exposed to perfluorohexane sulfonate (PFHxS) and a mixture of endocrine disruptors display increased body/fat weights without a transcriptional footprint in fat cells. **Toxicology Letters**, v. 339, p. 78-87, 2021.

THIEBAULT, T.; BOUSSAFIR, M.; LE MILBEAU, C. Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: Mass balance, fate and consumption assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, 2017.

THIEBAULT, T.; BOUSSAFIR, M. Adsorption mechanisms of psychoactive drugs onto Montmorillonite. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 30, 2019.10p.

THUE, P.S.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; SIELIECHI, J.M.; MACHADO, F.M.; DOTTO, G.L.; VAGHETTI, J.C.P.; DIAS, S.L.P. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution, **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067-1080, 2016.

THUE, P. S.; SOPHIA, C.; LIMA, E. C.; WALBA, A. G. N.; ALENCAR, W. S.; REIS, G. S.; RODEMBUSCH, F. S.; DIAS, S. L. P. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, 171, 30-44, 2018.

THUE, P. S. LIMA, D. R.; NAUSHAD, M.; LIMA, E. C.; ALBUQUERQUE, Y. R. T.; DIAS, S. L. P.; CUNHA, M. R.; DOTTO, G. L.; BRUM, I. A. S. High removal of emerging contaminants from wastewater by activated carbons derived from the shell of cashew of Para. **Carbon Letters**, v. 31, n. 1, p. 13-28, 2021.

THUE, P. S.; UMPIERRES, C. S.; LIMA, E. C.; LIMA, D. R.; MACHADO, F. M.; DOS REIS, G. S.; DA SILVA, R. S.; PAVAN, F. A.; TRAN, H. N. Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of nicotinamide and propranolol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, 2020.

TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; BUELNA, G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1-12, 2017.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, 2020. 19 p.

TOMUL, F.; ARSLAN, Y.; KABAK, B.; TRAK, D.; KENDÜZLER, E.; Lima, E. C.; TRAN, H. N. Peanut shells-derived biochars prepared from different carbonization processes: Comparison of characterization and mechanism of naproxen adsorption in water. **Science of The Total Environment**, v. 726, p. 137828, 2020. 16p.

TRAN, H. N.; CHEN, H.; REINHARD, M.; MAO, F.; GIN, K. Y. H. Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes. **Water Research**, v. 104, p. 461-472, 2016.

TRAN, H. N.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, p. 182–207, 2018.

TRAN, H. N.; SHENG-JIE, Y.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; HUAN-PING, C.; Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminant from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017a.

TRAN, H. N.; TOMUL, F.; HÁ, N. T. H.; NGUYEN, D. T.; LIMA, E. C.; LE, G. T.; CHANG, C. T.; MASINDI, V.; WOO, S. H. Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, 2020. 12 p.

TRAN, H. N.; WANG, Y.; YOU, S.; CHAO, H. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 168-180, 2017b.

TRÖGER, R.; REN, H.; YIN, D.; POSTIGO, C.; NGUYEN, P. D.; BADUEL, C.; GOLOVKO, O.; BEEN, F.; JOERSS, H.; BOLEDA, M. R.; POLESELLO, S.; RONCORONI, M.; TANIYASU, S.; MENGER, F.; AHRENS, L.; LAI, F. Y.; WIBERG, K. What's in the water? - Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia. **Water Research**, v. 198, 2021. 56 p.

TÜYSÜZ, H.; SCHÜTH, F. Ordered Mesoporous Materials as Catalysts. In: GATES, B. C.; JENTOFT, F. C. **Advances in Catalysis**, Academic Press, v. 55, p. 127-239, 2012.

UMPIERRES, C. S.; PROLA, L. D. T.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E.C.; DOS REIS, G. S.; KUNZLER, D. D. F.; DOTTO, G. L.; ARENAS L. T.; BENVENUTTI, E. V. Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. **Environmental Technology**, v. 38, n. 5, p. 566-578, 2017.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Economic Valuation of Wastewater - The cost of action and the cost of no action**. Nairobi: UNEP, 2015. 72 p. Disponível em: < https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/7465/-Economic_Valuation_of_Wastewater_The_Cost_of_Action_and_the_Cost_of_No_Action-2015Wastewater_Evaluation_Report_Mail.pdf.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Acesso em 31 jul. 2021.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Aquatic Life Criteria For Contaminants Of Emerging Concern**. Washington/D.C.: USEPA. 2008. 86 p. Disponível em: < https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/white_paper_aquatic_life_criteria_for_contaminants_of_emerging_concern_part_i_general_challenges_and_recommendations_1.pdf>. Acesso em 02 fev. 2021.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Safe Drinking Water Act (SDWA)**. Washington/D.C.: USEPA. 2021a. Disponível em: < <https://www.epa.gov/sdwa>>. Acesso em 02 fev. 2021a.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **CompTox Chemicals Dashboard**. Washington/D.C.: USEPA. 2021b. Disponível em: < <https://comptox.epa.gov/dashboard>>. Acesso em 02 fev. 2021b.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination**. Washington/D.C.: USEPA. 2021c. Disponível em: < <https://www.epa.gov/ccl>>. Acesso em 02 fev. 2021.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations**. Washington/D.C.: USEPA. 2021d. Disponível em: < <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>>. Acesso em 02 fev. 2021.

USGODAARACHCHI, L.; THAMBILYAGODAGE, C.; WIJESEKERA, R.; BAKKER, M. G. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles derived from rice husk and surface-controlled amine functionalization for efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, 2021. 11 p.

USGS - UNITED STATES GEOLOGICAL SERVICE. **Emerging Contaminants**. Washington/DC: USGS. 2021. Disponível em: < <https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science/emerging-contaminants>>. Acesso em 3 fev. 2021.

USGS - U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2022**. National Minerals Information Center: Reston, VA. 2022. 202p.

VACCHI, F. I.; VENDEMIATTI, J. A. S.; SILVA, B.F.; ZANONI, M. V. B.; UMBUZEIRO, G. A. Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. **Science of the Total Environment**, v. 601-602, p. 230-236, 2016.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, p. 289-302, 1998.

VARSHA, M.; KUMAR, S. P.; RATHI, B. S. A review on recent trends in the removal of emerging contaminants from aquatic environment using low-cost adsorbents. **Chemosphere**, v. 287, 2022. 24 p.

VASSALE, L.; GARCÍA-GALAN, M. J.; AQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. C. F.; PASSOS, F.; MOTA, C. R. Can high rate algal ponds be used as post-treatment of UASB reactors to remove micropollutants? **Chemosphere**, v. 248, 2020. 9p.

VAZQUEZ-ROIG, P.; ANDREU, V.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego-Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). **Science of The Total Environment**, v. 440, p. 24-32, 2012.

VECCHIA, A. D.; THEWES, M. R.; HARB NAIME, R.; SPILK, F. R. Diagnóstico sobre a situação do tratamento do esgoto hospitalar no Brasil. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 10, n. 2, 2009. 6 p.

VILELA, C. L. S.; BASSIN, J. P.; PEIXOTO, R. S. Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 546-559, 2018.

VON SPERLING, E. Afinal, Quanta Água Temos no Planeta? **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 11, n. 4, p. 189-199, 2006.

WACKER. **SILRES® MK**. 2019. 6 p. Disponível em: < <https://www.wacker.com/h/en-us/medias/SILRES-MK-POWDER-en-2019.11.12.pdf>>. Acesso em 07 set. 2021.

WACKER. **SILRES® H44**. 2021. 5 p. Disponível em: <<https://www.wacker.com/h/en-gb/medias/SILRES-H44-en-2021.09.03.pdf>>. Acesso em 07 set. 2021.

WADA, Y.; FLÖRKE, M.; HANASAKI, N.; EISNER, S.; FISCHER, G.; TRAMBEREND, S.; SATOH, Y.; VAN VLIET, M. T. H.; YILLIA, P.; RINGLER, C.; BUREK, P.; WIBERG, D. Modeling global water use for the 21st century: the Water

Futures and Solutions (WFaS) initiative and its approaches. **Geosci. Model Dev.**, v. 9, p. 175-222, 2016.

WAGNER, R.; BAG, S.; TRUNZER, T.; FRAGA-GARCÍA, P.; WENZEL, W.; BERENSMEIER, S.; FRANZREB, M. Adsorption of organic molecules on carbon surfaces: Experimental data and molecular dynamics simulation considering multiple protonation states. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 589, p. 424-437, 2021.

WAMBA, A. G. N.; KOFA, G. P.; KOUNGOU, S. N.; THUE, P. S.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S.; KAYEM, J. G. Grafting of Amine functional group on silicate based material as adsorbent for water purification: A short review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 3192-3203, 2018.

WAMBA, A. G. N.; LIMA, E. C.; NDI, S. K.; THUE, P. S.; KAYEM, J. G.; RODEMBUSCH, F. S.; DE ALENCAR, W. S. Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 27, p. 21807-21820, 2017.

WAMBA, A. G. N.; NDI, S. K.; LIMA, E. C. ; KAYEM, J. G. ; THUE, P. S. ; COSTA, T. M. H. ; QUEVEDO, A. B. ; BENVENUTTI, E. V. ; MACHADO, F. M. . Preparation, characterization of titanate nanosheet-pozzolan nanocomposite and its use as an adsorbent for removal of diclofenac from simulated hospital effluents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 102, p. 321-329, 2019.

WANG, S.; HU, Y.; WANG, J. Biodegradation of typical pharmaceutical compounds by a novel strain *Acinetobacter* sp. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 240-246, 2018.

WATABE, T.; YOGO, K. Isotherms and isosteric heats of adsorption for CO₂ in amine-functionalized mesoporous sílicas. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 20-23, 2013.

WEBER JR, W. J. Evolution of a technology. **Journal of Environmental Engineering**, v. 110, n. 5, p. 899–917, 1984.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon From Solution. **ASCE Sanitary Engineering Division Journal**, v. 89, p. 31-60, 1963.

WEIDEMANN, E.; NIINIPUU, M.; FICK, J.; JANSSON, S. Using carbonized low-cost materials for removal of chemicals of environmental concern from water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 15793-15801, 2018.

WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G. Pseudo-first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 3, p. 1633-1645, 2003.

WONG, S.; NGADI, N.; INUWA, I. M.; HASSAN, O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361-375, 2018.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: De Gruyter, 2012. 345 p.

WU, Z.; YE, X.; LIU, H.; ZHANG, H.; LIU, Z.; GUO, M.; LI, Q.; LI, J. Interactions between adsorbents and adsorbates in aqueous solutions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 92, n. 10, p.1655-1662, 2020.

YADAV, D.; RANGABHASHIYAM, S.; VERMA, P.; SINGH, P.; DEVIE, P.; KUMAR, P.; HUSSAIN, C. M.; GAURAV, G. K.; KUMAR, K. S. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, v. 272, 2021. 19p.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANH, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. Wiley: New York. 2003. 425 p.

YANG, C.; SONG, G.; LIM, W. Effects of endocrine disrupting chemicals in pigs. **Environmental Pollution**, v. 263, Part B, 2020. 10 p.

YANG, X. Y.; AL-DURI, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 25-34, 2005.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 1193-1226, 2019.

YUSOP, H. M.; ISMAIL, A. I. H. M.; ISMAIL, W. N. W. Preparation and Characterization of New Sol–Gel Hybrid Inulin–TEOS Adsorbent. **Polymers**, v. 13, n. 1295, 2017. 10 p.

ZANGO, Z. U.; JUMBRI, K.; SAMBUDI, N. S.; BAKAR, H. H. A.; GARBA, Z. N.; ISIYAKA, H. A.; SAAD, B. Selective adsorption of dyes and pharmaceuticals from water by UiO metal–organic frameworks: A comprehensive review. **Polyhedron**, v. 210, p. 1-18, 2021.

ZHANG, Q.; JING, R.; ZHAO, S.; WU, M.; LIU, X.; SHAO, Y.; LV, F.; LIU, A.; MENG, Z. Adsorption of cationic and anionic dyes on montmorillonite in single and mixed wastewater. **Journal of Porous Materials**, v. 26, p. 1861-1867, 2019.

ZHANG, Y.; GEISSEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v.73, p.1151-61, 2008.

ZHANG, S.; TAPPE, H. HELMLING, W.; MISCHKE, P.; REBSAMEN, K.; REIHER, U.; RUSS, W. SCHLÄFER, L. VERMEHREN, P. **Reactive dyes**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, p. 1-20, 2017.

ZOCOLO, G. J.; SANTOS, G. P.; VENDEMIATTI, J.; VACCHI, F. I.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. Using SPE-LC-ESI-MS/MS Analysis to Assess Disperse Dyes in Environmental Water Samples. **Journal of Chromatographic Science**, v. 53, p. 1257-1264, 2015.

ZULKEFLI, N. N.; SELADORAI, R.; MASDAR, M. S.; SOFIAN, N. M.; ISAHAK, W. N. R. W. Core Shell Nanostructure: Impregnated Activated Carbon as Adsorbent for Hydrogen Sulfide Adsorption. **Molecules**, v. 27, 2022. 15 p.

APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS CONTAMINANTES (FÁRMACOS E CORANTES) AVALIADOS

Quadro A1 - Curvas de calibração utilizadas na obtenção da concentração dos contaminantes avaliados a partir da absorbância (ajuste linear)

Contaminante	λ (nm)	Equação da curva	k_0	k_1	R^2
Azul de prociona MX-R / Azul reativo 4	594,0		0,01979	0,00539	0,9995
Ciprofloxacina	275,0	Abs = $k_1 \cdot (\text{conc}) + k_0$	-0,11259	0,10409	0,9996
Azul Brilhante de Remazol R / Azul reativo 19	594,0		0,06178	0,00694	0,9994
Verde Reativo 19	624,0		-0,02849	0,01427	0,9997

Fonte: Elaborado pela autora.