

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA QUÍMICA**

PIETRO SERRAGLIO FIGUEIREDO

**AMORFIZAÇÃO DE ILMENITA PARA PREPARAÇÃO DE MATERIAL
ADSORVENTE POROSO E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CORANTE EM AMBIENTE AQUOSO**

**Santa Maria - RS
2024**

PIETRO SERRAGLIO FIGUEIREDO

**AMORFIZAÇÃO DE ILMENITA PARA PREPARAÇÃO DE MATERIAL
ADSORVENTE POROSO E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTE EM
AMBIENTE AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

**Santa Maria - RS
2024**

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Figueiredo, Pietro
AMORFIZAÇÃO DE ILMENITA PARA PREPARAÇÃO DE MATERIAL
ADSORVENTE POROSO E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTE
EM AMBIENTE AQUOSO / Pietro Figueiredo.- 2024.
65 p.; 30 cm

Orientador: Edson Luiz Foletto
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2024

1. adsorção I. Foletto, Edson Luiz II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, PIETRO FIGUEIREDO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Pietro Serraglio Figueiredo

**AMORFIZAÇÃO DE ILMENITA PARA PREPARAÇÃO DE MATERIAL
ADSORVENTE POROSO E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTE EM
AMBIENTE AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 31 de janeiro de 2024

Edson Luiz Foletto, Doutor em Engenharia Química (UFSM)

Gabriela Carvalho Collazzo, Doutora em Engenharia Química (UFSM)

Jivago Schumacher de Oliveira, Doutor em Engenharia Química (UFN)

**Santa Maria - RS
2024**

AMORFIZAÇÃO DE ILMENITA PARA PREPARAÇÃO DE MATERIAL ADSORVENTE POROSO E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTE EM AMBIENTE AQUOSO

RESUMO

Neste trabalho, ilmenita natural (ILM) foi amorfizada por fusão alcalina (I550) com NaOH a 550 °C e ativação alcalina (I60) a 60 °C. Os materiais ILM, I60 e I550 foram caracterizados através de análises de difratometria de raio x (DRX), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (MEV/EDS) e isotermas de adsorção/dessorção de N₂ Brunauer-Emmett-Telle (BET). O DRX apresentou amorfização parcial e completa para as amostras I60 e I550, respectivamente. MEV/EDS confirmaram a amorfização do material e a fusão de NaOH na composição do material I550. O aumento da área superficial foi obtido pelo preparo dos materiais e verificado pela análise BET, variando de 5,90 m² g⁻¹ para 28,14 m² g⁻¹ para o material I60 e 88,84 m² g⁻¹ para I550. Os materiais foram testados como adsorventes removendo o corante violeta cristal (VC) de uma matriz aquosa. O melhor material obtido foi o I550 devido sua maior área superficial e tamanho de poros, com condições ótimas de adsorção de dosagem de adsorvente 0,3 g L⁻¹ e pH 9. Essas características intrínsecas do material obtido (I550) resultaram em capacidades de adsorção satisfatórias no valor de 133 mg g⁻¹ à 328 K. Os estudos cinéticos no processo de adsorção indicaram que o material atingiu o equilíbrio em torno de 50 min, sendo o modelo de AVRAMI o que melhor descreveu o processo. A termodinâmica de adsorção revelou que a adsorção do VC no I550 é espontânea, endotérmica e favorável. O material amorfizado manteve a performance depois de três ciclos de reuso. Com isso, a rota de amorfização proposta neste trabalho foi satisfatória, produzindo um adsorvente poroso a partir do mineral ilmenita, com pontencial de uso para tratamento de águas residuais.

Palavras-chave: adsorção; estrutura amorfa; fusão alcalina

Amorphization of natural ilmenite for production of a potential porous adsorbent towards crystal violet dye removal from aqueous environment

ABSTRACT

In this work, natural ilmenite (ILM) was amorphized by alkaline fusion (I550) with NaOH at 550 °C and alkaline activation (I60) at 60 °C. The materials ILM, I60 and I550 were characterized through XRD, FTIR, SEM/EDS and BET analyses. XRD showed partial and complete amorphization for samples I60 and I550, respectively. SEM/EDS confirmed the amorphization of the material and the fusion of NaOH in the composition of the I550 material. The increase in the surface area of the materials produced was obtained by BET, varying from 5.90 m² g⁻¹ to 28.14 m² g⁻¹ for the I60 material and 88.84 for m² g⁻¹ for I550. The materials were tested as adsorbents by removing crystal violet (VC) dye from an aqueous matrix. The best material obtained was I550 due to its greater surface area and porous structure, with optimal conditions of adsorbent dosage of 0.3 g L⁻¹ and pH 9. These intrinsic characteristics of the material obtained (I550) resulted in satisfactory adsorption capacities worth 133 mg g⁻¹ at 328 K. Kinetic studies on the adsorption process indicated that the material reached equilibrium in around 50 min, with the model being from AVRAMI who best described the process. Adsorption thermodynamics revealed that the adsorption of VC on I550 is spontaneous, endothermic, and favorable. The amorphized material maintained its performance after three cycles of reuse. Therefore, the amorphization route proposed in this work was satisfactory, producing a porous adsorbent from the mineral ilmenite, with potential use for wastewater treatment.

Keywords: ilmenite; adsorption; amorphization; alkaline fusion.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	9
2.1 Objetivo Geral	9
2.2 Objetivos Específicos	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 Ilmenita	10
3.2 Adsorção	12
3.2.1 Mecanismos de transferência de massa	14
3.2.2 Cinética da adsorção	14
3.2.3 Isoterma de equilíbrio	17
3.3 Termodinâmica de adsorção	19
3.5 Contaminação por corantes	20
3.5.1 Violeta Cristal	21
4 Resultados e discussões	23
4.1 Artigo	23
4.2 Discussão do Artigo	56
5 CONCLUSÃO	58
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A mineração de ilmenita (FeTiO_3) é responsável por 91% da produção mundial de titânio, assim sendo explorada em larga escala em diversos países. O Brasil possui diversas minas de ilmenita ao longo do seu território sendo as principais nos estados de Minas Gerais e Paraíba. Nos últimos anos houve um crescimento acentuado da produção da mineração de ilmenita para obtenção de titânio no Brasil de cerca de 200% (41.900 t para 125.900 t) e conseqüentemente havendo um grande aumento de produção de resíduos provenientes dessa mineração e poluição ambiental (SEIDEL, 2023). A ilmenita possui diversas aplicações como produção de ligas metálicas, pigmentos, revestimento, processos de flotação, entre outros (GUPTA et al., 2023; PALLIYAGARU et al.; LI et al., 2016; ABDON et al., 2017). Devido sua estrutura cristalina e pouco porosa a ilmenita tem poucas aplicações como material adsorvente, sendo seu uso escasso na literatura para o processo de adsorção (MATTHIAS, 1949; Kang et al. 2018; Hashemian et al. 2014; and Zhao et al. 2019).

Dessa forma, procura-se meios para viabilizar esse material para o processo de adsorção. A amorfização surge como opção pois é possível degradar a fase cristalina do material tornando-o amorfo elevando sua área superficial e porosidade. A técnica consiste em tratamento térmico em altas temperaturas com substâncias alcalinas (DEMIR et al. 2019). Materiais amorfizados possuem um melhor desempenho que sua versão natural no processo de adsorção sendo utilizados para remoção de contaminantes, como fármacos, metais pesados e corantes (GRASSI et al. 2020; ROSSATO et al. 2022; DRUMM et al; 2022).

Os corantes têxteis têm sido uma problemática recorrente quando se trata de poluição ambiental, pois uma parte considerável desses é perdido durante o processo de tintura de tecidos e direcionado diretamente para o descarte sem tratamento prévio do efluente (VASQUES, 2008). Além do impacto visual da presença dos corantes no meio ambiente, também existe os efeitos nocivos que estes podem proporcionar aos organismos vivos devido a composição químicas dos mesmos já que esses corantes podem possuir grupos sulfonados, anéis aromáticos e ligações azoicas que podem ser prejudiciais a vida humana, causando câncer, inflamações e intoxicações e (DE ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016; LEITE, 2020). Dentre eles, o violeta cristal (CAS: 8004-87-3) se destaca devido seu amplo uso na área têxtil e em canetas esferográficas. Também conhecido como violeta de metila 2B, esse corante pode ser

muito prejudicial à saúde causando problemas de visão, renais e respiratórios quando ingerido (Li et al. 2020). Assim, procura-se meios para remoção desse material do meio ambiente sendo a adsorção o mais efetivo e conveniente entre eles.

Assim, neste trabalho a ilmenita foi utilizada como material para produção de um adsorvente através de ativação e fusão alcalina com NaOH buscando avaliar seu potencial como adsorvente para o corante violeta cristal, onde foi definido o melhor material sintetizado através de ensaios de adsorção. Assim foi realizado um estudo das melhores condições experimentais para esse adsorvente com o corante escolhido incluindo estudos cinéticos, equilíbrio e termodinâmicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo principal preparar um material adsorvente utilizando a ilmenita através de fusão e ativação química com NaOH e avaliar sua aplicação no processo de adsorção do corante violeta cristal.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos estão apresentados a seguir:

- Produzir um material adsorvente com ilmenita através do processo de fusão alcalina e ativação alcalina utilizando NaOH;
- Caracterizar os materiais obtidos através de Difractometria de Raio X (DRX), Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EMS);
- Avaliar o potencial de adsorção do corante violeta cristal utilizando os materiais produzidos como adsorventes e realizar um comparativo entre eles e o material original para escolha do melhor material;
- Avaliar o efeito do pH e da dosagem do adsorvente no processo de adsorção do corante violeta cristal utilizando o melhor material, a fim de definir as melhores condições experimentais;
- Obter a cinética da adsorção, isoterma de equilíbrio de adsorção, termodinâmica de adsorção para o melhor material avaliando os resultados a partir dos modelos disponíveis na literatura;
- Avaliar o potencial de regeneração e reuso do material escolhido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ilmenita

O óxido de ferro e titânio denominado ilmenita (FeTiO_3) composta por Fe (36,8%), Ti (31,6%) e O (31,6%) (MEHDILO et al. 2015) é responsável por 91% da produção mundial de titânio, assim sendo explorada em larga escala em diversos países (MAIA, 2018). Descoberta na Rússia na montanha Ilmenski, esse minério possui uma coloração marrom avermelhado, sendo um mineral duro sem clivagem. A ilmenita é geralmente encontrada em rochas ígneas e metamórficas, sendo um mineral comum em ambientes geológicos diversos. Pode ocorrer em depósitos de areias pesadas, onde é frequentemente associada a outros minerais como rutilo, zircão e monazita (MAIA, 2018).

As principais características da ilmenita são apresentadas na Tabela 1. A ilmenita tem uma alta densidade, o que contribui para sua presença em depósitos de areias pesadas. A ilmenita possui uma cor que varia de preto a marrom (Figura 1), muitas vezes com traços de hematita que podem conferir um tom avermelhado (FEININGER et al.,2003).

Tabela 1: Propriedades Físicas da Ilmenita.

Propriedades	Ilmenita
Densidade (g cm^{-3})	4,5 a 5,0
Cor	marrom avermelhado
Dureza (escala de Mohs)	5,0 a 6,0
Hábito	Variado (romboédrico, lamelar, maciço, compacto, granular)
Clivagem	Ausente
Magnetismo	Fraco
Brilho	Metálico a submetálico

Fonte: Maia, 2018.

Figura 1: Minério Ilmenita.



Fonte: Maia, 2018.

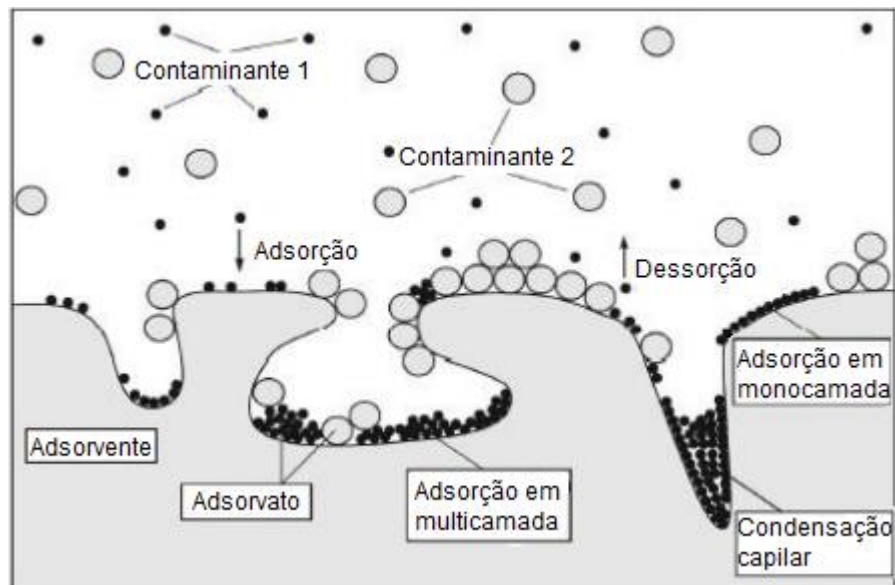
A mineração de ilmenita (FeTiO_3) é responsável por 91% da produção mundial de titânio, assim sendo explorada em larga escala em diversos países. A extração comercial de ilmenita envolve frequentemente operações de mineração em depósitos aluviais ou em minas a céu aberto (FEININGER et al., 2003). A ilmenita é processada para extrair o titânio, muitas vezes por meio de processos de beneficiamento, separação magnética e métodos químicos (FEININGER et al., 2003). O Brasil possui diversas minas de ilmenita ao longo do seu território sendo as principais nos estados de Minas Gerais e Paraíba. Nos últimos anos houve um crescimento acentuado da produção da mineração de ilmenita para obtenção de titânio no Brasil de cerca de 200% (41.900 t para 125.900 t) e conseqüentemente havendo um grande aumento de produção de resíduos provenientes dessa mineração e poluição ambiental (SEIDEL, 2023).

O titânio obtido da ilmenita é essencial na produção de ligas metálicas leves e resistentes, frequentemente utilizadas na indústria aeroespacial e de aviação. O dióxido de titânio, um composto derivado da ilmenita, é amplamente utilizado como pigmento branco em tintas, plásticos, papel e cosméticos, devido às suas propriedades de refletir a luz (WANG, 2023). A ilmenita tem aplicação limitada como material adsorvente, sendo seu uso escasso no processo de adsorção para remoção de poluentes orgânicos de águas residuais (MATTHIAS, 1949; KANG et al., 2018; HASHEMIAN et al., 2014; ZHAO et al., 2019). Portanto, há necessidade de encontrar formas de viabilizar esse material para fins de adsorção.

3.2 Adsorção

O fenômeno de superfície denominado adsorção é caracterizado pela transferência de massa de uma molécula em um meio fluido (líquido ou gás) para a superfície do adsorvente (fase sólida) (FOUST, 1982). A molécula adsorvida (adsorvato) deve ser removida do adsorvente para completar o processo de adsorção, regenerando o material adsorvente e possibilitando seu reuso (FOUST, 1982). O processo ocorre em etapas, primeiro o adsorvato desloca-se para a fronteira sólido-líquido, através da fase fluida. Em seguida, o adsorvato entra em contato com a superfície do material adsorvente e por fim difunde-se pelos poros do adsorvente sendo retido nos sítios ativos da estrutura (MCCABE *et al.*, 1993). O processo de adsorção é aplicado em várias situações, como controle de poluição, remoção de compostos, catálise e purificação de fases fluidas (RUTHVEN, 1984). O processo de adsorção está esquematizado na Figura 2.

Figura 2: Esquema do processo de adsorção.



Fonte: adaptado de Dutta (2009)

A partir da Figura 2, observa-se que os contaminantes presentes no meio fluido tendem a aderir ao material adsorvente, em sua superfície e poros formando camadas de adsorvato. A adsorção pode ocorrer em monocamadas ou multicamadas, a diferença é que na adsorção em monocamada o sítio ativo comporta apenas uma molécula de adsorvato e na multicamada o sítio ativo comporta mais uma molécula de adsorvato (GEANKOPLIS, 1993). Outro fenômeno que pode acontecer é a

condensação capilar, onde o capilar é completamente preenchido pela fase líquida contendo a molécula a ser adsorvida. A dessorção acontece quando o processo é reversível, ou seja, as moléculas retidas nos sítios ativos migram para a fase fluido por meio da difusão (GEANKOPLIS, 1993). A capacidade de dessorção de um material serve para verificar seu potencial de regeneração e reutilização de adsorvente (GEANKOPLIS, 1993). A maneira que o processo de adsorção ocorre é classificado pela natureza da ligação entre o adsorvente e o adsorvato, dessa forma essa ligação pode ocorrer de forma física (fisissorção) ou forma química (quimiossorção). Essas ligações podem atuar em conjunto ou separados de acordo com os grupos funcionais presentes no material (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; TADINI *et al.*, 2016).

A quimiossorção é definida pela partilha ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente formando ligações químicas fortes, assim, as moléculas de adsorvato ficam retidas nos sítios ativos do material (DUTTA, 2009; TADINI *et al.*, 2016). Já a fisissorção é caracterizada por fracas interações entre a superfície e sítios ativos do adsorvente e as moléculas do adsorvato. Por isso, essa interação é chamada de não localizada, pois ocorre em todo o adsorvente, e pode ser comparada as forças de van der Waals já que as forças de atração entre o adsorvente e a molécula são superiores as forças de atração do fluido e da molécula, sendo rápida e reversível (FOUST *et al.*, 1982).

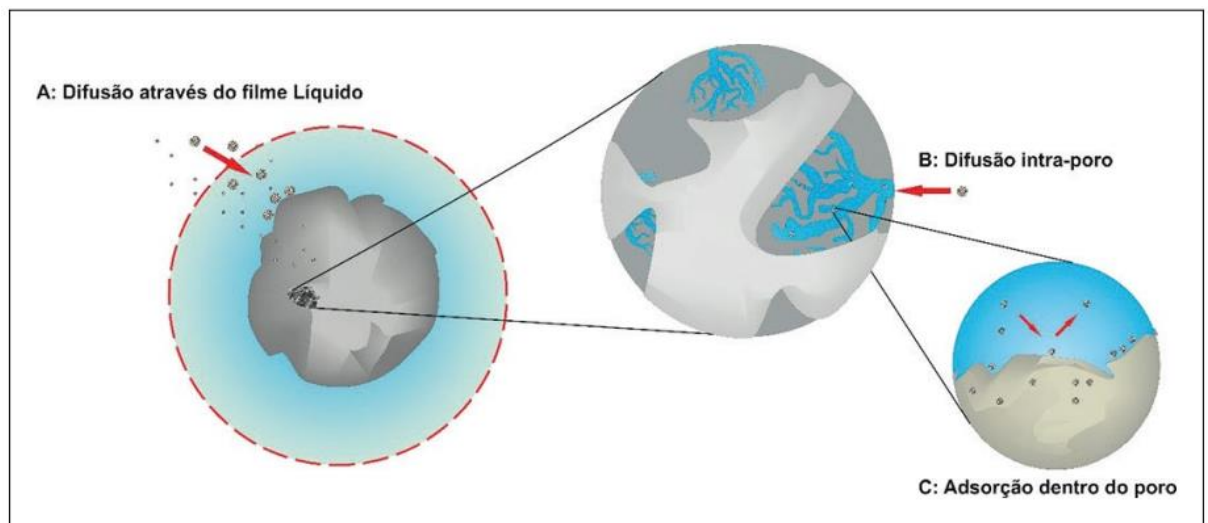
A adsorção pode ser influenciada por diversos fatores, dentre eles o pH, a temperatura, a natureza do meio fluido e as propriedades do adsorvato, como grupos funcionais, porosidade e área superficial. Quanto ao adsorvato vale ressaltar sua compatibilidade com o material adsorvente, assim como sua polaridade e tamanho da molécula (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984).

Essa operação unitária é realizada de forma contínua ou descontínua. A adsorção contínua ocorre em uma coluna de leito fixo recheada com o material adsorvente, onde o fluido contendo o adsorvato percola pela coluna e é retido no recheio. Geralmente a adsorção contínua é implementada em processos de larga escala. Por outro lado, adsorção descontínua ou em batelada ocorre quando o adsorvente é adicionado na solução que contém o adsorvato e ambos são submetidos a agitação a temperatura constante. Essa técnica é adequada para ensaios laboratoriais e pequena escala, além disso é amplamente utilizada para estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção (GEANKOPLIS, 1993; TADINI *et al.*, 2016).

3.2.1 Mecanismos de transferência de massa

A Figura 3 apresenta o mecanismo de adsorção em sua forma microscópica. Observa-se que são três etapas do processo. Primeiro ocorre a difusão através do filme líquido, ou seja, as moléculas a serem adsorvidas passam da fase fluida para a superfície do material. Na segunda etapa ocorre a difusão intraporo, onde a molécula migra para o poro do adsorvente. E por fim, a adsorção se completa com as moléculas sendo adsorvidas na estrutura do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 3: Etapas de transferência de massa da adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

3.2.2 Cinética da adsorção

A cinética de adsorção serve para determinar o tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio, ou seja, quanto tempo leva para as taxas de adsorção e dessorção se tornarem iguais. Essa taxa de adsorção é a velocidade com que as moléculas de adsorvato são adsorvidas no processo. Para descrever a cinética de adsorção foram desenvolvidos modelos matemáticos que avaliam a diversas condições que influenciam a cinética. Assim, correlações que indicam a capacidade de adsorção em determinado tempo foram obtidas. Os modelos matemáticos mais utilizados são pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, AVRAMI, e Weber e Morris (QIU *et al.*, 2009). O Quadro 1 ilustra as equações dos modelos cinéticos citados.

Quadro 1: Modelos cinéticos comumente utilizados em processos de adsorção.

Modelo Cinético	Equação
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ 1)
Weber e Morris	$q_t = k_{di} t^{\frac{1}{2}} + C$ 2)
AVRAMI	$q_t = q_{AV}(1 - \exp(-k_{AV} \cdot t^n))$ 3)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \left(\frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right)$ 4)

Fonte: Ho; McKay, 1998; Lagergren, 1898; Lee; Tseng; Wu; Juang, 2003; Weber; Morris, 1963.

em que q_t , q_e e q_{AV} são as capacidades de adsorção (mg.g^{-1}) no tempo t (min) no equilíbrio e do modelo de AVRAMI respectivamente, k_1 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_{di} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-\frac{1}{2}}$); C é uma constante (mg.g^{-1}) que está relacionada à espessura da camada limite; k_{AV} é a constante de AVRAMI (min^{-1}) e n é o expoente fracional; k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

O modelo pseudo-primeira ordem foi criado por Lagergren em 1898, baseando-se na Lei de Resfriamento de Newton. Esse modelo demonstra que a cinética de adsorção é função da capacidade de adsorção do adsorvente. Assim, a taxa de adsorção é diretamente proporcional a variação de concentração no meio fluido ao longo do tempo. Dessa forma, o modelo se ajusta aos momentos iniciais do processo de adsorção devido à alta disponibilidade de sítios ativos, assim o gradiente de

concentração entre o meio fluido e a superfície do adsorvente é maior fazendo com que o processo de adsorção ocorra de forma mais rápida (LAGERGREN, 1898).

Em 1963 o modelo de Weber e Morris foi desenvolvido a partir da Lei de Fick. Esse modelo baseia-se na difusão intra-partícula para descrever a velocidade de adsorção, sugerindo que a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada tempo. De acordo com esse modelo, o mecanismo que controla o processo de adsorção varia conforme o comportamento da curva cinética, ou seja, a difusão dentro do poro controlará o processo caso a curva cinética parta da origem do gráfico (0,0). Caso o contrário, o processo de adsorção será controlado pela difusão no filme sólido-líquido (WEBER; MORRIS, 1963).

O modelo cinético de Avrami sugere que o processo de adsorção pode ser descrito por múltiplas ordens cinéticas que variam de acordo com o tempo de contato do adsorvente com o meio fluido. Dessa forma, o modelo pode se aproximar à modelos como o pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de acordo com o valor obtido para o expoente fracional (n), assim, quanto mais próximo o valor for de um ou dois mais esses modelos vão se aproximar das cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente (Dotto et al. 2012).

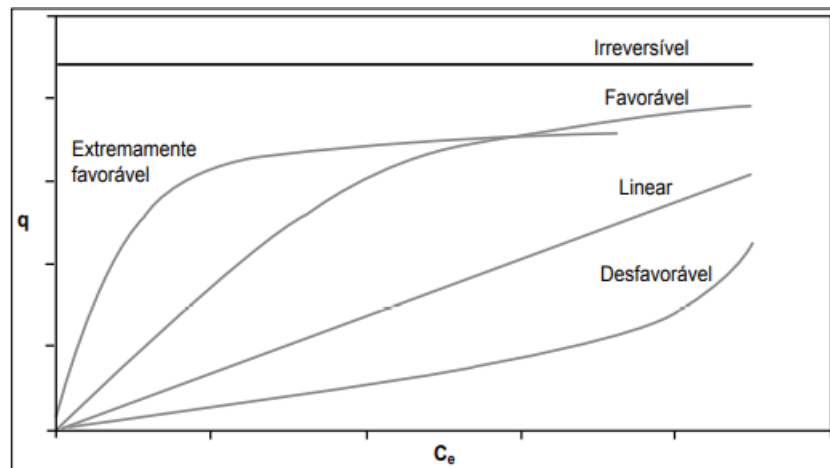
O modelo de pseudo-segunda ordem foi criado em 1998 por Ho e McKay. O modelo em se assemelha ao modelo de pseudo-primeira ordem devido as hipóteses serem semelhantes às aplicadas por Lagergren. Todavia, a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do gradiente de concentração ao longo do tempo (HO; MCKAY, 1998).

Dessa forma, os modelos cinéticos fornecem os valores de capacidade de adsorção possibilitando identificar com quanto tempo o material adsorvente vem a saturar. Outra variável importante a ser identificada é a capacidade máxima de adsorção, que define qual o limite de adsorvato que o adsorvente consegue reter. Esse parâmetro é obtido a partir da isoterma de adsorção em equilíbrio, ou seja, quando o processo atinge o equilíbrio e as condições de adsorção e dessorção se estabilizam (GEANKOPLIS, 1993).

3.2.3 Isoterma de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio são curvas que representam a quantidade máxima de adsorção de um adsorvente em um meio fluido. Essas isotermas são determinadas a temperatura constante, variando-se a concentração de adsorvato no meio fluido, assim aumentando o gradiente de concentração em relação ao material adsorvente influenciando no processo de adsorção (MOREIRA, 2008). As isotermas apresentam diferentes comportamentos e estão ilustrados na Figura 4.

Figura 4: Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

A partir da Figura 4 é possível verificar os diferentes comportamentos que a isoterma pode adquirir. Nesse sentido, quando a isoterma possui um comportamento linear a capacidade de adsorção do material varia proporcionalmente com a concentração do adsorvato no equilíbrio. Já a isoterma desfavorável indica que a capacidade de adsorção é baixa mesmo para concentrações elevadas de adsorvato. As isotermas favorável e extremamente favorável indicam que a capacidade de adsorção do material é alta e extremamente alta, respectivamente, para baixas concentrações de adsorvato no equilíbrio. Por fim, a isoterma irreversível indica que a capacidade de adsorção é constante para qualquer concentração de adsorvato no equilíbrio (Bohn *et al.*, 1979).

Devido essa variedade de isotermas, foi necessário desenvolver modelos matemáticos para estudar as isotermas de equilíbrio. Existem diversos modelos representativos das isotermas, entre eles se encontram Langmuir, Freundlich e

Temkin (FEBRIANTO *et al.*, 2009). O quadro 2 apresenta esses modelos com suas respectivas equações.

Quadro 2: Modelos de isotermas de equilíbrio comumente utilizados na adsorção.

Modelo de Isoterma	Equação
Langmuir	$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ 5)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ 6)
Temkin	$q_e = \beta \ln (K_T C_e)$ 7)

Fonte: FREUNDLICH, 1907; LANGMUIR, 1918; CHU *et al.*, 2021.

em que $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção do sólido (mg.g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L.mg^{-1}), K_F é a constante de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{L.mg}^{-1})$); n_F é o expoente de Freundlich (adimensional); β (J mol^{-1}) é o parâmetro de Temkin relacionado com a energia de adsorção; K_T (mol^{-1}) é a constante de Temkin.

Langmuir desenvolveu o modelo de isoterma (Equação 5) baseado na teoria que existe um número fixo de sítios ativos no material adsorvente. Esses sítios ativos são homogêneos e energeticamente capazes de adsorver uma molécula de adsorvato por sítio ativo, assim tendo como resultado uma adsorção em monocamada (DUTTA, 2009).

O Modelo de Freundlich (Equação 6) foi desenvolvido em 1907 através de estudos empíricos. O modelo sugere que os sítios ativos do material são energeticamente diferentes e possuem um comportamento exponencial, adequando-se a sistemas com superfície do adsorvente heterogênea e adsorção em multicamadas. O parâmetro n da equação de Freundlich serve para determinar se a

adsorção é favorável, assim, se o valor de n for maior que 1 a isoterma é favorável e se for menor que 1 a isoterma é desfavorável. A isoterma de Freundlich tem suas limitações. Ela não é aplicável a todos os sistemas de adsorção, especialmente em casos em que ocorre formação de monocamada e a adsorção é altamente seletiva. Modelos mais complexos, como a isoterma de Langmuir, são frequentemente utilizados nessas situações (COONEY, 1999).

A isoterma de Temkin leva em consideração interações não uniformes entre as moléculas adsorvidas na superfície. Essa consideração é particularmente relevante em sistemas nos quais a adsorção pode levar à saturação da superfície com moléculas e a interações entre essas moléculas adsorvidas tornam-se significativas. Assim como outras isotermas empíricas, a isoterma de Temkin tem suas limitações. Ela pode não ser apropriada para todos os sistemas de adsorção, e a escolha entre diferentes isotermas dependerá da natureza específica do sistema em estudo (CHU et al.,2021).

Dessa forma, os modelos isotérmicos fornecem a capacidade de adsorção máxima do material e seu comportamento quando submetido a altas concentrações de adsorvato (GEANKOPLIS, 1993). Nesse sentido, é possível explorar esses resultados e investigar o mecanismo de controle adsorção através de estudos termodinâmicos de adsorção.

3.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção é uma área de estudo que se concentra na análise das propriedades termodinâmicas das interações entre moléculas de um fluido e uma superfície sólida durante o processo de adsorção. A adsorção é o fenômeno no qual moléculas ou íons de uma substância são retidos na superfície de um material sólido. Os principais conceitos termodinâmicos aplicados à adsorção incluem a entalpia (ΔH), a entropia (ΔS) e a energia livre de Gibbs (ΔG). A relação entre esses parâmetros termodinâmicos é descrita pela equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 8) onde ΔG° (J) é a energia livre de Gibbs; ΔH° (J) é a entalpia; T (K) é a temperatura do sistema e ΔS° (J K⁻¹) é a entropia (ÇENGEL, 2012).

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

A variação da energia livre de Gibbs é um indicador crucial da espontaneidade de um processo. Se $\Delta G^\circ < 0$, a adsorção é espontânea. Se $\Delta G^\circ > 0$, a adsorção não é espontânea, e se $\Delta G^\circ = 0$, o sistema está em equilíbrio (ÇENGEL, 2012). A entalpia está relacionada à quantidade de calor trocada durante o processo de adsorção. A adsorção endotérmica $\Delta H^\circ > 0$, envolve a absorção de calor, enquanto a adsorção exotérmica $\Delta H^\circ < 0$ libera calor (ÇENGEL, 2012). A variação da entropia está associada à aleatoriedade ou desordem do sistema. Um aumento na entropia $\Delta S^\circ > 0$ sugere um aumento na desordem, enquanto uma diminuição $\Delta S^\circ < 0$ sugere uma maior ordem no sistema (ÇENGEL, 2012). temperatura influencia fortemente as propriedades termodinâmicas da adsorção. Mudanças na temperatura podem alterar a espontaneidade da adsorção e afetar os valores de entalpia e entropia (ROUQUEROL et al., 2013).

As isotermas termodinâmicas são utilizadas para relacionar a quantidade de adsorvato na superfície (q) com a concentração na fase líquida a uma temperatura constante. A isoterma de Gibbs é uma expressão termodinâmica que relaciona ΔG° com a quantidade adsorvida (ROUQUEROL et al., 2013). Esses conceitos são frequentemente aplicados para entender as condições sob as quais a adsorção ocorre e para projetar processos de adsorção em diversas áreas, como tratamento de água, separação de gases, catálise heterogênea e outras aplicações industriais (ROUQUEROL et al., 2013). Experimentos específicos e modelos teóricos são utilizados para obter os parâmetros termodinâmicos necessários para uma análise mais aprofundada de testes de adsorção que são comumente aplicados em diversas substâncias como inseticidas, íons, fármacos e corantes.

3.5 Contaminação por corantes

No Brasil, a indústria têxtil é um dos principais setores de economia do país, devido sua grande presença de mercado e variedade de produtos têxteis. Assim, o Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores de vestuário e quinta posição entre os produtores de manufaturas têxteis gerando 16,7 % dos empregos no país e arrecadando em torno de 176,8 bilhões de reais em 2019 (ABIT, 2019; BRASIL, 2017). Entretanto, devido a grande quantidade de indústrias têxteis no Brasil, conseqüentemente, há uma maior geração de efluentes têxteis provenientes da produção de tecidos (BRASIL, 2017). Estima-se que são produzidos em torno de 50

a 100 L de efluente por quilo de tecido produzido, assim, caso seja descartado inadequadamente, esse efluente pode vir a contaminar o meio ambiente (ARSLAN-ALATON et al., 2008).

A contaminação por corantes têxteis no Brasil é uma preocupação, especialmente no contexto da indústria têxtil e da produção de vestuário. A contaminação pode ocorrer em várias etapas do processo de fabricação, desde a escolha inadequada de corantes até a falta de controle de qualidade (BRASIL, 2017). Órgãos como Anvisa e Inmetro fiscalizam e regulamentam os impactos e consequências que podem surgir pela presença de corantes no meio ambiente. Descargas inadequadas de resíduos de corantes durante o processo de tingimento podem contaminar a água e o solo. Dessa forma, caso os corantes contenham substâncias químicas tóxicas ou carcinogênicas eles são prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana (BRASIL, 2017).

3.5.1 Violeta Cristal

O violeta cristal (CAS: 8004-87-3) é uma substância solúvel em água utilizada como corante e indicador de pH. As características físico-químicas do violeta cristal estão apresentados na Tabela 2. O violeta cristal é obtido a partir da condensação da molécula cetona de Michler (4,4'-Bis-dimetilamino-benzofenona) em conjunto de N,N-dimetilanilina na presença de cloreto de fosforilo. Esse composto pode variar entre tetra, penta e hexametila paparosanilinas, onde o número de metilas indica o tom de violeta no corante final (SILVA et al. 2018).

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do violeta cristal.

Propriedades	Violeta cristal
Densidade (g cm ⁻³)	1,19
Fórmula	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ CL
Ponto de Fusão (°C)	189-194
Solubilidade (g L ⁻¹)	10

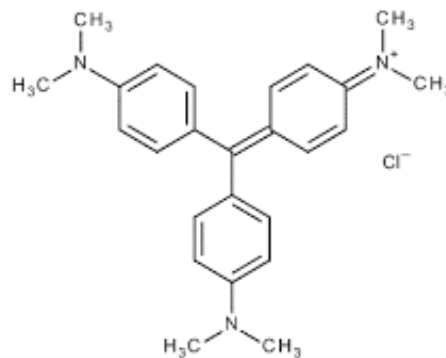
Fonte: SANTANA et al., 2006.

Também conhecido como violeta de metila esse corante de anilina básico possui várias aplicações em diversas áreas, incluindo microbiologia, histologia e coloração de fibras têxteis. O violeta cristal é usado em microbiologia como corante

para a coloração de células bacterianas. Pode ser parte do método de coloração de Gram, que é uma técnica para classificar bactérias com base em suas características de parede celular (FERREIRA et al, 2015). Na área de histologia, o violeta cristal pode ser usado para corar tecidos biológicos, permitindo a visualização de estruturas celulares sob microscópio (FERREIRA et al, 2015). Em algumas indústrias têxteis, o violeta cristal pode ser utilizado como corante para tingir fibras, conferindo uma cor violeta aos materiais têxteis.

O violeta cristal pode ser prejudicial à saúde quando descartado de forma inadequada, podendo contaminar meios aquosos e solos. Devido à presença de anéis aromáticos (Figura 5) no corante, pode ocasionar danos à saúde, causando problemas de visão, renais e respiratórios quando ingerido (Li et al. 2020). Dessa forma, surge a necessidade de tratar adequadamente esse corante para descartá-lo de maneira segura no meio ambiente. Assim, o violeta cristal torna-se uma ótima opção para ser testado com os materiais adsorventes desenvolvidos.

Figura 5: Molécula de violeta cristal



Fonte: SANTANA et al., 2006.

4 Resultados e discussões

O resultado deste trabalho está apresentado em forma de um artigo.

Artigo: Amorphization of natural ilmenite for production of a potential porous adsorbent towards crystal violet dye removal from aqueous environment. (Publicado na revista “*Chemical Engineering Research and Design*” (<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.01.023>))

4.1 Artigo

Amorphization of natural ilmenite for production of a potential porous adsorbent towards crystal violet dye removal from aqueous environment

Pietro Serraglio Figueiredo^{1,2}, Sérgio Luiz Jahn^{1,2}, Guilherme Luiz Dotto^{1,2*}, Edson Luiz Foletto^{1,2}

¹Graduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

²Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering (ENGEPA), Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000-7, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

*Corresponding author: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Abstract.

In this work, amorphization of ilmenite mineral was obtained by solid NaOH alkaline fusion at 550 °C. The material was tested as an adsorbent towards crystal violet (CV) removal from an aqueous matrix. Several techniques, such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and N₂ adsorption/desorption isotherms (BET) were used to characterize the material, and revealed an amorphous structure with superior surface area (88.84 m² g⁻¹) compared to raw sample (5.90 m² g⁻¹). These intrinsic characteristics resulted in a

satisfactory adsorption capacity, reaching 133 mg g^{-1} at a temperature of 328 K. Kinetic studies on the adsorption process indicated that the equilibrium condition was reached within 50 min, being well represented by the Avrami model. The thermodynamic study revealed that the CV adsorption onto ilmenite is spontaneous, endothermic, and favorable. The amorphized material maintains the same adsorptive performance after three reuse cycles. Therefore, the amorphization route proposed in this work was satisfactory for producing a porous adsorbent from the ilmenite mineral, with potential use for wastewater treatment.

Keywords: Ilmenite, amorphization, alkaline fusion, porous, adsorption

1. Introduction

Ilmenite (FeTiO_3) mining is responsible for 91% of the world's titanium production, thus being explored on a large scale in several countries. In Brazil, there are several ilmenite mines throughout its territory, mainly in the states of Minas Gerais and Paraíba. In recent years, there has been a sharp increase in the production of ilmenite mining to obtain titanium in Brazil of around 200% (41,900 t to 125,900 t) (Seidel, 2023). Ilmenite mineral has been employed in several fields, such as the production of metallic alloys, pigments, coating, and flotation processes, among others (Gupta et al., 2023; Li et al., 2016; Abdou et al., 2017; Yuan et al., 2023). Due to its crystalline and low porous structure, ilmenite has limited application as an adsorbent material, with its use being scarce in the adsorption process towards organic pollutant removal from wastewaters (Matthias, 1949; Kang et al., 2018; Hashemian et al., 2014; Zhao et al., 2019). Therefore, there is a need to find ways to make this material viable for adsorption purposes.

Amorphization by alkaline fusion method appears as an alternative because it is possible to transform the crystalline phase of the material into amorphous, increasing its surface area and porosity (Grassi et al., 2020; Drumm et al., 2022). The technique consists of heat treatment at high temperatures with solid alkaline chemicals (Demir et al., 2019). Recent studies have demonstrated that amorphized materials present greater adsorption capacity than crystalline raw materials (Grassi et al., 2020; Rossato et al., 2022; Drumm et al., 2022). Alkaline fusion process has been used for various purposes, such as production of TiO_2 from ilmenite for photocatalytic application (Mulyono and Soepriyanto, 2017), silicon and aluminum extraction from Volclay for the synthesis of MCM-41 nanomaterials (Adjdir et al., 2015), synthesis of geopolymers from volcanic ash (Tchakouta et al., 2013), recovery of zirconium from a zircon concentrate (Silva et al., 2012), and synthesis of zeolites from coal fly ash (Koshlak, 2023). Particularly,

the fusion process of ilmenite with NaOH at temperatures in the range of 550 to 750 °C generates amorphous compounds, such as sodium titanate and sodium ferrate (Mulyono and Soepriyanto, 2017; Hazan et al., 2020). For instance, sodium titanate has been synthesized by different routes for use as a potential adsorbent in the removal of NH₃-N, metal ions, and dyes (Zhang et al., 2019; Mishra et al., 2004; Feng et al., 2013; Sountharajah et al., 2015). However, the use of amorphized ilmenite by alkaline fusion has not yet been investigated as an adsorbent for dye removal in wastewater.

Textile dyes have been a recurring problem concerning environmental pollution, as a considerable part of them is lost during the fabric dyeing process and sent directly to disposal without prior effluent treatment (Vasques, 2008; Silvestri et al., 2020). In addition to the visual impact caused by the presence of the dyes on the environment, there are also harmful effects they can have on living organisms in aquatic habitats (Paz et al., 2013; Mossmann et al., 2019; Grassi et al., 2022, Jarvin et al., 2022). Due to its chemical composition, dyes can contain sulfonated groups, aromatic rings, or azo bonds, which can harm human life, causing cancer, inflammation, and poisoning (Mahdavinia et al., 2013). Specifically, crystal violet stands out due to its wide use in the textile area and ballpoint pens (Brião et al., 2017; Grassi et al., 2021). Also known as methyl violet 10B, this dye can harm health, causing vision, kidney, and respiratory problems when ingested by humans (Li et al., 2020). Thus, means are sought to remove this organic molecule from the environment, with adsorption being one of the most effective methods (Zimmermann et al., 2016; GeorGIN et al., 2021; Zhu et al., 2023). The adsorption technique has been employed in different technological areas (Falk et al., 2014; Nuernberg et al., 2011; Foletto et al., 2013; Cesca et al., 2020; Li et al., 2023; Zhang et al., 2023), but is widely applied in the environmental area with an emphasis on the removal of organic pollutants (Diel et al., 2021; Preigschadt et al., 2022; Sağlam et al., 2023). In this sense, amorphized ilmenite mineral will be used for the first time as an adsorbent towards methyl violet 10B removal from aqueous solution.

In this work, ilmenite mineral was used as a raw material to produce a novel porous adsorbent by amorphization process with solid NaOH. This technique enables to exploration of the material application in dye adsorption. The amorphized ilmenite was tested on the crystal violet removal from an aqueous environment. The material was characterized, and investigations were conducted regarding pH, adsorbent dosage, kinetics, equilibrium isotherms, and thermodynamics.

2. Experimental

2.1. Preparation of amorphized ilmenite

Ilmenite sample was obtained from the mining company located in the state of Paraíba (Brazil). The ilmenite was grounded until the size particle was below 75 μm . The material was amorphized by two routes, the first being a chemical activation process at low temperature, where the ilmenite sample (named ILM) was mixed and macerated with solid NaOH (99% purity) (mass ratio of 1:1) in a porcelain mortar and subsequently taken to the muffle furnace at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 6h (sample named as I60). The second route involved the thermal treatment of the mixture ilmenite: NaOH = 1:1 at 550 $^{\circ}\text{C}$ for 90 min (sample named I550). The sample was added into a crucible with a lid (not sealed) and kept in an oxidizing atmosphere. It is worth mentioning that in this route, solid NaOH is used in the mixture/maceration with ilmenite instead of aqueous NaOH; that is, there is no presence of water in the mixture to be heat-treated (Grassi et al., 2020; Drumm et al., 2022). After the respective procedures, both samples were ground and washed with distilled water until they reached $\text{pH} = 7$. Then, the samples were washed with ethanol and dried in an oven at 110 $^{\circ}\text{C}$.

2.2. Characterization

The ILM, I60 and I550 materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR; Prestige 21, Shimadzu) to identify the functional groups present in the respective samples. X-ray diffraction (XRD; Miniflex 300, Rigaku) analyzed the materials under the following operation conditions: Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), a power source with 30 kV and 10 mA, step mode with a scan speed of 0.5 s and scan step of 0.03 $^{\circ}$. The morphology was analyzed using a scanning electron microscope (SEM) (VEGA-3G, Tescan) and a secondary electron detector. For the SEM analysis, the samples were covered with gold (metallization process via sputtering, using a current of 20 mA for 90 seconds). Energy dispersive spectroscopy (EDS) was used to identify the elements in the materials. The pore properties of the materials were determined from the N_2 adsorption/desorption isotherms (BET) (Brunauer et al., 1938), performed by static physisorption of nitrogen gas (ASAP 2020, Micromeritics). The isotherms were obtained at a temperature of -195.85 $^{\circ}\text{C}$, and the calculations were performed automatically by the ASAP 2020 software.

The zero-charge point (pH_{zcp}), the effect of pH, and the adsorbent dosage were the studied parameters for the adsorbent sample that presented the best adsorption results. The point of zero

charge of the material determines the pH value at the material's surface to aid in the choice of adequate pH. The pH_{zcp} assay was carried out in the pH range from 1 to 12 using a NaCl solution and an adsorbent dosage of 1 g L^{-1} . The experiments were performed in triplicate in a shaker at 150 rpm for 24 h, and the pH values were adjusted using a pHmeter and 0.1 mol L^{-1} HCl and 0.1 mol L^{-1} NaOH solutions. After the experiment, the final pH values were measured, and the pH_{zcp} was calculated from the arithmetic mean of the constant points.

2.3. Adsorption assays

The adsorption tests were carried out in batch mode, using crystal violet (CV; CAS: 8004-87-3, 99% purity) dye as a model molecule to quantify the adsorption capacity (q , mg g^{-1} , Eq. 1) and the removal percentage (R , %, Eq. 2) of the ILM, I60, and I550 samples. The material that presents the highest q and R was chosen for the next tests. The tests were conducted in triplicate in Erlenmeyer flasks with an adsorbent dosage of 1 g L^{-1} and initial concentration of 50 mg L^{-1} of CV, pH of the solution equal to 9, and at room temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). The experiments were shaken at 150 rpm for 2 h and centrifuged for 10 min. The samples were quantified in a UV/Vis spectrophotometer at the wavelength of 590 nm (Caponi et al., 2019).

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m_{ad}} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

where C_i (mg L^{-1}) corresponds to the initial concentration of the dye, C_f (mg L^{-1}) to the concentration obtained at the final of the experiment, V (L) is the volume of the dye solutions, and m_{ad} (g) is the mass of adsorbent.

The effect of pH was evaluated in the adsorption process to verify the best pH value for conducting the subsequent experiments. The pH of the crystal violet solution was varied from 3 to 10, with an adsorbent dosage of 1 g L^{-1} for 24 h in a shaker at 150 rpm, where the adsorption capacity was evaluated at each pH. The effect of the adsorbent dosage was evaluated in the adsorption process to verify the best experimental condition for this effect. The adsorbent dosage was varied from 0.25 to 5 g L^{-1} using a crystal violet solution at 30 ppm and pH 9 and placed in a shaker at 150 rpm for 2 h, evaluating the adsorption capacity (q) and the removal percentage (R) in each experiment. Finally, a graph is generated with the results of q and R , where the intersection of the curves presents the most beneficial dosage value for the process.

2.4. Parameters estimation for kinetic models

The kinetics studies were carried out with parameters obtained from the best experimental conditions obtained from the I550 sample. The dye concentration ranges from 30 mg L⁻¹ to 300 mg L⁻¹. All tests were carried out in triplicate. The dye removal rate was analyzed using the kinetic models pseudo-first-order (Eq. 3), pseudo-second-order (Eq. 4), Avrami (Eq. 5), and Weber-Morris intraparticle diffusion model (Eq. 6) (Weber and Morris, 1963). The parameters of these models were determined by statistical software Origin 2019.

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

$$q_t = \left(\frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (4)$$

$$q_t = q_{AV}(1 - \exp(-k_{AV} \cdot t^n)) \quad (5)$$

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (6)$$

where q_t , q_e , and q_{AV} are the adsorbed quantities (mg g⁻¹) at time t (min), at equilibrium, and at Avrami model, respectively, k_1 is the rate constant of the pseudo-first-order model (min⁻¹), k_2 is the rate constant of the pseudo-second-order model (g mg⁻¹min⁻¹), k_{AV} (min⁻¹) is the Avrami constant, n is the exponent fractional, K_p is the constant of intraparticle diffusion (mg g⁻¹ min^{-1/2}), and C is a constant related to the thickness of the boundary layer.

2.5. Parameters estimation for equilibrium model

The adsorption equilibrium study was carried out with parameters obtained from the best experimental conditions for the I550 sample during the time necessary to guarantee the adsorption equilibrium. The concentration range for the study of the isotherms was empirically obtained, where it was decided to use a concentration range from 0 to 400 mg L⁻¹, evaluated at temperatures of 298 K, 308 K, 318 K, and 328 K using the equilibrium models of Freundlich (Eq. 7), Langmuir (Eq. 8) and Temkin (Eq. 9). The parameters of these model were determined using statistical software.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$q_e = \beta \ln(K_T C_e) \quad (9)$$

where K_F is the constant of Freundlich isotherm (mg g⁻¹) (mg L⁻¹)^{-1/n_F}, n_F is the exponent of Freundlich, Q_{max} is the maximum adsorption capacity (mg g⁻¹), K_L is the constant of Langmuir (L mg⁻¹), β (J mol⁻¹) represents the Temkin parameter related to the adsorption energy, K_T (mol⁻¹) is the Temkin constant, and C_e is the CV concentration at the equilibrium condition.

2.6. Thermodynamic studies

Thermodynamic studies were performed from the results obtained from adsorption equilibrium studies at temperatures 298 K, 308 K, 318 K, and 328 K. The Van't Hoff graph method and Eqs. (9), (10), and (11) were used to determine the values of ΔH^0 , ΔS^0 and ΔG^0 . The standard values of entropy (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹) and enthalpy (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) were obtained from the y-intercept and slope of the linear graph $\ln(K_e)$ versus $1/T$.

$$K_e = \frac{K_{F\rho}}{1000} \left(\frac{10^6}{p}\right)^{\left(1-\frac{1}{nF}\right)} \quad (10)$$

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (12)$$

2.7. Regeneration and reuse assays

The reuse and regeneration efficiencies of the I550 sample were investigated by recycling and reusing this material after the adsorption process. After the adsorption tests, the I550 material was washed with absolute ethanol several times until the solution became colorless. Then, the regenerated I550 was washed with distilled water to remove the residual ethanol (Wang et al. 2020). The regenerated material was used for a new adsorption assay under experimental conditions of adsorbent dosage = 0.3 g L⁻¹, pH = 9, room temperature, with CV concentration = 30 mg L⁻¹, for 120 min. The process was carried out in 3 reuse cycles.

3. Results and discussion

3.1. Characterization results

From Fig. 1, it is possible to observe that the ILM sample corresponds to a crystalline material composed of the major mineral phase FeTiO₃ (Chen, 2011; Wijewardhana and Ratnayake, 2021; Abdelgalil et al., 2023). In addition, there is also the TiO₂ rutile phase (Yan et al., 2013; Lee et al., 2017). The ilmenite sample treated at 60 °C showed a slight reduction in the intensity of some peaks, indicating small amorphization. This indicates that at this temperature, there is not enough energy to activate the fusion reaction between NaOH and ilmenite particles. On the other hand, the procedure performed by chemical fusion at a high temperature (550 °C) proved to be efficient in the conversion of the crystalline structure of the ILM, leading to satisfactory amorphous phase formation, which can be inferred due to the disappearance of the XRD peaks in the I550 sample. However, a new and small peak form at 44.3°, indicating presence of some

ordered structure in the amorphized sample, such as titanate of Na (Triviño-Bolaños and Camargo-Amado, 2019), since, during the alkaline fusion reaction, ilmenite reacts with NaOH according to Eq. 13 (Sanchez-Segado et al., 2015; Hazan et al., 2020).

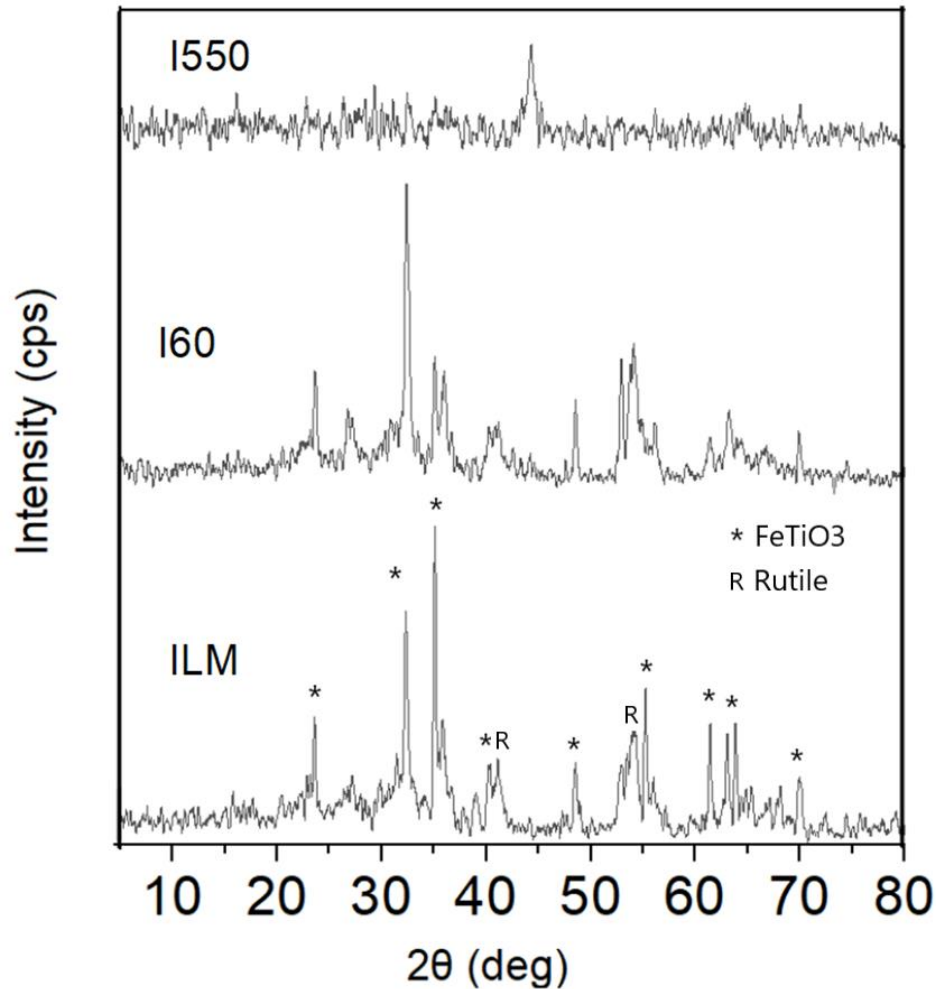
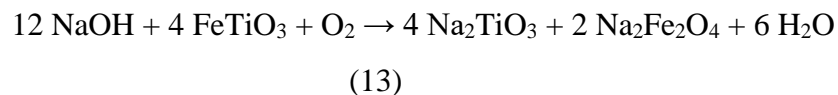


Fig. 1 - XRD results for ILM, I60, and I550 samples.



The effect of the amorphization process can also be noted in the BET analysis shown below, where there was a substantial increase in the surface area for the I550 material.

SEM images for the ILM, I60, and I550 samples and their respective EDS analysis are shown in Fig. 2. For the ILM sample (Fig. 2a), it is possible to observe that the material has a smooth surface (Chen et al., 2012). In contrast, the I60 sample has a slightly rough surface (Fig. 2b), resulting from the alkaline process (Ma et al., 2012). After treatment at high temperatures, it was found that the I550 sample (Fig. 2c) is composed of an agglomeration of small particles.

From EDS analysis, it is possible to infer that all samples present similar chemical compositions, being Ti and Fe the predominant elements, since they are characteristic of ilmenite (FeTiO_3). It is worth noting that the Ti content is higher than that of Fe, indicating the presence of another titanium-bearing phase, such as rutile. Other elements are also present in smaller portions, such as Al, Mn, and Si (Charlier et al., 2007). Grassi et al. (2020) observed that the amounts of Ti, Al, and Fe remained unchanged after the alkaline fusion of fly ash. The sodium element only appears in the I550 sample, which may be attributed to the formation of some sodium-bearing phase (Grassi et al., 2020), such as sodium titanate.

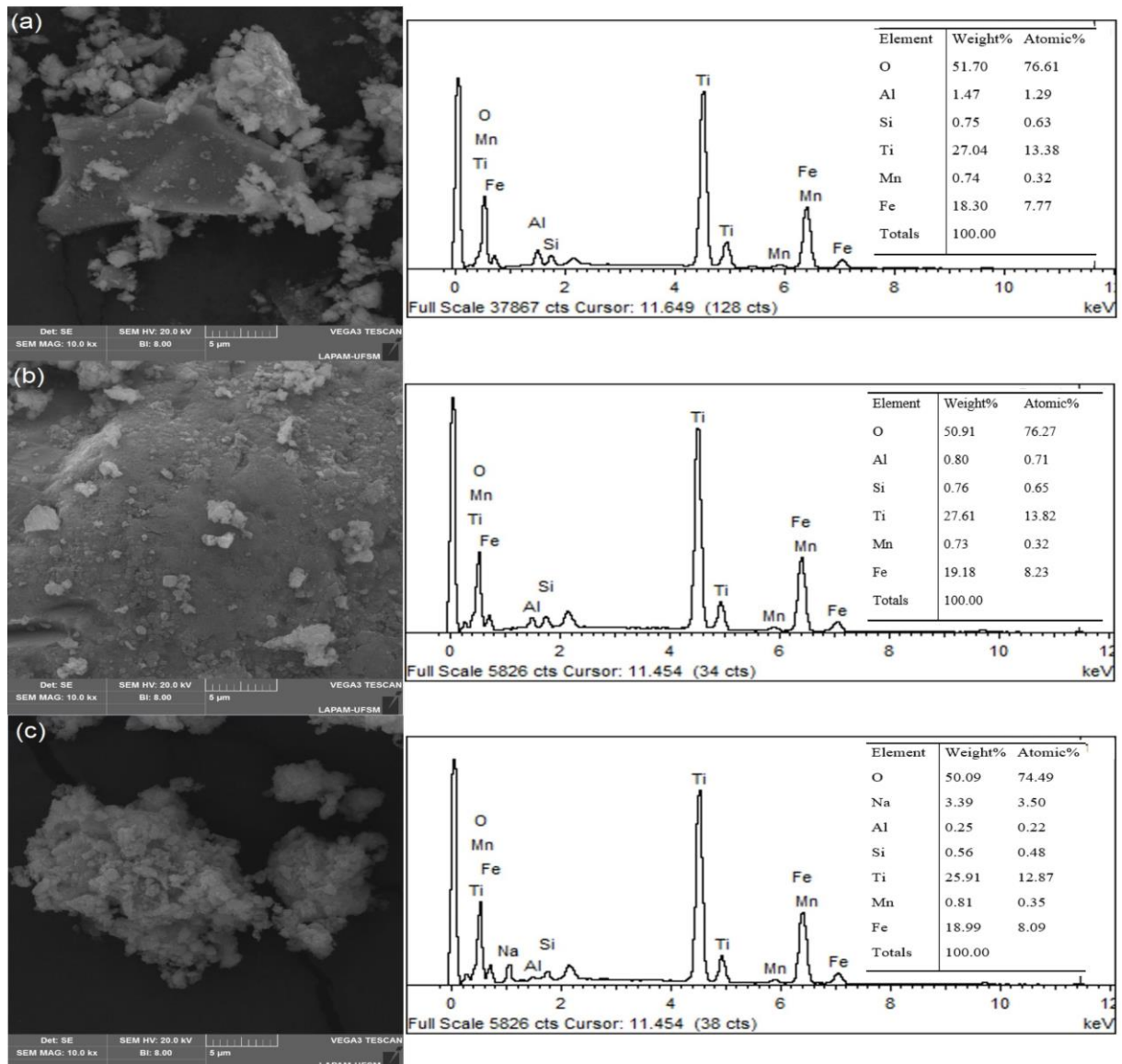


Fig. 2 - SEM images for the ILM (a), I60 (b), and (c) I550 samples.
(Magnification:10,000x)

Based on the chemical composition determined by EDS analysis, some considerations were taken into account in order to estimate the ilmenite content in the raw sample; a) the $\text{TiO}_2\text{:FeO}$ molar ratio was 1:1, according to the molecular formula of ilmenite (FeTiO_3); b) all iron content present in the raw sample belongs to the ilmenite structure. According to the results, the estimated contents of ilmenite and rutile in the raw sample were approximately 67 and 26%, respectively, in addition to other minority phases containing Al, Si and Mn.

Fig. 3 shows the N_2 adsorption and desorption isotherms of the ILM, I60, and I550 samples. According to the IUPAC (Thommes et al., 2015), all isotherms can be classified as type II and hysteresis type H4, suggesting the presence of mesopores (Donohue et al., 1998). It is also observed that the distribution curve of pores reaches average values consistent with the values suggested for mesopores, with peaks centered around 7 nm. These results are presented in Table 1. From Table 1, all samples presented an average pore size located in the mesopore range ($2 \text{ nm} \leq \phi \leq 50 \text{ nm}$) (Thommes et al., 2015). It is possible to observe that both materials I60 and I550 have surface area and pore volume greater than the ILM sample, which favors the adsorption process since the greater these values, the greater adsorption capacity can be obtained (Hosseinzadeh et al., 2015). In particular, the I550 material showed a large increase in surface area and pore volume compared to the ILM sample. *The* value of the surface area stands out due to the significant increase from 5.90 to 88.84 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. These results prove that the amorphization process performed in this work is highly beneficial in developing materials with notable adsorptive properties. Similar results regarding the significant increase in the area surface value have been obtained in other research (Grassi et al., 2020; Drumm et al., 2022). According to the volume pore ($0.94 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), and in particular, the pore size (4.75 nm), it is expected that there will be favorable access of CV molecules into the pores of the I550 material particles since the molecular size of CV is 1.4 nm x 1.4 nm (Guzel et al., 2014).

Table 1 - Pore properties for ILM, I60, and I550 samples.

Sample	Surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)*	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)*	Average pore size (nm) *
ILM	5.90±0.21	0.015±0.002	8.10±0.03
I60	28.14±0.12	0.033±0.002	5.90±0.01
I550	88.84±0.54	0.094±0.003	4.75±0.02

*mean ± standard error for n=3

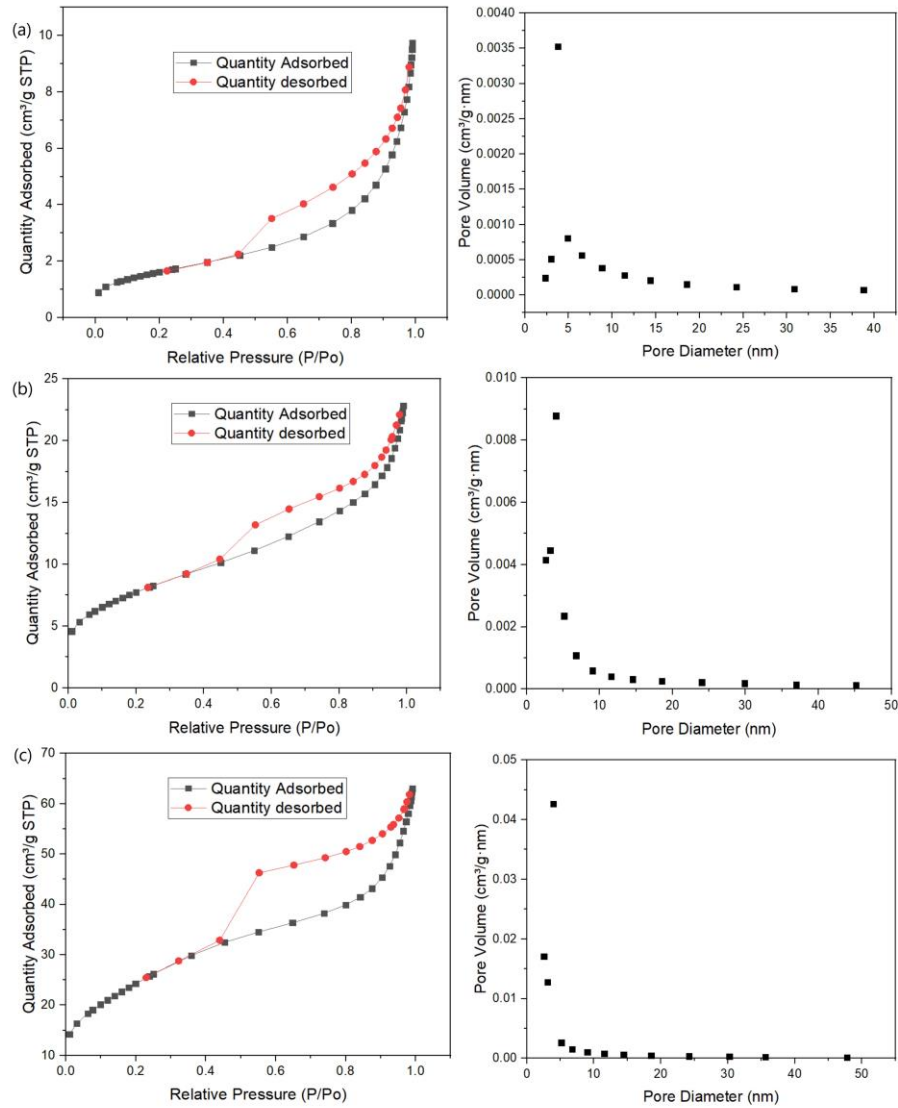


Fig. 3 - N_2 adsorption and desorption isotherms of (a) ILM, (b) I60, and (c) I550 samples.

Fig. 4 shows the FTIR results for the ILM, I60, and I550 samples. The spectra for all samples show an absorption band at 3419 cm^{-1} , related to the stretching vibration of the O-H hydroxyl group. The band at 1627 cm^{-1} can be attributed to the O-H balance of molecularly adsorbed water. The signals presented around 1000 cm^{-1} are characteristic of the O-Ti-O Bond (Sousa et al., 2021). A $530\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ vibration can also be observed, attributed to the Fe-O bond in ilmenite (FeTiO_3) (Sousa et al., 2021). The band around 2900 cm^{-1} indicates the presence of quartz (SiO_2) in the ilmenite sample (Sousa et al., 2021), according to the results obtained in the EDS. It is also observed that the band around 3400 cm^{-1} is larger for the I550 sample due to the fusion reaction of NaOH with the material particles, resulting in a greater presence of the O-H bond on the material (Grassi et al., 2020). The signal at 1349 cm^{-1} appears only in the I550

sample, which may be attributed to the Ti-O-Na⁺ bonds, indicating a possible formation of sodium titanate (Zhang et al., 2019).

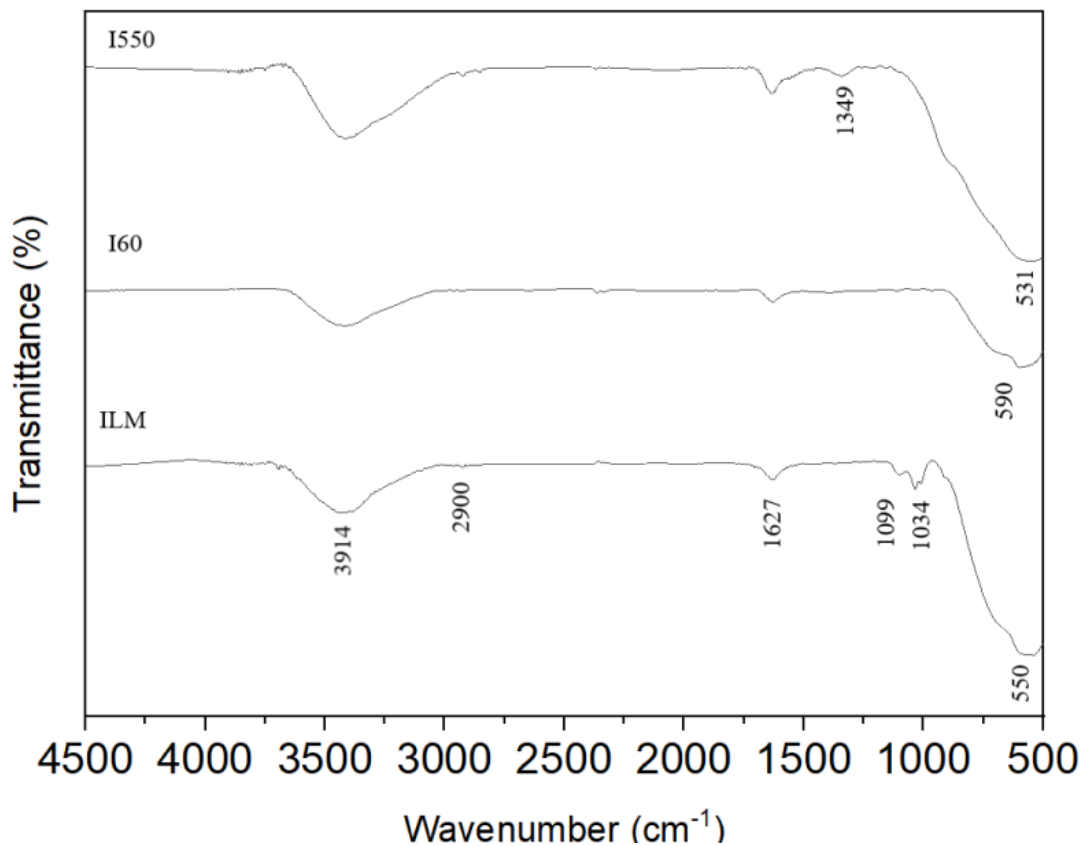


Fig. 4 - FTIR results for ILM, I60, and I550 samples.

The zero-charge point (pH_{zcp}) of the I550 sample is shown in Fig. 5. The obtained pH_{zcp} was 7.06 from the arithmetic mean of the constant points (plateau) in Fig. 5. The pH_{zcp} indicates when the resulting charge on the surface of the material is equal to zero. So, it's possible to predict the behavior of the adsorbent material when subjected to different pH conditions. Thus, the adsorption process tends to be favored when the pH is above 7.06 because the material's surface will be negatively charged, and the adsorbate CV is a cationic substance, generating an attraction between the charges (Miyah et al., 2017). When the pH is below 7.06, the adsorption process is harmed because the surface of I550 is positively charged, having the same charge as CV, repelling each other (Salleh, 2011).

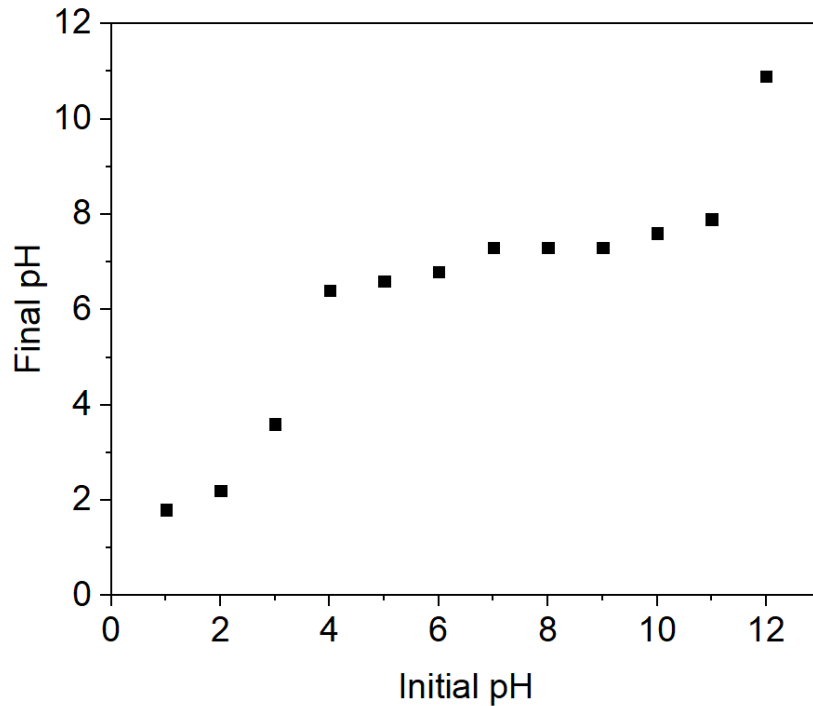


Fig. 5 - pH_{zcp} of I550 sample.

3.2. Comparison of the adsorption efficiency of ILM, I60, and I550 samples

Initial results (Table 2) of the CV adsorption onto ILM, I60, and I550 samples were used to select the most effective material for subsequent experiments. The I550 material showed higher adsorption capacity (q) values and removal percentage (R) than the other materials. This trend corroborates the results obtained in the BET analysis, where the I550 has a larger surface area and, consequently larger number of active sites available to adsorb the CV molecules (Hosseinzadeh et al., 2015). Therefore, the I550 material was presented as the most prospective for the adsorption process of crystal violet. So, properties such as pH_{zcp}, pH, adsorbent dosage, kinetics, equilibrium, thermodynamics tests, and its regenerative and reuse potential can now be investigated.

Table 2 - Adsorption results for ILM, I60, and I550 samples.

Sample	q (mg g ⁻¹) ^{1)*}	R (%) [*]
ILM	14.2±1.1	41.3±1.1
I60	19.3±1.7	61.3±1.7
I550	31.2±0.9	86.4±0.9

*mean ± standard error for n=3

3.3. pH and adsorbent dosage

The study of the pH effect is presented in Fig. 6, where the adsorption capacity values (q) ranged according to the pH variation, obtaining a maximum value of 29.22 mg g^{-1} at pH 9. This result can be explained since the crystal violet dye is cationic (Miyah et al., 2017). This dye tends to be better adsorbed on negatively charged surfaces due to the attraction of the former charges, as is the case of the I550 surface since the pH value is higher than the pH_{zpc} value of 7.06 (Bensalah, 2023).

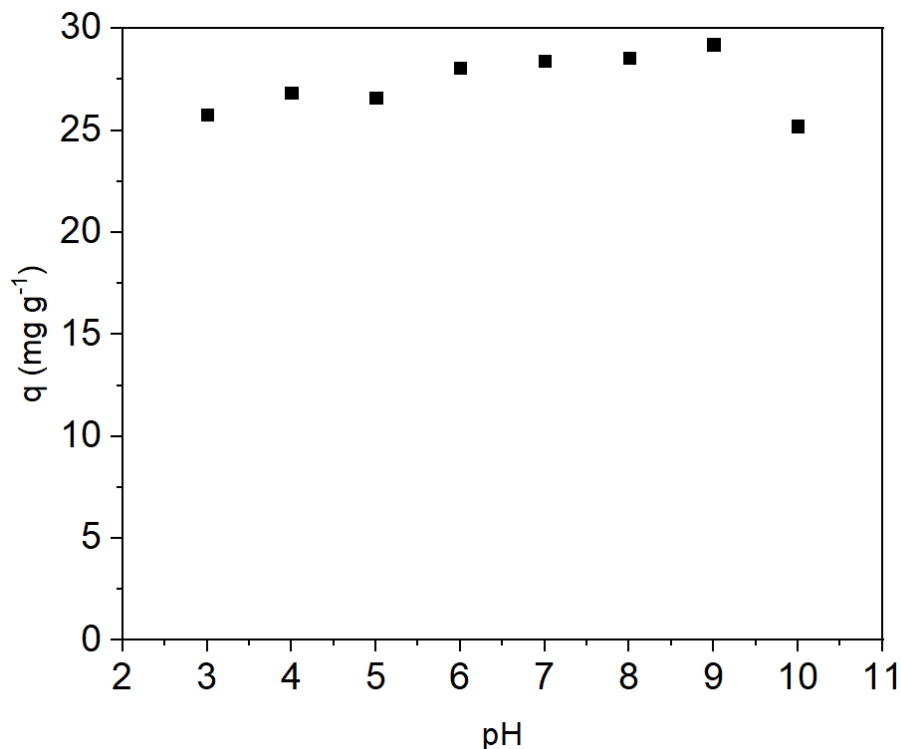


Fig. 6 - Effect of pH on CV adsorption.

Fig. 7 shows the effect of adsorbent dosage as a function of adsorption capacity and CV removal percentage. The dosage chosen to proceed with the experiments is defined by the intersection of the q and R curves (0.3 g L^{-1}), where the appropriate amount of material is used to remove the CV with satisfactory values of q and R (Grassi et al., 2020). It is also observed that for high values of adsorbent dosage, the increase in dye removal is greater than 90%, and this happens because, as there is a greater amount of adsorbent, there is greater availability of active sites to adsorb the CV (Foust, 1982). On the other hand, this high dosage amount causes the adsorption capacity to decrease since the adsorbed dye is distributed among the active sites of the material (Foust, 1982).

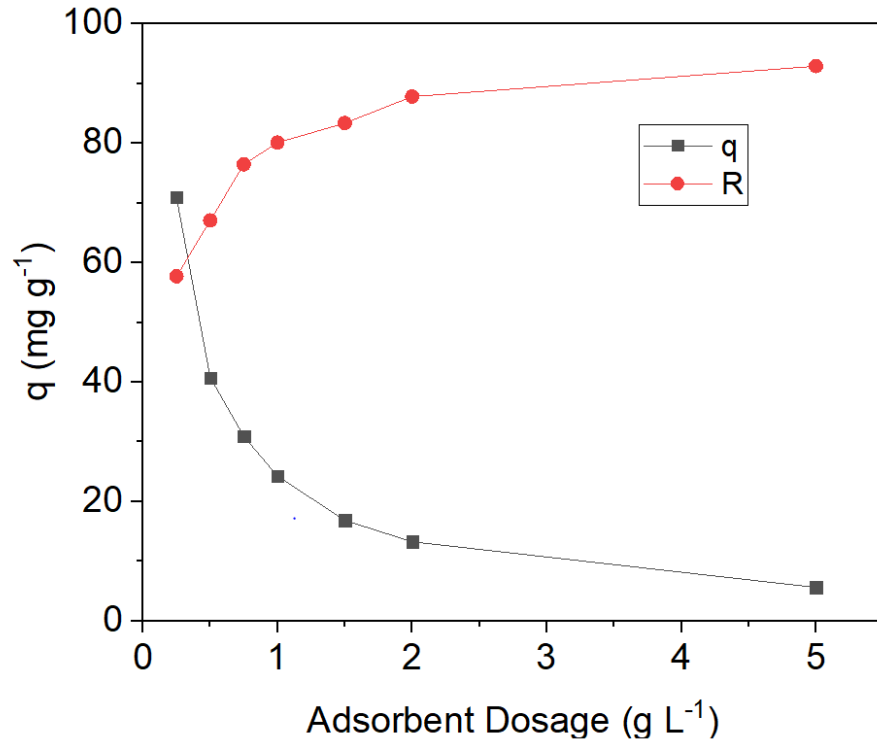


Fig. 7- Effect of adsorbent dosage on CV adsorption.

3.4. Kinetics results

Table 3 presents the data obtained from the kinetic models adjusted from the experimental results, presented in Fig. 8. Fig. 8(a) shows that the highest adsorption rates are obtained at the beginning of the experiment because more active sites are available. Thus, as time passes, the active sites of the material are occupied, decreasing this rate and saturating the surface material. It is also observed that it took less than 50 minutes in all concentrations for the material to saturate, and it is faster in higher concentrations. This trend happens because the driving force of the process is the concentration gradient between the medium fluid and solid; that is, the greater this gradient, the faster the adsorption process takes place (Foust, 1982). The adjustments made in the three pseudo-first order, pseudo-second order, and Avrami kinetic models were satisfactory, the best being the Avrami model that has R^2 values greater than 99% and ARE % less than 3%, suggesting that the adsorption process can be described by multiple kinetic orders that change according to the contact of the adsorbent material with the adsorbate (Vargas, 2011). Thus, the n values near 1 indicate that the CV adsorption onto I550 is more approximated to the first-order kinetics (Dotto et al., 2012). In Figure 8 (b), the fit of Weber-Morris model is presented. This model estimates the diffusion in the adsorption kinetics (Weber

and Morris, 1963). The literature reports that generally, when the straight adjustment line passes the origin, intraparticle diffusion is the mechanism that governs the adsorption rate (Laabd et al., 2016; Hsini et al., 2021). On the other hand, if the straight line of adjustment does not pass through the origin, it may be considered that the process is controlled by other mechanisms, such as external diffusion or diffusion in the liquid film process (Laabd et al., 2016; Hsini et al., 2021). So, it is possible to verify in Fig. 8(b) that the adsorption process occurs in two stages. The first stage is the mobility of CV from bulk liquid to the external surface of I550 material. This stage occurs with a high mass flow that decreases when the diffusion of CV molecules starts into I550 mesopores (Hsini et al., 2021). The other stage is characterized by the saturation of the material, reaching the adsorption equilibrium (Tanhaei et al. 2015).

Table 3 - Kinetics model data for CV adsorption onto I550 sample.

C_i (mg L ⁻¹)	30	100	150	200
Pseudo-First-Order				
q_e (mg g ⁻¹)	69.19	82.12	88.81	105.12
k_1 (min ⁻¹)	0.18	0.14	0.13	0.11
ARE (%)	3.34	9.14	9.47	11.59
R^2	0.98	0.95	0.94	0.92
Pseudo-Second-Order				
q_e (mg g ⁻¹)	73.36	87.46	94.58	112.45
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0039	0.0025	0.0023	0.0015
ARE (%)	3.39	3.32	3.36	6.15
R^2	0.99	0.99	0.98	0.97
Avrami				
q_{AV} (mg g ⁻¹)	70.69	86.50	94.15	114.07
k_{AV} (min ⁻¹)	0.29	0.31	0.32	0.29
n	0.69	0.54	0.52	0.49
ARE (%)	2.87	1.04	1.39	2.98
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99
q_{exp} (mg g ⁻¹)	69.71	87.24	94.07	112.79
Intraparticle diffusion model				

K_p (mg g^{-1} $\text{min}^{-1/2}$)	16.00	15.58	16.59	18.06
C	1.45	5.79	6.75	7.52
R^2	0.97	0.96	0.96	0.95

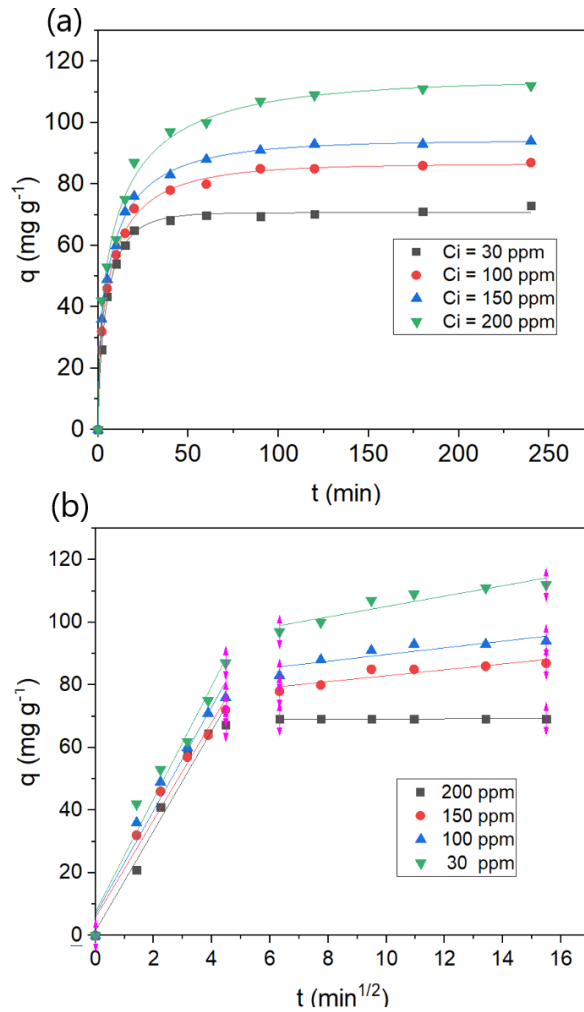


Fig. 8 - Adjustment of the kinetic model of Avrami (a) and intraparticle diffusion model (b).

3.5. Equilibrium isotherms results

Table 4 presents the data obtained by fitting the isotherms model to the experimental data. All models showed an R^2 of 0.98, ARE of less than 4% at all temperatures, and a maximum adsorption capacity of 133 mg g^{-1} at 328 K. The Freundlich isotherm model presents the best

results with R^2 superior a 0.99 and ARE better than Langmuir and Temkin models. This model suggests that the adsorbent material has energetically different active sites, characteristic of materials containing heterogeneous surfaces (Freundlich, 1907). The adsorption isotherms of the Freundlich model for crystal violet using the I550 material (Fig. 9) are favorable isotherms, consistent with the n_F value obtained, between 0 and 10 (Freundlich, 1907). So, the mass of CV retained per unit mass of the I550 is elevated to a low concentration of CV at equilibrium in the liquid phase (Bohn et al., 1979). The increased exposure of active sites can explain the increase in adsorption capacity values due to the increase in temperature through dilation of the material's pores and the increase in collisions between the CV and I550 particles (Barbosa et al., 2018).

Table 4 - Isotherm model data for CV adsorption onto the I550 sample.

Freundlich model fit				
T (K)	298	308	318	328
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	37.70	47.38	53.28	65.36
n_F (-)	4.53	5.14	5.58	6.94
ARE (%)	2.48	1.84	1.68	1.38
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99
Langmuir model fit				
Qmax (mg g ⁻¹)	124.55	131.58	133.25	133.07
K_L (L mg ⁻¹)	0.06	0.09	0.11	0.18
ARE (%)	3.41	2.52	2.78	3.23
R^2	0.98	0.99	0.99	0.98
Temkin model fit				
B (J mol ⁻¹)	20.98	20.28	19.32	16.23
K_T (mol ⁻¹)	1.49	3.15	5.55	25.03
ARE (%)	2.68	1.95	1.87	1.45
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99

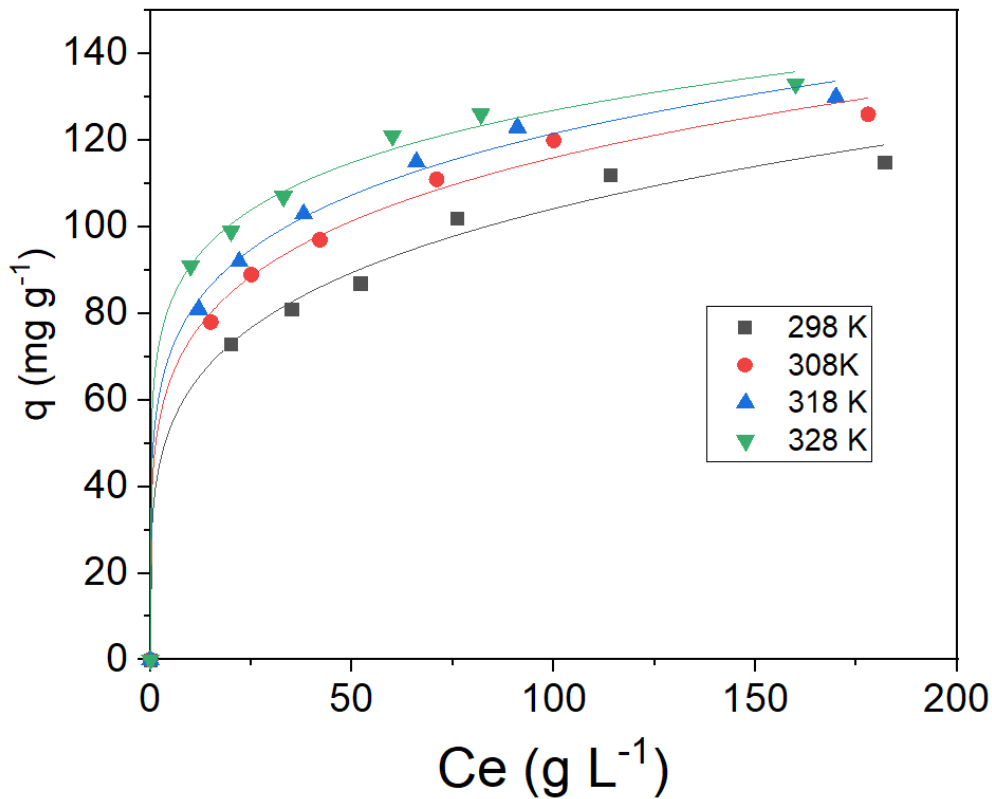


Fig. 9 - Freundlich isotherm adjusted to experimental data.

3.6. Adsorption thermodynamics

The thermodynamic results are presented in Table 5 and Fig. 10. The negative values of ΔG^0 suggest that the adsorption of CV in the I550 is spontaneous since, with the increase in temperature, the adsorption process is favored (Drumm et al., 2022). The positive value of ΔH^0 indicates that the adsorption process is endothermic, suggesting it occurs through physisorption (Drumm et al., 2022). Finally, the positive result for ΔS^0 suggests a rearrangement at the boundary between the solid and liquid phase due to the water molecules bound to the CV dye being released and dispersed in the solution when the CV is adsorbed on the I550 (Dotto et al., 2012).

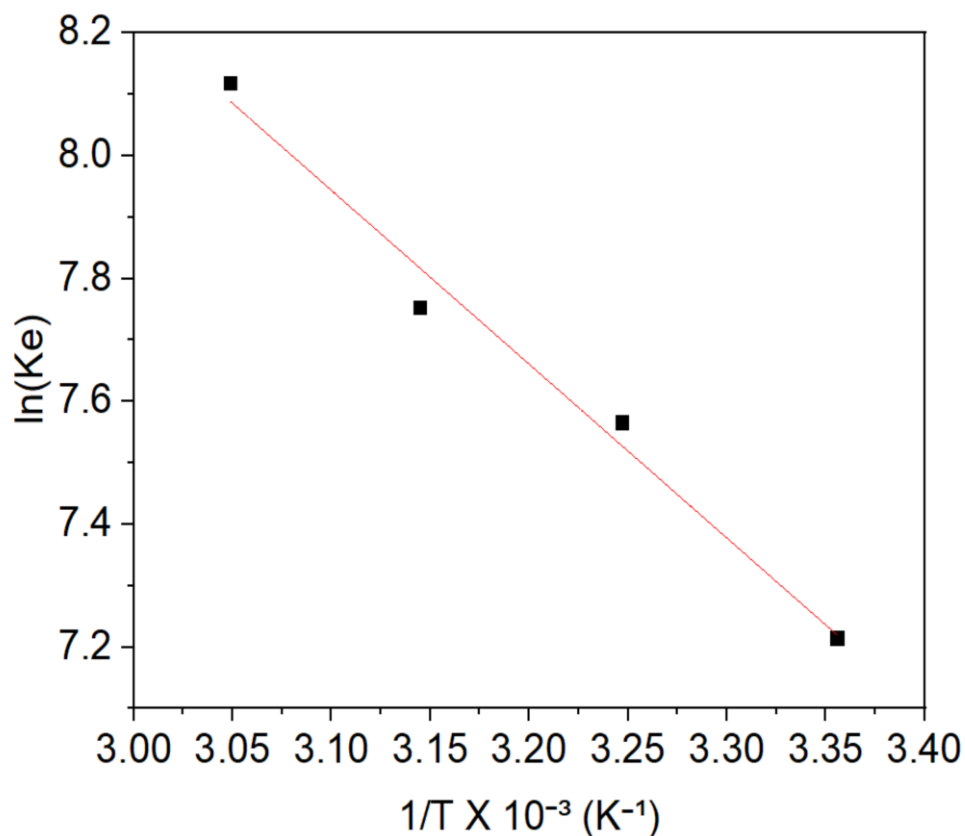


Fig. 10 - Van't Hoff plot for CV adsorption onto I550 sample at different temperatures.

Table 5 - Thermodynamic results for CV adsorption onto I550 sample.

T (K)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)
298			-41.43
308			-42.82
318	0.024	0.139	-44.21
328			-45.60

Based on the results obtained from ΔH^0 , CV dye characteristics, and the effect of pH (pH_{zcp}), a CV adsorption mechanism on I550 was proposed. The interaction between the CV molecule and the I550 surface is shown in Fig. 11. At pH 9, the surface of I550 is negatively charged, while at the same time, CV presents an amine functional group ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{-N}^+$). Thus, it can be proposed that CV adsorption on I550 occurs by electrostatic attraction according to the magnitude of ΔH^0 . This theory can be sustained with the FTIR of the I550 loaded with the CV (Fig. 12). The presence of reduced peaks together with the band in the range of 1629 cm^{-1} is an

indication that the CV dye molecules are linked to the I550 sample (Gopi et al., 2016). Furthermore, two peaks appeared in the region of 1100 cm^{-1} , referring to the decreasing C-H and C-N vibrations caused by the presence of the amine in contact with the I550 material (Cheriaa et al., 2012; Bajpai et al., 2012).

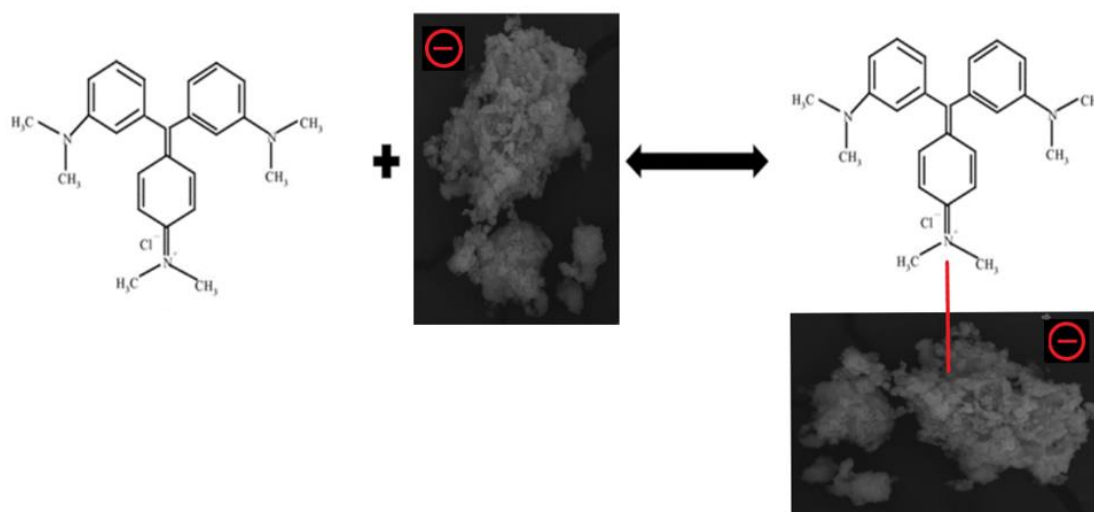


Fig. 11 - Possible interaction mechanism between CV and I550.

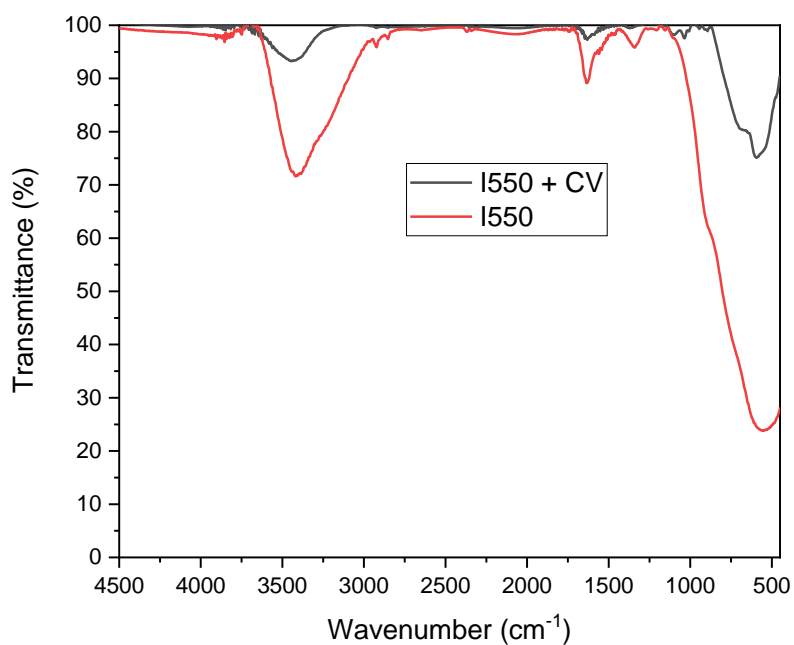


Fig. 12 - FTIR spectra of I550 and CV loaded I550.

3.7. Regeneration and reuse assays

Table 6 shows the reuse results of the material after the regeneration process. It is observed that the material was consistent after three adsorption cycles, maintaining its efficiency and enabling its reuse for the adsorption process.

Table 6 - Reuse results of the I550 sample.

Cycle	1	2	3
q (mg g ⁻¹)	62.14	61.31	60.08
R (%)	62.22	60.87	59.97

Table 7 shows the comparison of CV adsorption capacities for several materials. From Table 7, it is possible to observe several materials showing high CV adsorption capacity above 200 mg g⁻¹. Furthermore, it is noted that the material produced in this work (I550 sample) also showed appreciable adsorption capacity above 100 mg g⁻¹. Therefore, it should be highlighted that this material represents another possibility to be used as a potential adsorbent for the treatment of wastewater containing CV molecules. This considerable adsorptive activity may be associated with the pore characteristics of the particles, such as volume and size developed after the fusion reaction of the ilmenite with NaOH.

Table 7 - Comparison of the CV adsorption capacity of several materials.

Adsorbent	q (mg g ⁻¹)	pH	T (K)	Reference
I550	133	9	298	This work
Peanut shell	12.2	6	298	Loulidi et al. (2020)
Petiole biochar	24.36	7	303	Chahinez et al. (2020)
Palm kernel bark biochar	24.45	10	298	Kyi et al. (2020)
Chenopodium album	9.42	8	323	Arora et al. (2020)
Perlite	1.14	11	303	Doğan et al. (2003)
Fly ash	26.233	12	303	Mall et al. (2006)

Carbon jute fiber	27.23	10	303	Porkodi et al. (2007)
TLAC/Chitosan composite	12.5	9	298	Kumari et al. (2017)
Coniferous pinus bark powder	32.78	8	298	Ahmad (2009)
Moroccan pyrophyllite	9.58	6.8	293	Miyah et al. (2017)
NaOH-modified rice husk	44.87	8	293	Chakraborty (2017)
Peanut hul	50.1	7	303	Tahir (2017)
Cotton stick baggase	48.99	7	303	Tahir (2017)
Magnetic carbon-iron oxide nanocomposite	58.69	4	298	Singh (2011)
Modified acacia leaves	337.87	6	293	Essekri et al. (2023)
Citric acid-functionalized Acacia	300.92	6	298	Essekri et al. (2023)
Sodium hydroxed-modified avocado shells	179.80	8	298	Ait Haki et al. (2022)
Citric acid-functionalized brown algae	279.14	6.5	293	Essekri et al.(2021)
Citric acid modified red-seaweed	271.38	7	293	Essekri et al. (2022)

4. Conclusions

The alkaline fusion route successfully amorphized the ilmenite mineral (550 °C/2h). BET analysis confirmed the presence of mesopores and a large increase of the material surface area, from 5.90 to 88.84 m² g⁻¹. DRX analysis presents the ilmenite total amorphization. The material's p*H*_{zcp} value (7.06) favors adsorption of cationic species at pH values above 7.06. The optimum conditions for CV adsorption were pH 9 and adsorbent dosage of 0.3 g L⁻¹. A maximum adsorption capacity of 133 mg g⁻¹ was obtained at 328 K, indicating that the material I550 had good adsorptive performance. The porous surface of I550 material formed by mesopores with an average size of around 5 nm favors the penetration and adsorption of CV molecules. The thermodynamic study revealed that the adsorption process of CV onto amorphous ilmenite is spontaneous, endothermic, and favorable. The adsorption mechanism is described by electrostatic attraction between CV molecules and the surface of I550. The material proved to be reusable for up to three successive cycles. Therefore, amorphous ilmenite can be an alternative adsorbent for treating water-containing CV dye.

References

- Abdelgalil, M.S., El-Barawy, K., Ge, Y., Xia, L., 2023. The Recovery of TiO₂ from Ilmenite Ore by Ammonium Sulfate Roasting–Leaching Process. *Processes* 11, 2570. <https://doi.org/10.3390/pr11092570>
- Adjdir, M., Bendeddouche, C. K., Benhaoua, H., et al. 2015. Increasing the efficiency of silicon and aluminum extraction from Volclay by a water iteration treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials. *C. R. Chimie* 18(4), 385-390. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.07.003>
- Arora, C., Sahoo, D., Bharti, D., Tamrakara, V., Sonia, S., Sharma, S., 2019. Adsorption of hazardous dye crystal violet from industrial waste using low-cost adsorbent *Chenopodium album*. *Desal. Water Treat.* 167, 324-332. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24595>
- Bajpai, S. K., Jain, A., 2012. Equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of crystal violet onto spent tea leaves (STL). *Water* 4, 52-71. <https://doi.org/10.14294/WATER.2012.5>
- Bensalah, J., Idrissi, A., Faydy, M., et al., 2023. Investigation of the cationic resin as a potential adsorbent to remove MR and CV dyes: Kinetic, equilibrium isotherms studies and DFT calculations. *J. Mol. Struct.* 1278, 134849. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134849>

- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'connor, G.A., 1979. *Soil Chemistry*. New York: John Wiley, 329p.
- Brião, G.V., Jahn, S.L., Foletto, E.L., Dotto, G.L., 2017. Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. *J. Coll. Interf. Sci.* 508, 313-322. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.070>
- Caponi, N., Collazzo, G.C., Salla, J.S., et al., 2019. Optimisation of crystal violet removal onto raw kaolin using response surface methodology. *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 22(2-3), 85-100. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2019.102197>
- Cesca, K., Netto, M.S., Ely, V.L., et al., 2020. Synthesis of spherical bacterial nanocellulose as a potential silver adsorption agent for antimicrobial purposes. *Cellulose Chem. Technol.* 54 (3-4), 285-290. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2020.54.30>
- Chahinez, H.O., Abdelkader, O., Leila, Y., Tran, H.N., 2020. One-stage preparation of palm petiole-derived biochar: Characterization and application for adsorption of crystal violet dye in water. *Environ. Technol. Innov.* 19, 100872. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100872>
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., Saha, P.D., 2011. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydr. Polym.* 86(4), 1533-1541. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058>
- Charlier, B., Skår, Ø., Korneliussen, A., Duchesne, J.C., Vander Auwera, J., 2007. Ilmenite composition in the Tellnes Fe–Ti deposit, SW Norway: fractional crystallization, postcumulus evolution and ilmenite–zircon relation. *Contrib. Mineral. Petrol.* 154, 119-134. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0186-8>
- Chen, G., Chen, J., Guo, S., Li, J., Srinivasakannan, C., Peng, J., 2012. Dissociation behavior and structural of ilmenite ore by microwave irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 258(10), 4826-4829. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.121>
- Chen, Y. H. (2011). Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *J. Non-crystal. Solids*, 357(1), 136-139. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.070>
- Cheriaa, J., Khairredine, M., Rouabhia, M., Bakhrouf, A., 2012. Removal of triphenylmethane dyes by bacterial consortium. *Scient. World J.* 2012. <https://doi.org/10.1100/2012/512454>
- Diel, J. C., Franco, D.S.P., Nunes, I.S., et al., 2021. Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix. *J. Environ. Chem. Eng.* 9(2) 105178. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105178>
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *J. Coll. Interf. Sci.* 267(1), 32-41. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00579-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00579-4)

- Donohue, M. D., Aranovich, G. L., 1998. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 76, 137-152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)
- Dotto, G.L., Vieira, M.L., Pinto, L.A., 2012. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(19), 6862-6868. <https://doi.org/10.1021/ie2030757>
- Drumm, F. C., Franco, D. S., Grassi, P., et al., 2022. Effective adsorptive removal of textile pollutant using coal bottom ash with high surface area obtained by alkaline fusion route. *Environ. Technol.* 43(16), 2418-2429. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1881828>
- Essekri, A., Aarab, N., Hsini, A., Ajmal, Z., Laabd, M., El Ouardi, M., Albourine, A., 2022. Enhanced adsorptive removal of crystal violet dye from aqueous media using citric acid modified red-seaweed: experimental study combined with RSM process optimization. *J. Disper. Sci. Technol.* 43(9), 1359-1372. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1857263>
- Essekri, A., Haki, M. A., Laabd, M., Addi, A. A., Lakhmiri, R., Albourine, A., 2023. Citric acid-functionalized Acacia pods as a robust biosorbent for decontamination of wastewater containing crystal violet dye: Experimental study combined with statistical optimization. *Chem. Eng. Res. Des.* 195, 390-403. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.05.04>
- Essekri, A., Hsini, A., Naciri, Y., Laabd, M., Ajmal, Z., El Ouardi, M., Albourine, A., 2021. Novel citric acid-functionalized brown algae with a high removal efficiency of crystal violet dye from colored wastewaters: insights into equilibrium, adsorption mechanism, and reusability. *Int. J. Phytoremed.* 23(4), 336-346. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1813686>
- Essekri, A., Laabd, M., Fatni, A., Addi, A. A., Lakhmiri, R., Albourine, A., 2023. The use of raw and modified acacia leaves for adsorptive removal of crystal violet from water. *Chem. Eng. Res. Des.* 190, 143-156. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.12.010>
- Falk, G. S., Rodriguez A. L., Acchar, W., et al., 2014. Impregnation of catalysts on support of alumina ceramic foam. *Cerâmica* 60,102-107. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000100015>
- Feng, M., You, W., Wu, Z., et al., 2013. Mildly Alkaline Preparation and Methylene Blue Adsorption Capacity of Hierarchical Flower-like Sodium Titanate. *CS Appl. Mater. Interfaces* 5(23), 12654–12662. <https://doi.org/10.1021/am404011k>

- Foletto, E.L., Paz, D.S., Gündel, A., 2013. Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil. *Appl. Clay Sci.* 83, 63-67. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.017>
- Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L., Andersen, L. B., 2008. Principles of unit operations. John Wiley & Sons.
- Freundlich, H., 1907. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57(1), 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Georgin, J., Franco, D.S.P., Netto, M.S. et al., 2021. Adsorption and mass transfer studies of methylene blue onto comminuted seedpods from *Luehea divaricata* and *Inga laurina*. *Environ Sci Pollut Res* 28, 20854–20868. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11957-9>
- Gopi, S., Pius, A., Thomas, S., 2016. Enhanced adsorption of crystal violet by synthesized and characterized chitin nano whiskers from shrimp shell. *J. Water Proc. Eng.* 14, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.010>
- Grassi, P., Drumm, F. C., Franco, D. S., et al., 2020. Application of fly ash modified by alkaline fusion as an effective adsorbent to remove methyl violet 10B in water. *Chem. Eng. Commun.* 209(2), 184-195. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1852222>
- Grassi, P., Drumm, F. C., Georgin, J., et al., 2021. Application of *Cordia trichotoma* sawdust as an effective biosorbent for removal of crystal violet from aqueous solution in batch system and fixed-bed column. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 6771-6783. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.060>
- Grassi, P., Lunardi, P., Foletto, E.L., et al. 2022. Production of sugar-derived carbons by different routes and their applications for dye removal in water. *Chem. Eng. Res. Des.* 182, 237-245. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.03.054>
- Gurikov, P., Smirnova, I., 2018. Amorphization of drugs by adsorptive precipitation from supercritical solutions: A review. *J. Supercrit. Fluids* 132, 105-125. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.005>
- Guzel, F., Saygılı, H., Saygılı, G. A., Koyuncu, F., 2014. Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and kinetic approach. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3375–3386. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.023>
- Haki, M.A., Imgharn, A., Aarab, N., Hsini, A., Essekre, A., Laabd, M., Albourine, A., 2022. Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions using sodium hydroxide-modified avocado shells: kinetics and isotherms modeling. *Water Sci. Technol.* 85(1), 433-448. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.451>

- Hazan, R., Yusop, M. A. M., Paulus, W. S., Takip, K. M., 2020. Obtaining TiO₂ and Fe₂O₃ from ilmenite via alkaline fusion method. *Mater. Sci. Forum* 1010, 385-390. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1010.385>
- Hosseinzadeh, H., Zorouf, S., Mahdavinia, G.R., 2015. Study on adsorption of cationic dye on novel kappa-carrageenan/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite hydrogels. *Polym. Bull.* 72, 339–1363. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1340-5>
- Hsini, A., Naciri, Y., Bouziani, A., Aarab, N., Essekre, A., Imgharn, A., Albourine, A., 2021. Polyaniline coated tungsten trioxide as an effective adsorbent for the removal of orange G dye from aqueous media. *RSC Adv.* 11(50), 31272-31283. <https://doi.org/10.1039/D1RA04135E>
- Jarvin, M., Kumar, S.A., Rosaline, D.R., et al., 2022. Remarkable sunlight-driven photocatalytic performance of Ag-doped ZnO nanoparticles prepared by green synthesis for degradation of emerging pollutants in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 57330–57344 <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19796-6>
- Kang, D., Hu, C., Zhu, Q., 2018. Morphology controlled synthesis of hierarchical structured Fe₂O₃ from natural ilmenite and its high performance for dyes adsorption. *Appl. Surf. Sc.* 459, 327-335. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.220>
- Koshlak, H., 2023. Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash Using Alkaline Fusion and Its Applications in Removing Heavy Metals. *Materials* 16, 4837. <https://doi.org/10.3390/ma16134837>
- Kyi, P.P., Quansah, J.O., Lee, C.G., Moon, J.K., Park, S.J., 2020. The removal of crystal violet from textile wastewater using palm kernel shell-derived biochar. *Appl. Sci.* 10(7), 2251. <https://doi.org/10.3390/app10072251>
- Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Bazzaoui, M., Kabli, H., Albourine, A., 2016. Experimental and theoretical studies on the removal of polycarboxy-benzoic acids by adsorption onto polyaniline from aqueous solution. *Desal. Water Treat* 57(32), 15176-15189. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1070288>
- Lee, R.B., Juan, J.C., Lai, C.W., Lee, K.M., 2017. Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on Reactive Black 5 dye. *Chin. Chem. Let.* 28, 1613–1618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cclet.2017.03.006>
- Li, Z., Ren, T., Li, X., et al., 2023. Multi-scale pore fractal characteristics of differently ranked coal and its impact on gas adsorption. *Inter. J. Mining Sci. Technol* 33(4), 389-401. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.12.006>

- Loulidi, I., Boukhlifi, F., Ouchabi, M., et al., 2020. Adsorption of crystal violet onto an agricultural waste residue: kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption. *Sci. World J.*, 5873521. <https://doi.org/10.1155/2020/5873521>
- Ma, J., Yu, F., Zhou, L., et al., 2012. Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interf.* 4(11), 5749-5760. <https://doi.org/10.1021/am301053m>
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes Pigm.* 69(3), 210-223. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>
- Mahdavinia, G. R., Aghaie, H., Sheykhloie, H., Vardini, M. T., Etemadi, H., 2013. Synthesis of CarAlg/MMt nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic crystal violet. *Carbohydr. Polym.* 98(1), 358-365. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.096>
- Matthias, B.T., Remeika, J.P., 1949. Ferroelectricity in the ilmenite structure. *Phys. Rev.* 76(12), 1886. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1886.2>
- Mishra, S., Dubey, S., Tiwari, D., 2004). Ion-exchangers in radioactive waste management Part XIV: Removal behavior of hydrous titanium oxide and sodium titanate for Cs (I). *J. Radioanalyt. Nuclear Chem.* 261(2), 457-463. <https://doi.org/10.1023/b:jrnrc.0000034885.26277.bd>
- Mossmann, A., Dotto, G.L., Hotza, D., Jahn, S.L., Foletto, E.L., 2019. Preparation of polyethylene-supported zero-valent iron buoyant catalyst and its performance for Ponceau 4R decolorization by photo-Fenton process. *J. Environ. Chem. Eng.* 7(2), 102963. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102963>
- Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., et al., 2017. Removal of cationic dye crystal violet in aqueous solution by the local clay. *J. Mater. Environ. Sci* 8(10), 3570-3582. https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N10/377-JMES-Myah.pdf
- Mulyono, J.E., Soepriyanto, S., 2017. Synthesis and characterization of TiO₂ from ilmenite by caustic fusion process for photocatalytic application. *AIP Conf. Proc.* 1805, 030010. <https://doi.org/10.1063/1.4974421>
- Nuernberg, G.D.B., Fajardo, H.V., Foletto, E.L., et al., 2011. Methane conversion to hydrogen and nanotubes on Pt/Ni catalysts supported over spinel MgAl₂O₄. *Catal. Today* 176(1), 465-469. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.053>
- Ontiveros-Cuadras, J.F., Ruiz-Fernández, A.C., Sanchez-Cabeza, J.A., et al., 2018. Mineralogical signatures and sources of recent sediment in a large tropical lake. *Inter. J. Sedim. Res.* 33(2), 183-190. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2017.12.002>

- Paz, D.S., Baiotto, A., Schwaab, M., et al., 2013. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. *Water Sci. Technol.* 68(2), 441-447. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.185>
- Porkodi, K., Kumar, K.V., 2007. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. *J. Hazard. Mater.* 143(1-2), 311-327. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.029>
- Preigschadt, A., Bevilacqua, R.C., Netto, M.S., et al., 2022. Optimization of ketoprofen adsorption from aqueous solutions and simulated effluents using H₂SO₄ activated *Campomanesia guazumifolia* bark. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 2122–2135. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15668-7>
- Rossatto, D.L., Netto, M.S., Reis, G.S., Silva, L.F., Dotto, G.L., 2022. Volcanic rock powder residues as precursors for the synthesis of adsorbents and potential application in the removal of dyes and metals from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9692-z>
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination* 280(1-3), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
- Sanchez-Segado, S., Lahiri, A., Jha, A., 2015. Alkali roasting of bismar ilmenite: rare earths recovery and physico-chemical changes. *Open Chem.* 13, 270–278. <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0033>
- Sağlam, S., Türk, F.N., Arslanoğlu, H., 2023. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* 110568. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110568>
- Seidel, M.A., Lima, G.F.D.C., Silva, E., 2023. Panorama da mineração na Paraíba: a industrialização como promessa de desenvolvimento. *Geopauta* 6. <https://doi.org/10.22481/rg.v6.e2022.e10953>
- Silva, R.J.F., Dutra, A.J.B., Afonso, J.C., 2012. Alkali fusion followed by a two-step leaching of a Brazilian zircon concentrate. *Hydrometallurgy* 117–118, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.011>

- Silvestri, S., Stefanello, N., Sulkovski, A.A., Foletto, E.L., 2020. Preparation of TiO₂ supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95(10), 2723-2729. <https://doi.org/10.1002/jctb.6279>
- Singh, K. P., Gupta, S., Singh, A.K., Sinha, S., 2011. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *J. Hazard. Mater.* 186(2-3), 1462-1473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.032>
- Sounthararajah, D.P., Loganathan, P., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2015. Adsorptive removal of heavy metals from water using sodium titanate nanofibres loaded onto GAC in fixed-bed columns. *J. Hazard. Mater.* 287, 306-316. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.067>
- Sousa, G.C.P.D., Gomes, K.C., Júnior, W.F.D., Duarte, R.N.C., 2021. Selective surfaces of ilmenite for use in solar absorbers. *Mater. Res.*, 24. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0359>
- Tahir, N., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Noreen, S., 2017. Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. *Inter. J. Biol. Macromol.* 94, 210-220. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0359>
- Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., Sillanpää, M., 2015. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chem. Eng. J.* 259, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.109>
- Tchakoutea, H. K., Elimbia, A., Kenne, B.B.D., et al. 2013. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al₂O₃/Na₂O molar ratio of soda-volcanic ash. *Ceram. Int.* 39(1), 269-276. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.021>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Triviño-Bolaños, D.F., Camargo-Amado, R.J., 2019. Synthesis and characterization of porous structures of rutile TiO₂ /Na_{0.8}Ti₄O₈/Na₂Ti₆O₁₃ for biomedical applications. *MethodsX* 6, 1114-1123. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.04.002>

- Vargas, A. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., Almeida, V. C., 2011. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chem. Eng. J.* 168(2), 722-730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>
- Vasques, A.R., Souza, S.M.A., Valle, J.A.B., et al., 2009. Removal of dyes from the textile industry by adsorption in fixed bed columns: A sustainable process. *Chem. Prod. Proc. Model.* 4(4). <https://doi.org/10.2202/1934-2659.1301>
- Wang, R. F., Deng, L. G., Li, K., Fan, X. J., Li, W., Lu, H. Q., 2020. Fabrication and characterization of sugarcane bagasse–calcium carbonate composite for the efficient removal of crystal violet dye from wastewater. *Ceram. Int.* 46(17), 27484-27492. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.237>
- Weber Jr, W. J., Morris, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89(2), 31-59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.
- Wijewardhana, T. D. U., Ratnayake, A. S., 2021. Applicability of carbothermic reduction for upgrading Sri Lankan ilmenite ores: towards converting ilmenite into synthetic rutile by mechanical activation. *Bull. Natl. Res. Cent.* 45:149. <https://doi.org/10.1186/s42269-021-00608-9>
- Yan, J., Wu, G., Guan, N., Li, L., Li, Z., Cao, X., 2013. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15(26), 10978-10988. <https://doi.org/10.1039/C3CP50927C>
- Yuan, Z., Zhao, X., Lu, J., Lv, H., Li, L., 2021. Innovative pre-concentration technology for recovering ultrafine ilmenite using superconducting high gradient magnetic separator. *Inter. J. Mining Sci. Technol.* 31(6), 1043-1052. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2021.10.011>
- Zhang, W., Fu, R., Wang, L., Zhu, J., et al., 2019. Rapid removal of ammonia nitrogen in low-concentration from wastewater by amorphous sodium titanate nano-particles. *Sci. Total Environ.* 668, 815-824. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.051>
- Zhang, X., Deng, J., Wang, Y., et al., 2023. Adsorption characteristics of Pb (II) ions on sulfidized hemimorphite surface under ammonium sulfate system. *Inter. J. Mining Sci. Technol.* 33(4), 511-518. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.09.026>
- Zhao, S., Kang, D., Yang, Z., Huang, Y., 2019. Facile synthesis of iron-based oxide from natural ilmenite with morphology controlled adsorption performance for Congo red. *Appl. Surf. Sci.* 488, 522-530. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.324>

- Zhu, H., Chen, S., Luo, Y., 2023. Adsorption mechanisms of hydrogels for heavy metal and organic dyes removal: A short review. *J. Agric. Food Res.*, 100552. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100552>
- Zimmermann, B.M., Dotto, G.L., Kuhn, R.C., et al., 2016. Adsorption of hazardous dye Rhodamine B onto Brazilian natural bentonite. *Int. J. Environ. Technol. Manag.* 19(1), 1-15. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2016.074798>

4.2 Discussão do Artigo

O trabalho realizado nessa dissertação de mestrado viabilizou a elaboração de um artigo de pesquisa que teve como principal objetivo desenvolver materiais adsorventes a partir do minério ilmenita e sua aplicação na adsorção de violeta cristal em meio aquoso. Duas rotas de produção do material foram realizadas, sendo uma delas ativação química a 60 °C (I60) e a outra fusão química a 550 °C (I550), ambas preparadas com NaOH 1:1 em um forno mufla. As amostras foram caracterizadas utilizando DRX, MEV/EDS, BET e FTIR. Testes preliminares foram conduzidos para determinar a melhor amostra. E a melhor amostra foi submetida a testes de ponto de carga zero, cinética, equilíbrio, termodinâmica de adsorção, assim como regeneração e reuso.

Os resultados iniciais de caracterização indicaram que as amostras I60 e I550 foram amorfizadas com sucesso, onde de acordo com o DRX o material I60 houve uma leve redução nos picos indicando pouca amorfização do material e o material I550 apresentou uma redução elevada nos picos indicando formação de fase amorfa, rompendo a estrutura cristalina do material. No MEV das amostras é possível identificar o impacto dos processos utilizados. Inicialmente a ilmenita natural apresenta uma superfície lisa que após o processo de ativação química foi levemente degradada pelo NaOH. Já a amostra I550 apresentou uma degradação elevada, o que confirma a amorfização da amostra. A análise do EDS é possível identificar a presença de sódio na amostra I550 sugerindo a fusão do material com a ilmenita. O mesmo não aconteceu com amostra I60. A análise de BET indicou um aumento significativo da área superficial das amostras, aumentando de 5,90 m² g⁻¹ para 28,14 m² g⁻¹ e 88,84 m² g⁻¹ para I60 e I550, respectivamente. As isotermas de N₂ obtidas são classificadas como tipo II e histerese tipo H4 sugerindo a presença de mesoporos, que é confirmado a partir das distribuições de poros com valores aproximados de 7 nm. O FTIR apresentou banda no comprimento de onda 3419 cm⁻¹ indicando a presença de hidroxila, com alargamento na amostra I550 devido a fusão com NaOH aumentando a presença de ligações O-H no material.

Testes preliminares de adsorção indicaram que o material I550 apresentou a melhor performance, devido sua maior área superficial, então testes subsequentes foram realizados com esse material. O estudo de ponto de carga zero indicou um pH de superfície do material de 7,06. O teste de dosagem indicou o valor ideal de 0,3 g L⁻¹ de adsorvente para os ensaios e o teste de pH indicou pH 9 como condição ótima.

Estudos cinéticos tiveram bons ajustes, sendo o modelo de AVRAMI o melhor com R^2 superior a 99% e ERM inferior a 3%, atingindo o equilíbrio de adsorção em torno de 50 min. O modelo de Freundlich teve o melhor ajuste nos estudos de equilíbrio de adsorção com R^2 superior a 99% e ERM inferior a 3% e capacidade de adsorção máxima de 133 g mg^{-1} na temperatura de 328 K. O estudo termodinâmico revelou que o processo de adsorção do violeta cristal no I550 é espontâneo, endotérmico e favorável. O material apresentou boa performance após três ciclos de reuso e valores satisfatórios de adsorção comparados com outros estudos.

5 CONCLUSÃO

A preparação dos materiais I550 e I60 a partir da ilmenita foram um sucesso, elevando a capacidade de adsorção e remoção do material original. A caracterização corroborou para obtenção desses resultados tendo em vista a análise do MEV onde foi possível perceber que o processo de fusão alcalina com NaOH do I550 degradou o material suficiente para ser detectado a presença do sódio no EDS. Essa degradação condiz com os dados obtidos do BET onde o material I550 possui a maior área superficial e uma maior quantidade de sítios ativos que são consequência do rompimento da fase cristalina do material, que pode ser observado no DRX, tornando-o amorfo. O pH_{pcz} do material I550 de 7,06 favorece a adsorção de espécies catiônicas em valores de pH acima de pH_{pcz} como pode ser confirmado através dos estudos do efeito do pH no qual o pH 9 foi o valor que melhor favoreceu o processo de adsorção já que o VC é uma espécie catiônica. O estudo cinético apresentou bons ajustes atingindo o equilíbrio de adsorção por volta de 50 min e sendo o melhor o modelo de AVRAMI com R^2 superiores a 99 % e ERM menores que 3 %. O modelo de Freundlich apresentou um R^2 de 0,99, um ERM inferior a 3% em todas as temperaturas e capacidade de adsorção máxima de 133 mg.g^{-1} na temperatura de 328 K. O estudo termodinâmico revelou que o processo de adsorção do VC no I550 é espontâneo, endotérmico e favorável. O material demonstrou-se reutilizável por até três ciclos sucessivos, assim a ilmenita apresentou-se como um ótimo precursor para produção de materiais adsorventes, demonstrando seu potencial quando submetido ao um processo de fusão alcalina na adsorção violeta cristal, sendo uma alternativa adequada para aplicação da ilmenita.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicação do material em outros poluentes emergentes;
- Aplicação da técnica de fusão alcalina em outros materiais, explorando os possíveis materiais que podem ser desenvolvidos;
- Aplicação em processos oxidativos avançados.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Rais. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 767-773, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.060> Acesso em: 14 nov. 2023.

ARORA, Charu et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from industrial waste using low-cost adsorbent *Chenopodium album*. **Desalination and water treatment**, v. 167, p. 324-332, 2019. Disponível em: doi: 10.5004/dwt.2019.24595 Acesso em: 22 nov. 2023.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 117-130, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.11.001> Acesso em: 22 nov. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL. Disponível em: <https://www.abit.org.br/>. Acesso em: 12 nov. 2023.

BARBOSA, Tuany Ramos et al. Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 416-423, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.193> Acesso em: 12 nov. 2023.

BENSALAH, Jaouad et al. Investigation of the cationic resin as a potential adsorbent to remove MR and CV dyes: Kinetic, equilibrium isotherms studies and DFT calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1278, p. 134849, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134849> Acesso em: 07 nov. 2023.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry New York: John Wiley**, 1979. 329p.

CHU, Khim Hoong. Revisiting the Temkin isotherm: Dimensional inconsistency and approximate forms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 35, p. 13140-13147, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01788> Acesso em: 19 nov. 2023.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. São Paulo: Blucher, 2012.

DE ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues; DILARRI, Guilherme; CORSO, Carlos Renato. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **BOLETIM DAS ÁGUAS**, ¹Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), p. 1-18, 2016.

DEER, William Alexander; HOWIE, Robert Andrew; ZUSSMAN, Jack. **An introduction to the rock-forming minerals**. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/DHZ>. Acesso em: 15 nov. 2023.

DEMIR, Funda; DERUN, Emek Moroydor. Response surface methodology application to fly ash based geopolymer synthesized by alkali fusion method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 524, p. 119649, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119649> Acesso em: 24 nov. 2023.

DRUMM, Fernanda C. et al. Effective adsorptive removal of textile pollutant using coal bottom ash with high surface area obtained by alkaline fusion route. **Environmental Technology**, v. 43, n. 16, p. 2418-2429, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1881828> Acesso em: 21 nov. 2023.

DUTTA, B. K. **Principles of Mass Transfer and Separation Processes**. Nova Delhi: PHI Learning, 2009. Disponível em: https://content.kopykitab.com/ebooks/2016/06/7406/sample/sample_7406.pdf. Acesso em: 21 dez. 2023

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>. Acesso em: 18 nov. 2023.

FEININGER, Tomas. The Manual of Mineral Science. By Cornelis Klein, John Wiley and Sons, 605 Third Avenue, New York, NY 10158-0012, USA (available in Canada: 22 Worcester Road, Etobicoke, Ontario M9W 1L1), 2002, xii+ 647 pages. US \$83.95. ISBN 0-471-25177-1. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.2.542> Acesso em: 26 nov. 2023.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die Adsorption in Lösungen. **Journal Physical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1907-5723/html>. Acesso em: 08 dez. 2023.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3 ed. Englewood Cliffs: P T E Prentice-Hall, 1993.

GRASSI, Patrícia et al. Application of fly ash modified by alkaline fusion as an effective adsorbent to remove methyl violet 10B in water. **Chemical Engineering Communications**, v. 209, n. 2, p. 184-195, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1852222> Acesso em: 24 nov. 2023.

HASHEMIAN, Saeedeh; FOROGHIMOQHADAM, Asiah. Effect of copper doping on CoTiO₃ ilmenite type nanoparticles for removal of congo red from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 299-306, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.089> Acesso em: 22 nov. 2023.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety Environmental Protection**, v. 76, n. 1, p. 183-191, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/095758298529326>. Acesso em: 25 set. 2023.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>. Acesso em: 26 set. 2023.

HOSSEINZADEH, Hossein; ZOROUI, Shiva; MAHDAVINIA, Gholam Reza. Study on adsorption of cationic dye on novel kappa-carrageenan/poly (vinyl

alcohol)/montmorillonite nanocomposite hydrogels. **Polymer Bulletin**, v. 72, p. 1339-1363, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1340-5> Acesso em: 14 nov. 2023.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Unit Operations in Food Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

JANNER, N. **REMOÇÃO DE CONTAMINANTES UTILIZANDO MATERIAL BIOADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DA JABUTICABA (Plinia cauliflora)**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, [S. l.], 2020.

KANG, Dongjuan; HU, Chaoquan; ZHU, Qingshan. Morphology controlled synthesis of hierarchical structured Fe₂O₃ from natural ilmenite and its high performance for dyes adsorption. **Applied Surface Science**, v. 459, p. 327-335, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.220> Acesso em: 17 nov. 2023.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 1-39, jan. 1898. Disponível em: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10016440244/>. Acesso em: 15 out. 2023.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 18 nov. 2023.

LEITE, Liliana Patrícia Pinheiro. **Funcionalização de têxteis com produtos naturais para a obtenção de propriedades antioxidantes e/ou antimicrobianas**. 2020. Tese de Doutorado.

MAIA, Marcos Aurélio de Oliveira. **Caracterização da ilmenita como fonte de obtenção de dióxido de titânio**. 2018. Dissertação de Mestrado. Brasil.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993. Disponível em:

https://www.academia.edu/download/56325369/Scilab_Code_for_Unit_Operations_of_Chemical_Engineering-McGraw-Hill_2010.pdf. Acesso em: 29 ago. 2023.

MEHDILO, Akbar; IRANNAJAD, Mehdi; REZAI, Bahram. Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties. **Minerals Engineering**, v. 70, p. 64-76, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.002> Acesso em: 29 nov. 2023.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 151 f.** Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/17229>. Acesso em: 29 set. 2023.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, Giselle S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: UFC, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 18 set. 2023

ONTIVEROS-CUADRAS, Jorge Feliciano et al. Mineralogical signatures and sources of recent sediment in a large tropical lake. **International Journal of Sediment Research**, v. 33, n. 2, p. 183-190, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2017.12.002> Acesso em: 27 nov. 2023.

PALLIYAGURU, Lalinda et al. Facile synthesis of titanium phosphates from ilmenite mineral sand: Potential white pigments for cosmetic applications. 2019.

ROUQUEROL, Jean et al. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.** Academic press, 2013.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>. Acesso em: 19 set. 2023.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=pt->

BR&lr=&id=u7wq21njR3UC&oi=fnd&pg=PR17&dq=RUTHVEN,+D.+M.+Principles+of+Adsorption+and+Adsorption+Processes.+New+York:+John+Wiley+%26+Sons,+Inc.,+1984.&ots=wcVpSrAftT&sig=YPd6c85xameVur5XkFC428OPzrc. Acesso em: 25 out. 2023.

SANTANA, Henrique de et al. Preparação e caracterização de substratos SERS ativos: um estudo da adsorção do cristal violeta sobre nanopartículas de prata. **Química Nova**, v. 29, p. 194-199, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200003> Acesso em: 18 nov. 2023.

SILVA, Thalena Lima da et al. Degradation of poly (ethylene oxide) films using crystal violet. **Materials Research**, v. 20, p. 869-872, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0107> Acesso em: 28 nov. 2023.

SOUSA, Gustavo César Pamplona de et al. **Avaliação do potencial da ilmenita para produção de superfícies seletivas para coletores solares térmicos**. 2019.

TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. A.; FILHO, P. A. P. **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos**. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

VASQUES, Andressa Regina et al. **Caracterização e aplicação de adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008.

WANG, Wenhao. Material Flows and Waste Management of Titanium Products in China from 2005 to 2020. **Journal of Sustainable Metallurgy**, p. 1-14, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00667-4> Acesso em: 26 nov. 2023.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>. Acesso em: 17 out. 2023.

ZHAO, Shunzheng et al. Facile synthesis of iron-based oxide from natural ilmenite with morphology controlled adsorption performance for Congo red. **Applied Surface Science**, v. 488, p. 522-530, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.324> Acesso em: 09 nov. 2023.