

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE VIOLETA CRISTAL EM ZEÓLITAS OBTIDAS DE TERRA DIATOMÁCEA

**Ellen Alves Santos, Izabella Gabriel dos Santos, Drielle dos Santos Ataliba
Marvila, Damaris Guimarães.**

Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, S/N, Guararema - 29500-000 – Alegre - ES, Brasil, ellen.alves2003@hotmail.com, izabellla2002@gmail.com, dri_marvila@hotmail.com, damaris.guimaraes@ufes.br.

Resumo

Este trabalho buscou avaliar o equilíbrio e a termodinâmica de adsorção do corante Cristal Violeta (CV), presente em meio aquoso, utilizando zeólita sódica (ZNa) sintetizada a partir de terra diatomácea proveniente de resíduos da indústria cervejeira. Nos ensaios isotérmicos, foi observado um carregamento máximo real de CV na ZNa de 48,502 mg g⁻¹, sendo que o modelo de Freundlich o que melhor se ajustou aos dados experimentais ($R^2 = 0,981$), indicando um processo heterogêneo e em multicamadas. A análise termodinâmica revelou que o processo de adsorção em questão é espontâneo e favorecido nas temperaturas mais baixas ($\Delta G = -0,147 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K} (28^\circ\text{C})$, $-0,147 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K} (40^\circ\text{C})$ e $-0,042 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K} (50^\circ\text{C})$), o qual é exotérmico, sendo as interações CV/ZNa de natureza física ($\Delta H = -15,46 \text{ kJ mol}^{-1}$). A variação da entropia ($\Delta S = -43,43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) indicou redução da desordem do sistema, típica de processos de adsorção em fase líquida. Assim, a ZNa oriunda de resíduos da indústria cervejeira se mostrou uma alternativa sustentável e eficiente para a remoção de CV, contribuindo para a valorização de resíduos e a mitigação de impactos ambientais.

Palavras-chave: Isotermas. Resíduo cervejeiro. Corantes sintéticos. Sustentabilidade.

Área do Conhecimento: Engenharias. Engenharia Química.

Introdução

A água é um recurso vital, cuja qualidade tem sido profundamente afetada pela intensa geração de efluentes industriais, especialmente no setor têxtil, que figura entre os principais contribuintes para a poluição hídrica e atmosférica global, sendo responsável por 20% da contaminação mundial dos corpos hídricos (Financial Times, 2024). Os corantes sintéticos, amplamente utilizados nesse setor, muitas vezes não se fixam completamente às fibras e são descartados diretamente nos corpos d'água, provocando coloração persistente, bloqueio da luz solar, toxicidade à saúde humana e aquática e consequente impacto negativo na fotossíntese de organismos aquáticos (Al-Tohamy *et al.*, 2022).

Um desses corantes amplamente utilizados é o cristal violeta (CV), cuja toxicidade inclui efeitos carcinogênicos, mutagênicos e difícil degradação ambiental, por ser considerado um poluente recalcitrante que persiste por longos períodos na água (Loulidi *et al.*, 2023). Tais características o tornam um risco considerável tanto para a fauna aquática quanto para a saúde humana, exigindo métodos de remoção eficientes e seguros. O CV é um corante trifenilmetano catiônico que possui três anéis aromáticos ligados a um carbono central. Essa configuração gera um extenso sistema de ligações alternadas simples e duplas, caracterizando um arranjo conjugado altamente ressonante. Tal estrutura confere intensa coloração ao composto e, ao mesmo tempo, elevada estabilidade química e biológica, dificultando sua degradação em ambientes aquosos (Salahudeen; Rasheed, 2020).

Diante desse desafio, métodos sustentáveis de tratamento de efluentes têm ganhado destaque e, apesar de eficazes, muitas dessas soluções apresentam desvantagens, incluindo altos custos, limitações técnicas e limitações de aplicação (Saidi *et al.*, 2025). Nesse sentido, a terra diatomácea (TD), devido à sua estrutura altamente porosa e ampla distribuição de tamanho de poros, tem se destacado como um adsorvente alternativo na remoção de corantes em efluentes (Castellar-Ortega *et al.*, 2022). Trata-se de um resíduo silicoso de origem biológica que pode servir como precursor na síntese de zeólitas. A TD é utilizada no processo de fabricação de cerveja, mais especificamente nas etapas de filtração e clarificação, no entanto, apresenta rápida saturação levando a uma vida útil muito curta (Goulart *et al.*, 2011).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados e porosos, caracterizados por uma estrutura cristalina tridimensional altamente organizada. Sua rede é formada por unidades tetraédricas de silício (SiO_4^{4-}) e de alumínio (AlO_4^{5-}), interligadas por átomos de oxigênio. Devido à sua arquitetura interna, composta por canais, cavidades e espaços livres, as zeólitas apresentam comportamento típico de materiais nanoporosos, com elevada área superficial específica. Essa configuração permite a adsorção e a liberação de moléculas de água em proporções que podem superar 30% da massa seca do mineral, sem comprometer a integridade da estrutura cristalina (Kordala; Wyszowski, 2024). Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento isotérmico e termodinâmico da adsorção do corante Cristal Violeta em meio aquoso, utilizando zeólitas sintetizadas a partir da terra diatomácea residual da indústria cervejeira como adsorventes.

Metodologia

Os ensaios de adsorção em equilíbrio e de termodinâmica foram realizados utilizando o corante Cristal Violeta como adsorvato e zeólitas em sua forma sódica (ZNa) como adsorvente, a qual foi previamente sintetizada conforme descrito no trabalho de Santos (2023).

Para o estudo das isotermas de adsorção, prepararam-se soluções do corante com concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em cada sistema, foram adicionados 0,1 g do adsorvente a 50 mL da solução, e os frascos foram mantidos sob agitação a 200 rpm (agitador modelo Shaker SL 222, marca Solab) e temperatura controlada de $28 \pm 1^\circ\text{C}$, por 150 minutos. Encerrado o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, as amostras foram filtradas e centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos, sendo em seguida, analisadas em espectrofotômetro UV-Vis, a 590 nm (modelo Du-8800d, marca Drawell). A partir das concentrações iniciais e de equilíbrio, calculou-se o carregamento de CV alcançado pela ZNa no equilíbrio (Q_e , Equação 1, Tabela 1) e elaboraram-se as curvas isotérmicas (Q_e vs. C_e). Aos dados experimentais, ajustou-se os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich, ambos na forma não linear (Equações 2 e 3, respectivamente, Tabela 1).

Nos ensaios de termodinâmica de adsorção, foi utilizada uma solução de CV com concentração fixa de 75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para cada condição, 100 mg de adsorvente foram adicionados a 50 mL da solução e submetidos à agitação por 150 minutos a 200 rpm nas temperaturas de 28 ± 1 , 40 ± 1 e $50 \pm 1^\circ\text{C}$ (respectivamente, 301 ± 1 , 313 ± 1 e 323 ± 1 K). Após esse período, as alíquotas foram filtradas, centrifugadas e analisadas por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível, conforme descrito para os ensaios isotérmicos. Com base nos resultados, foram calculadas as constantes de equilíbrio (K_d) (Equação 4, Tabela 1), as quais foram relacionadas com a temperatura por meio da equação de Van't Hoff (Equação 5, Tabela 1), possibilitando a determinação dos parâmetros termodinâmicos – variação da energia livre de Gibbs (ΔG), de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS).

Tabela 1 – Equações empregadas.

Numeração	Equação	Definição dos termos
		V (L) é o volume da solução m (g) é a massa do adsorvente
1	$q = \frac{V(C_0 - C)}{m}$	C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do soluto na solução C (mg L^{-1}) é a concentração final do soluto na solução
2	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_{\max}$ (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção K_L (L mg^{-1}) é a constante de interação adsorvato/adsorvente C_e (mg L^{-1}) é a concentração do soluto no equilíbrio
3	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	K_F é a constante de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção; n é o fator de heterogeneidade do sistema

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

$$4 \quad K_d = \frac{q}{C_e} \frac{m}{V}$$

K_d é a constante de equilíbrio.

$$5 \quad \ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

K_{eq} é a constante de equilíbrio

ΔH^o (KJ mol⁻¹) é a variação da entalpia padrão

ΔS^o (J mol⁻¹ K) variação da entropia padrão

R (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) é a constante dos gases

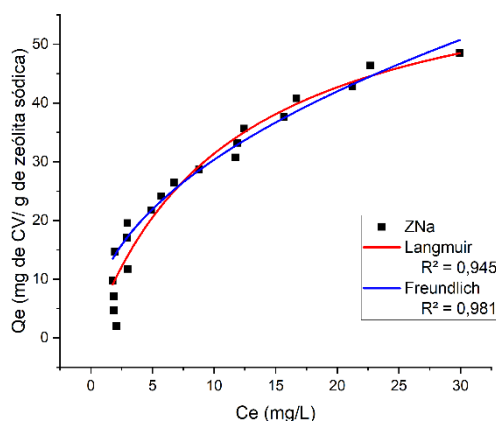
T (K) é a temperatura

Fonte: elaborado pelas autoras.

Resultados

A Figura 1 apresenta a isoterma construída com os dados experimentais de Q_e em função de C_e e as respectivas curvas dos modelos de Langmuir e Freundlich, os quais foram ajustados a tais dados. Observa-se que, com o aumento da concentração inicial do CV, maior foi a quantidade adsorvida até atingir a saturação dos sítios disponíveis no adsorvente, a ZNa. Além disso, o modelo de Freundlich melhor se ajustou aos dados, apresentando um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,981, enquanto o para o modelo de Langmuir o valor de R^2 foi de 0,945.

Figura 1 - Isotermas de adsorção de CV em ZNa.



Fonte: elaborado pelas autoras.

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste não linear dos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Parâmetros de ajuste não linear das isotermas de adsorção.

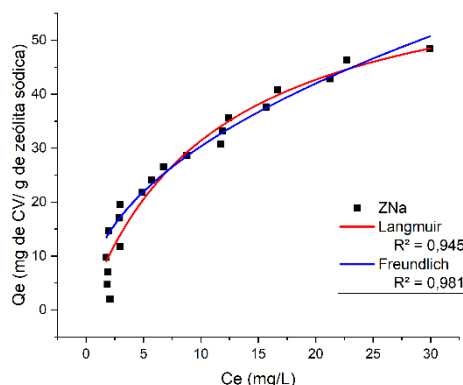
Material	Langmuir	Freundlich
ZNa	$q_{\max} = 66,726 \pm 5,538$	$K_F = 10,298 \pm 0,074$
	$K_L = 0,088 \pm 0,015$	$N_F = 2,131 \pm 0,011$
	$R^2 = 0,945$	$R^2 = 0,981$

Fonte: elaborado pelas autoras.

A Figura 1 mostra as curvas isotérmicas obtidas experimentalmente e os respectivos ajustes aos modelos matemáticos. Observa-se que, em ambas as zeólitas, o aumento da concentração inicial do CV resultou em maior quantidade adsorvida até atingir a saturação dos sítios disponíveis.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

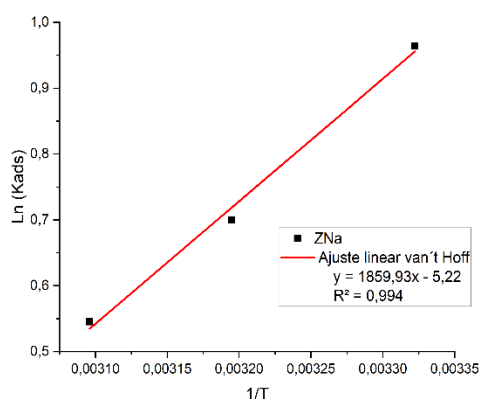
Figura 1 - Curvas de isotermas de adsorção de ZNa.



Fonte: elaborado pelas autoras.

A avaliação termodinâmica do processo de adsorção do corante sobre a zeólita sódica foi realizada a partir do ajuste da equação de Van't Hoff (Equação 5, Tabela 1). A Figura 2 apresenta o gráfico de $\ln(K_d)$ em função de $1/T$, no qual se observa um bom ajuste linear com coeficiente de determinação R^2 igual a 0,994, evidenciando a adequação do modelo para a descrição do processo. Nesse contexto, K_d representa a constante de equilíbrio de adsorção e T corresponde à temperatura absoluta (K) empregada nos ensaios.

Figura 2 - Ajuste linear da equação de Van't Hoff para obtenção dos parâmetros termodinâmicos na adsorção do CV utilizando a ZNa.



Fonte: elaborado pelas autoras.

Na Tabela 3 estão reunidos os parâmetros termodinâmicos obtidos para o sistema CV/ZNa. A partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, foram calculados os valores de entalpia padrão (ΔH), entropia padrão (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) em cada temperatura analisada. Esses resultados oferecem subsídios para a compreensão da natureza do processo de adsorção, sendo discutidos em maior profundidade na seção seguinte.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Tabela 3 – Resultados dos parâmetros termodinâmicos da adsorção de CV pela ZNa.

	ΔG (kJ mol ⁻¹)			ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J/(mol K ⁻¹))
	28°C (301 K)	40°C (313 K)	50°C (323 K)		
	-0,147	-0,147	-0,042	-15,463	-43,428

Fonte: elaborado pelas autoras.

Discussão

O carregamento máximo de CV alcançado experimentalmente pela ZNa (48,502 mg g⁻¹) partindo da concentração inicial de 50 mg L⁻¹ é correspondente a uma eficiência de remoção de 83,334. No estudo de Jumaeri *et al.* (2017), que investigaram a adsorção de Cristal Violeta (CV) utilizando como adsorventes cinza volante de carvão (FA) e zeólita A sintetizada a partir da cinza volante (ZA), observou-se que a quantidade de CV adsorvida por unidade de massa do adsorvente aumenta com o incremento da concentração inicial, o carregamento de CV aumentou de 0,043 para 0,2276 mg g⁻¹ para o adsorvente FA e de 1,2045 para 7,5359 mg g⁻¹ para o adsorvente ZA quando a concentração inicial variou de 1 a 6 mg L⁻¹, além de um crescimento de 7 para 23 mg g⁻¹ ao se elevar a concentração de 50 para 200 mg L⁻¹.

O melhor ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais indica a presença de superfícies heterogêneas na ZNa e possibilidade de adsorção do CV em multicamadas neste material. Além disso, o parâmetro 1/n de Freundlich menor que 1 confirma que a adsorção foi favorável na zeólita estudada (Tseng; Wu, 2008).

A predominância do ajuste do modelo de Freundlich está em consonância com o estudo de Rakanović *et al.* (2022) sobre adsorção dos corantes azul de metileno e a rhodamina B em zeólitas sintéticas (NH₄BETA, NH₄ZSM-5 e NaY)., que destaca a natureza heterogênea das superfícies desses adsorventes e a possibilidade de formação de multicamadas. Esse comportamento reforça o potencial das zeólitas sintetizadas a partir de resíduos da indústria cervejeira, como a ZNa, como uma alternativa sustentável para remoção de corantes em efluentes aquosos.

Os valores negativos de ΔG obtidos para a zeólita sódica em todas as temperaturas avaliadas confirmam a espontaneidade do processo de adsorção do corante Cristal Violeta. Observa-se, entretanto, que ΔG se torna menos negativo com o aumento da temperatura, indicando que a espontaneidade do processo diminui em condições mais elevadas, comportamento típico de sistemas exotérmicos. Esse resultado está em concordância com o valor de $\Delta H = -15,46$ kJ·mol⁻¹, o qual caracteriza a adsorção como um processo exotérmico, marcado pela liberação de calor e favorecido em temperaturas mais baixas (Húmpola *et al.*, 2013).

Já a variação entrópica, $\Delta S = -43,43$ J·mol⁻¹·K⁻¹, sugere uma redução da desordem no sistema na interface sólido-líquido, coerente com a organização das moléculas de corante na superfície da zeólita e com a diminuição da mobilidade das moléculas de solvente durante o processo adsorptivo. Esse perfil termodinâmico (espontâneo, exotérmico e acompanhado de diminuição entrópica) é consistente com o estudo de Húmpola *et al.* (2013) sobre a adsorção de fenol em carvões ativados, no qual foram observados ΔG negativos, ΔH negativos e ΔS negativos, indicando um processo de natureza física, espontâneo e com maior ordenação estrutural.

Conclusão

O presente estudo revelou que o processo de adsorção de CV na ZNa, obtida a partir de resíduos da indústria cervejeira é melhor descrito pelo modelo de Freundlich, sugerindo uma adsorção heterogênea e em multicamadas. Além disso, é um processo espontâneo, exotérmico e acompanhado de redução entrópica, características típicas de sistemas de adsorção em fase líquida, o qual apresenta bom desempenho em temperaturas próximas a ambiente.

De forma geral, os resultados evidenciam que as zeólitas obtidas a partir de resíduos da indústria cervejeira constituem uma alternativa sustentável e eficiente para o tratamento de águas contaminadas

por corantes sintéticos, contribuindo para a valorização de resíduos e para a mitigação de impactos ambientais.

Referências

AL-TOHAMY, R.; *et al.* A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022.

CASTELLAR-ORTEGA, G. C.; *et al.* Evaluation of diatomaceous earth in the removal of crystal violet dye in solution. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 20, n. 4, p. 387-398, 2022.

FINANCIAL TIMES. Fast fashion: 'We aren't doing enough to fix the problem'. **Financial Times**, 13 jul. 2024. Disponível em: <https://www.ft.com/content/f0be47ca-dd6f-44d5-8be8-80012ed4b725>. Acesso em: 22 ago. 2025.

GOULART, M. R.; *et al.* Metodologias para reutilização do resíduo de terra diatomácea, proveniente da filtração e clarificação da cerveja. **Química Nova**, v. 34, p. 625-629, 2011.

HÚMPOLA, P. D.; *et al.* Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 1, p. 1541-1544, 2013.

KORDALA, N.; WYSZKOWSKI, M. Zeolite properties, methods of synthesis, and selected applications. **Molecules**, v. 29, n. 5, p. 1069, 2024.

JUMAERI; *et al.* Adsorption of crystal violet dye using zeolite synthesized from coal fly ash. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 012028.

LOULIDI, I.; *et al.* Comparative study on adsorption of crystal violet and chromium (VI) by activated carbon derived from spent coffee grounds. **Applied Sciences**, v. 13, n. 2, p. 985, 2023.

RAKANOVIC, M.; *et al.* Zeolites as adsorbents and photocatalysts for removal of dyes from the aqueous environment. **Molecules**, v. 27, n. 19, p. 6582, 2022.

SAIDI, M.; *et al.* Kinetics thermodynamics and adsorption study of raw treated diatomite as a sustainable adsorbent for crystal violet dye. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 21991, 2025.

SALAHUDEEN, N.; RASHEED, A. A. Kinetics and thermodynamics of hydrolysis of crystal violet at ambient and below ambient temperatures. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 21929, 2020.

SANTOS, M. G. **Reaproveitamento de resíduo cervejeiro para utilização na síntese de materiais zeolíticos e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. 2023. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 2023.

TSENG, R.-L.; WU, F.-C. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1-2, p. 277-287, 2008.

Agradecimentos

À Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo.