

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO EM Ca/Mg-CARVÃO

Nathália Tavares Vieira, Amanda Vargas dos Passos, Lucas Destefani Paquini, Joyce de Almeida Carminati, Manuela Moura Amorim, Luciene Paula Roberto Profeti, Demetrius Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, ntavaresv@gmail.com, amandavargas516@gmail.com, manumamorim94@gmail.com, lucasdestefanip@hotmail.com, joyceacarminati@gmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

Problemas ambientais decorrentes do contínuo desenvolvimento industrial tem sido amplamente debatidos nas últimas décadas em diversos setores da sociedade. O setor industrial têxtil é conhecido por seu elevado potencial poluente, gerando efluentes contendo grandes quantidades de corantes tóxicos para o meio ambiente e para os humanos. Um dos corantes que mais se destaca por sua alta toxicidade é o Vermelho Congo (VC), onde mesmo em baixas concentrações pode causar diversos problemas para os seres humanos, assim como afeta negativamente diversos corpos d'água. Diante disso, este trabalho visa a utilização do pó de mármore em conjunto do PET para a formação de um composto de Ca/Mg – carvão que possui alta condição adsorptiva para a remoção do corante VC em meio aquoso em quatro temperaturas (25°C, 35°C, 45°C e 55°C), utilizando a regressão não-linear dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Khan. Determinou-se que a capacidade máxima de adsorção foi de 596,20 mg.g⁻¹ em 25°C. E entre os modelos empregados, a isoterma de Sips foi a que mais se adequou aos dados experimentais.

Palavras-chave: Equilíbrio. Efluentes. Adsorção. Vermelho Congo.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química
Introdução

Problemas ambientais decorrentes do contínuo desenvolvimento industrial tem sido amplamente debatidos nas últimas décadas em diversos setores da sociedade. O setor industrial têxtil é conhecido por seu elevado potencial poluente, pois gera efluentes contendo grandes quantidades de corantes tóxicos, tanto para o meio ambiente, quanto para os humanos. Isso acontece pois durante o processamento de tingimento dos tecidos, utiliza-se grandes volumes de água (DONKADOKULA et al., 2020; Guaratini; Zanoni, 2000), e como resultado, efluentes são gerados em larga escala, em proporções equivalentes. Durante a etapa citada, são estimados que cerca de 20% dos corantes utilizados são perdidos para o ambiente, ocorrendo a geração de efluentes líquidos contaminados por eles (Donkadokula et al., 2020; Guaratini; Zanoni, 2000). Um dos corantes que mais se destaca por sua alta toxicidade é o Vermelho Congo (VC), que mesmo em baixas concentrações pode causar diversos problemas para os seres humanos, como distúrbios renais, respiratórios e gastrointestinais (Bengtsson et al., 2009; Bertazzo et al., 2010). Além disso, o VC afeta negativamente os corpos d'água pois bloqueia a luz solar, comprometendo a fotossíntese das plantas aquáticas, afetando, assim, a cadeia alimentar aquática (Miao et al., 2021).

Um dos setores industriais que gera uma grande quantidade de resíduos é o de extração e produção de rochas ornamentais, que podem causar vários problemas ambientais. São frequentemente depositados no meio ambiente, resultando em contaminação por poeira e assoreamento de rios, e degradação paisagística (Martins; Peixoto; Mendes, 2023). Este resíduo é um pó sólido, finamente dividido, que, ao ser misturado com a água utilizada no processo de produção, forma uma lama residual que é posteriormente depositada em aterros. Estima-se que aproximadamente 20% do peso total dos produtos do beneficiamento de rochas ornamentais se transformam em resíduos, resultando em uma produção mundial de cerca de 5 a 6 milhões de toneladas por ano (Hamed; Ahmed; Metwally, 2014). Outro material amplamente utilizado na sociedade atual e que representa um desafio significativo à sustentabilidade devido à sua baixa degradabilidade, é o polietileno tereftalato (PET), um termoplástico

conhecido por sua maleabilidade a altas temperaturas, possui boa resistência mecânica e baixa permeabilidade a gases. Essas propriedades tornam o PET ideal para embalagens, no entanto, seu descarte inadequado pode levar ao acúmulo no ambiente, principalmente, nos oceanos (Celestino, Pedrosa, Souza, 2022).

Com a necessidade de desenvolver tecnologias para o tratamento ou eliminação de substâncias que não possuem destino adequado, surgem diversas propostas de tecnologias que podem ser aplicadas em larga escala, sendo eficientes e de baixo custo operacional (Donkadokula et al., 2020). A remoção de substâncias tóxicas por adsorção é um método que compreende os requisitos citados necessários de viabilidade econômica e possibilidade de aumento de escala (Nascimento et al., 2014). O resíduo de mármore é um material poroso, sendo interessante para a aplicação como um material adsorvente. E além da porosidade, possuem grupos superficiais carregados que podem atrair espécies químicas dispersas em fluidos. Ademais, o mármore pode ser combinado ao carvão ativado, o qual é o adsorvente mais usual, para potencializar a sua eficiência (Özkaraaslan; Çetintaş; Bingöl, 2023). Já o PET, devido às suas características químicas, é um resíduo que poderia ser utilizado como um precursor na síntese de carvão ativado.

Nesse sentido, o presente estudo visa a utilização do pó de mármore em conjunto com o PET para a formação de um compósito de Ca/Mg – carvão que possui alta condição adsorvente para a remoção do corante VC em meio aquoso, visando que os materiais supracitados necessitam de soluções para um descarte e aproveitamento para evitar acúmulo no meio ambiente.

Metodologia

O material compósito de Ca/Mg-carvão proveniente de resíduos de mármore foi sintetizado utilizando resíduos de PET como precursor do carvão. O resíduo de mármore foi coletado em uma indústria local de beneficiamento de rochas ornamentais, localizada no município de Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brasil. A coleta foi realizada durante o corte da rocha, garantindo que o resíduo não fosse misturado com outros resíduos de processamento. Para os resíduos de PET foram utilizadas garrafas transparentes e incolores para eliminar fatores interferentes nas características do material e garantir a reprodução do compósito. Os materiais, PET e pó de mármore, foram colocados em uma cápsula de porcelana em proporção 1:1 (em massa), e submetidos ao tratamento térmico com fluxo de N_2 , sob temperatura de $600^\circ C$. Ao final do processo de pirólise, obteve-se um material sólido formado pelo resíduo de mármore recoberto por carvão.

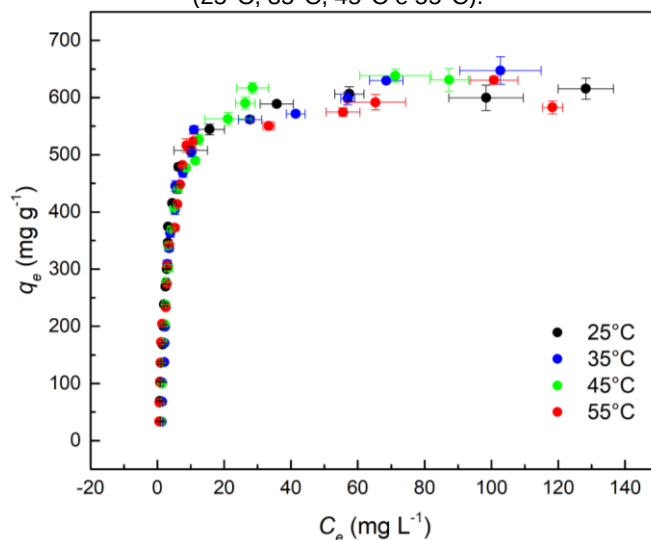
Para a obtenção da isoterma às temperaturas de $25^\circ C$, $35^\circ C$, $45^\circ C$ e $55^\circ C$, foram realizados testes em triplicata utilizando erlenmeyers de 125 mL com 0,0100 g de biocarvão e 10 mL de solução do corante VC. Nesse estudo, variou-se a concentração das soluções de 35 mg L^{-1} a 750 mg L^{-1} em 21 pontos diferentes de concentração. Os frascos foram tampados e submetidos à agitação a 120 rpm por 24 horas. Em seguida, as alíquotas da solução remanescente foram coletadas, filtradas, diluídas quando necessário e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis Thermo-Fischer ScientificTM (GENESYSTM 10S), em um comprimento de onda a 500 nm. Os valores de absorvância obtidos foram relacionados com a concentração de corante por meio de uma curva de calibração.

Resultados

O equilíbrio de adsorção foi analisado em quatro temperaturas diferentes ($25^\circ C$, $35^\circ C$, $45^\circ C$ e $55^\circ C$), sendo as isotermas expostas na Figura 1, em que C_e é a concentração de equilíbrio de VC (mg L^{-1}) e q_e é a quantidade de VC adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}). Observou-se que as isotermas não possuem variação de comportamento conforme se modifica a temperatura e que elas obedecem ao perfil de adsorção extremamente favorável. Neste perfil, ocorre um forte aumento de capacidade de adsorção em baixas concentrações, seguido de uma rápida estabilização. Ainda, de acordo com os dados experimentais (Figura 1), é possível verificar que o processo de adsorção se estabiliza quando a capacidade de adsorção se aproxima de 550 mg g^{-1} .

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

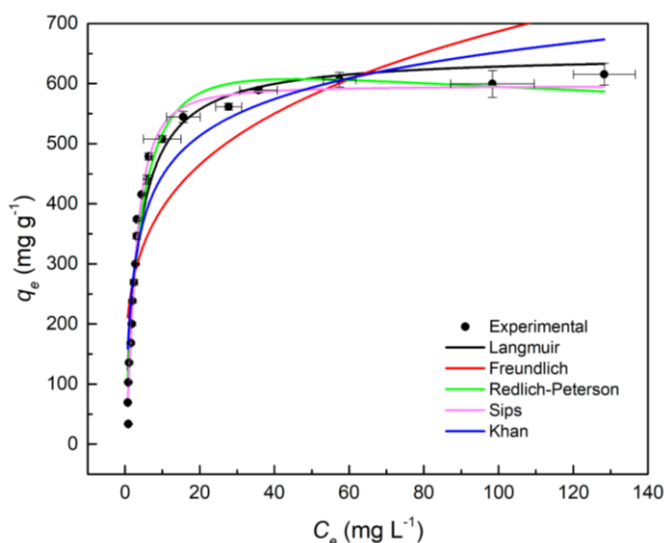
Figura 1 - Comportamento do equilíbrio de adsorção do VC em Ca/Mg-CARVÃO em todas as temperaturas (25°C, 35°C, 45°C e 55°C).



Fonte: os autores (2025).

Devido à pequena influência da temperatura no equilíbrio de adsorção, optou-se por utilizar a temperatura ambiente de 25°C para a obtenção dos dados experimentais em regressão não linear aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Khan. De acordo com a Figura 2 e Tabela 1, podemos observar que ocorre uma isoterma que descreve um processo favorável, em que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos, exibindo o maior coeficiente de determinação (R^2), com valor de 0,98976 e seguido pelos modelos de Redlich-Peterson e Langmuir.

Figura 2 - Comportamento do equilíbrio de adsorção do VC em Ca/Mg-CARVÃO a 25°C e ajuste dos dados experimentais em regressão não-linear aos modelos de Langmuir (—), Freundlich (—), Redlich-Peterson (—), Sips (—) e Khan (—).



Fonte: os autores (2025).

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Tabela 1- Parâmetros das isotermas de adsorção a 25°C a partir dos dados experimentais.

Langmuir	25°C
$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	649,16837 ± 19,51266
K_L (L.mg ⁻¹)	0,30163 ± 0,03009
R^2	0,96202
Freundlich	
K_F (L.mg ⁻¹)	224,53327 ± 25,55224
n_F	4,11774 ± 0,57083
R^2	0,76081
Redlich-Peterson	
k_{RP} (L.g ⁻¹)	162,23199 ± 15,39039
a_{RP}	0,17472 ± 0,04213
β	1,0886 ± 0,03779
R^2	0,97267
Sips	
$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	596,20111 ± 9,72622
K_S (L.mg ⁻¹)	0,21245 ± 0,01868
n_S	0,63782 ± 0,03798
R^2	0,98976
Khan	
$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	398,57053 ± 23,97551
K_{Khan} (L.mg ⁻¹)	0,88603 ± 0,02066
n_{Khan}	1 ± 0
R^2	0,90298

Fonte: os autores (2025).

O modelo que melhor descreve o processo de adsorção apresentado é o modelo de Sips, e desta forma, observamos que o processo adsorptivo possui uma capacidade máxima de adsorção de 596,20111 mg.g⁻¹ e n_s igual a 0,63782.

Discussão

Uma condição essencial para compreender o processo adsorptivo é o equilíbrio de adsorção. Este ocorre quando uma certa quantidade do material sólido (adsorvente), entra em contato com um volume específico de solução contendo o soluto a ser adsorvido (adsorvato). A partir de um determinado tempo, que neste estudo foi 24h, as interações entre o adsorvato e adsorvente atingem um estado de equilíbrio. Neste momento, há um fluxo de moléculas ou íons do meio líquido para a superfície do material adsorvente, em que a concentração do soluto na fase líquida (C_e) se estabiliza, promovendo uma constância (Nascimento et al., 2014). Com a finalidade de descrever o estado de equilíbrio de adsorção, são utilizadas diversas equações matemáticas baseadas em diferentes suposições, que buscam inferir sobre a possível natureza de interação entre o adsorvente e adsorvato (Al-Ghouti; Da'ana, 2020). Neste estudo foram utilizados diferentes modelos (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Khan) para uma melhor investigação do equilíbrio de adsorção.

Como observado na Figura 2 e Tabela 1, a isoterma de Sips apresentou o maior valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,98976$), mostrando melhor ajuste. A capacidade máxima de adsorção ($q_{\max}$) foi de aproximadamente 597 mg g⁻¹. De acordo com as características da isoterma de Sips, a qual é uma combinação dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, em baixas concentrações, o modelo se aproxima do modelo de Freundlich e, por outro lado, em altas concentrações, ele se aproxima do modelo de Langmuir (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Vijayaraghavan et al., 2006). Esta aproximação pode ser identificada pelo fator de heterogeneidade adimensional, n_s , o qual possui valor de zero a um. Se n_s for igual ou próximo a 1, a equação de Sips é resumida à equação de Langmuir, demonstrando ser

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

um processo de adsorção homogêneo. O n_s obtido neste estudo possui valor de 0,63782, ou seja, um valor próximo a 1, indicando a tendência geral do processo de adsorção se aproximar mais ao que é descrito pelo modelo de Langmuir: adsorvente com superfície homogênea, compacta, não porosa, a não interferência da adsorção de sítios vizinhos e também a formação de uma única camada (monocamada) quimicamente adsorvida na superfície do sólido (adsorvente).

Comparando a literatura relacionada aos constituintes do compósito, a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do Ca/Mg-Carvão para o VC (596,20 mg.g⁻¹) consegue superar os valores relatados para os materiais afins (pó de mármore e PET) encontrados na literatura. Por exemplo, no estudo de Gök et al. (2019), a capacidade máxima de adsorção obtida foi de 16 mg.g⁻¹ para o mesmo corante (VC), utilizando fibras de 2-hidroxietil metacrilato-g-poli (etileno tereftalato). Já Ghosh e Sarkar (2025) relataram materiais adsorventes compostos por uma combinação de Zn-MOF e quitosana-PEG, obtidos a partir de reciclagem de resíduos de PET, na qual apresenta capacidade máxima de adsorção de 585 mg g⁻¹, usando 5 mg do adsorvente em solução de 200 mg L⁻¹. Por outro lado, na presente pesquisa, empregaram-se condições mais desafiadoras, com uma concentração mais elevada (750 mg L⁻¹) e uma massa menor de adsorvente (0,01 g), demonstrando que o material Ca/Mg-Carvão apresenta maior desempenho.

Em outro estudo feito por Diouri, Kherbeche e Chaqroune (2015), no qual se utiliza pó de mármore para a remoção de VC, a capacidade máxima de adsorção foi de 10,75 mg.g⁻¹. Já na pesquisa de Mehmood et al. (2023), investigou-se diferentes nanocompósitos produzidos através de resíduos de mármore, que apresentaram capacidades máximas de adsorção que variam entre 180 e 298,5 g⁻¹ para dois corantes reativos (Vermelho Reativo 120 e Verde Reativo 5). Esses resultados evidenciam o potencial do material utilizado, em que se aproveitam resíduos de mármore para síntese de novos materiais adsorventes, reforçando a estratégia da utilização do PET para o desenvolvimento de um material adsorvente com desempenho superior aos dos demais materiais.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que o compósito Ca/Mg-Carvão possui uma elevada eficiência na remoção do corante Vermelho Congo, alcançando uma capacidade máxima de adsorção (q_{max}) superior aos valores encontrados para materiais semelhantes. As isotermas que foram obtidas em diferentes temperaturas não apresentaram diferenças significativas, mostrando perfis semelhantes e favoráveis. Entre os modelos matemáticos aplicados para descrever o equilíbrio, o de Sips apresentou um melhor ajuste, sendo seguido pelos modelos de Redlich-Peterson e Langmuir, indicando um processo de adsorção em superfície homogênea e em monocamada. Dessa forma, esses resultados revelam que o Ca/Mg-Carvão é um material de baixo custo e elevado desempenho, sendo uma alternativa promissora para a aplicação em tratamentos de efluentes contendo corantes aniônicos, como o caso do Vermelho Congo.

Referências

- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- BENGTSOON, Å. et al. A solubility and surface complexation study of a non-stoichiometric hydroxyapatite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 2, p. 257–267, 2009.
- BERTAZZO, S. et al. Hydroxyapatite surface solubility and effect on cell adhesion. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 78, n. 2, p. 177–184, 2010.
- CELESTINO, J. D. E. S.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Pirólise catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD) utilizando catalisadores zeolíticos do tipo ferrierita contendo óxido de lantânio. **Scientia Plena**, v. 18, n. 4, 2022.
- DIOURI, K.; KHERBECH, A.; CHAQROUNE, A. Kinetics of Congo red Dye Adsorption onto Marble Powder Sorbents. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology** (An ISO, v. 3297, n. 2, 2015).
- DONKADOKULA, N. Y. et al. A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, n. 3, p. 543–560, 2020.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

GHOSH, D.; SARKAR, K. Upcycling PET waste into Zn-MOF integrated chitosan-PEG semi-IPN foams for rapid congo red removal with high regeneration efficiency: DFT insights into adsorption mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 323, p. 147263, 2025.

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

GÖK, Z. et al. Removing of Congo red from aqueous solution by 2-hydroxyethyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fibers. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 12, p. 6179–6191, 2019.

HAMED, M. M.; AHMED, I. M.; METWALLY, S. S. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2370–2377, 2014.

MARTINS, L. M.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C. Quartzite tailings in civil construction materials: a systematic review. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 25, n. 6, p. 1807–1824, 2023.

MEHMOOD, A. et al. Removal behavior and mechanisms of reactive dyes from aqueous streams using engineered nanocomposites of Barona marble waste. **Desalination and Water Treatment**, v. 298, p. 141–154, 2023.

MIAO, J. et al. Feasible synthesis of hierarchical porous MgAl-borate LDHs functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic microspheres with excellent adsorption performance toward congo red and Cr(VI) pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 861, p. 157974, 2021.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

ÖZKARAASLAN, H.; ÇETINTAŞ, S.; BİNGÖL, D. A novel composite derived from carbonized hawthorn waste pulp/marble waste powder by ball milling: preparation, characterization, and usability as bifunctional adsorbent. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 5, p. 3765–3784, 8 abr. 2023.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 304–308, 2006.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), à Capes, ao CNPq e à Fapes.