

CINÉTICA 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

Devido ao crescente avanço de indústrias, observa-se um aumento significativo no descarte de corante em águas residuais, tornando-as uma das principais fontes de poluição ambiental. Muitos corantes utilizados nas indústrias são altamente tóxicos e cancerígenos, como por exemplo, o Vermelho Congo (VC). Esse corante, mesmo em baixas concentrações, é altamente tóxico, sendo necessário investigar alternativas para aliviar a poluição causada por ele. Uma das alternativas é o tratamento por adsorção, sendo um método eficiente de remoção de corantes em efluentes devido às suas condições operacionais. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade do uso do composto Ca/Mg - carvão como um adsorvente de baixo custo na remoção de corante VC. Para isto, buscou-se investigar a cinética do processo por meio da aplicação de modelos não-lineares. Os estudos evidenciaram um tempo de equilíbrio de 1000 min, com uma cinética governada por Avrami e uma constante de velocidade (kAV) de $0,00207 \text{ min}^{-1}$ a 25°C . Diante do exposto, constatou-se que o Ca/Mg - carvão é adequado para adsorção de corantes.

Palavras-chave: Adsorção. Cinética. Remoção. Vermelho Congo.

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

Devido ao crescente avanço de indústrias, como as têxteis, farmacêuticas, cosméticas e outras, observa-se um aumento significativo no descarte de corante em águas residuais, tornando-as uma das principais fontes de poluição ambiental (Qian; Wang; Yan, 2020). São usados mais de 10.000 corantes e cerca de 20% deles são eliminados durante o processo de fabricação (Gul; Xá, 2025; Noman *et al.*, 2019). Essas águas residuais carregadas de corantes são liberadas no meio ambiente aquático, contaminando rios, lagos e águas subterrâneas (Gul; Xá, 2025), tornando-se uma questão extremamente crítica, devido aos seus impactos negativos tanto no ecossistema aquático quanto nos humanos (Chen *et al.*, 2025).

As indústrias têxteis estão entre as que mais causam impactos ambientais, uma vez que, durante os seus processos de fabricação, utilizam grandes volumes de água, liberando detergentes, alvejantes, corantes e entre outros produtos químicos no meio ambiente (Gul; Xá, 2025; Abrantes; Pereira; Gonçalves, 2010). Muitos corantes utilizados nas indústrias são altamente tóxicos e cancerígenos, como por exemplo, o Vermelho Congo (VC), que mesmo em baixas concentrações é altamente tóxico e sua absorção no corpo humano causa diversos problemas, como o risco de câncer na bexiga, envenenamento celular e destruição genética (Chowdhury *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2017).

O Vermelho Congo (VC) é um corante aniônico e apresenta uma estrutura aromática. Além disso, esta substância atua como um indicador ácido-base, que possui coloração azul em soluções ácidas e vermelha em soluções alcalinas, resistindo à degradação química e térmica (Chen *et al.*, 2025). Pode-se utilizar diversas técnicas para mitigar a poluição causada e uma das alternativas utilizadas é a adsorção, a qual é um método eficiente de remoção de corantes em efluentes devido às suas condições operacionais, tais como alta eficiência, baixo custo e facilidade operacional (Zheng *et al.*, 2018; Nascimento *et al.*, 2014). Outra característica positiva da adsorção é quanto à sua variedade de materiais adsorventes considerados de baixo custo, como, por exemplo, biocarvão de palha de milho (Quan *et al.*, 2025), microalgas marinhas (Kavisri; Abraham; Moovendhan, 2022), composto de

quitosana/quartzito (Coura, Profeti; Profeti, 2020), entre outros. A escolha dos materiais normalmente depende de fatores como acessibilidade local ao material, despesa operacional e sua capacidade de remoção (Kanwal *et al.* 2024).

Diante destas questões, o pó de mármore é um material poroso, característica de grande interesse na aplicação para adsorção, como descrito nas pesquisas de Devi *et al.* (2024) e Kawal *et al.* (2024). Além disso, as indústrias de mármore destacam-se como uma das principais geradoras de resíduos sólidos, como o pó de mármore resultante do corte dos blocos. É estimado que aproximadamente 20% desse recurso mineral seja desperdiçado ao longo do processo de mineração, polimento e beneficiamento, resultando em uma produção de cerca de 5 a 6 milhões de toneladas por ano mundialmente (Hamed; Ahmed; Metwally, 2014). Este resíduo tem sido frequentemente descartado em leitos de rios, poços vazios, estradas e outros. Esse descarte inadequado intensifica a poluição ambiental, reforçando a necessidade de um destino mais adequado. Outro material que também exige atenção em relação ao destino é o polietileno tereftalato (PET). A má gestão e descarte inadequado destes resíduos causam sérios problemas ambientais devido à sua estabilidade química e sua dificuldade de degradação, o que dura anos no meio ambiente (Hasnain *et al.* 2025). O PET atrai muita atenção por conta de suas características, como sua resistência química, maleabilidade, flexibilidade, resistência mecânica, porosidade e baixo custo (Hou; Zhang; Gui, 2025; Limsuwan *et al.* 2022), sendo extensamente utilizado para embalagens, roupas, garrafas e afins.

Em resposta à necessidade de desenvolver tecnologias que visem o tratamento de efluentes contaminados com corantes e utilização desses materiais que não possuem destino adequado, a pesquisa visa a utilização do pó de mármore em conjunto do PET para a formação de um compósito de Ca/Mg – carvão, tendo em vista que o pó de mármore é um material poroso, sua combinação com o PET, em função das características deste polímero, pode potencializar a eficiência adsorviva. À luz disso, a pesquisa tem como proposta a utilização do compósito Ca/Mg – carvão para a remoção do corante Vermelho Congo em meio aquoso, com a finalidade de investigar o comportamento cinético de adsorção.

Metodologia

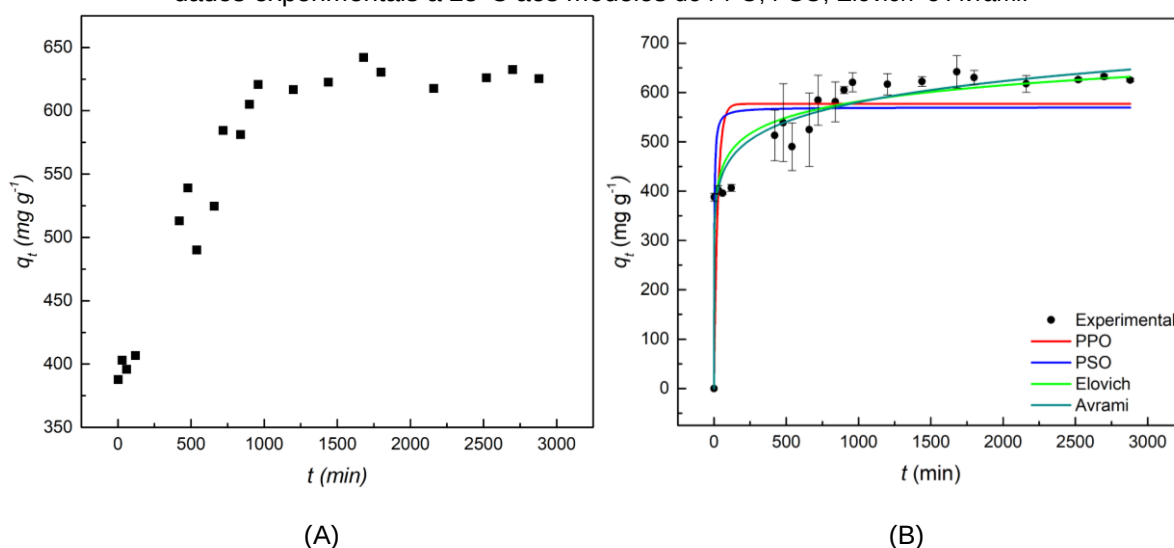
O material de Ca/Mg – carvão proveniente de resíduos de mármore foi sintetizado utilizando resíduos de PET como precursor do carvão. O resíduo de mármore foi coletado em uma indústria local de beneficiamento de rochas ornamentais, localizada no município de Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brasil. A coleta foi realizada durante o corte da rocha, garantindo que o resíduo não fosse misturado com outros resíduos durante o processo. 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. O 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 N₂, sob temperatura de 600°C. Ao final do processo de pirólise, obteve-se um material sólido formado pelo resíduo de mármore recoberto por carvão.

Para realizar os experimentos de cinética de adsorção, foram preparados sistemas adsorvivos utilizando 0,0100 g de adsorvente em Erlenmeyers de 125 mL, aos quais foram adicionados 10,0 mL de uma solução de Vermelho Congo (VC) com a concentração fixa de 750 mg L⁻¹, a qual foi definida após estudos de testes iniciais, como o efeito da concentração inicial. Logo em seguida, o sistema foi colocado em uma mesa agitadora orbital Lucadema (Luca-223) a 120 rpm e mantido a uma temperatura de 25°C. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo predefinidos (1-2880 min), filtradas e analisadas em um espectrofotômetro de absorção UV-Vis da Thermo-Fischer Scientific™ (GENESYS™ 10S) a um comprimento de onda de 500 nm. Os valores de absorbância foram relacionados com as concentrações através da Lei de Beer-Lambert e uma curva de calibração foi obtida através do gráfico de Absorbância em função de concentração da solução. O valor do coeficiente de determinação (R²) auxiliou na avaliação da confiabilidade da curva. O desvio padrão dos resultados experimentais, realizados em triplicata, foi calculado por raiz do erro quadrático médio (RMSE). Para o estudo de cinética de adsorção, um gráfico de quantidade de corante adsorvida em função do tempo de contato foi obtido e os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira Ordem (PPO), Pseudo-segunda Ordem (PSO), Elovich e Avrami por meio de regressão não linear. O algoritmo de Levenberg-Marquardt (LMA) auxiliou na verificação do ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Resultados

Os dados experimentais de concentração remanescente de Vermelho Congo na solução após adsorção foram convertidos em capacidade de adsorção no instante (q_t). Um gráfico de q_t em função de t , sob a mesma condição de temperatura de 25°C, foi obtido (Figura 1A). Na Figura 1B observa-se a regressão dos dados experimentais aos modelos não-lineares citados.

Figura 1 – (A) Comportamento cinético da adsorção a 25°C. (B) Ajuste de regressão não-linear dos dados experimentais a 25°C aos modelos de PPO, PSO, Elovich e Avrami.



Fonte: Os autores (2025).

Na Tabela 1 pode-se observar os parâmetros cinéticos que foram obtidos após o tratamento de regressão dos dados experimentais à temperatura de 25°C.

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos obtidos por regressão não-linear dos dados experimentais aos modelos de PPO, PSO, Elovich e Avrami.

Pseudo-primeira Ordem (PPO)		Pseudo-segunda Ordem (PSO)	
k_1 (min ⁻¹)	0,03935	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	7,44425E ⁻⁴
q_e (mg g ⁻¹)	576,94068	q_e (mg g ⁻¹)	569,97739
R^2	0,55995	R^2	0,74154
χ^2	0,3308	χ^2	5,7789
Elovich		Avrami	
α (mg min ⁻¹)	10449,41593	k_{AV} (min ⁻¹)	0,00207
β (mg g ⁻¹)	0,02115	q_e (mg g ⁻¹)	752,333
R^2	0,93624	n_{AV}	0,1025
χ^2	1,45582	R^2	0,94906
		χ^2	1,32556

Fonte: Os autores (2025)

Entre os modelos não-lineares estudados, verifica-se que o modelo que apresentou melhores indicadores de regressão foi o de Avrami, exibindo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,94906$), o qual tem maior valor comparado aos outros modelos avaliados.

Discussão

A cinética de adsorção é um estudo importante a ser realizado, pois estabelece a velocidade que o sistema de adsorção alcança o equilíbrio em determinada condição experimental na qual é atribuída. Além disso, fornece informações sobre os mecanismos e expressa a taxa de remoção do adsorvato, q_t (mg g⁻¹), em função do tempo. Esse processo envolve a transferência de massa dos componentes

presentes na fase fluida externa (o corante) para o interior da partícula do adsorvente (Ca/Mg – carvão), percorrendo os macroporos até as regiões mais internas. Porém, a adsorção pode ocorrer por diferentes mecanismos, sendo eles: transferência de massa externa, a difusão superficial e a difusão no interior dos poros (Nascimento *et al.* 2014).

Com os resultados obtidos na Figura 1 e Tabela 1, pode-se constatar que a adsorção foi rápida durante os 750 minutos iniciais e o equilíbrio foi alcançado por volta dos 1000 minutos. De maneira geral, o processo indica a existência de etapas distintas no processo de adsorção. Inicia-se pela transferência de massa externa, que é caracterizada pelo deslocamento das moléculas da fase fluida para a superfície do adsorvente, em seguida ocorre a difusão nos poros, na qual as moléculas penetram na estrutura interior do material e por fim, a difusão superficial, que corresponde ao deslocamento das moléculas adsorvidas ao longo da superfície interna. A primeira etapa (transferência de massa externa) pode ser influenciada pela agitação e concentração do adsorvato, que seria o corante. A segunda etapa (difusão nos poros) é considerada como etapa determinante, principalmente em materiais microporosos. Fatores como temperatura, concentração inicial, agitação, pH, força iônica, tamanho e distribuição dos poros podem afetar a velocidade adsortiva (Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984; William Kajjumba *et al.*, 2019).

A escolha do modelo que melhor descreve a cinética de adsorção foi realizada por meio do R^2 de 0,94906 para o modelo cinético de Avrami, o qual é o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O modelo de Avrami prevê que a adsorção ocorre em múltiplas etapas, ou seja, não é governada por apenas uma única etapa que determina o processo global. Isto pode ser reforçado pelo valor da ordem de reação (n_{AV}), a qual indica uma ordem fracionária, diferente dos valores inteiros que são característicos dos modelos de PPO e PSO. Além disso, a constante de velocidade de Avrami (k_{AV}) assumiu um valor de $0,00207 \text{ min}^{-1}$ a 25°C , que permitiu inferir sobre a velocidade dos processos de superfície em função da temperatura do sistema (Lima; Adebayo; Machado, 2015; Tan *et al.* 2017). A equação de Avrami mostrou-se adequada para descrever sistemas em que a velocidade de adsorção varia ao longo do tempo (AVRAMI, 1939; BAZZARELLA *et al.*, 2021).

O outro parâmetro obtido é o valor de q_e (mg g^{-1}), o qual foi de aproximadamente $752,333 \text{ mg g}^{-1}$ e indica a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio. Este valor é superior aos valores encontrados na literatura para materiais produzidos a partir de diferentes biomassas e para o mesmo adsorvato (VC), como nas pesquisas de Chen *et al.* (2025) e Kong *et al.* (2025), nas quais apresentam o valor de q_e (mg g^{-1}) respectivamente de $479,66 \text{ mg g}^{-1}$ e $130,75 \text{ mg g}^{-1}$.

Em estudos iniciais, a superfície do adsorvente revelou um pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de 10,24, indicando uma carga superficial neutra nesse pH, o que auxilia na escolha do pH ideal para o processo geral de adsorção. À vista disso, se o pH da solução for inferior ao pH_{PCZ} , a superfície se torna positiva, o que favorece a adsorção de espécies aniônicas, e sendo assim, acima do valor de pH_{PCZ} , se torna negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Ou seja, esse parâmetro é importante pois o pH influencia o comportamento e a distribuição de cargas na superfície do adsorvente (Ruthven *et al.*, 1984). Na investigação da influência do pH no processo de adsorção, foi observado que o comportamento em todas as condições de pH estabelecidas ($\text{pH} = 2,0 - 12,0$) para a remoção do corante foi satisfatória, porém, a molécula de VC se apresentou mais estável à adsorção dentro de uma faixa de pH 4,0 - 10,0. Diante disso, para este estudo, a faixa de pH foi estabelecida entre 5,0 e 8,0. Sendo assim, por se trabalhar em uma faixa de pH menor que o pH_{PCZ} (10,24) ocorre o favorecimento da adsorção de espécies aniônicas, pois torna a superfície positiva. E nesse caso, o Vermelho Congo é um corante aniônico, o que contribui para o processo adsortivo do Ca/Mg - Carvão e corante.

Conclusão

Conforme discutido, a grande problemática ambiental que é causada pelo descarte inadequado de efluentes líquidos compostos por corantes, tem se mostrado de extrema relevância atualmente. Do mesmo modo que o descarte de resíduos de mármore, como o pó de mármore e o PET, também apresenta diversos impactos ambientais. Isto posto, no presente estudo, buscou-se avaliar o comportamento cinético do processo de adsorção do corante Vermelho Congo em um composto Ca/Mg - carvão. Através dos dados do estudo de cinética de adsorção, observou-se que os dados experimentais se ajustaram ao modelo não-linear de Avrami e que a adsorção de Vermelho Congo em

Ca/Mg - carvão mostrou um comportamento cinético favorável, possuindo potencial promissor para ser utilizado como adsorvente em processos de remoção de corantes presentes em meio aquoso.

Referências

- ABRANTES, N.; PEREIRA, R.; GONÇALVES, F. Occurrence of Pesticides in Water, Sediments, and Fish Tissues in a Lake Surrounded by Agricultural Lands: Concerning Risks to Humans and Ecological Receptors. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 212, n. 1–4, p. 77–88, 2010.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- CHEN, X. *et al.* Fabrication of metal-organic framework ZIF-67 and *Aspergillus niger* mycelial pellet biocomposite (ZIF-67@ANMP) and its Congo red adsorption performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 726, p. 137908, 2025a.
- CHEN, X. *et al.* Fabrication of metal-organic framework ZIF-67 and *Aspergillus niger* mycelial pellet biocomposite (ZIF-67@ANMP) and its Congo red adsorption performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 726, p. 137908, 2025b.
- CHOWDHURY, A. *et al.* Selective removal of anionic dyes with exceptionally high adsorption capacity and removal of dichromate (Cr₂O₇²⁻) anion using Ni-Co-S/CTAB nanocomposites and its adsorption mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, p. 121602, 2020.
- COURA, J. C.; PROFETI, D.; PROFETI, L. P. R. Eco-friendly chitosan/quartzite composite as adsorbent for dye removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 256, p. 123711, 2020.
- GUL, F.; SHAH, A. Electrochemical detection of congo red dye and its complete removal from wastewater by photocatalytic and adsorption methods. **Environmental Surfaces and Interfaces**, v. 3, p. 163–175, 2025.
- 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.
- HASNAIN, M. *et al.* Navigating towards a plastic-free future: A holistic review of microplastic accumulation and management for land and environmental sustainability. **Environmental Research**, v. 285, p. 122572, 2025.
- HOU, C.; ZHANG, Y.; GUI, Q. Acrylic-modified PET fiber cloth and its adsorption properties for copper ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 433, p. 127801, 2025.
- KAJJUMBA, W. G. *et al.* Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. **Advanced Sorption Process Applications**. [s.l.] IntechOpen, 2019.
- KAVISRI, M.; ABRAHAM, M.; MOOVENDHAN, M. Effective removal of fluoride ions from aqueous solution by marine microalgae as natural biosorbent. **Chemosphere**, v. 313, p. 137312, 2023.
- KONG, L. *et al.* Ultralight TETA-functionalized cellulose aerogels for ultrahigh synchronous indigo and Congo red adsorption: Combined experimental and detailed DFT mechanistic insights. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 5, p. 118444, 2025.
- LI, M. *et al.* Fractionation and Concentration of High-Salinity Textile Wastewater using an Ultra-Permeable Sulfonated Thin-film Composite. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 16, p. 9252–9260, 2017.
- LIMSUWAN, Y. *et al.* Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solution using PE/PP non-woven fabric grafted with poly[bis[2-(methacryloyloxy) ethyl] phosphate]. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106440, 2021.
- NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NOMAN, M. *et al.* Use of biogenic copper nanoparticles synthesized from a native *Escherichia sp.* as photocatalysts for azo dye degradation and treatment of textile effluents. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113514, 2020.
- QIAN, H.; WANG, J.; YAN, L. Synthesis of lignin-poly(N-methylaniline)-reduced graphene oxide hydrogel for organic dye and lead ions removal. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 3, p. 204–210, 2020.
- QUAN, B. *et al.* Ball-milling tailored corn straw biochar: A dramatic shift from physical to chemical adsorption dominance for enhanced ammonia nitrogen removal in source-separated urine. **Industrial Crops and Products**, v. 235, p. 121751, 2025.

A Ciência do **NANO** e seu impacto transformador no **MACRO**

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Toronto: John Wiley & Sons, 1984.

ZHENG, Y. *et al.* 3D hierarchical graphene oxide-NiFe LDH composite with enhanced adsorption affinity to Congo red, methyl orange and Cr(VI) ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, p. 214–225, 2019.

Agradecimentos

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