

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CRISTAL VIOLETA EM ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE RESÍDUO CERVEJEIRO

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 teve como objetivo avaliar a cinética de adsorção do corante Cristal Violeta (CV), presente em meio aquoso, utilizando zeólita sódica (ZNa) sintetizada a partir de terra diatomácea residual da indústria cervejeira. Neste estudo, o processo de adsorção de CV por ZNa se mostrou rápido e eficiente. Os ensaios foram conduzidos com a concentração inicial de 50 mg L⁻¹, dos quais 76,29% foram removidos após o sistema atingir o equilíbrio com cerca de 60 minutos de contato entre o adsorvato e o adsorvente. O carregamento máximo de CV alcançado pela ZNa de 22,55 mg g⁻¹. Nos estudos cinéticos, o modelo de Pseudossegunda ordem ($R^2 = 0,946$) descreveu melhor o processo, indicando uma provável predominância de mecanismos de quimissorção. O modelo de Elovich, apesar do menor R^2 , evidenciou a heterogeneidade da superfície da ZNa, enquanto o ajuste de Weber–Morris revelou que a difusão intrapartícula não é o único mecanismo controlador, havendo contribuição da difusão no filme líquido. Esses resultados demonstram o potencial da ZNa como alternativa sustentável e eficiente para a remoção de corantes sintéticos em soluções aquosas.

Palavras-chave: Corante têxtil. Tratamento de efluentes. Terra diatomácea. Sustentabilidade.

Área do Conhecimento: Engenharias. Engenharia Química.

Introdução

O corante Cristal Violeta é amplamente empregado nas indústrias têxtil e cosmética e é considerado persistente e tóxico, podendo causar efeitos adversos a organismos aquáticos e ao meio ambiente (Silva; Lima; Barbosa, 2014). Entre as técnicas de tratamento de efluentes, a adsorção se destaca por sua alta eficiência, especialmente em baixas concentrações de corante, e grande versatilidade, já que pode ser desenvolvida em batelada ou sistema contínuo, pode ser desenvolvida com muitos tipos de adsorvente e pode ser associada a diversas outras técnicas de tratamento de efluentes (Dotto; McKay, 2011).

Em particular, a utilização de resíduos da indústria cervejeira, como a terra diatomácea, para a produção de zeólitas representa uma alternativa sustentável. Esses resíduos apresentam elevada área superficial e estrutura porosa, características que os tornam promissores como adsorventes para a remoção de compostos orgânicos (Goulart; Pires; Pinheiro, 2011).

O estudo da cinética de adsorção é fundamental para elucidar tanto a velocidade quanto os mecanismos que regem a remoção de contaminantes em solução. Esse processo, dependente do tempo, ocorre em diferentes etapas: inicialmente, há a transferência das moléculas do adsorvato através da camada líquida até a superfície externa do material; em seguida, ocorre a difusão dessas moléculas para os poros internos; e, por fim, estabelecem-se interações físicas ou químicas nos sítios ativos disponíveis dentro da estrutura do adsorvente (Al-Odayni; Alsubaie; Saeed, 2023).

O modelo cinético de Pseudoprimeira Ordem (PPO), também conhecido como modelo de Lagergren, descreve a relação entre a variação da capacidade de adsorção ao longo do tempo e a capacidade no equilíbrio, assumindo que a taxa de adsorção segue uma reação de ordem um. Esse modelo permite determinar a constante de velocidade cinética (k) e a capacidade de equilíbrio a partir de ajustes lineares, sendo amplamente utilizado em estudos de adsorção para avaliar a influência do tempo no processo (Al-Harby; Albahly; Mohamed, 2021). A equação que representa este modelo é apresentada na Tabela 1, na qual q_t representa a quantidade de soluto adsorvida no tempo t , enquanto

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

q_e corresponde à quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio. O parâmetro k_1 é a constante de velocidade da adsorção de pseudoprimeira ordem, t indica o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

O modelo cinético de Pseudossegunda Ordem (PSO) considera que a etapa limitante do processo de adsorção está associada à adsorção superficial por quimissorção, envolvendo interações físico-químicas entre o adsorvato em solução e os sítios ativos do adsorvente. Nessa abordagem, a constante de velocidade k_2 representa a taxa do processo, enquanto a forma linear do modelo é utilizada para a determinação dos parâmetros cinéticos. Esse modelo tem sido amplamente aplicado por descrever de maneira consistente sistemas em que predominam interações entre adsorvente e adsorvato (Robati, 2013). A equação que representa o modelo de PSO é apresentada na Tabela 1.

O modelo cinético de Elovich tem sido amplamente aplicado na descrição de processos de adsorção em superfícies heterogêneas, nas quais os sítios ativos apresentam diferentes energias de adsorção. Esse modelo considera que a energia de ativação aumenta ao longo do tempo, o que reflete o preenchimento progressivo de sítios com diferentes naturezas energéticas. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste fornecem informações relevantes sobre o processo: α (alfa) representa a taxa inicial de adsorção, evidenciando a rapidez com que os sítios mais acessíveis são ocupados, enquanto β (beta) está associado à cobertura superficial e à energia de ativação envolvida na quimissorção, indicando a redução da taxa de adsorção à medida que a superfície se torna mais saturada (Al-Harby; Albahly; Mohamed, 2021). A equação deste modelo é apresentada na Tabela 1.

Por fim, o modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber-Morris em 1963, é utilizado para investigar se a taxa de adsorção é controlada pela difusão das moléculas no interior dos poros do adsorvente ou pela resistência ao transporte no filme líquido que o envolve. Nesse modelo, conforme pode ser visto na Tabela 1, a quantidade adsorvida (q_t) é relacionada com a raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$), permitindo avaliar o mecanismo atuante. Quando o coeficiente linear (C) apresenta valores elevados, indica que a difusão no filme exerce maior influência sobre a cinética. Por outro lado, quando C é próximo de zero, a difusão intraporo é predominante, e a linearidade do gráfico q_t versus $t^{1/2}$, passando pela origem, confirma que a adsorção é controlada majoritariamente por esse mecanismo (Silva; Lima; Barbosa, 2018).

Tabela 1 – Modelos cinéticos e suas respectivas equações de adsorção.

Modelo	Equação
Pseudoprimeira Ordem	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$
Pseudossegunda Ordem	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$
Difusão Intrapartícula (Weber–Morris)	$q_t = k_p t^{1/2} + C$

Fonte: elaborado pelas autoras.

Dessa forma, a aplicação combinada dos diferentes modelos cinéticos possibilita compreender de maneira mais abrangente as etapas e mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Essa abordagem não apenas contribui para identificar se a remoção do adsorvato é governada por interações físicas, químicas ou difusivas, mas também fornece subsídios para avaliar a eficiência do material estudado e seu potencial em aplicações no tratamento de efluentes.

Metodologia

A zeólita ZNa utilizada neste estudo foi previamente sintetizada conforme descrito no trabalho de Santos (2023). Os experimentos de cinética foram conduzidos com o objetivo de compreender o comportamento temporal do processo de adsorção do corante Cristal Violeta (CV) sobre zeólitas obtidas em forma sódica (ZNa). Para isso, preparou-se uma solução padrão do corante com

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

concentração de 50 mg.L^{-1} . Em seguida, alíquotas de 50 mL dessa solução foram transferidas para frascos Erlenmeyer, aos quais se adicionou 0,1 g do adsorvente. Os sistemas foram submetidos à agitação em um *shaker* orbital (modelo SL 222 – SOLAB) operando a 200 rpm e temperatura controlada de $28 \pm 1^\circ\text{C}$. Amostras de 10 mL foram coletadas em tempos específicos (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos). Cada amostra foi centrifugada a 2000 rpm por 5 minutos, e alíquotas de 3 mL do sobrenadante foram diluídas em balões volumétricos contendo 10 mL de água destilada. A leitura da absorbância foi realizada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (modelo Du-8800d, marca Drawell) no comprimento de onda de 590 nm.

Com os dados obtidos, calculou-se o carregamento de CV alcançado pela ZNa em cada instante de amostragem (equação 1), onde V (L) representa o volume da solução, m (g) corresponde à massa do adsorvente utilizado, C_0 (mg L^{-1}) indica a concentração inicial do soluto na solução e C (mg L^{-1}) refere-se à concentração final do soluto na solução.

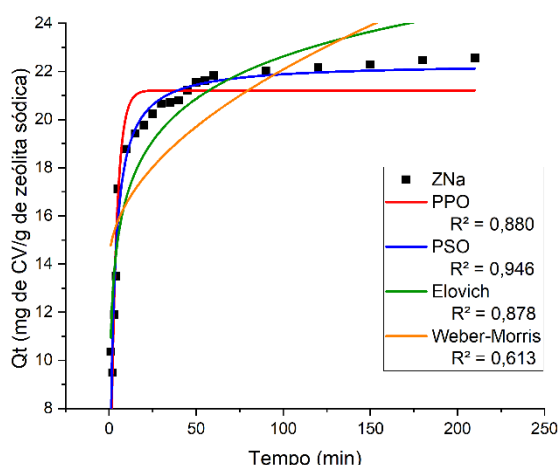
$$q = \frac{V (C_0 - C)}{m} \quad (1)$$

Às curvas de carregamento em função do tempo ajustou-se os modelos cinéticos de PPO, PSO, Elovich e de Difusão Intrapartícula (Tabela 1), em suas formas não lineares, a fim de se obter informações que permitam compreender o mecanismo envolvido no processo de adsorção em questão.

Resultados

A Figura 1 apresenta as curvas de adsorção experimental (representadas pelos pontos quadrados pretos) e os ajustes não lineares aos modelos cinéticos de PPO, PSO, Elovich e Weber-Morris. Conforme a curva experimental demonstra, a adsorção do corante Cristal Violeta (CV) na zeólita ZNa foi um processo rápido, com a maior parte da remoção ocorrendo nos primeiros minutos de contato. O sistema atingiu o equilíbrio em aproximadamente 60 minutos. Nesse ponto, a ZNa alcançou um carregamento máximo de $22,55 \text{ mg g}^{-1}$, resultando em uma eficiência de remoção de 76,29%.

Figura 1 - Modelagem cinética da adsorção de CV na ZNa.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Os parâmetros de cada modelo cinético ajustado aos dados experimentais obtidos no presente trabalho estão apresentados na Tabela 2. É possível observar que o modelo PSO forneceu o melhor ajuste aos dados, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,946, enquanto os modelos PPO, Elovich e Difusão Intrapartícula apresentaram valores de R^2 de 0,880, 0,878 e 0,613, respectivamente.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos de ajuste não linear aos modelos PPO, PSO, Elovich e Difusão Intrapartícula (Weber e Moris).

Modelo	Parâmetros
PPO	$q_e = 21,215 \pm 0,375 \text{ mg g}^{-1}$
	$K_1 = 0,306 \pm 0,030 \text{ min}^{-1}$
	$R^2 = 0,880$
PSO	$q_e = 22,342 \pm 0,304 \text{ mg g}^{-1}$
	$K_2 = 0,021 \pm 0,002 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	$R^2 = 0,946$
Elovich	$\alpha = 189,192 \pm 107,977 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	$\beta = 0,394 \pm 0,033 \text{ mg g}^{-1}$
	$R^2 = 0,878$
Difusão Intrapartícula (Weber-Morris)	$K_D = 0,811 \pm 0,147 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$
	$C = 13,965 \pm 1,092$
	$R^2 = 0,613$

Fonte: elaborado pelas autoras.

Discussão

Conforme observado na Figura 1, o processo de adsorção de CV em ZNa é relativamente rápido e eficiente, visto que o equilíbrio é alcançado em apenas 60 minutos de contato entre o adsorvato e o adsorvente. Nessa, o carregamento máximo foi alcançado pela ZNa foi de $22,55 \text{ mg g}^{-1}$. Como a concentração inicial era de 50 mg L^{-1} , a respectiva eficiência de remoção foi de 76,29%. Resultado semelhante foi descrito por Jumaeri et al. (2017), que investigaram a adsorção de CV em zeólita A sintetizada de cinza volante de carvão (ZA). Nesse estudo, o equilíbrio foi atingido em 45 minutos, com carregamento máximo de $4,292 \text{ mg g}^{-1}$ e eficiência de 65,68% (para concentração inicial de 3 mg L^{-1}), sendo a cinética melhor ajustada ao modelo PSO.

O bom desempenho da ZNa pode ser atribuído à maior capacidade de troca de cátions e mais Na^+ disponíveis na estrutura. Isso facilita a atração e a troca com corantes catiônicos, aumentando a capacidade de adsorção e acelerando o processo (Zhao et al., 2020). Além disso, a rápida taxa de remoção observada nos primeiros instantes demonstra o potencial desse material em aplicações de tratamento de efluentes, em que altas velocidades de adsorção são desejáveis para processos em escala real.

É possível verificar a partir da Figura 1 que o modelo PSO descreve melhor a cinética para a zeólita ZNa ($R^2 = 0,946$). Resultado semelhante foi reportado para remoção de cristal violeta ao comparar diferentes adsorventes, Al-Ma'abreh, Al-qodah; Abdelhafez, (2022) observaram PSO para pinha e PPO para frutos de cipreste e cúpulas de carvalho, interpretando PSO como uma adsorção mais específica/química em contraste ao PPO, associado a processos mais físicos e difusivos.

O ajuste via modelo de Elovich, apesar do R^2 inferior, é significativo para evidenciar a heterogeneidade da superfície adsorvente. Isso porque, conforme o modelo de Elovich pressupõe, ele é aplicável a superfícies com sítios ativos de diferentes energias e onde a energia de ativação aumenta com o tempo de adsorção. Assim, ainda que o processo principal seja de troca iônica/quimissorção descrito pelo PSO, o Elovich adiciona elementos importantes sobre a complexidade estrutural da ZNa (Tejada-Tovar; Villabona-Ortiz; Ortega-Toro, 2025).

No ajuste do modelo de Difusão Intrapartícula (Weber-Morris) para a ZNa, obteve-se k_d igual a $0,81 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ e intercepto positivo elevado ($C=13,97$). Esse resultado demonstra que, embora a difusão intraporo contribua para o processo de adsorção, a presença de um valor expressivo de C indica que a resistência no filme líquido exerce influência significativa, impedindo que a curva intercepte a origem. Assim, o mecanismo de adsorção não pode ser atribuído exclusivamente à difusão

intrapartícula. Conclusões semelhantes foram obtidas por Lach e Okoniewska (2024) ao estudar a remoção de Pb(II) e Cd(II) por adsorventes, em que as curvas q_t vs $t^{1/2}$ também não passaram pela origem e apresentaram baixos valores de R^2 , indicando que a difusão intrapartícula não era o único fator limitante da taxa de adsorção. Esses resultados, em conjunto, reforçam que tanto a difusão no filme quanto a difusão intraporo atuam de forma combinada na cinética de adsorção.

Conclusão

O estudo demonstrou que as zeólitas sintetizadas a partir de terra diatomácea proveniente de resíduos da indústria cervejeira apresentam elevado potencial para a remoção do corante Cristal Violeta em meio aquoso, visto que o processo de adsorção em questão foi relativamente rápido e eficiente. Nos ensaios cinéticos, observou-se que o modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que o processo é provavelmente governado predominantemente por mecanismos de adsorção química. Embora tenham apresentado um ajuste menos efetivo, o modelo de Elovich evidenciou a heterogeneidade da superfície da ZNa, enquanto que o modelo de Difusão Intrapartícula (Weber–Morris) indicou que este tipo de difusão não é o único mecanismo controlador do processo, podendo haver contribuição da difusão no filme líquido.

Referências

- AL-HARBY, N. F.; ALBAHLY, E. F.; MOHAMED, N. A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies for efficient adsorption of Congo Red dye from aqueous solution onto novel cyanoguanidine-modified chitosan adsorbent. **Polymers**, 13(24), p. 4446, 2021.
- AL-MA'ABREH, A. M.; AL-QODAH, Z.; ABDELHAFEZ, A. A.; AL-ANI, W. Comparative study for the removal of crystal violet from aqueous solution by natural biomass adsorbents of a pinecone, cypress, and oak: kinetics, thermodynamics, and isotherms. **Desalination and Water Treatment**, 274, p. 245-260, 2022.
- AL-ODAYNI, A. B.; ALSUBAIE, F. S.; SAEED, W. S. Nitrogen-rich polyaniline-based activated carbon for water treatment: adsorption kinetics of anionic dye methyl orange. **Polymers**, 15(4), p. 806, 2023.
- DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8(4), p. 103988, 2020.
- GOULART, M. R.; PIRES, C.; PINHEIRO, R. S. Metodologias para reutilização do resíduo de terra diatomácea, proveniente da filtração e clarificação da cerveja. **Química Nova**, 34, p. 625-629, 2011.
- LACH, J.; OKONIEWSKA, E. Equilibrium, kinetic, and diffusion mechanism of lead (II) and cadmium (II) adsorption onto commercial activated carbons. **Molecules**, 29(11), p. 2418, 2024.
- ROBATI, D. Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, 3(1), p. 55, 2013.
- 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.
- SILVA, J. E.; SOUSA, F. W.; LIMA, F. F.; NASCIMENTO, R. F. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Revista Virtual de Química**, 10(5), p. 1248-1262, 2018.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

SILVA, R. P.; LIMA, F. O.; BARBOSA, C. R. Emprego de zeólita na remoção dos corantes têxteis violeta cristal e azul de metileno em solução aquosa. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, 2014.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTIZ, Á.; ORTEGA-TORO, R. Kinetic, isothermal and thermodynamic study on the removal of hexavalent chromium with biocomposites (Cellulose–PLA). **Journal of Composites Science**, 9(1), p. 36, 2025.

ZHAO, Y.-P.; LI, R.-H.; ZHANG, Y.-F.; ZHANG, J.; CHEN, G.-H. Removal of methylene blue by NaX zeolites synthesized from coal gasification fly ash using an alkali fusion-hydrothermal method. **Desalination and Water Treatment**, 185, p. 355-363, 2020.

Agradecimentos

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