CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM COMPÓSITO OBTIDO DE RESÍDUO DE MÁRMORE E PET PIROLISADO

Amanda Vargas dos Passos[1], Joyce de Almeida Carminati[1], Lucas Destefani Paquini[2], Manuela Moura Amorim[1], Ana Clara Ribeiro Aranha[1], Luciene Paula Roberto Profeti[1], Demetrius Profeti[1]

[1]Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, amandavargas516@gmail.com, joyceacarminati@gmail.com, manuamorim94@gmail.com, anaclaraaranha@gmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

[2]Universidade de São Paulo/, Avenida Trabalhador São Carlense, 400, Parque Arnold Schimidt – 13566-590 - São Carlos-SP, Brasil, lucasdestefanip@hotmail.com

Resumo

Com o objetivo de reduzir impactos ambientais, este estudo desenvolveu um compósito a partir de resíduos industriais de mármore e PET ($CaMg(CO_3)_2$@PET) para a adsorção do corante Azul de Metileno, uma substância potencialmente tóxica presente em efluentes. A cinética do processo foi avaliada nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C e ajustada aos modelos não-lineares de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Avrami, além do cálculo da energia de ativação pela equação de Arrhenius. O modelo de Avrami apresentou o melhor ajuste em todas as temperaturas, sinalizando que a velocidade é controlada por múltiplos mecanismos. A capacidade de adsorção no equilíbrio variou de 12,74 $mg\ g^{-1}$ (25 °C) a 28,23 $mg\ g^{-1}$ (55 °C), com energia de ativação de 139,3 $kJ\ mol^{-1}$. Os resultados confirmam que o compósito é eficaz para a remoção do corante.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes. Pirólise. Compósito.

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

Introdução

O crescente aumento das atividades industriais tem contribuído para a geração de grandes volumes de efluentes contendo diferentes substâncias poluentes, incluindo compostos orgânicos de difícil degradação. A presença desses contaminantes em águas residuárias representa um importante problema ambiental, especialmente devido aos possíveis impactos sobre a qualidade dos recursos hídricos (Yagub *et al.,* 2014). Entre as atividades industriais relacionadas à geração desse tipo de efluente, temos o setor têxtil, que utiliza grandes quantidades de água e diversos compostos químicos durante seus processos produtivos (Donkadokula *et al.,* 2020; Guaratini; Zanoni, 2000).

Entre os diferentes corantes utilizados, o azul de metileno (AM) é um composto catiônico frequentemente empregado em estudos de remoção de contaminantes em meio aquoso. Sua presença na água pode causar alterações importantes no ambiente, pois sua coloração dificulta a passagem da luz, reduzindo a radiação solar e podendo prejudicar a fotossíntese dos organismos aquáticos (Guaratini; Zanoni, 2000; Lellis *et al.,* 2019). Além dos impactos ambientais, a exposição ao AM também pode representar riscos à saúde. Embora sua toxicidade seja considerada moderada, o contato ou a exposição ao composto pode causar diferentes efeitos, incluindo irritação e outros problemas relacionados à sua toxicidade (Jawad *et al.,* 2022).

Além da contaminação causada por efluentes, a geração e o descarte de resíduos sólidos também representam desafios ambientais. Como o setor de extração e beneficiamento de rochas ornamentais, no qual as etapas de corte e polimento geram grandes quantidades de partículas finas, como pó de mármore ou resíduo de mármore (RM) (Hamed; Ahmed; Metwally, 2014; Martins; Peixoto; Mendes, 2023). Cerca de 20% de um bloco de mármore processado pode ser transformado nesse tipo de resíduo, resultando na produção anual de milhões de toneladas (Talens-Alesson; Anthony; Bryce, 2006). Quando descartado inadequadamente, o RM pode provocar impactos como o assoreamento de corpos d'água e alterações nas propriedades físicas do solo (Martins; Peixoto; Mendes, 2023).

Outro resíduo de grande relevância ambiental é o politereftalato de etileno (PET). Sua ampla utilização está relacionada às propriedades de resistência e estabilidade, mas essas mesmas

características contribuem para sua permanência no ambiente após o descarte (Celestino; Pedrosa; Souza, 2022; Hasnain *et al.,* 2025). Uma das possibilidades para o aproveitamento desse material consiste em sua conversão por processos termoquímicos, como a pirólise em atmosfera inerte. Esse processo pode transformar a estrutura polimérica em materiais carbonáceos e outros produtos com potencial de aproveitamento (Hou; Zhang; Gui, 2025; Sá, 2023).

Nesse contexto, o reaproveitamento de resíduos para a obtenção de materiais destinados ao tratamento de efluentes pode contribuir simultaneamente para a redução de diferentes problemas ambientais. Entre as técnicas disponíveis para a remoção de contaminantes presentes em soluções aquosas, a adsorção se destaca por sua simplicidade operacional e elevada eficiência (Nascimento *et al.,* 2014). Este estudo propõe o aproveitamento do PET e do resíduo de mármore (RM) para a obtenção de um compósito de $CaMg(CO_3)_2$@PET, com potencial de aplicação na remoção do corante azul de metileno em meio aquoso. Além de avaliar a capacidade de adsorção do material, serão realizados estudos cinéticos para compreender o comportamento do processo de remoção do corante.

Metodologia

O compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET foi obtido a partir de PET e RM. O material mineral, proveniente de Cachoeiro de Itapemirim, ES, foi previamente seco até massa constante, enquanto o polímero, adquirido em comércio local, foi fragmentado em porções de aproximadamente 2 × 2 cm. Em seguida, os precursores foram combinados em proporções iguais de massa e submetidos a aquecimento a 290 °C em forno mufla. Posteriormente, a mistura foi transferida para um forno tubular, sendo conduzida a 400, 500 e 600 °C sob taxas de aquecimento de 3, 5 e 10 °C min^{-1}, respectivamente, com 60 min de permanência em cada condição térmica.

Para realizar os experimentos de cinética de adsorção do corante Azul de Metileno (AM), foram preparados sistemas em erlenmeyers contendo 0,05 g do adsorvente e 10,0 mL de solução do corante na concentração de 200 mg L^{-1}. Os frascos foram mantidos sob agitação orbital a 100 rpm em mesa agitadora orbital (LUCADEMA, modelo LUCA-223) nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, em triplicata. As amostras foram retiradas em 24 intervalos de tempo pré-definidos ao longo de 5 horas (3, 9, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42, 45, 48, 51, 54, 57, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 minutos).

Após cada intervalo, as soluções foram filtradas em filtros de seringa e as concentrações remanescentes de AM foram analisadas em espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Thermo Fisher Scientific™, GENESYS™ 10S) no comprimento de onda de 664 nm. Os dados de absorbância foram convertidos em concentração remanescente por meio de curva de calibração previamente estabelecida.

Os dados experimentais de capacidade de adsorção no tempo t (q_t) foram ajustados a modelos cinéticos não-lineares: Pseudo-primeira Ordem (PPO), Pseudo-segunda Ordem (PSO), Elovich e Avrami, cujas equações estão mostradas na Tabela 1. Posteriormente, a energia de ativação (E_a) do processo foi estimada por meio do ajuste da constante de velocidade à equação de Arrhenius.

Tabela 1- Modelos matemáticos empregados nos estudos de cinética de adsorção do compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET.

Modelo	**Equação**
Pseudo-primeira Ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k1t})$
Pseudo-segunda Ordem	$q_t = k^2q_e^2t1 + qek2t$
Elovich	$q_t = 1\ ln(1 + \alpha\beta t)$
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{-kAV\,(t)nAV})$

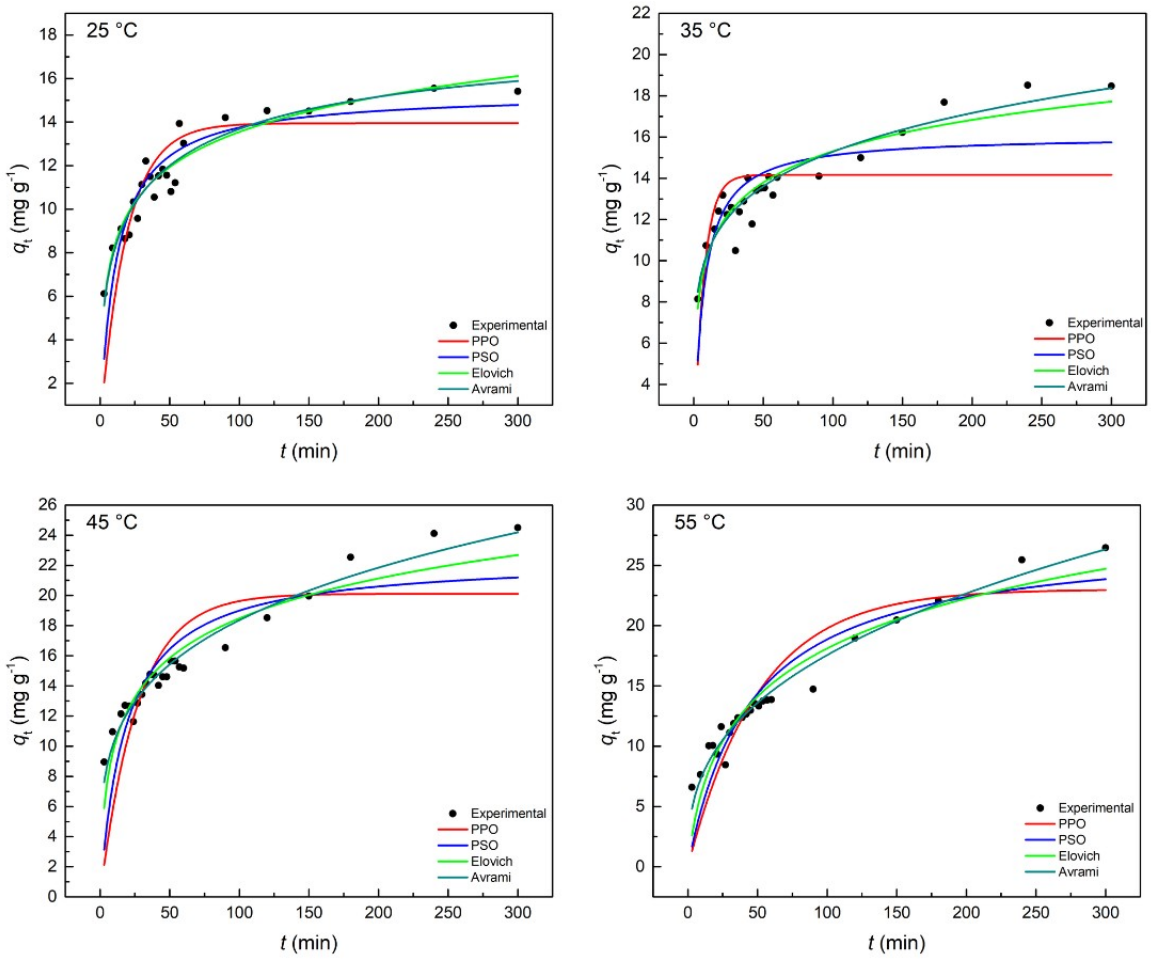
Fonte: elaborado pela própria autora.

Resultados

Foram obtidos os gráficos de q_t *vs.* t, sob diferentes condições de temperatura, e os dados experimentais foram submetidos à regressão não-linear para proceder os ajustes aos modelos cinéticos. Na Figura 1, os dados experimentais de concentração remanescente de AM na solução após

a adsorção foram convertidos em capacidade de adsorção no instante (q_t) e colocados em função de t, sob as diferentes temperaturas, juntamente com a regressão não-linear correspondentes aos modelos cinéticos investigados. Os parâmetros obtidos para cada modelo estão mostrados na Tabela 2, para cada temperatura investigada.

Figura 1 – Cinética de adsorção de Azul de Metileno pelo compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET nas temperaturas 25, 35, 45 e 55 °C com ajuste de regressão não-linear dos dados experimentais aos modelos de PPO, PSO, Elovich e Avrami.



Fonte: Autoria própria (2026).

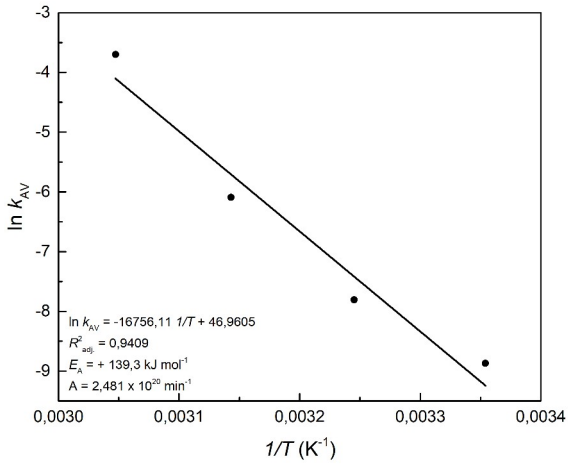
Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Azul de Metileno pelo compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET em diferentes temperaturas.

T (°C)	25	35	45	55
Pseudo-primeira Ordem				
k_1 (min^{-1})	0,05265	0,14425	0,03717	0,01957
q_e (mg g^{-1})	13,94938	14,16344	20,11448	23,01284
R^2_{adj}	0,63311	0,27119	0,47592	0,76659
x^2	2,31415	4,30486	8,16516	6,33908
Pseudo-segunda Ordem				
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,00553	0,00981	0,00241	$7,92254^{-4}$
q_e (mg g^{-1})	15,36469	16,07209	22,49716	27,5019
R^2_{adj}	0,81103	0,60195	0,69869	0,84519
x^2	1,19193	2,35117	4,69447	4,20436
Elovich				
α (mg g^{-1} min^{-1})	7,57377	23,43303	4,6472	1,07507
β (g mg^{-1})	0,42681	0,45555	0,25986	0,16043
R^2_{adj}	0,90628	0,86627	0,89373	0,91163
x^2	0,59116	0,78991	1,6557	2,39994
Avrami				
k_{AV} (min^{-1})	$1,40789^{-4}$	$4,07588^{-4}$	0,00226	0,24759
q_e (mg g^{-1})	12,73655	16,36654	23,5666	28,2258
n_{AV}	0,38776	0,16789	0,25134	0,36918
R^2_{adj}	0,90956	0,8864	0,95693	0,96434
x^2	0,57043	0,67099	0,67102	0,96835

Fonte: elaborado pela própria autora.

Verifica-se que o modelo que apresentou melhores indicadores de regressão foi o de Avrami, exibindo coeficientes de determinação (R^2) superiores em todas as temperaturas. Na Figura 2 está mostrado o gráfico de ln k_{AV} *vs.* 1/T, a partir do qual foi obtido o valor de Energia de Ativação do processo de adsorção (139,3 kJ mol^{-1}), por meio da equação de Arrhenius.

Figura 2 – Comportamento de regressão linear dos dados experimentais à equação de Arrhenius pelo compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET.



Fonte: Autoria própria (2026).

Discussão

O processo do adsortivo ocorre mediante etapas consecutivas de transferência de massa, integrando o transporte do corante na solução, a difusão da molécula pela camada limite e difusão das espécies no interior dos poros do material até a ligação final nos sítios ativos (Acharya *et al.,* 2024; Vareda *et al.,* 2023). A taxa de remoção é mais rápida no início devido à grande disponibilidade de sítios na superfície externa, desacelerando até o equilíbrio conforme o corante precisa penetrar nos poros do adsorvente (Acharya *et al.,* 2024).

A avaliação cinética demonstrou que a variação da temperatura de 25 °C a 55 °C manteve o comportamento de remoção do Azul de Metileno em patamares próximos, havendo uma oscilação somente nos dois últimos maiores tempos de contato. Esse comportamento indica que não ocorreram grandes alterações na capacidade de adsorção do material, cujos valores se encontram entre 12,74 mg g^{-1} (25 °C) e 28,23 mg g^{-1} (55 °C) (Tabela 2). Essa regularidade nos valores de q_e indica que o compósito de $CaMg(CO_3)_2$@PET preserva uma boa capacidade de retenção do corante mesmo sob oscilações térmicas do meio.

Entre os modelos testados, o de Avrami apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com R^2 entre 0,8864 e 0,96434, sendo superior aos modelos de PPO e PSO. O referido modelo é o mais adequado para descrever esse sistema por acomodar a variação da taxa adsortiva ao longo do tempo frente aos múltiplos mecanismos resistivos atuantes (Revellame *et al.,* 2020). O parâmetro n_{AV} (0,16789 a 0,38776) reforça essa característica, confirmando a transição da retenção superficial rápida para a difusão interna nos poros (Lima; Adebayo; Machado, 2015; Tran *et al.* 2017). Valores deste parâmetro menores que um, sugerem que o processo de adsorção é fortemente limitado pela transferência de massa nos poros do material adsorvente, e não pela reação química na superfície.

A relação entre a velocidade do processo e a temperatura foi avaliada pela equação de Arrhenius (Figura 2), fornecendo uma Energia de Ativação de 139,3 kJ mol^{-1}. O valor positivo reflete a energia associada ao estado de transição do processo, indicando a barreira energética necessária para a transferência de massa interfacial e a dependência térmica do transporte do corante em direção aos sítios do compósito de $CaMg(CO_3)_2$@PET (Nascimento *et al.,* 2014).

Conclusão

A avaliação cinética demonstrou que a variação da temperatura entre 25 °C e 55 °C manteve desempenhos adsortivos no equilíbrio estáveis e promissores, variando de 12,7 mg g^{-1} a 28,23 mg g^{-1} e que para estudos subsequentes a temperatura de 25° C representa uma condição razoável de trabalho, já que não houve variações expressivas nos resultados considerando a alteração de temperatura. O ajuste superior ao modelo não-linear de Avrami confirmou que a remoção do corante azul de metileno ocorre por múltiplos mecanismos de transferência de massa, combinando a retenção inicial na superfície com a difusão gradual nos poros internos, enquanto a energia de ativação mostra que a etapa de fixação da molécula no sítio ativo exige uma energia ativacional considerável para acontecer. Com base nesses parâmetros, a síntese do compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET a partir do reaproveitamento de resíduos de mármore e PET pirolisado se apresenta como uma solução sustentável e de baixo custo, corroborando os princípios da economia circular ao integrar a valorização de passivos ambientais sólidos à mitigação da contaminação de corpos hídricos por efluentes têxteis.

Referência

ACHARYA, Amrutha *et al.* Adsorption of arsenic and fluoride: Modeling of single and competitive adsorption systems. **Heliyon**, v. 10, n. 11, 2024.

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.

DONKADOKULA, Naresh Yadav *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.

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

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. **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.

JAWAD, Ali H. *et al.* Mesoporous activated carbon from mangosteen (Garcinia mangostana) peels by H3PO4 assisted microwave: Optimization, characterization, and adsorption mechanism for methylene blue dye removal. **Diamond and Related Materials**, v. 129, p. 109389, 2022.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (Eds.). Carbon Nanostructures. [s.l.] **Springer International Publishing**, 2015. p. 33–69.

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.

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

REVELLAME, Emmanuel D. *et al.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100032, 2020. DOI: 10.1016/j.clet.2020.100032.

SÁ, M. S. **Conversão térmica e catalítica do polietileno tereftalato para obtenção de hidrocarbonetos e insumos químicos sustentáveis.** Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, 2023.

TALENS-ALESSON, Federico I.; ANTHONY, Salvation; BRYCE, Marion. Removal of phenol by adsorptive micellar flocculation: Multi-stage separation and integration of wastes for pollution minimisation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 276, n. 1-3, p. 8-14, 2006.

TRAN, H. N. *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, n. 8, p. 88–116, set. 2017.

VAREDA, João P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 376, p. 121416, 2023
.
YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

Agradecimentos

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