TESTES INICIAIS DO COMPÓSITO DE RESÍDUO DE MÁRMORE E POLIESTIRENO EXPANDIDO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

Joyce de Almeida Carminati[1], Lucas Destefani Paquini[2], Pablo Alberto Silveira Rodrigues[1], Manuela Moura amorim[1], Amanda Vargas dos Passos[1], Demetrius Profeti[1], Luciene Paula Roberto Profeti[1]

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

A geração de resíduos industriais que contêm poluentes orgânicos persistentes, como corantes, representa um risco ao meio ambiente, o que tem impulsionado a busca por materiais adsorventes alternativos. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção de azul de metileno (AM) em compósitos obtidos a partir de resíduo de pó de mármore e de poliestireno expandido. Os testes iniciais de remoção consistiram na avaliação quanto aos efeitos do pH, da dosagem, da concentração inicial e do tempo de contato. Os resultados indicaram elevada remoção do corante em ampla faixa de pH, indicando que não há influência do pH da solução na remoção do AM. O aumento da dosagem do adsorvente favoreceu a remoção, enquanto o aumento da concentração inicial indicou maior ocupação dos sítios ativos presentes nos materiais. Quanto ao tempo de contato, observou-se rápida adsorção nas etapas iniciais, seguida pela aproximação do equilíbrio. Os resultados demonstram o potencial promissor do uso dos compósitos para a remoção de azul de metileno, possibilitando assim o reaproveitamento de resíduos industriais.
Palavras-chave: Adsorção. Adsorventes alternativos. Tratamento de efluentes. Reaproveitamento.

Área do Conhecimento: Engenharias – Engenharia Química.

Introdução

A crescente geração de resíduos sólidos e de efluentes industriais constitui um importante desafio ambiental, principalmente devido aos impactos associados ao descarte inadequado desses materiais. Nesse contexto, o reaproveitamento de resíduos para o desenvolvimento de novos materiais pode contribuir para a redução dos impactos ambientais e para a adoção de alternativas mais sustentáveis no tratamento de contaminantes (Evode *et al.*, 2021; Shabir *et al.*, 2022).

Diversos contaminantes podem estar presentes nesses efluentes industriais, entre eles os corantes, utilizados em diferentes setores produtivos, como as indústrias têxteis. O azul de metileno (AM) é um corante catiônico frequentemente empregado como modelo em estudos de adsorção devido à sua estabilidade e solubilidade em água. Sua presença em corpos hídricos pode causar impactos ambientais, tornando necessária a aplicação de métodos eficientes para sua remoção (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020; Khan *et al.*, 2022). Dentre as técnicas disponíveis, a adsorção surge como uma técnica promissora devido à sua eficiência e simplicidade operacional, especialmente quando são empregados materiais de baixo custo relativo (Lan et al., 2022).

Nesse sentido, resíduos industriais e poliméricos apresentam potencial como precursores de materiais adsorventes. O poliestireno, por exemplo, pode ser submetido a processos termoquímicos para obtenção de materiais carbonáceos, possibilitando o aproveitamento de um resíduo de difícil gerenciamento (Hansen; Da Silva; Kulay, 2015; Gatti *et al.*, 2019). Da mesma forma, o pó de mármore, proveniente do beneficiamento de rochas ornamentais, apresenta potencial de reutilização devido à

sua composição mineral, podendo ser incorporado à produção de materiais com aplicação ambiental (Custodio; Gomes; Caverzan, 2023; Saeed *et al.*, 2023).

Diante disso, a utilização conjunta de resíduos de poliestireno e pó de mármore na produção de compósitos adsorventes representa uma alternativa para o aproveitamento de resíduos e o tratamento de águas contaminadas. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento de adsorção do azul de metileno em compósitos obtidos a partir desses resíduos, investigando suas características de equilíbrio e o desempenho na remoção do corante.

Metodologia

O resíduo de mármore (RM) utilizado no desenvolvimento do compósito foi obtido de uma indústria de rochas ornamentais localizada em Cachoeiro de Itapemirim, ES. O poliestireno expandido (EPS) virgem foi adquirido no comércio de Alegre, ES, sendo utilizado com o intuito de minimizar a presença de possíveis interferentes físico-químicos durante os ensaios. Inicialmente, o RM foi submetido à secagem em estufa até a obtenção de massa constante e, posteriormente, resfriado à temperatura ambiente. O EPS foi previamente reduzido a fragmentos de aproximadamente 3 × 3 cm.

Os compósitos foram preparados nas proporções mássicas (RM:EPS) de 1:1, 1:3 e 1:5, correspondentes às formulações $RM_1@EPS_1$, $RM_1@EPS_3$ e $RM_1@EPS_5$, respectivamente. Os componentes foram acondicionados em cápsulas de porcelana e submetidos a aquecimento em mufla a 290 °C, permanecendo sob aquecimento até a completa homogeneização da mistura. Na sequência, os materiais foram transferidos para um forno tubular para a realização da pirólise, conduzida em três etapas consecutivas. A primeira etapa foi conduzida com taxa de aquecimento de 3 °C min^{-1} até 400 °C, permanecendo nessa temperatura por 60 min. Na segunda etapa, a temperatura foi elevada a uma taxa de 5 °C min^{-1} até 500 °C, mantendo-se por 60 min. Por fim, a temperatura foi elevada de 500 a 600 °C a uma taxa de 10 °C min^{-1}, permanecendo nessa condição por mais 60 min.

O efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção do azul de metileno foi avaliado ajustando-se o pH das soluções na faixa de 2,0 a 12,0, utilizando soluções de HCl e NaOH a 0,01 mol L^{-1}. Para os ensaios, foi adicionada uma massa de 0,0500 g do compósito a 10,00 mL de solução de azul de metileno, com concentração inicial de 450 mg L^{-1}, em frascos de Erlenmeyer. As suspensões foram mantidas sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, durante 1440 minutos (24 h). Após o período de contato, as suspensões foram filtradas e os filtrados analisados por espectrofotometria UV-Vis, no comprimento de onda de 664 nm, correspondente ao máximo de absorção do azul de metileno.

Para avaliar o efeito da dosagem do adsorvente, foram utilizadas diferentes massas do compósito, variando entre 0,0250 e 0,2000 g, em contato com 10 mL de solução de azul de metileno a 100 mg L^{-1}, sob agitação de 100 rpm durante 24 h. Após a filtração, a concentração residual do corante foi determinada por espectrofotometria de UV-Vis, permitindo calcular a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção.

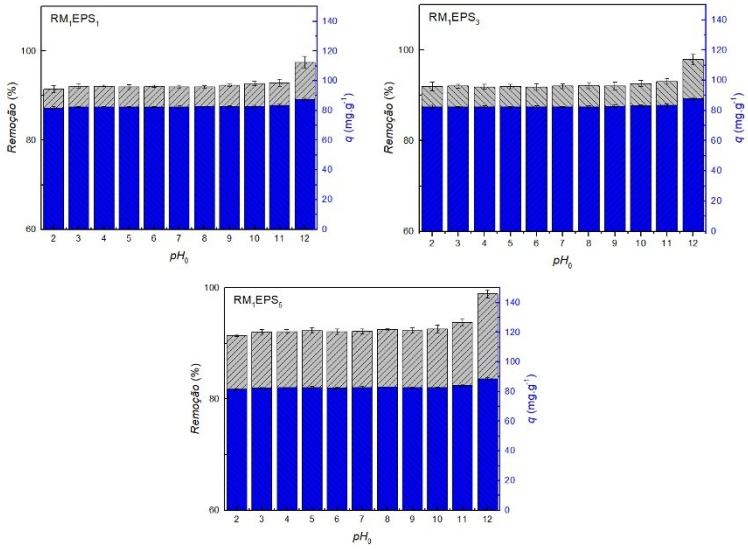
O efeito da concentração inicial do corante foi investigado utilizando soluções de azul de metileno, com concentração variando entre 20 e 120 mg L^{-1}, com intervalo de 5 mg L^{-1}, empregando 0,050 g de compósito em 50 mL de solução, a 25 °C, durante 24 h. Após o contato, as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis, para determinação da concentração remanescente.

Por fim, o tempo de contato foi avaliado para determinar a evolução da adsorção ao longo do tempo, utilizando a concentração de solução de azul de metileno de 40 mg L^{-1}, nos tempos de 5, 30, 60, 180, 420, 600, 720, 900 e 1440 min. Posteriormente, a cada tempo, as amostras foram filtradas com uso de seringa e analisadas por UV-Vis, permitindo determinar a quantidade de azul de metileno removida e estabelecer o tempo necessário para atingir o equilíbrio do processo.

Resultados

Os resultados do efeito do pH na adsorção do azul de metileno, apresentados na Figura 1, indicam elevada eficiência de remoção para os três compósitos, com pouca variação entre pH 2 e 11. A porcentagem de remoção permaneceu, em geral, acima de 85%, evidenciando baixa influência do pH nessa faixa. Entretanto, em pH 12, observou-se um aumento tanto na remoção quanto na capacidade de adsorção, especialmente para o compósito $RM_1@EPS_1$, que apresentou o maior desempenho nessa condição.

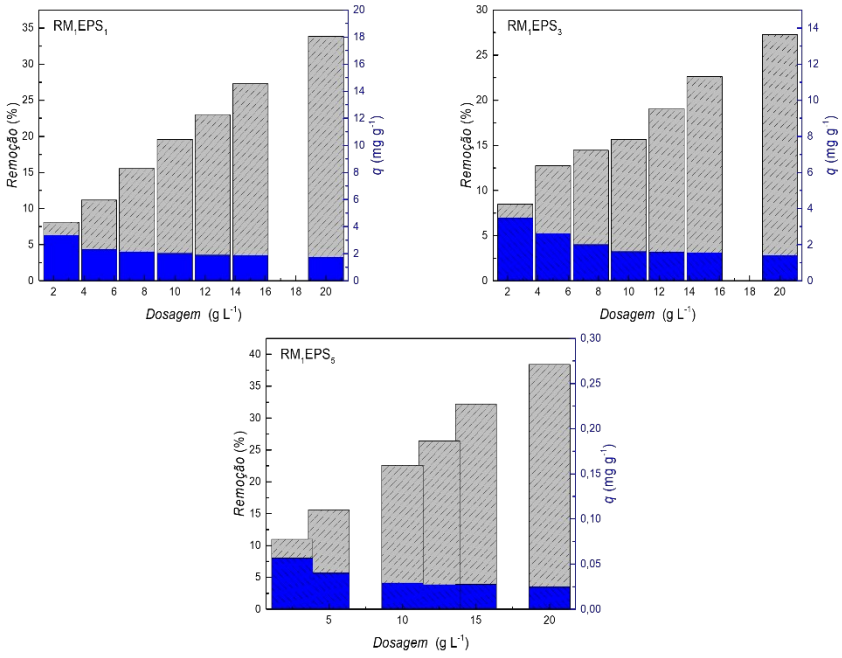
Figura 1 – Efeito do pH inicial na adsorção de azul de metileno pelos compósitos $RM_1@EPS_1$, $RM_1@EPS_3$ e $RM_1@EPS_5$.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A Figura 2 apresenta o efeito da dosagem dos compósitos sobre a adsorção do azul de metileno. Para os três materiais, o aumento da massa de adsorvente é proporcional à porcentagem de remoção do corante, devido à maior disponibilidade de sítios de adsorção no sistema. Em contrapartida, a capacidade de adsorção (*q*) apresentou tendência de redução com o aumento da dosagem, indicando que, embora maiores quantidades de adsorvente favoreçam a remoção percentual, a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do material tende a diminuir. Entre os materiais avaliados, o $RM_1@EPS_5$, apresentou os maiores percentuais de remoção nas maiores dosagens.

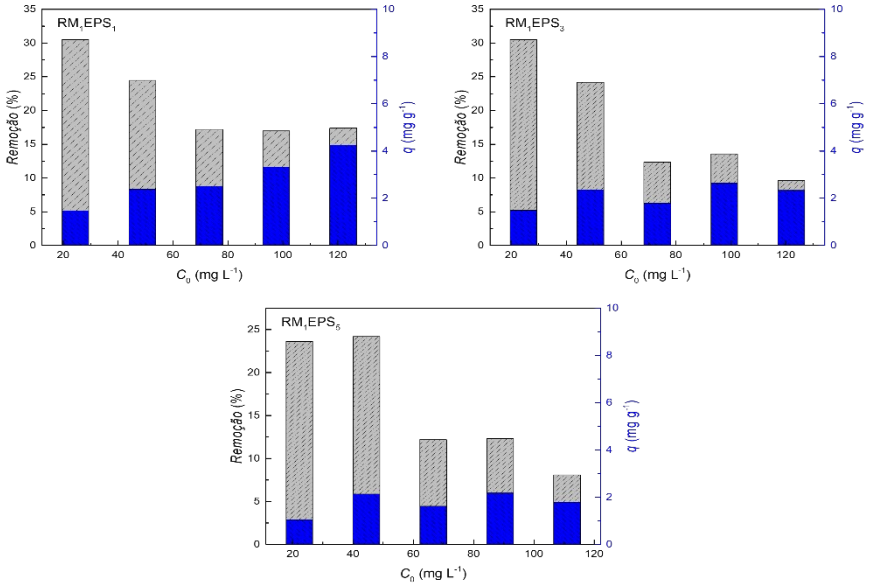
Figura 2 – Efeito da dosagem do adsorvente na remoção e capacidade de adsorção de azul de metileno pelos compósitos $RM_1@EPS_1$, $RM_1@EPS_3$ e $RM_1@EPS_5$.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A Figura 3 apresenta o efeito da concentração inicial do azul de metileno sobre o desempenho de remoção dos compósitos. Observa-se que o aumento da concentração inicial de 20 para 120 mg L^{-1} provocou uma redução na porcentagem de remoção do corante, enquanto a capacidade de adsorção apresentou comportamento variável entre os materiais. Para o compósito $RM_1@EPS_1$, a capacidade de adsorção aumentou com o incremento da concentração, atingindo valores mais elevados nas maiores concentrações avaliadas. Já os compósitos $RM_1@EPS_3$ e $RM_1@EPS_5$ apresentaram maiores valores de capacidade de adsorção nas concentrações intermediárias, com posterior redução em concentrações mais elevadas. Esse comportamento indica que o aumento da concentração inicial favoreceu a ocupação dos sítios disponíveis até determinadas condições, enquanto o excesso de corante pode ter limitado a remoção percentual.

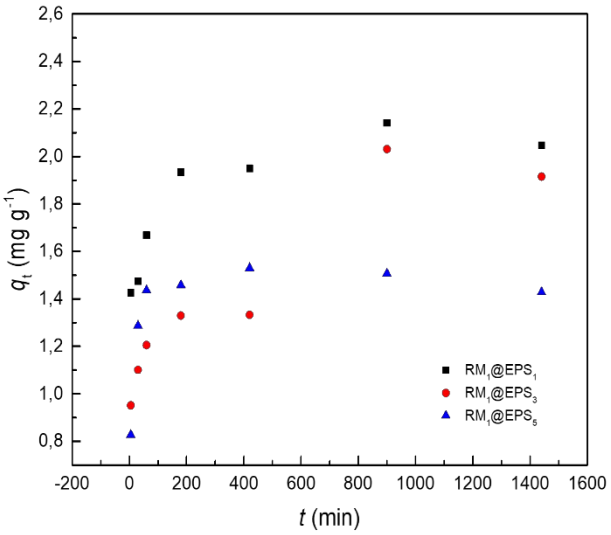
Figura 3 – Efeito da concentração inicial do azul de metileno na remoção e capacidade de adsorção pelos compósitos $RM_1@EPS_1$, $RM_1@EPS_3$ e $RM_1@EPS_5$.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A Figura 4 apresenta a influência do tempo de contato na capacidade de adsorção do azul de metileno pelos compósitos, em que há a ocorrência de diferentes etapas no processo, isto é, uma fase inicial de adsorção rápida, seguida por uma etapa associada à difusão do adsorvato nos poros e, posteriormente, uma fase mais lenta relacionada à aproximação do equilíbrio.

Figura 4 – Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção de azul de metileno pelos compósitos $RM_1@EPS_1$, $RM_1@EPS_3$ e $RM_1@EPS_5$.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Discussão

Os resultados obtidos demonstraram que a adsorção do azul de metileno pelos compósitos $RM_1@EPS_1$, $RM_1@EPS_3$ e $RM_1@EPS_5$ foi influenciada pelas condições experimentais avaliadas. O efeito do pH apresentou elevada remoção ao longo da faixa estudada, com pouca variação entre os valores de pH 2 a 11, indicando que possa haver uma interação favorável entre o corante catiônico e a superfície dos adsorventes. O aumento da dosagem promoveu maior remoção percentual, enquanto a capacidade de adsorção por unidade de massa apresentou tendência de redução. Esse comportamento é frequentemente relacionado ao aumento da disponibilidade de sítios de adsorção em relação à quantidade de adsorvato presente no sistema (Hameed; El-Khaiary, 2008; Hassan; Islam, 2022). Ainda, o efeito da dosagem observada neste trabalho é consistente com estudos sobre a remoção de azul de metileno utilizando materiais derivados de resíduos, nos quais essa variável é apontada como fator importante para o desempenho do processo (LAN *et al.,* 2022; SHABIR *et al.*, 2022).

Em relação à concentração inicial, a redução da porcentagem de remoção com o aumento da concentração do corante, enquanto a capacidade de adsorção apresentou comportamento variável entre os compósitos, pode estar relacionado à maior força motriz para a transferência do azul de metileno para a superfície do adsorvente em concentrações mais elevadas, até que ocorra a ocupação progressiva dos sítios disponíveis (Xu *et al.*, 2023; Majamo; Amibo; Mekonnen, 2024). Para o tempo de contato, uma etapa inicial de adsorção mais rápida, seguida por uma redução da taxa de adsorção e aproximação do equilíbrio, indicou múltiplas etapas no processo, envolvendo adsorção superficial e difusão nos poros; comportamento similar foi observado por Hassan e Islam (2022) e Sharma *et al.* (2025) ao estudarem materiais de matriz de carbono e adsorventes derivados de resíduos empregados na remoção de azul de metileno.

Conclusão

Os resultados demonstraram que o processo não sofre influência em valores de pH da solução entre 2 e 11; a dosagem do adsorvente, bem como a concentração inicial e o tempo de contato, são fatores determinantes para um melhor desempenho dos materiais avaliados. Ainda, a utilização conjunta de resíduos de mármore e poliestireno expandido nas proporções $RM_1@EPS_1$, $RM_1@EPS_3$ e $RM_1@EPS_5$ mostra-se uma alternativa promissora para a produção de materiais adsorventes, contribuindo simultaneamente para o tratamento de efluentes e o reaproveitamento de resíduos industriais.

Referências

CUSTODIO, A. R. F.; GOMES, Q. C.; CAVERZAN, D. Aproveitamento econômico dos rejeitos e resíduos do beneficiamento das rochas ornamentais: revisão bibliográfica. **Rev. Ifes Ciênc.,** v. 9, n. 2, p. 1-9, 2023.

EVODE, N.; QAMAR, S. A.; BILAL, M.; BARCELÓ, D.; IQBAL, H. M. N. Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. **Case Stud. Chem. Environ**., v. 4, 100142, 2021.

GATTI, G.; ERRAHALI, M.; TEI, L.; MANGANO, E.; BRANDANI, S.; COSSI, M.; MARCHESE, L. A porous carbon with excellent gas storage properties from waste polystyrene. **Nanomaterials**, v. 9, n. 5, 726, 2019.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **J. Hazard. Mater.**, 2008.

HANSEN, A. P.; DA SILVA, G. A.; KULAY, L. Evaluation of the environmental performance of alternatives for polystyrene production in Brazil. **Sci. Total Environ**., v. 532, p. 655-668, 2015.

HASSAN, N.; ISLAM, S. Recent developments in the application of bio-waste-derived adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater. **Polymers**, v. 14, n. 4, 783, 2022.

KHAN, I.; SAEED, K.; ZEKKER, I.; ZHANG, B.; HENDI, A. H.; AHMAD, A.; AHMAD, S.; ZADA, N.; AHMAD, H.; SHAH, L. A.; SHAH, T.; KHAN, I. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, 242, 2022.

LAN, D.; ZHU, H.; ZHANG, J.; LI, S.; CHEN, Q.; WANG, C.; WU, T.; XU, M. Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. **Chemosphere**, v. 293, 133464, 2022.

MAJAMO, S. L.; AMIBO, T. A.; MEKONNEN, D. T. Experimental investigation on adsorption of methylene blue dye from wastewater using corncob cellulose-based hydrogel. **Sci. Rep.**, v. 14, 4540, 2024.

SAEED, T.; HANIF, M. A.; RASHID, U.; ANWAR, H.; BHATTI, I. A.; ALHARTHI, F. A.; HAN, J.; YOO, J. Utilisation of sunflower marble waste nanocomposites for efficient removal of dyes from wastewater: Synthesis, adsorption performance, and characterisation. **Water Air Soil Pollut.**, v. 234, n. 11, 2023.

SHABIR, M.; YASIN, M.; HUSSAIN, M.; SHAFIQ, I.; AKHTER, P.; NIZAMI, A. S.; JEON, B. H.; PARK, Y. K. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 112, p. 1-19, 2022.

SHARMA, A. *et al.* Repurposed marble dust as a promising adsorbent for modelling the removal of methylene blue from aqueous solutions. **RSC Sustain**., v. 3, p. 946–962, 2025.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Sci. Total Environ.,** v. 717, 137222, 2020.

XU, J. *et al.* Modification of biochar by phosphoric acid via wet pyrolysis and using it for adsorption of methylene blue. RSC Adv., v. 13, p. 15327–15333, 2023.

Agradecimentos
Os autores agradecem à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), à Capes, ao CNPq e à Fapes.