EQUÍLIBRIO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM COMPÓSITO DE RESÍDUO DE MÁRMORE E POLIETILENO TEREFTALATO (PET)

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

[1]Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, s/n, Guararema - 29500-000 – Alegre -ES, Brasil, joyceacarminati@gmail.com, manuamorim94@gmail.com, amandavargas516@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
A presença de corantes em efluentes industriais representa um problema ambiental devido à sua estabilidade e baixa biodegradabilidade. Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver um compósito a partir de resíduo de mármore ($CaMg(CO_3)_2$) e polietileno tereftalato (PET) para a remoção de azul de metileno (AM) em meio aquoso. O compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET foi obtido pela mistura dos materiais na proporção 1:1, seguida de tratamento térmico e pirólise. O equilíbrio de adsorção foi avaliado nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, utilizando diferentes concentrações de AM, e os dados foram ajustados a modelos de isotermas. O modelo de Khan apresentou os melhores ajustes (R^2 = 0,957–0,999), com capacidade máxima de adsorção de 40,71 mg g^{-1}. Os parâmetros termodinâmicos indicaram caráter endotérmico ($\Delta H°$ = +104,57 kJ mol^{-1}), aumento da desordem ($\Delta S°$ = +432,90 J K^{-1} mol^{-1}) e espontaneidade do processo, com $\Delta G°$ negativo em todas as temperaturas. Os resultados demonstram o potencial do compósito para a remoção de AM e valorização de resíduos.
Palavras-chave: Parâmetros termodinâmicos. Adsorventes sustentáveis. Tratamento de efluentes. Economia circular.

Área do Conhecimento: Engenharias – Engenharia Química.

Introdução

A indústria têxtil apresenta elevado consumo de água e, por conseguinte, gera altos volumes de efluentes, os quais contêm uma variedade de contaminantes, entre eles os corantes sintéticos. A presença desses compostos em águas residuárias representa uma preocupação ambiental devido à sua estabilidade química, recalcitrância e toxicidade, podendo comprometer a qualidade dos ecossistemas aquáticos, principalmente pela redução da penetração de luz e consequente interferência nos processos fotossintéticos (Kant, 2012; Berradi *et al.*, 2019; Islam *et al.*, 2024).

Entre os corantes empregados no setor têxtil, o Azul de Metileno (AM) destaca-se por sua ampla utilização e por apresentar elevada estabilidade e baixa biodegradabilidade em meio aquoso. É um corante catiônico pertencente à classe das tiazinas, altamente solúvel em água, cuja presença em ambientes aquáticos pode provocar efeitos adversos sobre organismos, incluindo interferências na respiração celular de algas e peixes (Berradi *et al.*, 2019). Dessa forma, a remoção do AM de efluentes aquosos constitui uma importante estratégia para minimizar os impactos associados à presença desse contaminante no ambiente.

Dentre as alternativas empregadas no tratamento de efluentes contendo corantes, a adsorção apresenta-se como uma técnica promissora devido à sua eficiência e às possibilidades de utilização de materiais adsorventes de baixo custo relativo e de origem alternativa. Nesse contexto, materiais compósitos têm despertado interesse por possibilitarem a combinação de diferentes componentes e propriedades superficiais, além de permitirem o aproveitamento de resíduos sólidos na produção de adsorventes, contribuindo simultaneamente para o tratamento de efluentes e para a valorização de resíduos (Crini; Lichtfouse, 2019; Saleh; Zouari; Al-Ghouti, 2020; JASPAL; Malviya, 2020).

O aproveitamento de resíduos de mármore e de polietileno tereftalato (PET) para a produção de novos materiais adsorventes surge como uma alternativa ambientalmente relevante. O resíduo de

mármore apresenta composição predominantemente carbonática, com presença de calcita e dolomita, enquanto a conversão térmica do PET pode originar materiais ricos em carbono, favorecendo a obtenção de um compósito com propriedades adequadas à adsorção (Kore; Vyas; Kabeer, 2020; El-Essawy *et al.*, 2017; Saqib *et al.*, 2025). Assim, este trabalho propõe o desenvolvimento de um compósito obtido a partir desses resíduos para aplicação na remoção de azul de metileno de soluções aquosas, visando associar o tratamento de contaminantes à valorização de resíduos sólidos.

Metodologia

O resíduo de mármore, identificado no trabalho como ($CaMg(CO_3)_2$) devido a presença de dolomita em sua composição foi coletado em uma indústria de beneficiamento de rochas ornamentais localizada em Cachoeiro de Itapemirim, ES. Enquanto o polietileno tereftalato (PET) virgem foi adquirido de fornecedor comercial em Alegre, ES. O resíduo de mármore foi previamente seco em estufa até massa constante, e o PET foi cortado em fragmentos de aproximadamente 2 × 2 cm. Em seguida, os materiais foram misturados na proporção mássica 1:1 e submetidos a tratamento térmico em mufla a 290 °C para homogeneização. Posteriormente, o material foi submetido à pirólise em forno tubular, com aquecimento até 400 °C (3 °C min^{-1}), 500 °C (5 °C min^{-1}) e 600 °C (10 °C min^{-1}), mantendo-se cada temperatura por 60 min, obtendo-se o compósito denominado $CaMg(CO_3)_2$@PET.

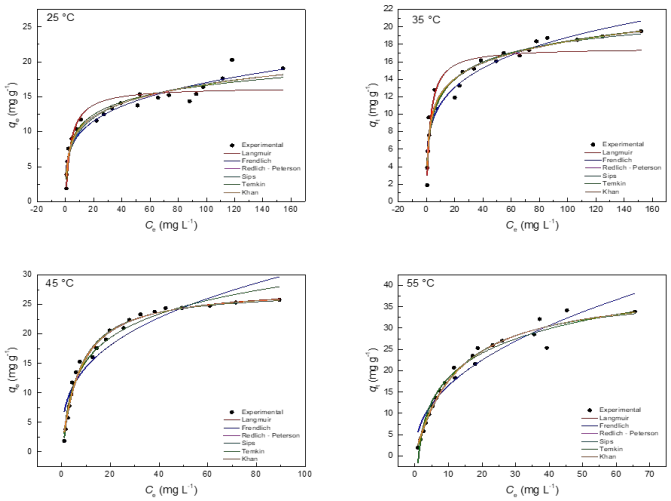
Para os ensaios de equilíbrio de adsorção, foi utilizada uma massa de 0,0500 g do compósito em 10 mL de soluções de azul de metileno. As concentrações iniciais do corante variaram de 10 a 250 mg L^{-1}. Os sistemas foram mantidos em frascos Erlenmeyer fechados, sob agitação constante de 100 rpm, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, durante 300 min. Após o equilíbrio, as suspensões foram filtradas e as concentrações residuais de azul de metileno foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis em 664 nm.

Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Sips, Liu, Khan e Temkin, visando avaliar o comportamento do processo e a capacidade de adsorção do compósito. Além disso, foram determinados os parâmetros termodinâmicos ΔH°, ΔS° e ΔG°, a partir dos modelos de Van't Hoff e da equação de Gibbs.

Resultados

Os resultados de equilíbrio para o azul de metileno apresentaram comportamento semelhante nas quatro temperaturas avaliadas (25, 35, 45 e 55 °C). As curvas exibiram um aumento inicial da quantidade adsorvida com a concentração de equilíbrio, seguido de uma tendência à estabilização, indicando a aproximação do sistema ao equilíbrio. Esse comportamento pode ser observado na Figura 1, que apresenta os ajustes dos diferentes modelos de isotermas às condições experimentais avaliadas.

Figura 1 – Isotermas de equilíbrio da adsorção de azul de metileno pelo compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

De modo geral, os diferentes modelos de isotermas apresentaram comportamentos próximos aos dados experimentais, com diferenças relativamente pequenas entre as curvas. A comparação entre as temperaturas também mostrou baixa influência da temperatura sobre o perfil de adsorção, uma vez que não foram observadas alterações significativas no comportamento do sistema entre 25 e 55 °C.

Além disso, os parâmetros obtidos pelos modelos de equilíbrio são apresentados na Tabela 1. Os modelos apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, com valores de R^2 superiores a 0,89. Entre os modelos avaliados, Khan apresentou os maiores coeficientes de determinação, variando de 0,952 a 0,999, com os melhores ajustes nas temperaturas de 45 e 55 °C. Os valores de capacidade máxima de adsorção (q_{max}) estimados pelo modelo de Khan variaram de 16,5 a 40,708 mg g^{-1}, enquanto o modelo de Sips apresentou valores entre 24,760 e 38,923 mg g^{-1}. Observou-se ainda que o aumento da temperatura não promoveu uma tendência uniforme nos valores de q_{max} entre os modelos, corroborando a baixa influência da temperatura observada nas isotermas.

Tabela 1 – Parâmetros das isotermas de adsorção de azul de metileno pelo compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C.

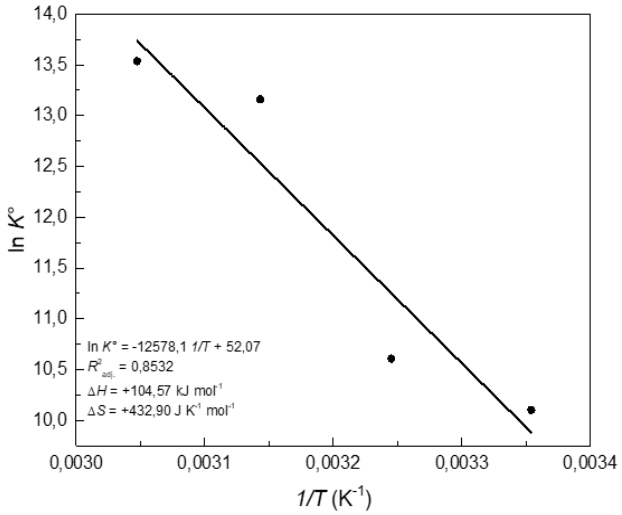
T (°C)	25	35	45	55
Langmuir				
K_L (L mg^{-1})	0,271	0,391	0,131	0,078
q_{max} (mg g^{-1})	16,393	17,600	28,129	40,290
R^2	0,866	0,897	0,986	0,973
Freundlich				
K_f (mg g^{-1})	5,579	6,612	6,708	5,941
n	4,125	4,426	3,021	2,249
R^2	0,926	0,921	0,899	0,928
Redlich-Peterson				
K_R (l g^{-1})	14,237	14,729	3,623	3,105
α_R (L mg^{-1})	1,904	1,517	0,124	0,075
β	0,822	0,860	1,010	1,007
R^2	0,941	0,952	0,985	0,971
Sips				
q_{max} (mg g^{-1})	32,037	24,760	27,326	38,923
K_S (L g^{-1})	0,191	0,311	0,122	0,074
n_s	2,618	2,089	0,932	0,950
R^2	0,928	0,934	0,985	0,971
Temkin				
A_T (L mol^{-1})	6,118	8,312	1,441	0,925
b (L g^{-1})	955,6	906,201	429,902	299,654
R^2	0,9404	0,9538	0,973	0,961
Khan				
q_{max} (mg g^{-1})	16,501	18,064	28,624	40,708
K_{Khan} (mol^2 J^{-2})	0,076	0,127	1,623	2,367
n	0,822	0,860	1,008	1,007
R^2	0,957	0,979	0,997	0,999

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

O estudo termodinâmico, apresentado na Figura 2, mostrou bom ajuste da relação de Van't Hoff, com R^2aj. = 0,8532. O valor positivo de ΔH° = +104,57 kJ mol^{-1} indica que a adsorção do azul de

metileno pelo compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET é endotérmica, enquanto o valor positivo de ΔS° = +432,90 J K^{-1} mol^{-1} indica aumento da desordem na interface adsorvente/adsorvato. Os valores de ΔG° foram negativos em todas as temperaturas, variando de −25,04 kJ mol^{-1} (25 °C) a −36,93 kJ mol^{-1} (55 °C), indicando que o processo é espontâneo nas condições avaliadas.

Figura 2 – Gráfico de Van't Hoff para a adsorção de azul de metileno pelo compósito $CaMg(CO_3)_2$@PET nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Discussão

Os resultados indicaram baixa influência da temperatura sobre o processo de adsorção, com o modelo de Khan apresentando os melhores ajustes (R^2 = 0,957–0,999) e q_{max} de até 40,71 mg g^{-1}. O processo possui caráter endotérmico (ΔH° = +104,57 kJ mol^{-1}), e os valores negativos de ΔG° (−25,04 a −36,93 kJ mol^{-1}), indicam um processo espontâneo. O desempenho obtido foi superior ao observado por Sharma *et al*. (2025) para pó de mármore, que apresentou q_{max} de 1,16 mg g^{-1} e comportamento exotérmico. Em contraste, Yu *et al.* (2024) obtiveram 1081 mg g^{-1} utilizando um compósito de PET reciclado e alginato, enquanto Flores *et al*. (2024) reportaram 1601,85 mg g^{-1} para um biossorvente de borra de café e alginato. As diferenças entre as capacidades adsortivas estão relacionadas às características superficiais, composição e condições experimentais de cada adsorvente.

Conclusão

O modelo de Khan apresentou os melhores ajustes aos dados experimentais, com capacidade máxima de adsorção de 40,71 mg g^{-1}. A análise termodinâmica indicou um processo endotérmico (ΔH° = +104,57 kJ mol^{-1}), com aumento da desordem na interface adsorvente/adsorvato (ΔS° = +432,90 J K^{-1} mol^{-1}) e espontaneidade em todas as temperaturas estudadas, evidenciada pelos valores negativos de ΔG°. Dessa forma, a utilização conjunta de resíduo de mármore e PET mostra-se uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais adsorventes, associando a remoção de contaminantes à valorização e reaproveitamento de resíduos sólidos.

Referências

BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUAG, M.; CHERKAOUI, O.; El BACHIRi, A.; El HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, p. e02711, nov. 2019.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environ. Chem. Lett.**, v. 17, n. 1, p. 145-155, 2019.

EL-ESSAWY, N. A; ALI, S. M.; FARAG, H. A.; KONSOWA, A. H.; ELNOUBY, M.; HAMAD, H. A. Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 145, p. 57-68, nov. 2017.

FLORES, C. V.; OBESO, J. L.; VILTRES, H.; TORRES-GARCÍA, E.; RAJABZADEH, A. R.; SRINIVASAN, S.; LEYVA, C. Spent coffee ground–calcium alginate biosorbent for adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions. **RSC Sustain**., v. 2, p. 239-246, 2024.

ISLAM, M. T.; AL MAMUN, M. A.; HALIM, A. F. M. F.; PEILA, R.; SANCHEZ RAMIREZ, D. O. Current trends in textile wastewater treatment—bibliometric review. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 31, n. 13, p. 19166-19184, 2024.

JASPAL, D.; MALVIYA, A. Composites for wastewater purification: a review. **Chemosphere**, v. 246, p. 125788, maio 2020.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Nat. Sci.**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.

KORE, S. D.; VYAS, A. K.; KABEER, K. I. S. A. A brief review on sustainable utilisation of marble waste in concrete. **Int. J. Sustain. Eng.**, v. 13, n. 4, p. 264-279, 2020.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches. **Environ. Technol. Innov.**, v. 19, p. 101026, 2020.

SHARMA, A.; PANDA, S.; KUMAR, S.; SHARMA, Y. C.. Repurposed marble dust as a promising adsorbent for modelling the removal of methylene blue from aqueous solutions. **RSC Sustain.**, v. 3, n. 2, p. 946-962, 2025.

SAQIB, N. U.; ABBAS, J.; ULLAH, I.; HALEEM, M. A.; AAMIR, A.; ZAMAN, F.; ULLAH, I.Recovery, modifications, physicochemical properties, and MB removal efficiency of marble waste powder. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 32, n. 15, p. 10000-10006, 2025.

YU, J.; BAI, L.; FENG, Z.; CHEN, L.; XU, S.; WANG, Y. Waste treats waste: Facile fabrication of porous adsorbents from recycled PET and sodium alginate for efficient dye removal. **Chemosphere**, v. 355, p. 141738, 2024.

Agradecimentos

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