

ADSORÇÃO DE CORANTE CATIÔNICO UTILIZANDO ARGILA BENTONITA: MODELAGEM CINÉTICA E ISOTERMAS

Antonio J. F. Gadelha^{1*}, Clarice O. Rocha¹, Danielly V. L. R. Souto¹, José A. da Silva Júnior¹

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB, Campus Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil, CEP. 58.432-300

*e-mail: antonio.gadelha@ifpb.edu.br

Palavras-Chave: Azul de metileno, remoção, equilíbrio, adsorvente natural.

Introdução

A poluição ambiental por corantes sintéticos representa um problema sério em todo o mundo. A água e o solo são afetados diariamente por enormes quantidades de efluentes descarregados no a partir de áreas industriais como têxteis, fabricação de papel, tingimento de tecidos, coloração de couro, impressão, produtos alimentícios e similares, plásticos e borracha (SHARMA, *et al.*, 2021).

A maioria dessas indústrias usa corantes para dar acabamento no seu produto final. A poluição por corantes de efluentes industriais afeta a saúde humana e o meio ambiente. As tinturas, soluções salinas aquosas de corantes, são usadas para tingimento de tecidos, onde o sal cria um meio adequado que aumenta a afinidade de ligação das moléculas do corante na fibra. No entanto, uma quantidade significativa de aproximadamente 15% (que inclui 1 a 5% de perda na produção e 1 a 10% de perda durante o uso) do corante total permanece não fixada nos processos de tingimento atuais que representam ~ 280 quilotoneladas de corantes perdidos nas águas residuais, anualmente (MISHRA *et al.*, 2021).

Atualmente, mais de 10.000 corantes comerciais estão disponíveis com uma produção estimada de 10^6 toneladas por ano (BULGARIU *et al.*, 2019). No entanto, uma quantidade considerável ($> 15\%$) se perde devido ao processo de tingimento que posteriormente é despejado como efluente, representando uma grande ameaça aos seres vivos e ao meio ambiente (DUTTA *et al.*, 2014).

De acordo com Mishra *et al.* (2021), os corantes são moléculas ionizáveis que contêm diferentes cromóforos e auxiocromos que absorvem luz no espectro visível (400-700 nm) em um comprimento de onda específico. Esses compostos químicos são classificados de acordo com sua fonte de origem (plantas/algas, insetos ou minerais), estrutura do cromóforo (azo, antraquinona, trifenilmetano, ftalocianina, sulfurosos) estrutura (indigóides, piridinas, carotenóides, quinóides, diidropiranos, betalaína, taninos) e aplicação (reativos, ácidos, básicos, dispersos e diretos).

Segundo Oladoye *et al.* (2022), dentre os corantes catiônicos mais utilizados, destaca-se o Azul de Metileno (MB – do inglês – *Methylene Blue*), nome IUPAC (3,7-bis(dimethylamino) phenazathionium chloride), cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 1. O MB se apresenta em estado sólido à temperatura ambiente, em forma cristalina é um dos corantes sintéticos aplicado em abundância para tingir papéis, lã, seda e algodão. Além disso, as indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica também consomem uma grande quantidade de corante MB para suas produções.

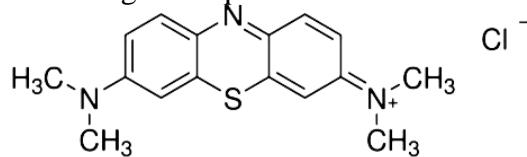


Figura 1: Estrutura molecular do corante azul de metileno.

Entre os métodos mais utilizados para a remoção de corantes, a adsorção se apresenta como uma tecnologia viável, tendo como principais vantagens o baixo custo, operação simples, sem geração de resíduos poluentes e não utiliza solventes tóxicos. Atualmente, os adsorventes mais utilizados são o carvão ativado, zeólita, resina e argila.

A argila bentonita tem muitas vantagens, como baixo custo, ampla distribuição, grande área superficial e de fácil reciclagem e grande aplicabilidade técnica (ZOU *et al.*, 2019). A bentonita, que é uma argila esmectita, é composta de duas folhas tetraédricas de sílica com um Al octaédrico central folha. Tem cargas negativas permanentes que surgem devido à substituição isomórfica de Al^{3+} por Si^{4+} no tetraédrico e Mg^{2+} para Al^{3+} na camada octaédrica. Este trabalho tem como objetivo investigar a capacidade de adsorção de azul de metileno em argila bentonita por meio do estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção comparando o ajuste dos dados experimentais com os modelos matemáticos descritos na literatura.

Material e Métodos

O adsorvente usado neste trabalho foi a argila bentonita chocobofe bruta, obtido no município de Boa Vista-PB. O corante utilizado nos ensaios de adsorção foi o azul de metileno (MB), do qual foi preparada uma solução estoque com concentração de 200 mg/L, a fim de simular um efluente contendo o poluente. A eficiência de adsorção foi avaliada pela quantidade de corante adsorvido (q_t), dado pela Eq. 1:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad \text{Eq. 1}$$

Em que q_t (mg/g) denota a capacidade de adsorção de azul de metileno por grama de adsorvente, C_0 e C_t (mg/L) as concentrações do corante no início e após o tempo t , respectivamente, V o volume da solução, e m a massa de adsorvente (g).

A concentração residual do corante após os ensaios de adsorção (C_t) foram determinados por espectrofotometria na faixa do visível em $\lambda = 664$ nm.

Nos ensaios de equilíbrio de adsorção busca-se avaliar em concentrações diferentes a quantidade do adsorbato retido no adsorvente. Os testes para determinação do equilíbrio de adsorção foram realizados em erlenmeyers contendo um volume de 100 mL de solução de MB em diferentes concentrações: 25, 50, 100, 150 e 200 (mg/L). Utilizando uma massa de adsorvente de 0,05 g, sob temperatura ambiente (25°C) e $\text{pH} = 5,0$. As amostras foram posicionadas em uma mesa agitadora orbital sob agitação constante de 150 rpm por 20 minutos. Em seguida, as amostras foram retiradas, filtradas em papel de filtro quantitativo, sendo tomadas alíquotas de 5 mL para a leitura da absorbância e, consequentemente, a determinação da concentração residual do corante.

Após determinadas as concentrações residuais do corante em cada ensaio, os dados experimentais foram comparados pelo ajuste com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Para investigar a cinética de adsorção do corante, uma quantidade de 0,1 g do adsorvente foi submetida a agitação constante em um agitador orbital a 150 rpm, em um frasco Erlenmeyer contendo 200 mL de solução do corante azul de metileno (MB), inicialmente a uma concentração de 100 mg/L, em temperatura ambiente e sem interferência de outro composto, temperatura ou agitação. Durante o experimento, amostras foram coletadas em diferentes momentos: 0, 60, 180, 300, 420, 600, 900, 1200, 1500 e 1800 segundos. Essas amostras foram posteriormente filtradas e analisadas no espectrofotômetro para determinar suas concentrações residuais de MB.

Após determinadas as concentrações residuais do corante em cada instante, os dados experimentais foram comparados pelo ajuste com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich,

A análise de regressão não-linear dos modelos utilizados foi realizada utilizando o software Origin(Pro), Version 2022. (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.), por meio do Método dos Mínimos Quadrados Não-Linear, sendo os dados experimentais ajustados aos modelos matemáticos, cuja qualidade dos ajustes foi feita pelo Coeficiente de Determinação (R^2).

Resultados e Discussão

A eficiência e aplicabilidade de um adsorvente é determinada pela quantidade de substância (adsorvato) que pode ser retida ou acumulada em sua superfície. Essa medida pode ser descrita pela quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (Q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução a uma determinada temperatura. Uma expressão que relaciona essas grandezas é denominada de isoterma de adsorção. Assim, as isotermas desempenham um papel importante na descrição da interação entre adsorvente de adsorbato.

Os dados experimentais obtidos do equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir, Redlich-Peterson e Freundlich, os quais estão expressos graficamente na Figura 1, relacionando as grandezas Q_e versus C_e .

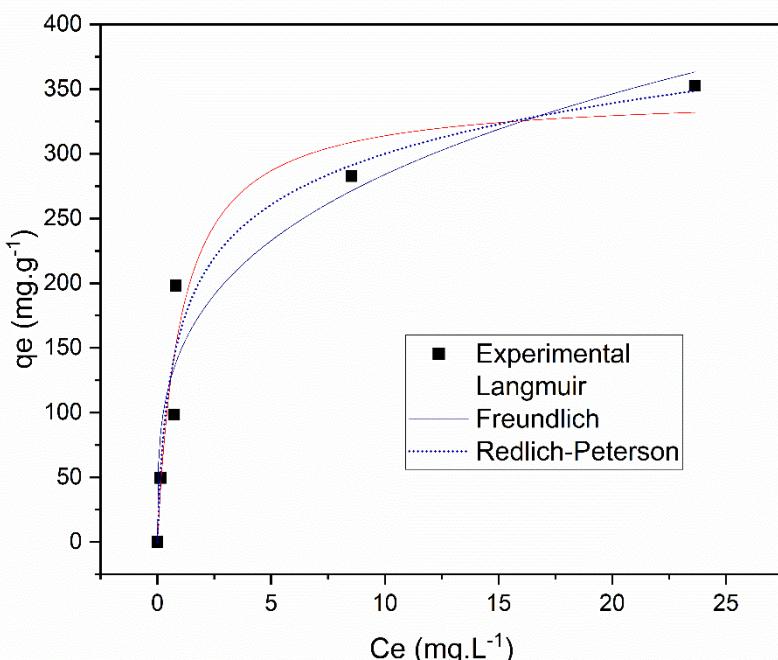


Figura 1: Isotermas de equilíbrio para adsorção de MB em argila bentonita.

Tabela 10: Dados dos modelos de isoterma avaliados.

Model	Equation	Temperature (K)	Model constants			R ²
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)}$	298.15	kL	qm		
			0.959	346.651		0.944
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/nF}$	298.15	kF	nF		
			146.672	3.487		0.934
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$	298.15	kRP	aRP	β	
			478.995	2.609	0.841	0.953

Fonte: Autoria própria (2025).

Os dados experimentais mostraram boa concordância com os modelos de isoterma avaliados, sendo o melhor ajuste para o modelo de Redlich-Peterson ($R^2 = 0.953$). A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero. No presente estudo, β tende a 1, logo o modelo se aproxima do de Langmuir, o qual considera que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada

saturada com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea contendo um número finito de sítios idênticos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas. Esse modelo prevê uma capacidade máxima de adsorção igual a 346,65 mg de MB por grama de adsorvente. Experimentalmente o valor obtido foi de 352,74 mg.g⁻¹.

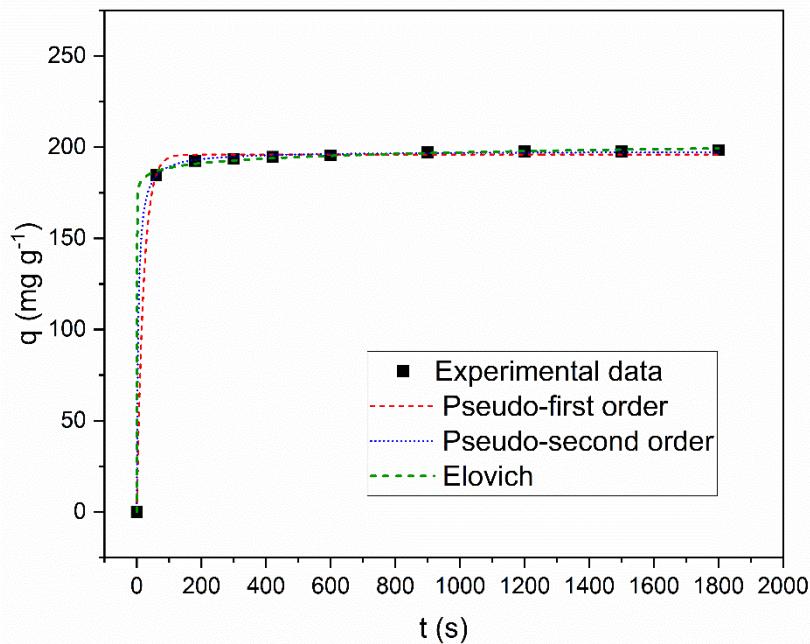


Figura 2: Cinética de equilíbrio para adsorção de MB em argila bentonita.

Tabela 10: Relação entre os parâmetros supracitados e os modelos cinéticos.

Model	Equation	Concentration mg L ⁻¹	Model constants		R ²
Pseudo-first order	$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 \cdot t})$		q₁	k₁	
		100.0	195.935	0.048	0.9991
Pseudo-second order	$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)}$		q₂	k₂	
		100.0	197.723	0.001	0.9998
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t)$		α	β	
		100.0	5.8E+20	0.270	0.9997

Fonte: Autoria própria (2025).

Os dados cinéticos mostram que a adsorção do MB em argila bentonita ocorre de forma rápida, aproximando-se da condição de equilíbrio em torno de 15 minutos. O modelo matemático que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9998$). Segundo Sahoo e Prelot (2020), o modelo cinético de pseudo-segunda ordem baseia-se na suposição de que a etapa limitante da taxa é a adsorção química ou quimissorção. Nessa condição, a taxa de adsorção depende da capacidade de adsorção e não da concentração de adsorbato.

Conclusões

Verificou-se que a argila bentonita apresenta grande potencial para remoção de corante através do processo de adsorção, mostrando uma eficiência de remoção de até de 352,74 mg.g⁻¹. No que se refere ao estudo do equilíbrio de adsorção verificou-se que o modelo de isoterma de Redlich-

Peterson é o que melhor descreve os dados experimentais, com β tendendo a 1, o que implica que a adsorção ocorre em sítios homogêneos, em monocamadas do adsorvato sobre o adsorvente. Assim, assume-se que os sítios de adsorção são energeticamente homogêneos. Quanto à cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem é o que descreve melhor os dados experimentais, o que implica que a etapa limitante da taxa de adsorção é a adsorção química, ou seja, a quimissorção.

Agradecimentos: Os autores agradecem à PRPIPG/IFPB pelo apoio financeiro.

Referências

- BULGARIU, L.; ESCUDERO, L. B.; BELLO, O. S.; IQBAL, M.; NISAR, J.; ADEGOKE, K. A.; ALAKHRAS, F.; KORNAROS, M.; ANASTOPOULOS, I. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: a review. *Journal of Molecular Liquids*. v. 276, p. 728–747. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.001>.
- DUTTA, R.; NAGARJUNA, T. V.; MANDAVGANE, S. A.; EKHE, J. D. Ultrafast removal of cationic dye using agrowaste-derived mesoporous adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 53, n. 48. p. 18558–18567. 2014. <https://doi.org/10.1021/ie5030003>.
- MISHRA, S.; CHENG, L.; MAITI, A. The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 9. p. 1-22. 2021.
- OLADOYE, P. O.; AJIBOYE, T. O.; OMOTOLA, E. O.; OYEWOLA, O. J. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*. v. 16. 100678. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>.
- ORIGIN(PRO), Version 2022. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
- SAHOO, T. R., PRELOT, B., (2020) Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In: BONELLI, B., FREYRIA, F. S., ROSSETTI, I. & SETHI, R. (eds) *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. Amsterdam: Elsevier, pp. 161–222.
- SHARMA, G.; KUMAR, A.; NAUSHAD, M.; THAKUR, B.; VO, D.V.N.; GAO, B.; AL-KHATANI, A.A.; STADLER, F.J. Adsorptional-photocatalytic removal of fast sulphon black dye by using chitin-cl-poly(itaconic acid-co-acrylamide)/zirconium tungstate nanocomposite hydrogel. *J. Hazard. Mater.* 416 p. 125714, 2021.
- ZOU, et al. Desorption regeneration performance of magnetic bentonite after Pb (II) adsorbed. *ChemistrySelect* 4, 1306-1315. 2019.