



COMPÓSITO SINTETIZADO A PARTIR DE RESÍDUO DE MÁRMORE E PET APLICADO À REMOÇÃO DE VERMELHO CONGO

Amanda V. Passos¹; Nathália T. Vieira¹; Lucas D. Paquini¹; Joyce A. Carminati¹; Demetrius Profeti¹, Luciene P. R. Profeti¹.

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

Palavras-Chave: Efluentes, Corantes, Adsorção.

Introdução

O despejo indiscriminado de substâncias tóxicas no meio ambiente é uma problemática cada vez mais discutida. Esse problema decorre do lançamento de águas residuais não tratadas, principalmente provenientes da indústria, o que causa um grande impacto ambiental. Os passivos ambientais geralmente surgem da incapacidade de tratar adequadamente efluentes e resíduos gerados pelos processos produtivos, resultando em graves consequências quando esses materiais são descartados inadequadamente.

Além disso, um dos segmentos industriais que geram grandes quantidades de resíduos é o setor de extração e beneficiamento de rochas ornamentais. Estima-se que cerca de 20% do peso total dos produtos beneficiados se transforme em resíduos, com uma produção global de aproximadamente 5-6 milhões de toneladas por ano (Hamed; Ahmed; Metwally *et al.*, 2014).

Além do setor de rochas ornamentais, o descarte inadequado de plásticos ou polímeros sintéticos têm se tornado problemáticas dos resíduos sólidos urbanos ao meio ambiente, a sua reutilização e a reciclagem de plásticos têm minimizado problemas ambientais diversos por meio de novas aplicações (De Araujo, Mullinari, De Araujo *et al.*, 2015). O polietileno tereftalato (PET) é um termoplástico conhecido por sua maleabilidade a altas temperaturas, resultando em alta resistência mecânica e baixa permeabilidade a gases. Essas propriedades tornam o PET ideal para embalagens, no entanto, durante a fabricação desse material, catalisadores à base de antimônio são comumente utilizados, apresentando preocupações ambientais devido à sua toxicidade.

A indústria têxtil gera efluentes contendo grandes quantidades de corantes considerados tóxicos. Durante o processo produtivo, grandes volumes de água são consumidos para suprir as etapas de lavagem, alvejamento, estamparia e tingimento de tecidos. Durante a execução das etapas citadas, estima-se que cerca de 20% da carga de corantes seja perdida para o ambiente, gerando um enorme contingente de efluentes líquidos (Donkadokula *et al.*, 2020; Guaratini, Zanoni *et al.*, 2000). Um destes corantes é o Vermelho Congo ou Vermelho do Congo (VC), o qual é o sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico, cuja fórmula molecular é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ e massa molar é 696,66 g mol⁻¹. É uma molécula de difícil biodegradação devido a sua estabilidade estrutural, muito utilizado no tingimento de seda, em impressão, na indústria de produção de papel, de borracha, de plásticos e em medicina no diagnóstico de amiloidose (Ribeiro, 2019). É um corante considerado tóxico, suspeito de ser cancerígeno e mutagênico. O descarte no meio



ambiente torna-se difícil sua eliminação, o vermelho congo é um corante de elevada solubilidade em água, e se mantém inalterado durante um longo tempo devido a sua estrutura molecular complexa e estável, o que aumenta ainda mais sua capacidade contaminante (Ribeiro, 2019).

Diante desses desafios, é urgente desenvolver tecnologias eficazes para o tratamento ou eliminação desses corantes nos efluentes industriais. Para que essa tecnologia seja economicamente viável e aplicável em larga escala, deve ser eficiente e de baixo custo operacional (Donkadokula *et al.*, 2020). A adsorção é um método que pode atender às necessidades de viabilidade econômica (Nascimento *et al.*, 2014). A busca por materiais avançados e sustentáveis motiva o desenvolvimento de compósitos que combinem propriedades elétricas, mecânicas e térmicas superiores. A combinação estratégica de componentes visa melhorar as propriedades do compósito. Integrando materiais com características complementares, busca-se criar um material final de alto desempenho, superando as limitações individuais dos componentes (Leite *et al.*, 2023).

A presença de Ca e Mg como catalisadores torna a quebra das ligações poliméricas mais eficaz, o que significa que o PET pode ser decomposto de maneira mais eficiente em seus constituintes básicos. Essa eficiência aprimorada é alcançada devido à interação dos catalisadores com as ligações químicas do polímero. Os íons de cálcio e magnésio atuam cataliticamente, promovendo a cisão das ligações entre os monômeros do PET (Santos, Duarte, Barrozo, Hori *et al.*, 2023). A catálise da pirólise do PET realizada pelo Ca e Mg refere-se ao uso desses elementos como catalisadores durante o processo de decomposição térmica do PET. A presença de cálcio e magnésio como catalisadores visa melhorar a eficiência da pirólise e influenciar as características dos produtos resultantes (Sá *et al.*, 2023).

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a utilização da combinação do material compósito de Ca/Mg – carvão, preparado a partir de polietileno tereftalato (PET) resíduo de mármore como material adsorvente para a remoção do corante vermelho congo em meio aquoso.

Material e Métodos

O material compósito de Ca/Mg proveniente de resíduos de mármore foi sintetizado utilizando carvão obtido por pirólise de resíduos de PET como precursor. O resíduo de mármore foi obtido da indústria local de beneficiamento de rochas ornamentais e as garrafas de PET foram adquiridas em comércio local, especializado em vendas de embalagens para o uso alimentício. O resíduo de mármore foi coletado no momento de corte da rocha, assegurando que não ocorresse mistura com outros resíduos no processo. Em seguida, os materiais foram colocados em uma cápsula de porcelana em proporção 1:1, sendo submetidos ao tratamento térmico com fluxo de N₂, sob temperatura de 600°C.

O compósito foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com a finalidade de identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Para tanto, utilizou-se o detector MCT com um sistema refrigerado por nitrogênio líquido em um sistema Bruker Tensor-27. A faixa de

varredura pelo método de Reflectância Total Atenuada ATR apresentou um intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} usando 32 ciclos de varredura para cada análise.

O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do material adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (Sollins; Robertson; Uehara *et al.*, 1988). O procedimento consiste em preparar um sistema com 0,1 g do compósito produzidos em 10 mL de solução aquosa de NaCl (0,1 mol L^{-1}), sob 11 condições diferentes de pH inicial (2 a 12) ajustados com soluções de HCl (0,1 mol L^{-1}) e NaOH (0,1 mol L^{-1}). Repouso por 24 horas de equilíbrio a 25 °C.

A estabilidade do corante frente ao pH na adsorção foi utilizado solução estoque de VC na concentração de 200 mg L^{-1} em 12 pontos com o pH requerido ajustado com soluções de 0,1 mol L^{-1} de HCl ou NaOH. Posteriormente, essas soluções foram dispersas em um tubo de ensaio na qual ficou em repouso 24hrs sem contato com a luz.

Nos ensaios que avaliaram a influência do pH na adsorção foram utilizadas soluções de VC na concentração de 800 mg L^{-1} com o pH ajustado com soluções de 0,1 mol L^{-1} de HCl ou NaOH. As amostras foram coletadas, separadas por filtração com filtro de seringa e a concentração remanescente para o experimento de pH_{PCZ} e Influência do pH de interesse na solução foi determinada e analisadas em um espectrofotômetro de absorção UV-Vis Thermo-Fischer Scientific™ (GENESYS™ 10S) a um comprimento de onda de 500 nm, através do método de curva de calibração. A capacidade de adsorção foi calculada pela equação 1.

$$q = \frac{(c_i - c_f) \cdot V}{m} \quad (\text{eq. 1})$$

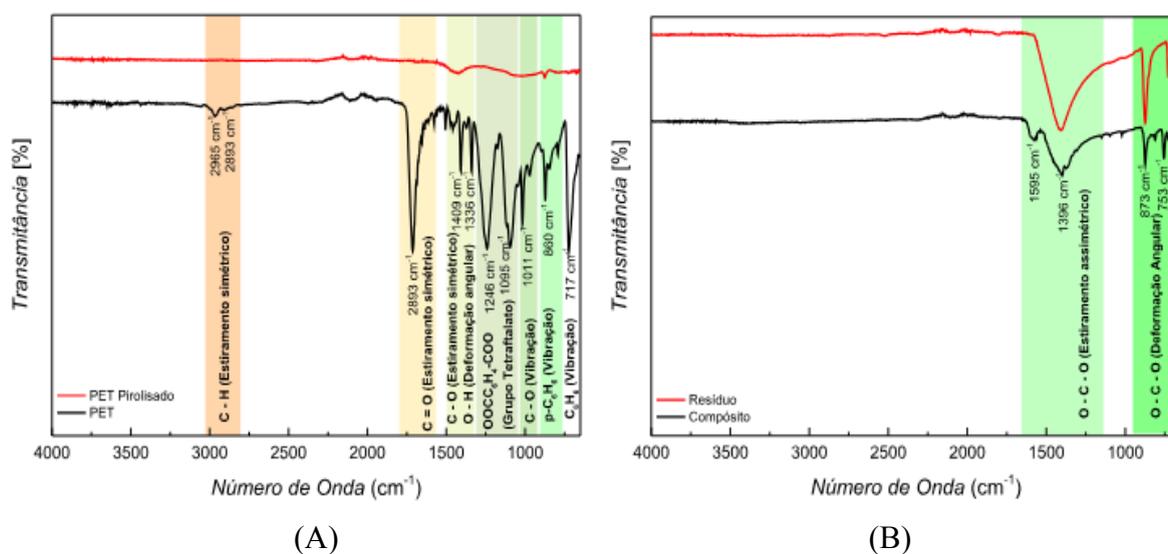
Em que q (mg g^{-1}) corresponde a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa; C_i e C_f (mg L^{-1}) são as concentrações iniciais e finais em solução, respectivamente; V (L) é o volume de solução e m (g) é a massa de adsorvente.

Resultados e Discussão

O compósito preparado foi caracterizado por espectroscopia de FTIR, a qual fornece informações úteis sobre a natureza química das espécies presentes nos materiais. A Figura 1 corresponde a espectros FTIR do material compósito de Ca/Mg – carvão, PET, carvão preparado a partir de PET e do resíduo de mármore. A partir dos espectros pode-se observar a presença de bandas de absorção nos materiais PET e PET pirolisada, que correspondem ao estiramento simétrico ligações -C-H presentes em grupos alifáticos e aromáticos da unidade monomérica (2893 cm^{-1}), também estiramento simétrico do grupo C=O de ésteres (~1720 cm^{-1}), e modos de flexão e vibração do segmento de etilenoglicol (1409 cm^{-1} - 1336 cm^{-1}), grupo tereftalato $\text{OOC}_6\text{H}_4\text{-COO}$ (1246 cm^{-1}), grupo metileno (1095 cm^{-1}), anéis aromáticos (860 cm^{-1}), interação de grupos ésteres polares e anéis de benzeno (717 cm^{-1}) (Pereira, Silva, Lima, Paula, Tommasini *et al.*, 2017). Além disso, os espectros do resíduo de mármore e do compósito possuem grupos referentes ao CaCO_3 (874 cm^{-1}) (Pereira, Silva, Lima, Paula, Tommasini *et al.*, 2017), o qual apresenta característica cristalina e consiste em camadas alternadas de cátions de cálcio e ânions de carbonato, bem como da estrutura cristalina da

dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que é derivada da estrutura cristalina da calcita, possuindo Ca e Mg (Chen, 2023). Estes resultados indicam que o resíduo de PET é um precursor adequado para a produção de carvão.

Figura 1 - (A) Espectros FTIR do PET e PET pirolisado. (B) Espectros FTIR do Resíduo e Compósito.

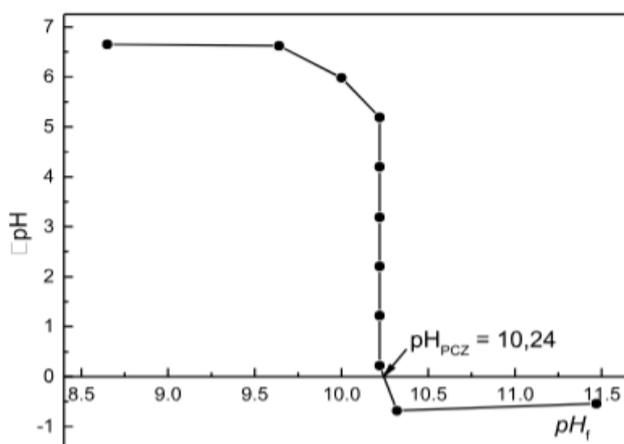


Fonte: Os autores (2024).

Adicionalmente, no espectro do resíduo há bandas mais intensas correspondentes aos grupos funcionais do carbonato da calcita e dolomita. Já no espectro do compósito, as mesmas bandas de absorção surgem, porém com menores intensidades, juntamente com a formação discreta de anéis aromáticos provenientes da pirólise do PET, indicando que houve a combinação dos dois materiais.

A Figura 2 corresponde a um gráfico de variação de pH em função do pH final, para a determinação do pH_{PCZ} referente ao compósito sintetizado.

Figura 2 - pH do ponto de carga zero do material compósito de Ca/Mg – carvão, preparado a partir de Polietileno Tereftalato (PET).



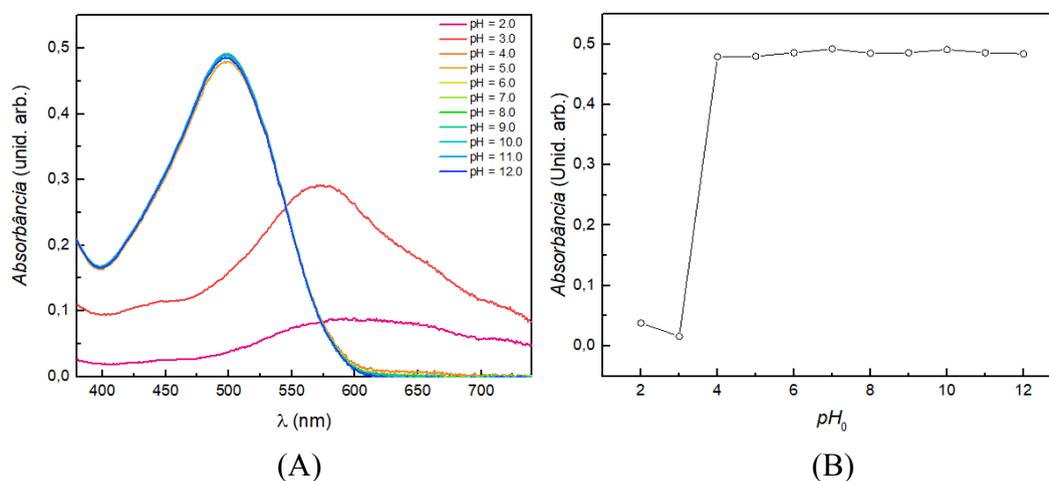
Fonte: Os autores (2024).

A superfície adsorvente revela um pH_{PCZ} de 10,24 (Figura 2), indicando uma carga superficial neutra nesse pH. A determinação do pH no ponto de carga zero foi realizada para verificar o balanço de cargas na superfície do compósito e avaliar em qual pH a superfície do material adsorvente se apresenta sob estado de eletroneutralidade. Este parâmetro permite otimizar o pH empregado no processo de adsorção frente a carga da molécula que será adsorvida, no caso do compósito ser aplicado como material adsorvente. O pH_{PCZ} é a faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, indicando comportamento tampão da superfície. Para valores de pH da solução inferiores ao pH_{PCZ} , ocorre a protonação dos grupos funcionais, resultando em uma carga superficial positiva, a qual favorece a adsorção de espécies aniônicas. Por outro lado, em valores de pH da solução superiores ao pH_{PCZ} , a superfície é carregada com cargas negativas. Neste caso, ocorre a dissociação dos grupos funcionais de caráter ácido e, nesta condição, a adsorção de cátions é favorecida.

O valor do pH da solução é um importante parâmetro no contexto da adsorção, uma vez que modifica a distribuição das cargas presentes na superfície do adsorvente, influenciando, desta forma, o seu comportamento e a sua tendência em adsorver determinadas espécies químicas (Ruthven *et al.*, 1984). Isto posto, se o pH da solução em contato com o material for inferior ao pH_{PCZ} , haverá um predomínio de cargas positivas em sua superfície, o que propicia a adsorção de espécies aniônicas. Em contrapartida, se o adsorvente estiver em contato com uma solução cujo pH é superior ao pH_{PCZ} , a sua superfície ficará negativamente carregada, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas.

No contexto de investigação da influência do pH no processo de adsorção, é importante avaliar o comportamento da molécula do corante em diferentes pH de solução. A Figura 3 corresponde aos espectros de absorção na região do UV-vis e estabilidade do corante em diferentes valores de pH da solução que ele se encontra.

Figura 3 - (A) Espectros de absorção na região de UV-vis e estabilidade do corante frente ao pH da solução. (B) Valores de absorbância das soluções de corante no comprimento de onda de 500 nm em função do pH da solução.

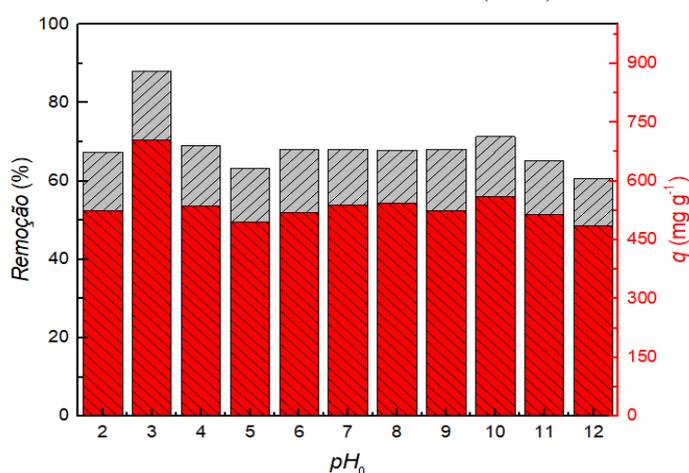


Fonte: Os autores (2024).

No presente estudo, soluções de corante VC foram preparadas sob uma faixa de pH compreendida entre 2,0 a 12,0 e deixadas em repouso sob ausência de luz durante 24h. Nos espectros de absorção no UV-vis mostrados na Figura 3 A, é possível perceber que o corante apresentou um comportamento de estabilidade do grupo cromóforo (transição $n \rightarrow \pi$, do grupo $-N=N-$) dentro de uma faixa de pH = 4,0 - 12,0. Adicionalmente, valores de pH exacerbadamente ácidos foram responsáveis por deslocar o equilíbrio de ionização e protonação da molécula ($pK_a = 4,0$ a 25°C), alterando, portanto, sua identidade espectroscópica original. Isto pôde ser ratificado por meio da alteração da coloração da solução, indo originalmente de vermelho ($\lambda_{\text{máximo}} = 500 \text{ nm}$) para azul ($\lambda_{\text{máximo}} = 560 \text{ nm}$). Em complementaridade ao exposto, na Figura 3B está mostrado o comportamento de absorbância máxima em função do valor de pH do meio. A partir desta, encontra-se a estabilidade da molécula para valores de pH superiores a 4,0, corroborando com o valor de pK_a reportado pela literatura e reiterando a faixa ótima de trabalho a ser conduzida nos experimentos subsequentes.

No estudo da influência do pH da solução na adsorção (Figura 4), o comportamento evidenciado indicou que em todas as condições de pH com remoção do corante pelo compósito se mostrou satisfatória. Partindo disso, percebe-se que o pH impactou minimamente no comportamento de adsorção do corante VC sobre o compósito, atingindo uma remoção média de 66,85% para uma extensa faixa de pH (4,0 - 12,0). Em termos da influência do pH no processo, a distribuição das cargas superficiais do adsorvente é uma função do pH e permite prever a afinidade de uma dada superfície a um poluente, bem como entender grau de ionização de uma determinada molécula em solução aquosa (Ji, 2019). Partindo desse pressuposto, percebe-se que a molécula de VC se apresentou mais favorável à adsorção dentro de uma faixa de pH 4,0 - 10,0, exibindo uma pequena variação nos parâmetros de remoção e carregamento. Isto pode ser atribuído à estabilidade da molécula frente a esta faixa de trabalho. Dessarte, no estudo definiu-se como valores de pH para os estudos posteriores como sendo dentro da faixa de pH entre 5,0 e 8,0, visto que em efluentes reais o ajuste do pH para faixas mais extremas é oneroso e constitui como uma etapa extra no processo de remoção (Mall *et al.*, 2006; Rocha *et al.*, 2012).

Figura 4 - Efeito do pH do material compósito de Ca/Mg – carvão, preparado a partir de Polietileno Tereftalato (PET).



Fonte: Os autores (2024).



Conclusões

O desenvolvimento de novos materiais aplicados à descontaminação de efluentes se tornou essencial para a promoção de processos mais limpos e eficientes. Dessa forma, o preparo e caracterização de materiais voltados à adsorção vem sendo frequentemente conduzidos como meios de se compreender melhor como as propriedades físico-químicas de adsorção irão contribuir para esse impasse. Neste trabalho, foi avaliado a eficiência do compósito de Ca/Mg – carvão, preparado a partir de Polietileno Tereftalato (PET) como material adsorvente do contaminante vermelho congo em soluções aquosas. Foram observados os dados experimentais das caracterizações e condições iniciais. As análises por FTIR foram conduzidas em amostras de compósito indicando que este possui grupos funcionais como a calcita, dolomita e anéis aromáticos provenientes da pirólise do PET. O pH_{PCZ} do material foi determinado como sendo 10,24, indicando que a eletroneutralidade da superfície do adsorvente é conseguida nesta condição de pH da solução em contato com o material, em estabilidade do pH da molécula encontra-se valores de pH superiores a 4,0, corroborando com o valor de pK_a reportado pela literatura e reiterando a faixa ótima de trabalho a ser conduzida nos experimentos subsequentes. A partir dos dados do efeito do pH na adsorção do contaminante, foi possível observar uma remoção média de 66,85% para uma extensa faixa de pH (4,0 - 12,0), a molécula de VC se apresentou mais favorável à adsorção dentro de uma faixa de pH 4,0 - 10,0, também definiu-se como valores de pH para os estudos posteriores como sendo dentro da faixa de pH entre 5,0 e 8,0, Os resultados obtidos mostraram que o compósito de Ca/Mg – carvão, preparado a partir de Polietileno Tereftalato (PET) se mostrou um adsorvente promissor para remoção de efluentes tóxicos.

Agradecimentos

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

Referências

- Ji, B. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7 (3), 103036, 2019.
- Mall, I. D. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, 69 (3), 210-223, 2006.
- Rocha, O. R. S.. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, 35, 1369-1374, 2012.
- Sollins, P.; Robertson, G. P.; Uehara, G. Nutrient mobility in variable-and permanent-charge soils. **Biogeochemistry**, 6, 181–199, 1988.
- Donkadokula, N. Y. A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 19, 543–560, 2020.
- Guaratini, C. C. I.; Zaroni, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, 23, 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**, 20 (4), p. 2370– 2377, 2014.
- Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q., Raulino, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.



Ribeiro, T. R. S. Estudo da adsorção em fase líquida do vermelho congo sobre adsorventes micro e mesoporosos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), **Universidade Federal de Sergipe**, 13-19, 2019.

Ruthven, J. Principle of Adsorption and Adsorption Processes. New York: **John Wiley & Sons**, 464, 1984.

Araujo, M. J. F., Mullinari, D. R., de Araujo, M. V. F. Sorção de óleo diesel a partir da reutilização de garrafas PET. **Cadernos UniFOA**, 10(29), 21-31, 2015.

Pereira, A. P. D. S., Silva, M. H. P. D., Lima, É. P., Paula, A. D. S., Tommasini, F. J. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. **Materials Research**, 20 (2), 411-420, 2017.

Chen, C. Thermodynamic and Kinetic Studies of Dolomite Formation: A Review. **Minerals**, 13 (12), 1479, 2023.

Leite, A. I. D. Desenvolvimento De Compósito Polimérico De Poliestireno, TiO_2 e Cinzas De Caldeira Para Processos De Fotodegradação. Dissertação de Mestrado (Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos). **Universidade Tecnológica Federal Do Paraná**. 90, 2023.

Sá, M. S. Conversão Térmica E Catalítica Do Polietileno Tereftalato Para Obtenção De Hidrocarbonetos E Insumos Químicos Sustentáveis. Dissertação de Mestrado (Mestre em Química). Pró-Reitoria De Pós-Graduação E Pesquisa Programa De Pós-Graduação em Química - **Universidade Federal De Sergipe**. 154, 2023.

Santos, G. E. D. S.; Duarte, C. R.; Barrozo, M. A. S.; Hori, C. E. Otimização das condições de calcinação de um resíduo de dolomita a ser utilizado como catalisador na pirólise de bagaço de malte. **Observatório de la economía latino americana**, 21 (9), 12396-12415, 2023.