

## Avaliação da “Casca de ovo” como adsorvente para Azul de Metileno

### Evaluation of “Eggshell” as an adsorbent for Methylene Blue

Felipe de Mello Gonçalves<sup>1</sup>, André Luiz Tessaro<sup>2</sup>, Rafael Block Samulewski<sup>3</sup>, Augusto Cesar Gracetto<sup>4</sup>

#### RESUMO

Os corantes, de um modo geral, podem apresentar propriedades cancerígenas e elevada toxicidade, contaminando rios e tornando a vida aquática imprópria. Há diferentes maneiras de se remover corantes por métodos, como por exemplo, a adsorção química ou física. A remoção por adsorção mostra-se superior a outras técnicas devido a sua simplicidade de projeto, facilidade de operação e custo dependente do tipo de adsorvente empregado. Neste trabalho, utilizou-se a casca de ovo, descartada de panificadoras de Apucarana, como adsorvente para a remoção de azul de metileno (AM) de soluções aquosas. A adsorção do AM foi monitorada por espectrofotometria no UV-Vis e o corante obedece a Lei de Beer até a concentração de 5,0 mg.L<sup>-1</sup>. A ativação da superfície da casca de ovo foi realizada com NaOH 0,10 mol.L<sup>-1</sup> a 50°C. As cinéticas de adsorção mostram que 90% do AM é adsorvido após 180 min em contato com a solução do corante. A análise das isotermas de Freundlich mostram que a adsorção do AM em casca de ovo é desfavorável, com constantes iguais a  $k = 0,0323$  e  $n = 0,5$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção, azul de metileno, casca de ovo, isotermas.

#### ABSTRACT

Dyes, in general, can have carcinogenic properties and high toxicity, contaminating rivers and making aquatic life unsafe. There are different ways to remove dyes by methods, such as chemical or physical adsorption. Removal by adsorption is superior to other techniques due to its simplicity of design, ease of operation and cost depending on the type of adsorbent used. In this work, eggshells, discarded from bakeries in Apucarana, were used as a reusable material for removing methylene blue (AM) from aqueous solutions. AM adsorption was monitored by UV-Vis spectrophotometry and the dye obeys Beer's Law up to a concentration of 5.0 mg.L<sup>-1</sup>. Eggshell can be used as an adsorbent without treatment, but its greatest adsorption efficiency occurs after being treated with 0.10 mol.L<sup>-1</sup> NaOH at 50°C. The adsorption kinetics show that 90% of the AM is adsorbed after 180 min in contact with the dye solution. The analysis of Freundlich isotherms shows that the adsorption of AM on eggshell is unfavorable, with constant  $k = 0.0323$  and  $n = 0.5$ .

**KEYWORDS:** adsorption; methylene blue; eggshells; isotherms.

## INTRODUÇÃO

Em um estudo realizado pela Agência Brasil em 2019 no Brasil, foi relatado segundo o IBGE que o número de empresas industriais no país havia se aproximado dos 300 mil naquele ano. Dentre essas diversas empresas, existem indústrias como: papel e celulose, couro, têxtil, química, alimentícia, plástico e muitas outras. (AgênciaBrasil, 2021)

<sup>1</sup> Iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil. E-mail: gonalvesf@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2689953783632294>.

<sup>2</sup> Docente no Curso de Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil. E-mail: andretessaro@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7041730332413143>.

<sup>3</sup> Docente no Curso de Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil. E-mail: samulewski@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1426872141867092>.

<sup>4</sup> Docente no Curso de Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil. E-mail: agracetto@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/6580168641383982>.



Dessas indústrias, principalmente a têxtil, há uma grande quantidade de utilização de corantes em seus processos comerciais que posteriormente são descartados indevidamente, provocando um aumento na poluição pluvial, gerando um alto risco de toxicidade e de ser um potencial perigo de bioacumulação. (Contreras *et al.*, 2012).

Os corantes, de um modo geral, podem apresentar propriedades cancerígenas e elevada toxicidade, contaminando rios e tornando a vida aquática imprópria. Logo, é buscado uma forma de remoção destes corantes em águas residuais que seja viável para a empresa, e que se torne sustentável pelo baixo custo e alta eficiência de processo. (Silva *et al.*, 2015).

Atualmente, existem diferentes formas de remover um corante por métodos de tratamentos biológicos ou físico-químicos, tendo como exemplo: adsorção, biossorção, oxidação-redução, coagulação química, filtração por membrana, entre outros. A adsorção, para este caso, se mostra superior a outras técnicas devido a sua simplicidade de projeto, alta facilidade de operação e baixo custo para remoção de azul de metileno em águas residuais, aumentando a qualidade e melhorando os níveis de oxigênio. (Silva *et al.*, 2015).

Por volta dos anos 2000, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA designou o carvão ativado como a melhor tecnologia disponível para remoção de produtos químicos orgânicos. Entretanto, esse adsorvente ainda é muito caro, tanto a regeneração química quanto a térmica de carbono gasto, tornando esse método impraticável em grande escala, além de produzir um efluente adicional que resulta em uma perda considerável do adsorvente, levando há uma busca por materiais alternativos mais baratos e eficientes. (Aksu, 2005)

Neste trabalho, será avaliado o tratamento das casca de ovo para serem reaproveitadas como adsorvente, bem como os modelos cinético e termodinâmico de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para os estudos de adsorção, foi preparada uma solução estoque do corante AM em  $12 \text{ mg.L}^{-1}$ , em água. Todas as demais soluções de AM foram preparadas a partir desta solução estoque, por diluição.

As medidas de variação da concentração das soluções de AM foram realizadas no espectrofotômetro Cary-60, no intervalo de comprimento de onda de 400 nm a 800 nm.

As cascas de ovo utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir do descarte de panificadoras na cidade de Apucarana. As cascas foram lavadas em água corrente sem o uso de sabão ou detergente e a membrana interna foi removida. Depois as cascas foram secadas em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. Em seguida, elas foram trituradas até formar um granulado, com diâmetro médio de 0,5 mm.

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos de plástico não transparente e com tampa, com volume de 150 mL. Durante os ensaios, utilizou-se uma incubadora Shaker refrigerada da Nova Técnica com temperatura controlada, com velocidade de rotação de 60 rpm.

Os ensaios cinéticos foram realizados nas concentrações de  $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$  com temperatura controlada e agitação constante. Alíquotas de solução de AM foram retiradas após 40, 80, 120, 240 e 360 min após iniciado o processo de adsorção. Todos os estudos foram realizados em duplicata.

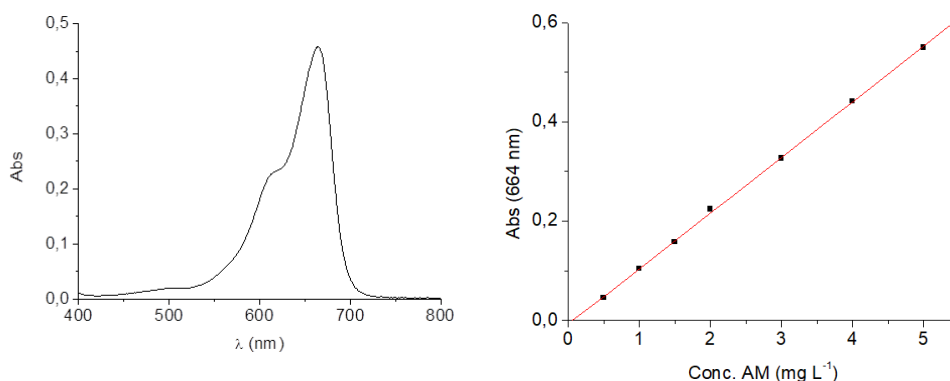
Para as isotermas de adsorção de AM em casca de ovo foram empregadas diferentes concentrações de AM. Com o fim do processo foram retiradas alíquotas e posteriormente suas leituras no espectrofotômetro. Todos os estudos foram realizados em duplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### COMPORTAMENTO DO AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO

O espectro de absorção do AM em água está mostrado na figura 1(a). Ele apresenta uma banda principal com máximo em 664 nm e um ombro em 620 nm. Por ser o comprimento de onda de maior intensidade, todas as análises foram realizadas em 664 nm. Na figura 1(b) está mostrado que no intervalo de 0,0 a 5,0 mg.L<sup>-1</sup>, a absorção do AM é linear e obedece a Lei de Lambert-Beer. Fazendo a regressão linear, é possível determinar que a Absortividade Molar do AM é de 45.000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, com excelente coeficiente de linearidade (R<sup>2</sup>= 0,999).

Figura 1 – (a) Espectro de absorção e (b) curva de calibração do AM em água.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

### AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DAS CASCAS DE OVO

Após a moagem e secagem das cascas de ovo, realizou-se um tratamento químico para a ativação da superfície do adsorvente em meio ácido, básico e neutro. No tratamento químico, as cascas foram mergulhadas em: solução ácida de HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, solução básica de NaOH 0,10 mol.L<sup>-1</sup> e em água destilada, todas em temperatura controlada de 50°C por quatro horas. Na tabela 1 estão apresentadas a porcentagem da eficiência do processo de remoção.

A partir dos dados da tabela acima, é possível afirmar que o tratamento em meio neutro, a 50°C e por quatro horas melhora a adsorção do AM pela casca de ovo. Porém o melhor resultado foi observado após o tratamento em meio básico, aumentando a eficiência de adsorção para 32%. Com o tratamento em meio ácido não foi possível avaliar o desempenho pois este dissolveu o adsorvente.

**Tabela 1 – Desempenho da adsorção após os tratamentos químicos.**

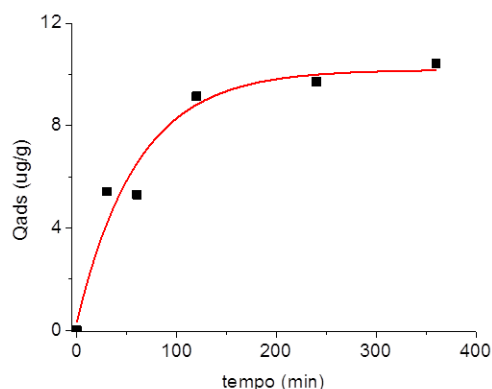
Tipo de tratamento	Adsorção (%)
Sem tratamento	14
Em meio neutro	22
Em meio básico	32

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios de cinética de adsorção do AM em casca de ovo foram realizados retirando alíquotas de AM após determinados tempos. Figura 2 representa uma das cinéticas da quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ ) em função do tempo em minutos.

**Figura 2 – Curvas cinéticas para adsorção de AM em casca de ovo, a 30 °C.**



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Após os ajustes das curvas é possível constatar que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) é o que melhor se adequou aos dados experimentais (curva vermelha mostrada na figura 2). A partir deste resultado, pode-se afirmar que a adsorção do AM em casca de ovo depende somente da concentração do corante. (Júnior e Albuquerque, 2021).

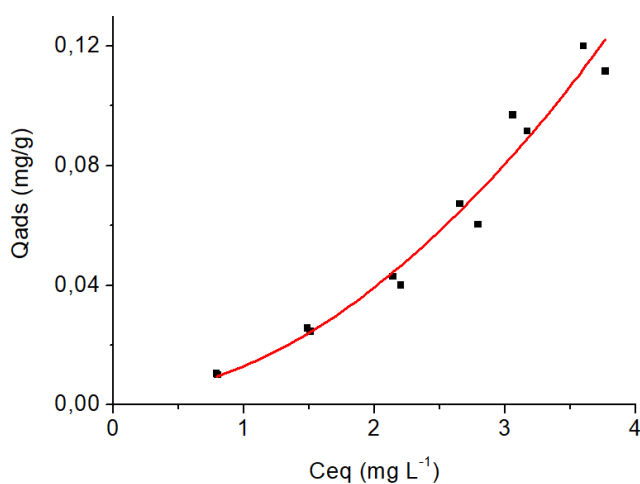
Os ajustes com o modelo de PPO permitiram determinar que a constante de velocidade do processo ( $k_1$ ) é igual a  $0,0180 \text{ min}^{-1}$  (e com erro médio de 0,0040 e com  $R^2$  médio de 0,982). Os ajustes para os demais modelos, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas foram muito diferentes dos pontos experimentais e não serão apresentados neste trabalho.

Através da curva cinética é possível determinar que 90% do processo de adsorção ocorre no tempo de 180 minutos, ou 3 horas.

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram analisadas utilizando-se os modelos de Freundlich e Langmuir (Atkins, 2008; Garção *et al.*, 2021). A figura 3 mostra uma isoterma de adsorção do AM em casca de ovo e o ajuste para a isoterma de Freundlich.

Figura 3 – Isoterma de adsorção de AM em casca de ovo



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Através da figura 3 é possível observar que os valores experimentais de adsorção crescem exponencialmente. Este tipo de comportamento indica que a adsorção de AM em casca de ovo é desfavorável no intervalo de concentração estudado. Por este motivo, não foi possível ajustar o modelo de isoterma de Langmuir. Por este motivo, apresentou-se apenas o ajuste para a isoterma de Freundlich na figura 3 (linha em vermelho).

Os parâmetros encontrados pelo ajuste à isoterma de Freundlich indicam que a adsorção do AM é desfavorável com  $k$  menor que 1 ( $k= 0,0323$ ) e sem a tendência em completar a monocamada de adsorção ( $n=0,5$ ), com um bom coeficiente de correlação linear ( $R^2= 0,969$ ).

Apesar de não ser favorável, a casca de ovo pode ser utilizada como adsorvente, na condição de ser um pré-processo de tratamento, removendo de 14 a 32% do corante presente, reduzindo, desta forma, os custos com o tratamento convencional.

## CONCLUSÃO

O melhor tratamento químico para ativar a adsorção pela casca de ovo é com solução de NaOH a 50°C por quatro horas.

A adsorção do AM em casca de ovo se adequa ao modelo de pseudo-primeira ordem, com constante de velocidade igual a 0,0180 min<sup>-1</sup>.

O tempo de 180 minutos é suficiente para que o adsorvente remova 90% do AM presente na solução.

As isotermas mostram que a adsorção do AM em casca de ovo é desfavorável com uma constante de adsorção de Freundlich de 0,0323.

Os resultados apontam que a casca de ovo não é eficiente como adsorvente.

## Agradecimentos

Agradecemos a equipe do LAMAP que ofereceu todo o suporte para as análises empregando o espectrofotômetro Cary-60 UV-Vis.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

AgênciaBrasil. **IBGE: indústrias empregavam 7,6 milhões de pessoas em 2019**. Brasil: Empresa Brasil de Comunicação. 2021. <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-07/ibge-industrias-empregavam-76-milhoes-de-pessoas-em-2019>>. Acesso em: 10 set. 2023.

CONTRERAS, L.; SEPULVEDA, L. e PALMA, C. Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. **International Journal of Chemical Engineering**. v. 2012. 2012.

SILVA, Denner F.P.; PEREIRA, Ana Laura S., BASTOS, Andrea C. e ROWE, Rosa, V.A. Reaproveitamento do Resíduo da Casca de Ovo na Adsorção de Azul de Metileno. **Anais do 6º Fórum Científico da FUNEC**. Santa Fé do Sul. 2015.

AKSU. Z. Aplicação de Biossorção para a Remoção de Poluentes Orgânicos. Uma Revisão. **Process Biochemistry**, 40. 2005.

JÚNIOR, M.; ALBUQUERQUE, C. DE. Cinética de adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado granulado. 24 f. **Trabalho de Conclusão de Curso** - Universidade Federal do Rio Grande Do Norte, Natal – Rio grande do Norte. 2021. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/40532>>. Acesso em: 14 set. 2023.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1.

GARÇÃO, M. I. L. et al. Estudos de Adsorção de Azul de Metileno em Algodão. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 16499–16507, 2021.