

Avaliação da casca de amendoim para adsorção de azul de metileno em soluções aquosas

Evaluation of peanut shell for methylene blue adsorption in aqueous solutions

Eliezer Silva de Oliveira Lopes¹, André Luiz Tessaro², Rafael Block Samulewski³, Augusto Cesar Gracetto⁴,

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente e com o descarte de efluentes têxteis tem sido constante nos últimos tempos. A poluição de corpos hídricos possui um impacto direto no ecossistema de uma região, prejudicando não apenas a vida aquática, mas também a qualidade de vida dos seres humanos. O presente trabalho avalia a capacidade adsorptiva da casca de amendoim para a remoção do corante azul de metileno (AM) em meio aquoso. A busca por materiais alternativos, sustentáveis e de baixo custo é uma estratégia promissora tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. A casca de amendoim foi escolhida por ser um produto de descarte de indústrias de alimentos. A cinética de adsorção obedece ao modelo de pseudo-segunda ordem, com $k_2 = 0,179 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. As isotermas mostram que a adsorção do AM em casca de amendoim é favorável e com capacidades máximas de adsorção de $1,75 \pm 0,8 \text{ mg.g}^{-1}$ (K_L) para isoterma de Langmuir e para isoterma de Freundlich um $K_F = 3,44 \pm 0,34$. 90% do AM é adsorvido em casca de amendoim no tempo de 90 minutos, mostrando que o mesmo é um material com grande potencial adsorptivo.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, azul de metileno, casca de amendoim, isotermas.

ABSTRACT

Concerns about the environment and the disposal of textile effluents have been constant in recent times. Pollution of water bodies has a direct impact on the ecosystem of a region, harming not only aquatic life but also the quality of life of humans. This study assesses the adsorptive capacity of peanut shells for the removal of methylene blue dye (MB) in aqueous media. The search for alternative, sustainable, and low-cost materials is a promising strategy from both an economic and environmental perspective. Peanut shells were chosen because they are a byproduct of the food industry. The adsorption kinetics follows the pseudo-second-order model with $k_2 = 0,179 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Isotherms show that the adsorption of MB on peanut shells is favorable, with maximum adsorption capacities of $1,75 \pm 0,8 \text{ mg.g}^{-1}$ (K_L) for the Langmuir isotherm and $K_F = 3,44 \pm 0,34$ for the Freundlich isotherm. 90% of MB is adsorbed on peanut shells within 90 minutes, indicating its significant adsorptive potential.

KEYWORDS: Adsorption, methylene blue, peanut shell, effluents, kinetic models.

¹ Aluno de Iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: elopes@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8928354552100927>.

² 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>.

³ 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>.

⁴ 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>.

INTRODUÇÃO

A poluição das águas de rios e mananciais é uma problemática muito presente e constante desde o início do último século, principalmente com o avanço dos processos industriais. Um ramo industrial que prejudica o meio ambiente são as indústrias têxteis, liberando uma grande quantidade de resíduos líquidos pigmentados (KHAN, 2023). A contaminação e poluição das águas com corantes oriundos dos processos de tingimento, em particular o azul de metileno, um corante catiônico de uso muito frequente no setor têxtil, oferece um risco acentuado ao meio ambiente como um todo.

Estes processos de tingimento sofrem com uma perda de 10-15% dos corantes empregados, e a falta de tratamento influi diretamente no impacto ambiental. A presença de pigmentos ocasiona um aumento na demanda de oxigênio (DQO), reduzindo a quantidade de oxigênio disponível para os organismos aeróbios. Além disso, os produtos de degradação do pigmento azul de metileno podem ser mutagênicos e cancerígenos (SHITU, 2014).

A implementação de sistemas de tratamento de efluentes com adsorventes alternativos é uma alternativa simples e de baixo custo, reaproveitando materiais orgânicos oriundos de processos agroindustriais ou de indústrias de alimentos (LIU, 2011). Neste trabalho, avaliou-se o uso da casca de amendoim como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno em meio aquoso através das isotermas de Freundlich e de Langmuir.

No presente trabalho buscou-se avaliar o melhor tratamento para a casca de amendoim bem como determinar suas capacidades de adsorção, caracterizando suas cinéticas de adsorção e termodinâmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As cascas de amendoim utilizadas neste trabalho foram adquiridas comercialmente e as variações de marcas e tipos de amendoim não foram consideradas no estudo.

As soluções estoque de AM foram preparadas a partir do sólido (MERCK, 80%), dissolvidas em água destilada em concentração de 12 mg.L^{-1} e reservadas no escuro. Todas as soluções utilizadas para este trabalho foram preparadas a partir da solução estoque, por diluição.

As análises foram monitoradas por varredura, utilizando o espectrofotômetro Cary-60, e tomando como referência o comprimento de onda de 664 nm.

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em uma incubadora shaker refrigerada modelo NT 715 da NovaTécnica, com parâmetro de rotação fixado em 60 RPM e temperatura controlada.

Os ajustes aos modelos matemáticos das curvas cinéticas e de adsorção foram realizados utilizando o software Origin® 6.0.

PREPARO E TRATAMENTO DAS CASCAS DE AMENDOIM

As cascas foram separadas das amêndoas e submetidas a uma secagem em uma estufa, a 80°C por 2 h, para retirar umidade. Em seguida elas foram moídas utilizando um moedor elétrico até atingir um tamanho médio de 0,5 mm.

As cascas de amendoim passaram por diferentes tratamentos químicos: em meio ácido com HCl 0,5 mol.L⁻¹, em meio básico com NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e em meio neutro usando apenas H₂O, durante um período de 4 h em banho maria com temperatura controlada em 50°C. Posteriormente, as amostras de casca de amendoim foram lavadas com água destilada à temperatura ambiente e levadas para a estufa a 60°C por 12 h (GARÇÃO, 2021 e MIMURA, 2013).

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção foram realizadas nas concentrações de 2,5 mg.L⁻¹ e de 4,5 mg.L⁻¹. As alíquotas foram retiradas após decorrido o tempo de 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Os ensaios foram realizados em duplicata. (GARÇÃO, 2021 e MIMURA, 2013).

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

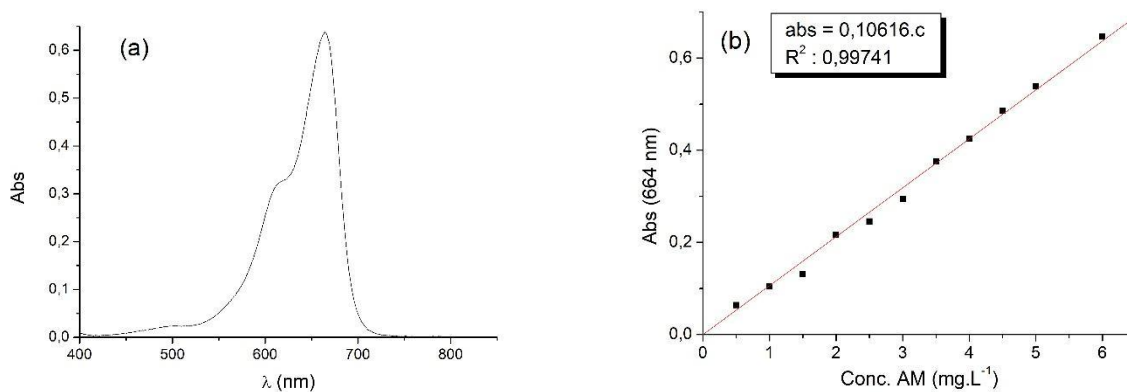
As isotermas de adsorção foram realizadas variando-se a concentração de AM e mantendo-se massa fixa de casca de amendoim. As alíquotas analisadas foram retiradas após decorrido o tempo de 120 min.

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 6,0 mg.L⁻¹, a absorção do AM é linear e obedece a Lei de Lambert-Beer.

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 AMENDOIM

Segundo ROBINSON (2001), a adsorção é um fenômeno superficial e a trituração da matriz adsorvente é importante porque promove um aumento na sua área superficial e, conseqüentemente, aumenta a eficiência do processo de adsorção.

Após a moagem e tratamento químico do adsorvente em meio ácido, básico e neutro, avaliou-se o desempenho da casca de amendoim na adsorção do AM. Na tabela 1 estão apresentadas a porcentagem da eficiência do processo de remoção.

Tabela 1 – Desempenho da adsorção após os tratamentos químicos.

Tipo de tratamento	Adsorção (%)
Ácido	50
Básico	66
Neutro	88

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

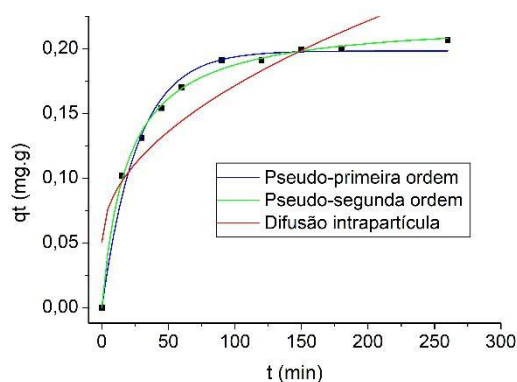
A partir dos dados da tabela acima, é possível afirmar que o tratamento em meio neutro, a 50°C e por duas horas foi o mais eficiente, absorvendo 88% do AM presente na solução. O tratamento em meio ácido foi o menos eficiente, logo ele foi descartado.

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios de cinética de adsorção do AM em casca de amendoim foram realizados para duas concentrações iniciais de AM: 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹. A avaliação do modelo cinético foi realizada com base em três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (JUNIOR, 2021).

Na Figura 2 está mostrada uma curva cinética para a adsorção de AM em casca de amendoim (qt) em função do tempo (t) e os três comportamentos cinéticos estudados.

Figura 2 – Curvas cinéticas para adsorção de AM em casca de amendoim



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Após os ajustes das curvas é possível constatar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem obteve a melhor adequação aos dados, com o melhor coeficiente de correlação linear ($R^2 = 0,992$), com constante de velocidade $k_2 = 0,179 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$,

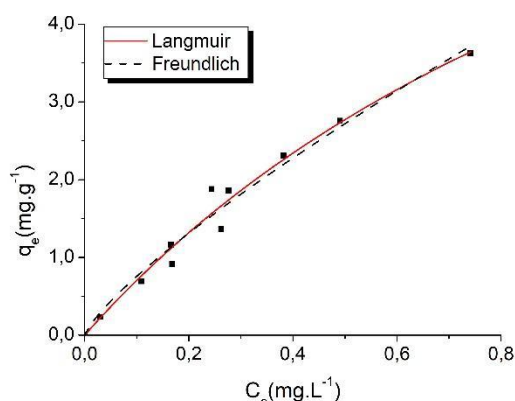
indicando que a adsorção depende tanto da concentração de AM quanto da quantidade de adsorvente. Os ajustes com o modelo de pseudo-primeira ordem também apresentam bons ajustes ($R^2= 0,991$) porém isso não foi verdadeiro para todas as cinéticas analisadas. O modelo de difusão intrapartículas não se adequou satisfatoriamente.

Do ponto de vista molecular pode-se sugerir que a casca de amendoim, por ser um material fibroso e pouco compacto, favorece que a mesma contribua para o processo cinético de adsorção, mesmo se tratando de um adsorvente sólido. A partir da figura 2, pode-se afirmar que o tempo de 90 minutos é suficiente para garantir cerca de 90% da adsorção do AM.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram analisadas utilizando-se os modelos de Freundlich e Langmuir (GARÇÃO, 2021, CASTELLAN, 2008). A figura 3 mostra uma isoterma de adsorção do AM em casca de amendoim com os ajustes para as duas isotermas estudadas.

Figura 3 – Isotermas de 360 minutos



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Através da figura 3 é possível observar que, no intervalo de concentração estudado, os dois modelos de isoterma se adequam aos pontos experimentais.

Os parâmetros encontrados pelo ajuste à isoterma de Freundlich indicam que a adsorção do AM é favorável com K_F maior que 1 ($K_F= 3,44 \pm 0,34$) e com tendência de formar a monocamada de adsorção ($n= 0,7 \pm 0,1$), com um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,883.

Por outro lado, os parâmetros encontrados com o ajuste à isoterma de Langmuir mostram que a adsorção do AM em casca de amendoim, apresenta uma constante de equilíbrio (K_L) igual a $1,75 \pm 0,8 \text{ mg.g}^{-1}$ e uma quantidade máxima de adsorção de $6,2 \pm 0,8$ mg de AM por grama de casca de amendoim, com um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,884.

CONCLUSÃO

O melhor tratamento para ativar a casca de amendoim é com água a 50°C por quatro horas.

A adsorção do AM em casca de amendoim se adequa ao modelo de segunda ordem, com constante de velocidade igual a $k_2 = 0,179 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. O tempo de 90 minutos é suficiente para adsorver 90% do AM presente na solução.

As isotermas mostram que a adsorção do AM em casca de amendoim é favorável e com capacidades máximas de adsorção de $1,75 \pm 0,8 \text{ mg.g}^{-1}$ pelo modelo de Langmuir e capacidade máxima de Freundlich, $K_F = 3,44 \pm 0,34$.

A casca de amendoim apresentou um grande potencial adsorptivo, mostrando-se um material alternativo e viável.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC editora, 2008.

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.

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

KHAN, W. U. *et al.* A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 100829, jan. 2023.

LIU, Tonghao *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** (online), v. 90, p. 197–203, 1 fev. 2012.

MIMURA, A. M. S. *et al.* Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010.

ROBINSON, T. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2824–2830, jun. 2002.

SHITU, Abubakar & A., Ibrahim. Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent: A Review. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 4, n. 1, p. 91–102, 2014.