

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DANIEL UCHÔA QUINTELA

**UTILIZAÇÃO DA CONCHA DE SURURU (*Mytella falcata*) NA REMOÇÃO DE  
CORANTES DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Maceió - AL  
2020

DANIEL UCHÔA QUINTELA

**UTILIZAÇÃO DA CONCHA DE SURURU (*Mytella falcata*) NA REMOÇÃO DE  
CORANTES DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili  
Coorientador: Dr. José Leandro da Silva Duarte

Maceió

2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

- Q7u Quintela, Daniel Uchôa.  
Utilização da concha de sururu (*Mytella falcata*) na remoção de corantes de solução aquosa / Daniel Uchôa Quintela. – 2020.  
88 f. : il. color.
- Orientador: Lucas Meili.  
Co-orientador: José Leandro da Silva Duarte.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2020.
- Bibliografia: f. 72-83.  
Apêndices: f. 84-87.
1. Biossorventes. 2. Indústria têxtil - Efluentes. 3. Águas residuais - Purificação. 4. Moluscos. 5. Adsorção. 6. Corantes. I. Título.

CDU: 667

Daniel Uchôa Quintela

**UTILIZAÇÃO DA CONCHA DE SURURU (*Mytella falcata*) NA  
REMOÇÃO DE CORANTES DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

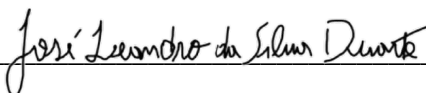
Aprovada em: Maceió, 19 de Fevereiro de 2020.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador – PPGEQ/UFAL)



---

Dr. José Leandro da Silva Duarte (Coorientador – PPGEQ/UFAL)



---

Profª. Drª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL)



---

Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva (IQB-UFAL)

*A Deus pelo dom da vida e a minha  
família, por estar sempre ao meu lado.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus e a Maria Santíssima por me concederem saúde e coragem para a concretização de mais uma etapa em minha vida.

Aos meus Pais, que sempre foram meu alicerce e incentivadores, sempre me ajudando no que fosse preciso, e me ensinando o caminho da bondade, honestidade e respeito.

Aos meus irmãos, por todo incentivo e auxílio concedidos.

A minha noiva e sua família, por todo o apoio e incentivo durante todo este tempo.

Aos amigos do mestrado, em especial, Daniely Carlos, Wedja Vieira, Rosana Correia, Elvio Nascimento, Jorge Luiz e Rafael Holanda, por todo o período de convivência e descontração vividos ao longo desses dois anos.

Aos meus amigos da Igreja Divino Espírito Santo, pelo companheirismo e por me proporcionar momentos de alegria diante de todas as circunstâncias.

A todos os professores que passaram em minha vida até o presente momento, sendo fonte de sabedoria e motivação para que tornemos profissionais cada vez mais capacitados. Em especial ao Prof. Dr Lucas Meili por toda orientação prestada para a elaboração dos trabalhos desenvolvidos, desde a graduação, sendo de grande valia para meu crescimento pessoal e profissional. Ao meu Coorientador Dr. José Leandro da Silva Duarte por todo apoio incondicional prestado, sendo sempre solícito as minhas dúvidas e angústias. Sei que sempre estarão dispostos a me ajudar no que for preciso.

Aos amigos/ família LAPRO (Laboratório de Processos), em especial a Daniely Carlos (Dani), Alessandra Honjo (Alê), Anamália Silva (Ana), Pollyana Vanessa (Poly), Társila Santos, Erica Porto, Prof. Leonardo Mendonça (Léo), Brunna Lustosa, Douglas Phelipe, Flávio Wanderley, Kleber Jean, Luciane Cavalcante, Luana Tássia, Mateus Silva, Melquesedeque Quintino (Melque), Rafaela Gabriel (Rafa) e Grazielle Emanuella (Grazi) que me ajudaram e me apoiaram durante este tempo, sempre deixando o clima mais descontraído e alegre.

A todos os técnicos de laboratórios que de alguma forma me auxiliaram neste trabalho, seja com as análises de caracterização do material, bem como no manejo de equipamentos e vidrarias. Lenivaldo Valério do LSCat – UFAL, responsável pela análise de DRX. Valcilaine Barbosa da TECNANO – UFAL, responsável pela análise EDX. Thatiane Veríssimo do GCar – UFAL, responsável pela análise de FTIR. Prof. Ana Rúbia do LCMMat – UFAL, responsável

pelo MEV. Bruno Barros do LSCat – UFAL, responsável pela análise TG/DTG. Felipe Duarte do LASSOP – UFAL por todo o auxílio prestado durante todos os experimentos realizados.

Ao LASSOP – UFAL (Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos) e LEAP – UFAL (Laboratório de Eletroquímica Aplicada) pelo acolhimento e empréstimos de equipamentos e materiais para a realização dos experimentos.

A todos que participaram direta ou indiretamente dessa jornada, muito obrigado!

## RESUMO

Os corantes são substâncias amplamente utilizadas nas indústrias, seja para o tingimento de fibras têxteis, conferir coloração aos alimentos, cosméticos, automóveis entre outras aplicações. Quando em contato com os recursos hídricos, alguns corantes, podem causar sérios danos à fauna e a flora, oferecendo risco também aos seres humanos. Como forma de reduzir a quantidade destas substâncias nos efluentes, o presente trabalho utiliza as conchas de sururu (*Mytella falcata*), para a remoção de cinco corantes (fucsina ácida, auramina o, fucsina básica, verde malaquita e violeta cristal) em solução aquosa. Inicialmente foram realizados testes de afinidade destes corantes com os materiais *in natura* e tratados termicamente (pirolisado e calcinado), em seguida, foram definidos e escolhidos o melhor adsorbato e o melhor material adsorvente, dando prosseguimento aos estudos. O agente adsorvente *in natura* foi caracterizado via análise térmica (TG/DTG), espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX). Nos testes de adsorção em banho finito foram obtidos percentuais de remoção acima de 90%. A capacidade máxima de adsorção da concha *de Mytella falcata* atingiu valor de 539,24 mg.g<sup>-1</sup> a 60° C, sendo esta superior à obtida por diversos materiais semelhantes, aplicados para a remoção de corantes de solução aquosa. Os resultados do estudo cinético indicaram que o processo segue o modelo de pseudossegunda ordem e que o mecanismo de adsorção se baseia em múltiplas etapas, difusão em bulk, difusão intrapartícula e, finalmente, difusão em microporos. Os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de Sips, com maiores valores de R<sup>2</sup> e menores valores de erro médio relativo (ARE) para todas as temperaturas estudadas (30, 40, 50 e 60°C). O teste de regeneração/reutilização via foto-regeneração ultravioleta indicou que o agente adsorvente manteve valores de porcentagem de remoção acima dos 85% para os 5 ciclos avaliados. Os estudos termodinâmicos sugeriram que a adsorção é endotérmica, regido por um processo de quimissorção e que houve modificações estruturais na superfície do sólido. Em suma, as conchas de sururu foram aplicadas com sucesso na remoção do corante verde malaquita da água, demonstrando ser um bioadsorvente alternativo promissor.

**Palavras-chave:** bioadsorvente, efluente têxtil, tratamento de água, molusco, adsorção.



## ABSTRACT

Dyes are substances widely used in industries, whether for dyeing textile fibers, coloring food, cosmetics, automobiles and other applications. When in contact with water resources, some dyes can cause serious damage to fauna and flora, also offering risk to humans. As a way to reduce the amount of these substances in the effluents, the present work uses the sururu shells (*Mytella falcata*), for the removal of five dyes (acid fuchsin, auramine o, basic fuchsin, malachite green and crystal violet) in aqueous solution. Initially, affinity tests of these dyes were carried out with the raw materials and heat treated (pyrolysed and calcined), then the best adsorbate and the best adsorbent material were defined and chosen, continuing the studies. The natural adsorbent agent was characterized via thermogravimetric analysis (TG/DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS). In the adsorption tests in finite bath, removal percentages above 90% were obtained. The maximum adsorption capacity of the *Mytella falcata* shell reached a value of 539.24 mg.g<sup>-1</sup> at 60° C, which is higher than that obtained by several similar materials, applied for the removal of dyes from aqueous solution. The results of the kinetic study indicated that the process follows the pseudo-second order model and that the adsorption mechanism is based on multiple stages, bulk diffusion, intraparticle diffusion and, finally, microporous diffusion. The balance data were better adjusted to the Sips model, with higher values of R<sup>2</sup> and lower values of relative average error (ARE) for all temperatures studied (30, 40, 50 and 60°C). The regeneration/reuse test by ultraviolet photo-regeneration indicated that the adsorbent agent maintained removal percentage values above 85% for the 5 cycles evaluated. Thermodynamic studies suggested that the adsorption is endothermic, governed by a process of chemisorption and that there were structural changes on the surface of the solid. In short, the sururu shells have been successfully applied to remove the malachite green dye from the water, proving to be a promising alternative biosorbent.

**Keywords:** biosorbent, textile effluent, water treatment, mollusk, adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – <i>Mytella falcata</i> : (a) concha do sururu, (b) sururu .....	20
Figura 2 – Classificação sistemática da <i>Mytella falcata</i> .....	21
Figura 3 – Conchas de sururu descartadas no meio ambiente – Comunidade Sururu de Capote - Maceió/AL .....	21
Figura 4 – Ilustração do processo adsorptivo num estado inicial e após adsorção (em equilíbrio) .....	22
Figura 5 – Mecanismos de adsorção: (1) difusão das moléculas de adsorvato através da solução, (2) adsorção do adsorvato na superfície adsorvente, (3) difusão das moléculas do adsorvato no interior poro .....	23
Figura 6 – Isotermas de adsorção .....	27
Figura 7 – Fluxograma de atividades desenvolvidas.....	37
Figura 8 – Comunidade Sururu de Capote, Maceió/AL: (a) lagoa Mundaú, (b) sururu após o cozimento, (c) separação da carne e da concha do sururu, (d) carne do sururu separada .....	39
Figura 9 – Conchas de <i>Mytella falcata</i> : (a) antes do tratamento; (b) depois de trituradas e peneiradas .....	40
Figura 10 – Esquema do Processo de Pirólise .....	40
Figura 11 – Concha de sururu: (a) pirolisada; (b) pirolisada e triturada .....	41
Figura 12 – Concha de <i>Mytella falcata</i> após o processo de calcinação .....	41
Figura 13 – Teste de afinidade de adsorção .....	44
Figura 14 – Curva termogravimétrica da concha de <i>Mytella falcata</i> .....	50
Figura 15 – FTIR da concha de <i>Mytella falcata</i> .....	51
Figura 16 – Difratoograma de raios-X da concha de <i>Mytella falcata</i> .....	53
Figura 17 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das conchas de <i>Mytella falcata</i> : (a) textura compacta do material, (b) (c) superfície heterogênea, (d) (e) (f) estrutura lamelar do material .....	54

Figura 18 – Espectro de absorbância no UV-Vis e curva padrão do corante verde malaquita puro.....	56
Figura 19 – Espectros de absorbância do corante verde malaquita antes e depois do processo adsorativo .....	57
Figura 20 – Porcentagem de remoção dos corantes (fucsina ácida, auramina, fucsina básica, verde malaquita e violeta cristal) por conchas de <i>Mytella falcata in natura</i> e pirolisadas.....	58
Figura 21 – Remoção do corante verde malaquita por conchas de <i>Mytella falcata</i> em função do tamanho de partícula do adsorvente .....	59
Figura 22 – Remoção e capacidade de adsorção do corante verde malaquita em função da dosagem de adsorvente .....	60
Figura 23 – Capacidade de adsorção do corante verde malaquita em função do tempo de contato e curvas de ajuste de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem .....	61
Figura 24 – Dados cinéticos ajustados ao modelo de difusão intrapartícula.....	62
Figura 25 – Isotermas de adsorção em 4 diferentes temperaturas: (a) 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C e (d) 60°C.....	63
Figura 26 – Teste de regeneração .....	67
Figura 27 – Curvas padrão dos corantes: (a) Fucsina Ácida; (b) Auramina O; (c) Fucsina Básica; (d) Violeta Cristal .....	84
Figura 28 – Espectros de absorbância UV-VIS dos corantes antes e depois do processo adsorativo: (a) Fucsina Ácida; (b) Auramina O; (c) Fucsina Básica; (d) Violeta Cristal .....	85
Figura 29 – Soluções antes a após o processo de adsorção: (a) Fucsina ácida; (b) Auramina O; (c) Fucsina básica; (d) Verde Malaquita; (e) Violeta Cristal.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetro de equilíbrio (RL) e isoterma correspondente.....	29
Tabela 2 – Classificação dos corantes, características e substratos.....	33
Tabela 3 – Características químicas do corante verde malaquita.....	34
Tabela 4 – Características dos corantes utilizados neste trabalho.....	38
Tabela 5 – Picos característicos da concha de <i>Mytella falcata</i> .....	52
Tabela 6 – Composição elementar da concha de <i>Mytella falcata</i> .....	55
Tabela 7 – Fator de diluição para análises de absorvância e comprimento de onda máximo para cada corante.....	56
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.....	61
Tabela 9 – Parâmetros das isotermas de adsorção.....	65
Tabela 10 – Comparação da capacidade de adsorção ( $q_{máx}$ ) na remoção de vários corantes de materiais adsorventes.....	66
Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\overline{Y}_{i,exp}$	Média dos valores obtidos experimentalmente
$\Delta G^{\circ}$	Energia livre de Gibbs ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\Delta H^{\circ}$	Entalpia ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\Delta S^{\circ}$	Entropia ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$a_{RP}$	Constante da isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) <sup><math>\beta</math></sup>
$C_0$	Concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_e$	Concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$k_1$	Constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante cinética de pseudossegunda ordem ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_{adm}$	Constante adimensionalizada
$k_d$	Constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$ )
$K_F$	Constante de Freundlich [ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})^{1/n}$ ]
$K_L$	Constante de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$K_{RP}$	Constante de Redlich-Peterson ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$K_S$	Constante de Sips ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$m_s$	Parâmetro da isoterma de Sips que caracteriza a heterogeneidade do sistema
$n_a$	Constante relacionada à intensidade de adsorção
$n_p$	Número de parâmetros do modelo
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_{m\acute{a}x}$	Quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade adsorvida em um tempo t ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$R^2$	Coefficiente de determinação
$R^2_{aju}$	Coefficiente de determinação ajustado
$Y_{i,exp}$	Valor obtido experimentalmente

$y_{i,mod}$	Valor previsto pelo modelo
$\beta_{RP}$	Parâmetro adimensional da isoterma de Redlich-Peterson
AIC	Critério de Akaike
ARE	Erro médio relativo
dp	Diâmetros de partícula
DRX	Difração de raios-X
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier
GCar	Grupo de Catálise e Reatividade Química
I	Constante relacionada à espessura da camada limite ( $mg.g^{-1}$ )
LASSOP	Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos
LCMMat	Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais
LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores
LTBA	Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos
m	Massa do adsorvente (g)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Número de pontos experimentais
R	Constante universal dos gases ( $8,314 J.mol^{-1}.k^{-1}$ )
RL	Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio
T	Temperatura (K)
t	Tempo (min)
TECNANO	Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas
TG	Análise térmica ou termogravimétrica
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UV-VIS	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

V

Volume de solução (L)

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1	Geral.....	19
2.2	Específicos .....	19
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
3.1	Concha de Sururu ( <i>Mytella falcata</i> ).....	20
3.2	Fenômeno de Adsorção .....	22
3.3	Cinética de Adsorção .....	24
3.3.1	Modelo de pseudoprimeira ordem .....	24
3.3.2	Modelo de pseudossegunda ordem.....	25
3.3.3	Modelo de difusão intrapartícula .....	26
3.4	Isotermas de Adsorção.....	26
3.4.1	Modelo de Langmuir .....	28
3.4.2	Modelo de Freundlich.....	29
3.4.3	Modelo de Redlich-Peterson.....	30
3.4.4	Modelo de Sips .....	31
3.5	Corantes .....	31
3.5.1	Classificação dos Corantes .....	32
3.5.2	Verde malaquita.....	34
3.6	Revisão da Literatura: Adsorção de Corantes em Soluções Aquosas .....	34
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
4.1	Adsorvatos .....	37
4.2	Adsorvente .....	38
4.3	Caracterização do adsorvente .....	41
4.3.1	Análise térmica (TG/DTG).....	42
4.3.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	42
4.3.3	Difração de raios-X (DRX).....	43
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
4.3.5	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	43
4.4	Testes Preliminares de Adsorção .....	44
4.4.1	Testes de afinidade.....	44



4.4.2	Influência do tamanho de partícula e da dosagem do adsorvente.....	45
4.5	Cinéticas de Adsorção .....	46
4.6	Isotermas de Adsorção.....	46
4.7	Avaliação Estatística dos Ajustes .....	47
4.8	Teste de Regeneração <i>in situ</i> .....	48
4.9	Parâmetros Termodinâmicos .....	49
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>50</b>
5.1	Caracterização do Material Adsorvente <i>in natura</i> .....	50
5.1.1	Análise térmica (TG/DTG).....	50
5.1.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	51
5.1.3	Difração de raios-X (DRX).....	52
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
5.1.5	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	54
5.2	Testes Preliminares de Adsorção.....	55
5.2.1	Testes de Afinidade .....	55
5.2.2	Influência do tamanho de partícula e da dosagem do adsorvente.....	58
5.3	Cinética de Adsorção.....	60
5.4	Isotermas de Adsorção.....	63
5.5	Teste de regeneração/reutilização <i>in situ</i> .....	67
5.6	Termodinâmica .....	68
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>69</b>
<b>7.</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>71</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>84</b>
	<b>TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS.....</b>	<b>88</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente urbanização e industrialização em todo o planeta levou a humanidade a despertar sobre os riscos ao meio ambiente e à saúde pública gerados por este sistema. Embora as indústrias sejam responsáveis por grande parte da economia de vários países, suas águas residuais são uma enorme fonte de poluição da água e do solo (BHARAGAVA, 2017).

Elas utilizam uma diversidade de produtos químicos durante o seu processo, porém parte desses produtos são despejados na natureza tendo o seu alto potencial de risco ignorado. Esses efluentes contêm poluentes tóxicos, como corantes sintéticos, compostos orgânicos, surfactantes, pesticidas, aditivos alimentares, fármacos, metais pesados, entre outros. (MASHKOOR e NASAR, 2019; SHARMA, 2015).

Dentre os poluentes citados acima, os corantes sintéticos possuem uma vasta aplicabilidade industrial, sendo utilizados intensamente nas indústrias têxtil, farmacêutica, alimentícia, automobilística, cosmética etc (DEMIRBAS, 2009). Alguns corantes são considerados nocivos à vida aquática, além de serem cancerígenos e mutagênicos, causando sérios problemas aos seres humanos (MASHKOOR e NASAR, 2019; SALLEH et al., 2011). Suas estruturas químicas são geralmente complexas, dificultando sua remoção dos efluentes (EL HADDAD et al., 2014).

Com o intuito de diminuir o impacto ambiental, minorando e eliminando este poluente das águas residuárias industriais alguns tratamentos físicos, químicos e biológicos são empregados, como coagulação/floculação, filtração por membrana, degradação eletroquímica, troca iônica, processos oxidativos avançados, decomposição microbiológica e adsorção (SINGH, 2014). A adsorção é considerada um método bastante eficaz e viável para o tratamento de efluentes, sendo um processo de baixo custo além da sua facilidade de operação. Embora o processo de adsorção seja bastante conhecido, a utilização de resíduos como materiais adsorventes é um assunto de bastante relevância para a ciência (CRINI et al., 2019).

O sururu (*Mytella falcata*) é um molusco bivalve amplamente apreciado na gastronomia do estado de Alagoas (Brasil). Além disso, sua extração desempenha um papel importante para a economia local, sendo a espécie predominante no complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba, possuindo um volume expressivo em sua produção. Estima-se uma produção diária de 21 toneladas do molusco (COUTINHO et al., 2014). Por outro lado, o descarte inadequado das conchas no meio ambiente – no próprio local da coleta ou em terrenos baldios – causa vários

problemas, fomentando o desenvolvimento de vetores de doenças, deteriorando a paisagem local, além de afetar o turismo e o comércio da região (LIMA et al., 2000 *apud* SANTOS et al., 2014).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como propósito a utilização de um resíduo abundante na cidade de Maceió – AL, a concha do sururu (*Mytella falcata*), a fim de avaliar sua capacidade de remoção de corantes de solução aquosa.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Avaliar a capacidade adsortiva da concha de sururu (*Mytella falcata*) *in natura*, pirolisada e calcinada na remoção de corantes de solução aquosa.

### 2.2 Específicos

- ✓ Realizar testes de afinidade de cinco corantes (fucsina ácida, auramina o, fucsina básica, verde malaquita e violeta cristal) com o material adsorvente (*in natura*, pirolisado e calcinado).
- ✓ Definir o corante de melhor afinidade com o melhor material adsorvente.
- ✓ Avaliar a capacidade de remoção do corante verde malaquita através de testes cinéticos.
- ✓ Determinar o mecanismo de adsorção a partir dos ajustes dos modelos cinéticos.
- ✓ Determinar as relações de equilíbrio utilizando os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.
- ✓ Avaliar os principais parâmetros que influenciam o fenômeno da adsorção (dosagem e tamanho de partícula do material adsorvente, temperatura).
- ✓ Avaliar os parâmetros termodinâmicos tais como: energia livre de Gibbs, entalpia e entropia.
- ✓ Avaliar a capacidade de regeneração do material.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Concha de Sururu (*Mytella falcata*)

O sururu, que tem como nome científico *Mytella falcata*, observado na Figura 1, é constituído de uma concha em formato de cunha lisa de cor preta azulada brilhante, podendo alcançar 50 mm de comprimento. Desenvolvem-se nas partes mais rasas das lagoas, dentro da lama (OPAS, 2009).

Figura 1 – *Mytella falcata*: (a) concha do sururu, (b) sururu



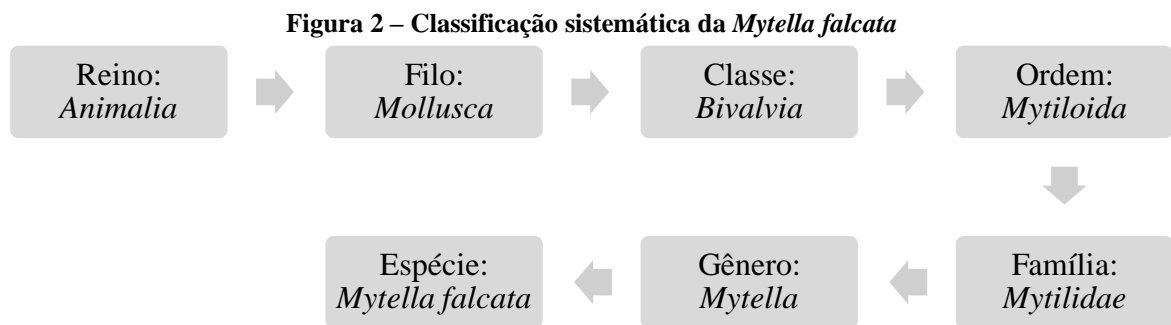
Fonte: AUTOR, 2020

O sururu pertence ao filo Mollusca (do latim, molluscus = mole), sendo Bivalvia – também chamada de Pelecypoda - a sua classe. Este nome está relacionado ao fato dele ser composto por duas valvas (conchas) encaixadas em dobradiça. Na sua classe são estimadas cerca de 20.000 espécies. São animais exclusivamente aquáticos e bentônicos, habitando ambientes de água doce, estuarinos e marinhos (FRANSOZO e NEGREIROS-FRANSOZO, 2017).

Sua classificação sistemática pode ser observada na Figura 2.

A pesca é a principal atividade econômica das famílias que vivem ao redor da Lagoa Mundaú, localizada na cidade de Maceió – AL, onde o sururu ganha destaque em razão do volume significativo de produção, bem como por sua importância histórica e cultural na gastronomia do estado (COUTINHO et al., 2014). São fontes alimentícias frequentemente

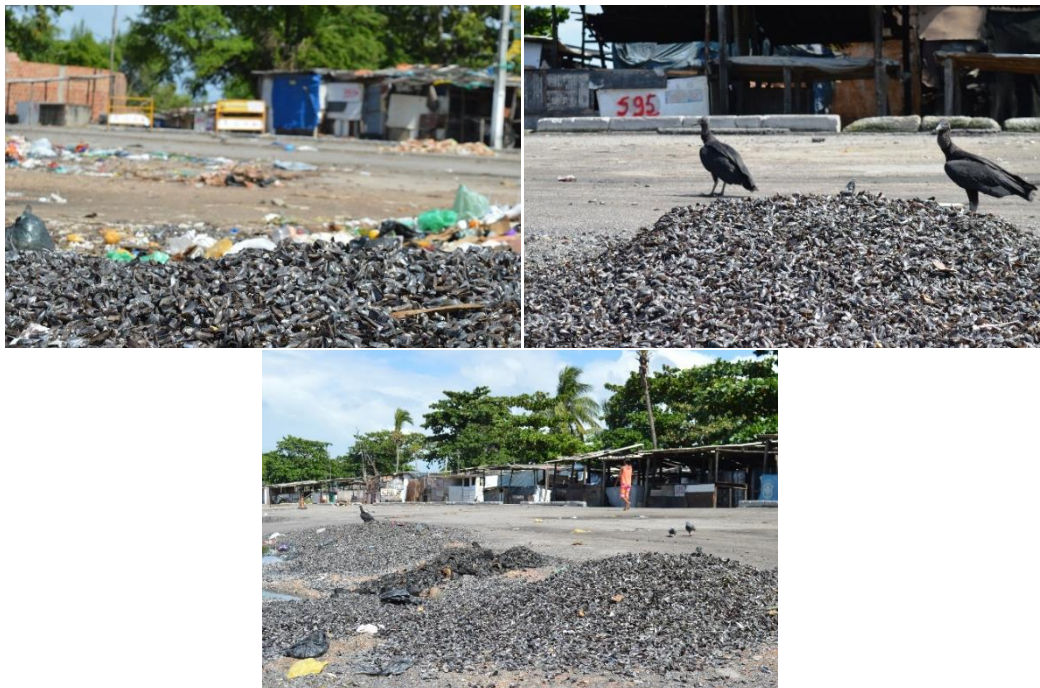
consumidas nas regiões costeiras, contendo importantes nutrientes, como proteínas e minerais (PEDROSA e COZZOLINO, 2001).



Fonte: D'ORBIGNY, 1842 *apud* OPAS, 2009

Entretanto, por ser um material advindo de atividade extrativa, são gerados resíduos - conchas que consistem em mais de 70% de seu peso (SILVA et al., 2010) - que não são descartados de forma adequada, aumentando a poluição local e a proliferação de insetos transmissores de doenças, sendo considerado um passivo ambiental, Figura 3 (GOMES et al., 2016; CHIERIGHINI et al., 2011).

**Figura 3 – Conchas de sururu descartadas no meio ambiente – Comunidade Sururu de Capote - Maceió/AL**



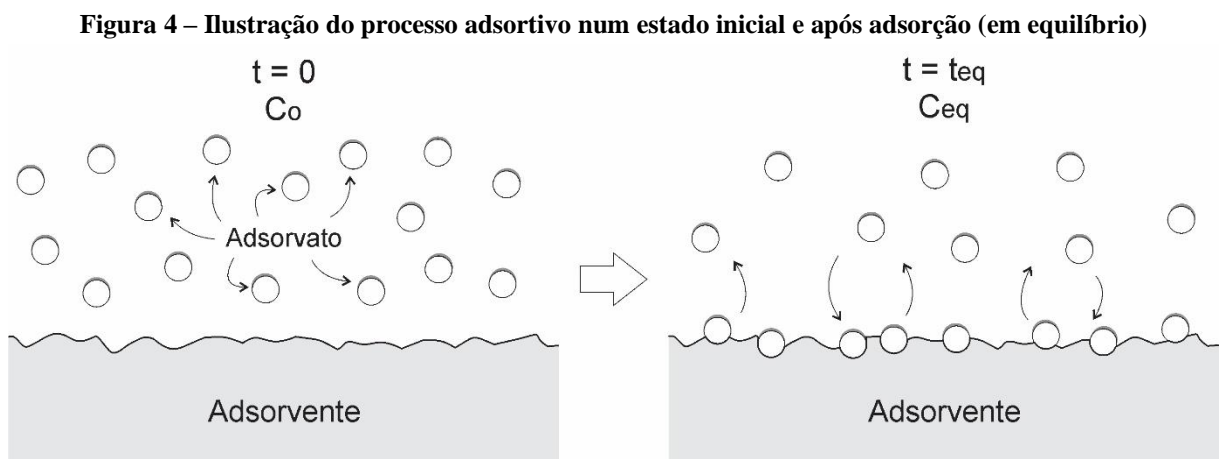
Fonte: AUTOR, 2020

Por ser um produto rico em carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), a principal constituição das conchas bivalves, deveria existir uma maior conscientização e políticas para uma correta destinação, uma vez que sua composição possibilita a utilização deste material no ramo da construção civil, na construção de blocos e pavimentos, construções de estradas; em adubos e pesticidas, cerâmicas, indústrias de tijolos, indústria de cimento, entre outros (CHIERIGHINI et al., 2011).

### 3.2 Fenômeno de Adsorção

A contaminação química dos recursos hídricos a partir de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como pesticidas, corantes, metais pesados, entre outros, despertou a necessidade do desenvolvimento de tecnologias com a finalidade de remover esses poluentes residuais. Esses compostos, geralmente com alto grau de toxicidade, são em sua maioria, resistentes a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por outros métodos físico-químicos. O processo de adsorção vem se destacando com bastante eficácia no tratamento de águas e águas residuais, sendo empregados nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente, sendo um atrativo para os cientistas e pesquisadores desde o início do século (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção é um fenômeno físico-químico superficial, no qual as moléculas de uma fase gasosa ou líquida são aderidas em uma superfície sólida. São geradas forças de adesão superficial ao serem postos em contato uma substância líquida ou gasosa (adsorvato) com uma substância sólida (adsorvente) (CUEVAS, 2011). O fenômeno é observado na Figura 4.



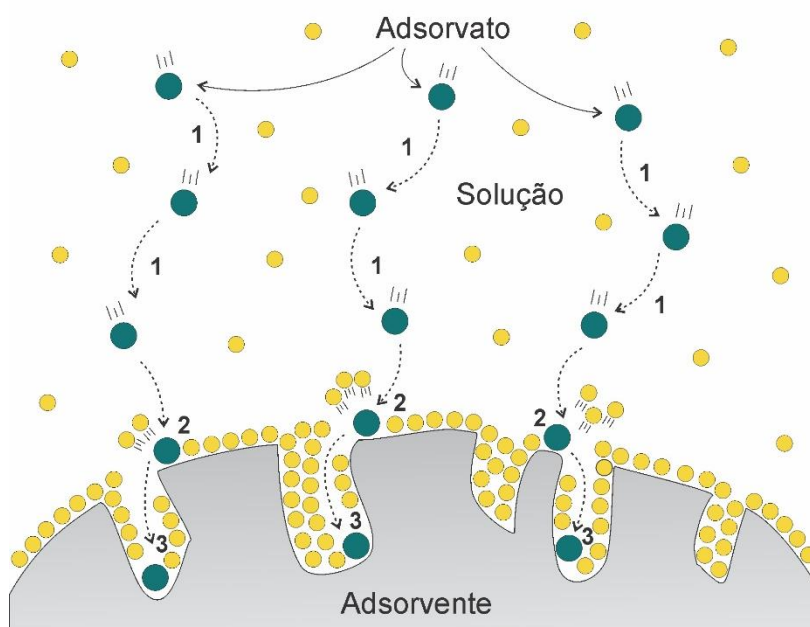
Fonte: AUTOR, 2020

O fenômeno de adsorção pode ser de natureza física ou química. No primeiro, também chamado de fisissorção, a interação das moléculas do adsorvente e do adsorvato ocorre devido as forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interação dipolo-dipolo, enquanto no outro as forças envolvidas são muito mais fortes envolvendo o compartilhamento ou a transferência de elétrons. Na adsorção química (ou quimissorção) as entalpias de adsorção do processo variam entre 80 e 450  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . É um processo altamente específico, nele há a formação, somente, de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Pode ser um processo lento e irreversível (CUEVAS, 2011; RUTHVEN, 2006; PICCIN et al., 2017).

A adsorção física ocorre a temperaturas relativamente baixas. É caracterizado pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do material adsorvente, atingindo rapidamente o equilíbrio, sendo considerado um processo reversível. Nele ocorre adsorção em monocamada ou multicamada (JAIME, 2016; RUTHVEN, 2006).

O mecanismo de adsorção envolve três etapas. Na primeira, ocorre a difusão de moléculas de adsorvato através da solução para a superfície externa do adsorvente. Na próxima etapa, por meio de interações moleculares, há a adsorção de moléculas de adsorvato na superfície do material adsorvente e, na última, ocorre a difusão das moléculas do adsorvato no interior poroso do adsorvente (SANGHI e BHATTACHARYA, 2002), conforme é ilustrado na Figura 5.

**Figura 5 – Mecanismos de adsorção: (1) difusão das moléculas de adsorvato através da solução, (2) adsorção do adsorvato na superfície adsorvente, (3) difusão das moléculas do adsorvato no interior poro**



Fonte: AUTOR, 2020



### 3.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é descrita como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluída em relação ao tempo, na qual há transferência de massa de um ou mais componentes da fase fluída para o interior da partícula do adsorvente, migrando através dos macroporos até regiões mais internas (NASCIMENTO et al., 2014). Através da cinética é possível identificar o tempo mínimo necessário para que o equilíbrio seja atingido, até que o adsorvato não apresente variações significativas de concentração (ALMEIDA, 2014; SANTOS, 2019).

Alguns fatores podem alterar a velocidade de adsorção tais como a temperatura, pH e força iônica do meio, concentração inicial do adsorvato, agitação, bem como tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Para avaliar o mecanismo controlador do processo adsorptivo são utilizados, com maior frequência, dois modelos: o de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem. Além desses, o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris também pode ser utilizado para determinar o mecanismo do processo adsorptivo. Esses modelos foram desenvolvidos para ajustar os dados experimentais para a cinética de adsorção (ROCHA et al., 2012).

#### 3.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

A equação de pseudoprimeira ordem foi proposta por Lagergren em 1898. É um dos modelos mais antigos amplamente utilizado para descrever a cinética de adsorção de um soluto pelo material adsorvente em fase líquida e está baseado na resistência à transferência de massa que ocorre predominantemente no sólido (ANDIA, 2009; ANTUNES, 2011). A taxa de remoção para este modelo é expressa pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$q_t$  = quantidade adsorvida em um tempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$k_1$  = constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

Sua forma não linear é expressa pela Equação 2:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

Conforme Aksu e Tezer (2000) o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren não é adequado para todo o intervalo de tempo de contato, é considerado adequado somente para os 20 a 30 minutos iniciais de interação do processo. Neste tempo a concentração de sítios totais de adsorção no material adsorvente é muito maior que a concentração de adsorvato adsorvido no mesmo (GUIMARÃES, 2010).

### 3.3.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem, descrito por Ho e Mckay (1999) é baseado na capacidade adsorvativa do material adsorvente e descreve os processos onde a etapa de quimissorção é determinante na velocidade do processo (CRINI e BADOT, 2008). A representação deste modelo na forma diferencial é expressa pela Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  = quantidade adsorvida em um tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k_2$  = constante cinética de pseudossegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

A Equação 4 é conhecida como o modelo de adsorção cinética de pseudossegunda ordem.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

Este modelo segue as mesmas considerações iniciais descritas no modelo de pseudoprimeira ordem, contudo o seu comportamento pode ser aplicado, sem restrições, em toda a faixa de tempo de contato (ANDIA, 2009; GUIMARÃES, 2010).

### 3.3.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, criado por Weber e Morris (1963), considera a difusão intrapartícula um fator limitante para a transferência de massa no processo de adsorção. Através deste modelo é possível identificar os mecanismos de difusão existentes no processo adsorptivo (NETA et al., 2012; CLARK, 2010). A Equação 5 descreve matematicamente este modelo.

$$q_t = k_d t^{0,5} + I \quad (5)$$

Onde:

$q_t$  = quantidade adsorvida em um tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k_d$  = constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ )

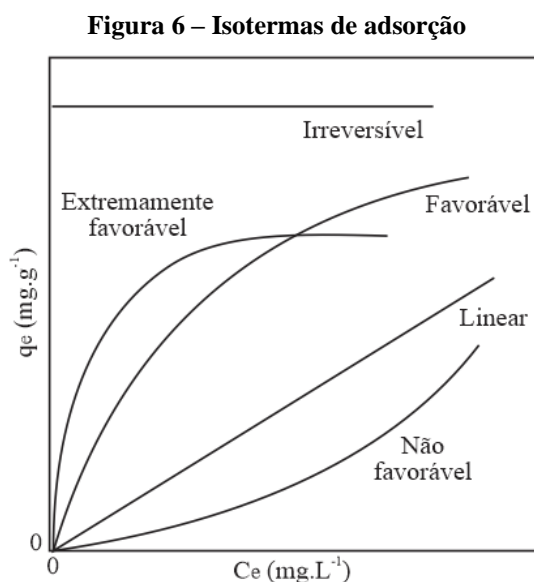
$t$  = tempo (min)

$I$  = constante relacionada à espessura da camada limite ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

## 3.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são mecanismos utilizados para descrever a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente no estado de equilíbrio. É a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma determinada temperatura (FIGUEIREDO, 2014; MCCABE et al., 1993). Ao ser posto em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons do adsorvato tendem a fluir do meio aquoso para a superfície

do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (NASCIMENTO et al., 2014). As isotermas de equilíbrio podem se apresentar de diversas formas, como pode ser visto na Figura 6.



Fonte: Adaptado de McCabe et al., 1993

Na isoterma linear, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Na isoterma de forma convexa (favorável ou extremamente favorável), a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Na Isoterma irreversível, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. E por fim, na isoterma não favorável (côncava), a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (ALVES, 2007).

Uma forma de verificar a influência da temperatura no processo de adsorção é repetindo os testes em bateladas, em diferentes temperaturas, gerando assim, outro conjunto de dados  $q_e$  versus  $C_e$  para cada temperatura (KINNIBURGH, 1986 *apud* NASCIMENTO et al., 2014).

Na literatura há vários modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Neste trabalho serão utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

### 3.4.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi criado em 1918, sendo pioneiro e servindo como base para os demais modelos. Ele foi desenvolvido para um sistema adsorvivo gasoso altamente idealizado, considerando que as moléculas da fase gasosa são adsorvidas em uma superfície homogênea possuindo sítios de adsorção com energias iguais, onde cada sítio acomoda apenas uma molécula do composto, não havendo interações entre elas. A quantidade máxima de íons adsorvidos corresponde à formação da monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente (LANGMUIR, 1918; SILVA, 2010; AMUDA et al., 2007; JAIME, 2016).

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 6:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{\text{máx}}$  = quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_L$  = constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

As principais características do modelo de isotermas de Langmuir podem ser explicadas em termos de uma constante adimensional denominada fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (RL) que é definido pela Equação 7 (AMUDA et al., 2007).

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Onde:

RL = fator de separação ou parâmetro de equilíbrio

$K_L$  = constante de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ )

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato ( $mg \cdot L^{-1}$ )

O parâmetro de equilíbrio (RL) indica como se dá o processo de adsorção, se é favorável ou não favorável, estabelecendo uma avaliação do fenômeno adsorptivo entre o adsorvato e o adsorvente em termos qualitativos, conforme a Tabela 1.

**Tabela 1 – Parâmetro de equilíbrio (RL) e isoterma correspondente**

<b>Valores (RL)</b>	<b>Tipos de Isotermas</b>
<b>RL &gt; 1</b>	Não favorável
<b>RL = 1</b>	Linear
<b>0 &lt; RL &lt; 1</b>	Favorável
<b>RL &lt; 0</b>	Irreversível

Fonte: AMUDA et al., 2007

### 3.4.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a superfície de adsorção é heterogênea e que há uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios adsorptivos, os quais possuem diferentes energias de adsorção. O fenômeno adsorptivo para este modelo ocorre em multicamadas (FREUNDLICH et al., 1906; MIRANDA, 2010; AMUDA et al., 2007; LUCENA, 2018).

Este modelo é expresso na Equação 8:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_a} \quad (8)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg \cdot g^{-1}$ )

$K_F$  = constante de Freundlich  $[(\text{mg.L}^{-1})(\text{L.g}^{-1})^{1/n}]$

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$n_a$  = constante relacionada à intensidade de adsorção

O valor de  $n_a$  tem efeito indicativo, apontando se a isoterma é favorável ou não favorável. Valores de  $n_a$  compreendidos entre 1 e 10 denotam condições favoráveis ao processo de adsorção (ROCHA et al., 2012).

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente. Deste modo, o modelo enseja a existência de uma cobertura superficial infinita (REED e MATSUMOTO, 1993 *apud* BORBA, 2006).

### 3.4.3 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é considerado um modelo intermediário entre os modelos de Langmuir e Freundlich (LOPES, 2014). Pode ser aplicada em processos adsorptivos com amplas faixas de concentração, e também, em sistemas homogêneos e heterogêneos (REDLICH e PETERSON, 1959; NASCIMENTO et al., 2014).

É definido pela Equação 9:

$$q_e = \frac{C_e K_{RP}}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (9)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$K_{RP}$  = constante de Redlich-Peterson ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

$a_{RP}$  = constante da isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) $^\beta$

$\beta_{RP}$  = parâmetro adimensional da isoterma de Redlich-Peterson

Assemelha-se com o modelo de Langmuir em baixas concentrações, quando  $\beta_{RP}$  tende a 1 (um), e com o modelo de Freundlich em sistemas com altas concentrações, quando  $\beta_{RP}$  tende a 0 (zero) (NASCIMENTO et al., 2014).

#### 3.4.4 Modelo de Sips

O modelo de Sips é resultado de uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato o modelo se comporta como a isoterma de Freundlich, já em altas concentrações, apresenta características da isoterma de Langmuir, prevendo adsorção em monocamada (SIPS, 1948; PÉREZ-MARÍN et al., 2007). É apresentado através da Equação 10:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_S C_e^{m_s}}{1 + K_S C_e^{m_s}} \quad (10)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$q_{m\acute{a}x}$  = quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$K_S$  = constante de Sips ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$m_s$  = parâmetro da isoterma de Sips que caracteriza a heterogeneidade do sistema

Quando o valor de  $m_s$  é igual a 1 (um), o modelo será representado pela isoterma de Langmuir. Se  $C_e$  ou  $K_S$  forem próximos a 0, a equação será reduzida à isoterma de Freundlich (JAIME, 2016).

### 3.5 Corantes

Os corantes podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que ao serem aplicadas em um determinado substrato, como por exemplo, alimentos, cosméticos, fibras



têxteis, entre outros, confere-lhe cor (VIANA, 2014). Eles apresentam estruturas moleculares complexas, sendo capazes de absorver energia eletromagnética em comprimentos de onda na faixa visível, entre 340 a 700 nm (CUEVAS, 2011; LUCENA, 2018).

Os corantes sintéticos possuem diversas aplicações industriais, sendo utilizados principalmente nas fábricas têxteis, de cosméticos, farmacêutica, automobilística e alimentícia (CLARK, 2011; PAVITHRA et al., 2019). São disponíveis comercialmente e catalogados mais de 100.000 corantes, sendo estimada uma produção anual mundial de corantes de 700.000 toneladas. Durante o processo de fabricação de corante e da produção têxtil, cerca de 10 a 15% do total de corante utilizado é liberado no meio ambiente (SARAYU e SANDHYA, 2012).

Ao entrar em contato com os recursos hídricos eles podem alterar as propriedades físicas e químicas da água, gerando obstrução à penetração da luz, conferindo ao meio alto grau de toxicidade, interferindo diretamente no crescimento da biota aquática (SHARMA, 2015). Alguns corantes causam alergias, dermatites, câncer e mutações em humanos (BHATNAGAR e JAIN, 2005).

### 3.5.1 Classificação dos Corantes

Os corantes podem ser classificados segundo sua estrutura química, bem como do ponto de vista da aplicação e utilização. Os corantes possuem complexas estruturas aromáticas, nos quais estão contidos os grupos cromóforos, sendo este o principal elemento de sua estrutura. Esses grupos possuem elétrons que, ao absorverem energia (luz), são excitados, emitindo assim, sua respectiva cor (SHARMA, 2015). Os grupos cromóforos contêm elétrons com duplas ligações ou ligações simples conjugadas. Geralmente possuem heteroátomos, como N, O, e S. Como complemento à ação dos receptores de elétrons, encontram-se os grupos auxocromos, que são doadores de elétrons, geralmente do lado oposto da molécula, tendo função relacionada à intensidade da cor. Alguns grupos de auxocromos são:  $-\text{NH}_2$  (amino),  $-\text{COOH}$  (carboxílico),  $-\text{SO}_3$  (sulfônico) e  $-\text{OH}$  (hidroxílico) (MALIK e GROHMANN, 2011; CUEVAS, 2011).

A Tabela 2 mostra a classificação dos corantes e alguns de seus principais substratos (aplicações).

Tabela 2 – Classificação dos corantes, características e substratos

<b>Classe</b>	<b>Características</b>	<b>Substratos</b>
Ácidos	Corantes aniônicos solúveis em água	Nylon, lã, seda, papel, tintas e couro
Azoicos	Combinação de dois componentes solúveis impregnados na fibra para formar uma molécula de cor insolúvel	Fibras celulósicas e algodão
Básicos	Corantes catiônicos solúveis em água	Papel, nylon e poliésteres, lã, seda e algodão
Diretos	Corantes aniônicos solúveis em água, tem alta afinidade para tingir fibras celulósicas	Algodão e celulose regenerada
Dispersivos	Não iônicos insolúvel em água	Poliéster, fibras de nylon
Reativos	Formam uma ligação covalente com a fibra, conferindo maior resistência ao corante. Apresentam tingimentos mais brilhantes	Algodão, lã e nylon
Solventes	Insolúveis em água, porém solúveis em solvente.	Plásticos, gasolina, óleos e ceras
De enxofre	Pouco solúvel em água, forma oxidada insolúvel	Algodão e fibra de celulose regenerada (raiom)
À cuba	Insolúveis em água	Fibras celulósicas

Fonte: Adaptado de SHARMA, 2015

Neste trabalho foi dado um destaque especial ao corante verde malaquita, pois, dentre os adsorvatos estudados, foi o que apresentou melhor afinidade com os materiais adsorventes utilizados. A seguir são detalhadas as principais características, propriedades e empregabilidade deste corante.

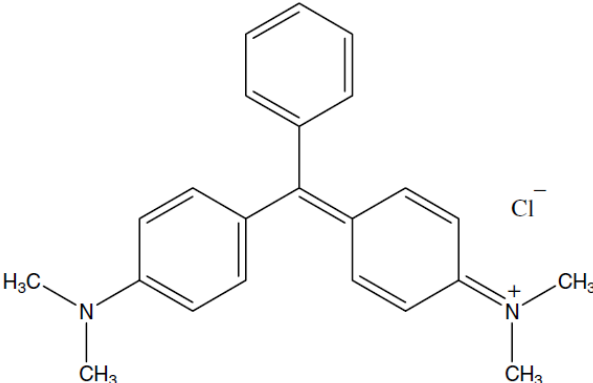
### 3.5.2 Verde malaquita

O corante verde malaquita ( $C_{23}H_{25}ClN_2$ ), principal adsorbato utilizado neste trabalho, é classificado como corante básico catiônico pertencente a classe do trifenilmetano. É solúvel em água, em etanol e metanol. Apresenta mudança de cor em intervalos de pH de 0,0 (amarelo) a 2,00 (verde) e entre 11,6 (verde) e 14,00 (incolor) (SABNIS, 2010).

Tem esse nome pelo fato de sua coloração ser azul-esverdeada, bastante semelhante a uma malaquita (minério de cobre) (IQBAL, 2008). É comumente utilizado para o tingimento de lã, seda, algodão, couro e papel, além de ser utilizado na aquicultura, incubação comercial de peixes e criação de animais, como um ectoparasiticida, antisséptico e fungicida. Essa substância, ao ser ingerida, atua como carcinogênica, genotóxica, mutagênica, sendo um potenciador de tumores para os mamíferos. Possui uma estrutura aromática complexa garantindo à molécula uma alta estabilidade e resistência à degradação química e biológica (PODSTAWCZYK et al., 2014; MITTAL, 2006; GUPTA e KHATRI, 2017).

A Tabela 3 apresenta algumas características químicas deste corante.

**Tabela 3 – Características químicas do corante verde malaquita**

Estrutura química	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)
	$C_{23}H_{25}ClN_2$	364,90

Fonte: AUTOR, 2020

## 3.6 Revisão da Literatura: Adsorção de Corantes em Soluções Aquosas

Neste tópico serão apresentadas algumas das principais pesquisas desenvolvidas tratando da temática: utilização de adsorventes na remoção de corantes em soluções aquosas.

Silva et al. (2017), único trabalho encontrado na literatura que empregou a concha de sururu (*Mytella falcata*) como agente adsorvente para a remoção de corante, realizaram estudos cinéticos e de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno, sendo melhor adequado aos dados experimentais o modelo cinético de pseudossegunda ordem e a isoterma de Sips, obtendo uma quantidade adsorvida máxima de  $8,81 \text{ mg.g}^{-1}$  a  $60^\circ\text{C}$ .

Pang et al. (2019) utilizaram algumas biomassas para estudar a adsorção do corante violeta cristal, tais como a casca de noz, casca de castanha, casca de araucária e palma de cacto. Observaram, através dos dados experimentais isotérmicos, que a temperatura não foi um parâmetro significativo quando utilizadas a casca de noz e a casca de castanha como adsorvente, enquanto a remoção de violeta cristal com a casca de araucária e palma de cacto foi significativamente afetado. Deduziram que os sítios ativos da casca de noz e casca da castanha atraíram praticamente o mesmo número de moléculas do corante em todas as temperaturas testadas, enquanto um número variável de moléculas de corante poderia ser atraído pelos sítios ativos das outras duas biomassas. O efeito da temperatura, sendo significativo ou não, gerou diferentes magnitudes das energias de adsorção.

Deniz e Kepekci (2016) investigaram a utilização da casca de pistache na remoção do corante vermelho reativo 238. Os autores atestaram que o percentual de remoção diminuiu com o aumento da quantidade de corante. Os dados de biossorção foram melhores ajustados pelos modelos de pseudossegunda ordem e Sips, obtendo capacidade máxima de adsorção de  $109,53 \text{ mg.g}^{-1}$ . Através da energia livre de Gibbs foi possível verificar que as forças físicas envolvidas de corante sobre o adsorvente foram espontâneas.

Georgin et al. (2018) analisaram a adsorção do corante violeta de genciana através da casca de araucária. O modelo cinético que mais se ajustou aos dados foi o de pseudossegunda ordem, sendo o modelo de Langmuir melhor ajustado para os dados de equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção foi de  $305,3 \text{ mg.g}^{-1}$ , sendo considerada uma adsorção espontânea favorável e endotérmica. O percentual de remoção para este corante foi de 80%.

Mashkoo e Nasar (2019) empregaram a cascas de *Luffa aegyptica in natura* e modificada quimicamente com NaOH para a adsorção do corante verde malaquita em soluções aquosas. Obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de  $70,21 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $78,79 \text{ mg.g}^{-1}$ , para o material *in natura* e modificada com NaOH, respectivamente. Foram melhor ajustados para a isoterma de Langmuir e pela cinética de pseudossegunda ordem.

Kyzas et al. (2012) verificaram a capacidade de remoção de corantes têxteis (reativos e básicos) em soluções aquosas utilizando resíduos industriais de café não tratados. O pH ótimo encontrado após os testes de adsorção foi de pH 2 para o corante reativo e pH 10 para o corante básico, no qual obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de 179 mg.g<sup>-1</sup> e 295 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

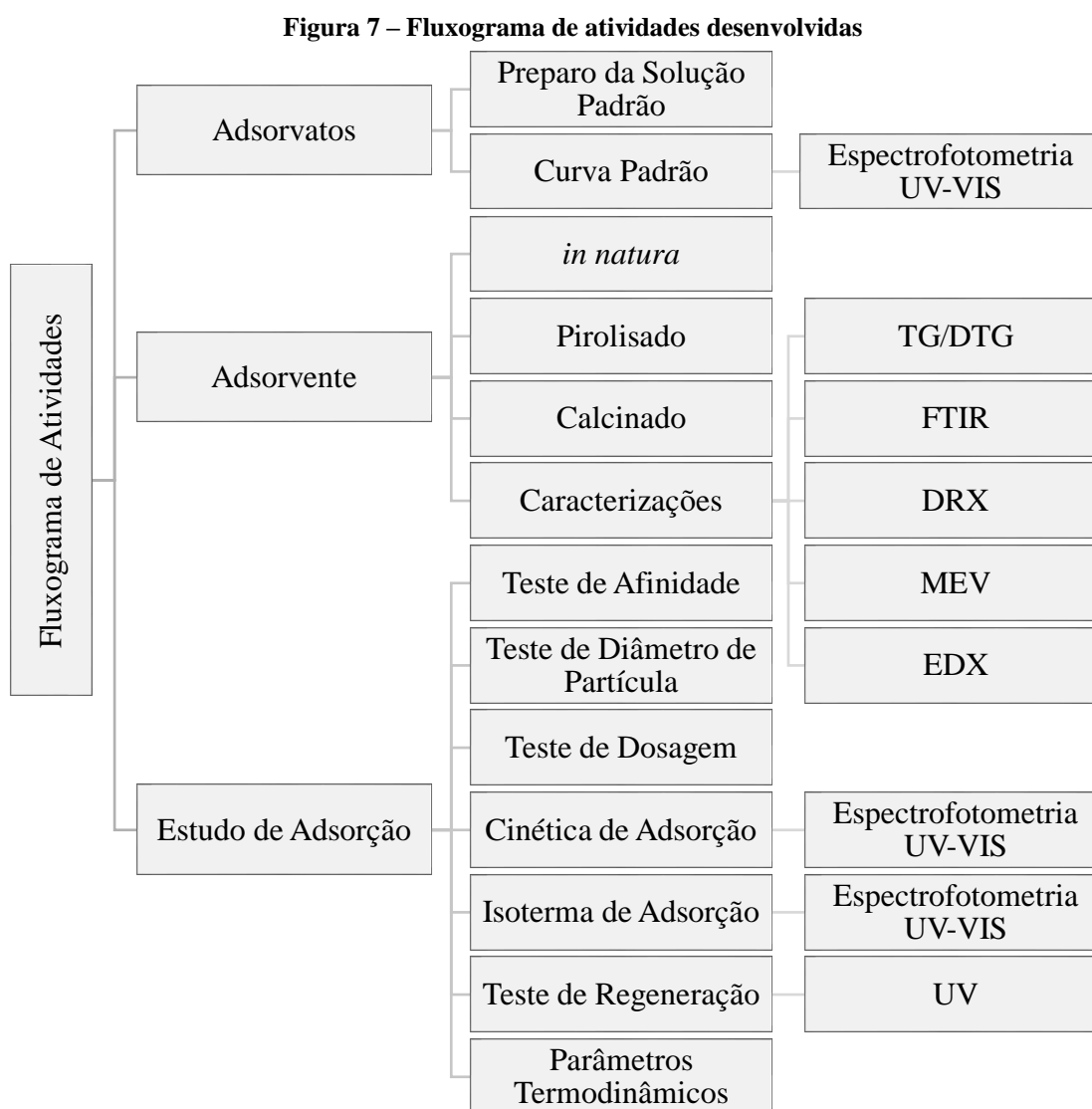
Farnane et al. (2017) estudaram a remoção dos corantes azul de metileno e verde malaquita a partir de solução aquosa por cascas de alfarrobas *in natura* e tratadas quimicamente com NaOH e HCl. A máxima capacidade de sorção ocorreu em meio básico de pH. Os dados de equilíbrio ajustaram-se ao modelo de Langmuir com capacidade máxima de biossorção em monocamada de 217,15 mg.g<sup>-1</sup>, 232,44 mg.g<sup>-1</sup> e 342 mg.g<sup>-1</sup> para o azul de metileno e 233,40 mg.g<sup>-1</sup>, 291,74 mg.g<sup>-1</sup> e 327,89 mg.g<sup>-1</sup> para o verde malaquita, para o material *in natura*, alfarrobas tratadas com HCl e tratadas com NaOH, respectivamente. As cascas de alfarroba tratadas com NaOH foram mais eficientes na remoção dos corantes.

Azaman et al. (2018) avaliaram o potencial do carvão ativado da casca de coco na adsorção do corante verde malaquita. A adsorção máxima foi obtida em pH 6,5. A quantidade máxima de corante adsorvido em monocamada foi diretamente proporcional ao aumento de temperatura. A cinética de adsorção se ajustou melhor ao modelo de pseudossegunda ordem. O processo adsorptivo foi considerado de natureza espontânea e endotérmico. Foi realizado também um teste de regeneração do material adsorvente, obtendo um decréscimo no desempenho de 98% de remoção para 89% de remoção após 5 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.

Chowdhury e Saha (2010) analisaram a viabilidade do emprego do pó de conchas marinhas para a remoção do corante basic green 4 (verde malaquita) de soluções aquosas. A adsorção ótima ocorreu em pH 8,0. A análise de FTIR indicou que os grupos funcionais –OH, –CO<sub>3</sub> e –PO<sub>4</sub> foram os principais responsáveis pelo processo adsorptivo. Os dados experimentais em equilíbrio foram melhor ajustados para o modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção em monocamada de 42,33 mg.g<sup>-1</sup> a 30°C. Os dados cinéticos se ajustaram ao modelo de pseudossegunda ordem. Verificou-se, através dos parâmetros termodinâmicos, que o processo de adsorção do verde malaquita por pó de conchas marinhas foi um processo espontâneo.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados para o desenvolvimento deste trabalho, desde o preparo do material adsorvente e suas devidas caracterizações, bem como os testes realizados para avaliar o seu potencial adsorptivo de corantes. Na Figura 7 são detalhadas as etapas realizadas.



Fonte: AUTOR, 2020

### 4.1 Adsorvatos

A princípio, foram utilizados os corantes mencionados na Tabela 4, realizando o preparo das suas devidas soluções estoque ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pesando-as precisamente e realizando suas

diluições em água destilada. Para os ensaios experimentais foram realizadas novas diluições a partir da solução estoque para atingir as concentrações de corantes desejadas.

**Tabela 4 – Características dos corantes utilizados neste trabalho**

Corantes	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Natureza
Fucsina Ácida	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$	585,54	Aniônico
Auramina O	$C_{17}H_{22}ClN_3$	303,83	Catiônico
Fucsina Básica	$C_{20}H_{20}ClN_3$	337,86	Catiônico
Verde Malaquita	$C_{23}H_{25}ClN_2$	364,911	Catiônico
Violeta Cristal	$C_{25}H_{30}ClN_3$	407,99	Catiônico

Fonte: AUTOR, 2020.

As curvas padrão (concentração de corante ( $mg.L^{-1}$ ) *versus* absorbância) e os espectros de absorbâncias foram determinados através do espectrofotômetro UV-Visível, modelo Shimadzu MultiSpec-1501.

#### 4.2 Adsorvente

O material utilizado como adsorvente neste trabalho, concha de *Mytella falcata* (sururu), foi coletado na comunidade de Sururu de Capote ( $9^{\circ}39'13.5''S$ ;  $35^{\circ}45'56.0''O$ ), localizada na cidade de Maceió – AL, conforme ilustrado na Figura 8.

As conchas de *Mytella falcata* foram lavadas em água corrente para a retirada de todo o resíduo presente (resto de carne, lodo e crostas depositadas). Em seguida foram postas numa estufa à  $60^{\circ}C$  durante 8 horas para secagem (SILVA et al., 2017). Após esse tempo o material foi triturado utilizando um liquidificador industrial e separados de acordo com seu diâmetro de partícula, com o auxílio de peneiras da série de Tyler.

**Figura 8 – Comunidade Sururu de Capote, Maceió/AL: (a) lagoa Mundaú, (b) sururu após o cozimento, (c) separação da carne e da concha do sururu, (d) carne do sururu separada**



Fonte: AUTOR, 2020.

As conchas de *Mytella falcata*, após o processo de trituração, foram separadas de acordo com seu diâmetro de partículas ( $dp$ ), compreendidos entre:  $0,212 < dp < 0,300$  mm;  $0,300 < dp < 0,425$  mm; e  $0,425 < dp < 0,600$  mm. A Figura 9 ilustra a concha antes e após o tratamento realizado. Outra parte do material, após a lavagem e secagem, foi submetido ao processo de pirólise e calcinação, como forma de analisarmos sua influência/comportamento no processo adsorativo. Esses processos térmicos tendem a modificar a estrutura morfológica do material, podendo-lhe conferir uma maior área superficial, bem como o aumento da sua porosidade, o que ocasiona uma maior eficiência no processo de adsorção.

Para o processo de pirólise foi utilizado um forno tubular Jung modelo LT6 2010, aquecido por resistências, com sistema de resfriamento, controlador de temperatura e taxa de aquecimento, pertencente ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) – UFAL, com tempo de residência de 120 minutos,  $700^{\circ}\text{C}$  de temperatura, sendo aquecido a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (BRIDGWATER, 2011). Este processo é ilustrado na Figura 10.

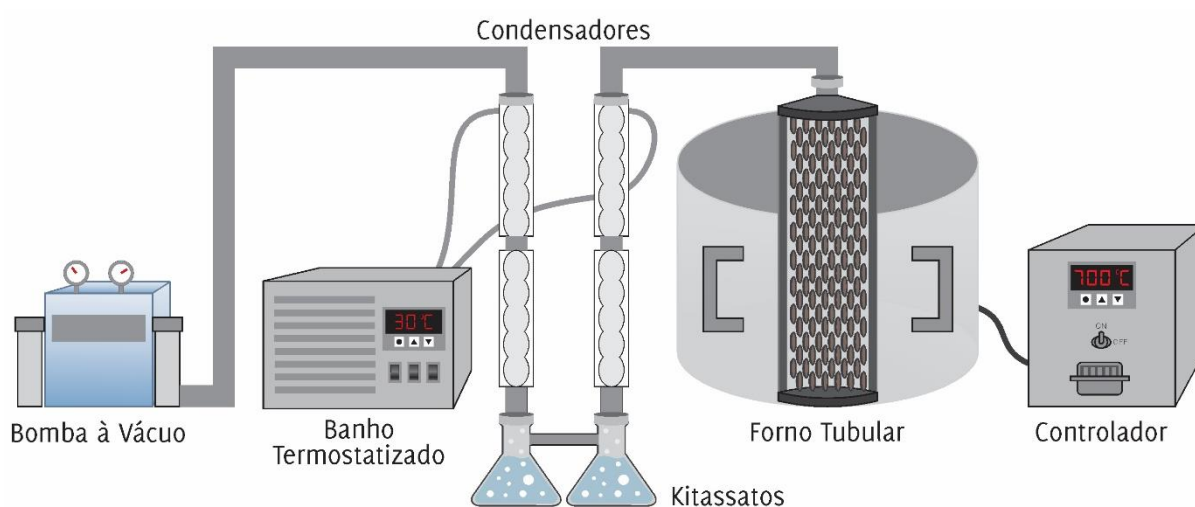


**Figura 9 – Conchas de *Mytella falcata*: (a) antes do tratamento; (b) depois de trituradas e peneiradas**



Fonte: AUTOR, 2020

**Figura 10 – Esquema do Processo de Pirólise**



Fonte: AUTOR, 2020

A Figura 11 mostra o material após o processo de pirólise. O material pirolisado também foi separado com o auxílio das peneiras série Tyler, com os mesmos diâmetros de partículas mencionados anteriormente.

O processo de calcinação foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA) – UFAL, utilizando uma mufla EDG 3000. Foram utilizados cadinhos de 50 mL, contendo 1,0 g da concha de sururu *in natura* triturada em cada um deles. Como parâmetros, usou-se um tempo de residência de 300 min (5 horas), 700°C de temperatura e uma taxa de aquecimento de 30°C/min (GIMENEZ, 2017).

**Figura 11 – Concha de sururu: (a) pirolisada; (b) pirolisada e triturada**



Fonte: AUTOR, 2020

O material após o processo de calcinação é ilustrado na Figura 12. Para este material não foi utilizado nenhuma forma de diferenciação de diâmetro de partícula, pois o mesmo possui partículas infinitesimais.

**Figura 12 – Concha de *Mytella falcata* após o processo de calcinação**



Fonte: AUTOR, 2020.

### **4.3 Caracterização do adsorvente**

O material utilizado como agente adsorvente, concha de *Mytella falcata*, foi caracterizado por meio das seguintes técnicas: análise térmica (TG/DTG), espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Para todas as análises citadas acima foi empregada a amostra de menor diâmetro de partícula,  $0,212 < dp < 0,300$  mm.

#### 4.3.1 Análise térmica (TG/DTG)

A análise térmica ou termogravimétrica (TG) é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação (perda e/ou ganho) de massa da amostra em função do tempo ou temperatura enquanto é submetida a uma programação controlada. A curva termogravimétrica derivada (DTG) representa a variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) sendo gravado em função da temperatura ou tempo. DTG é a derivada primeira da TG (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

Esta análise possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, a temperatura na qual se decompõe e o andamento das reações de oxidação, combustão, decomposição etc. (FIGUEIREDO, 2015).

Esta análise térmica foi realizada numa balança termogravimétrica DTG-60H, Shimadzu - pertencente ao Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) – UFAL - onde foram utilizados cadinhos de alumina. Foi utilizada uma taxa de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura ambiente até  $900^{\circ}\text{C}$ , em uma atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (SANTOS, 2019).

#### 4.3.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

É um dos métodos de caracterização existentes mais comuns, o qual permite identificar quantitativamente traços de elementos/compostos inorgânicos e orgânicos. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências específicas de vibração, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). Essas frequências estão intimamente relacionadas a estrutura (geometria molecular), composição, massa dos átomos e o modo de vibração da amostra (FIGUEIREDO, 2015; RIBEIRO, 2016).

As bandas do material investigado foram determinadas através de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo Varian 660 IR, com faixa espectral de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  e resolução na faixa de análise de  $4\text{ cm}^{-1}$  no modo de transmitância, usando pastilhas de KBr (SILVA, 2016). O ensaio foi realizado com o Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCar) - UFAL.

#### 4.3.3 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X tem como finalidade a identificação das fases cristalinas presentes nas diferentes composições do material (GIMENEZ, 2017). Foi realizada no LSCat/UFAL, utilizando o equipamento modelo XRD – 6000, Shimadzu. As medidas desta análise foram obtidas através do método pó, sendo postos aproximadamente 300 mg de amostra com ângulo inicial de  $2\theta = 15^\circ$  e ângulo final  $2\theta = 100^\circ$ , com variação de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  (SILVA, 2016).

#### 4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A partir da microscopia eletrônica de varredura é possível caracterizar morfológicamente o material (SILVA, 2012). Esta análise fornece algumas informações, como a composição, topografia, textura e características da superfície de uma amostra sólida, permitindo até uma ampliação de 300.000 vezes, em aparelhagens mais modernas (NASCIMENTO et al., 2014).

Para a obtenção das imagens foi utilizado o equipamento modelo SSX-500 Superscan, Shimadzu, além do metalizador Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701, com metalização durante 6 minutos com alvo de ouro em corrente de 10 mA (SILVA, 2016). Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMat) - UFAL.

#### 4.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

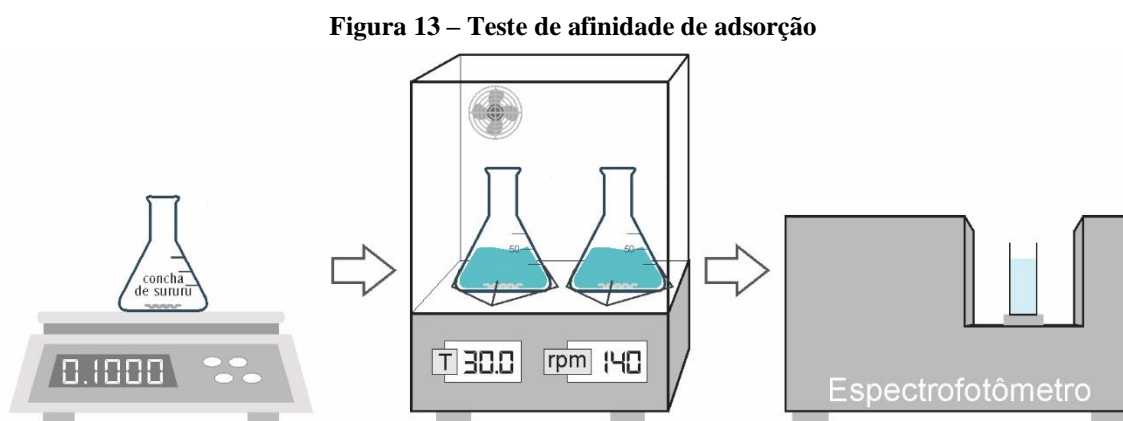
A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X tem a finalidade de identificar os elementos presentes no material de forma qualitativa e quantitativamente (HAMESTER E BECKER, 2010). Para isso foi utilizado o equipamento EDX 8000, Shimadzu, através de um colimador de 10 mm e polipropileno como filme do porta-amostra (SANTOS, 2019), pertencente ao Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TECNANO) – UFAL.

## 4.4 Testes Preliminares de Adsorção

### 4.4.1 Testes de afinidade

Inicialmente foram realizados testes de afinidade com todos os corantes mencionados na Tabela 4 e a concha de sururu (*Mytella falcata*), com o objetivo de estudar os espectros de absorção no UV-VIS para cada amostra, possibilitando a investigação de possíveis reações (ácido-base) entre os materiais, bem como de identificar quais adsorvatos possuíam uma afinidade adsortiva com a concha *Mytella falcata*.

Para o teste de afinidade foram utilizados frascos de Erlenmeyer de 200 mL, contendo 50 mL de solução de corante a uma concentração inicial de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e 0,1 g de material adsorvente, resultando numa dosagem de adsorvente de  $2 \text{ g.L}^{-1}$ . Foram utilizados os materiais *in natura* e pirolisado, com diâmetros de partículas entre 0,212/0,300 mm, além do material calcinado. Utilizou-se uma incubadora Shaker com agitação orbital e aquecimento modelo SL-222 com rotação pré-determinada de 140 rpm, 24 horas de tempo de agitação e temperatura média em torno de  $30^\circ\text{C}$  (MEILI et al., 2016; CHOWDHURY e SAHA, 2010; JALIL et al., 2012; EL HADDAD, 2016). Após a agitação foi retirada uma alíquota da solução – com o auxílio de uma pipeta automática – e realizada a leitura no espectrofotômetro UV-Visível, modelo Shimadzu MultiSpec-1501. Os experimentos foram realizados em duplicata. Não foi necessário centrifugar a amostra pós adsorção, pois ao final do processo, a mesma decantava, havendo uma separação total do adsorvente. A Figura 13 ilustra como foi realizado o teste de afinidade.



Fonte: AUTOR, 2020

De acordo com Nascimento et al. (2014), o cálculo do valor da capacidade adsorviva é realizado por meio do balanço de massa, no qual a quantidade de adsorvato presente no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, sendo expresso pela Equação 11.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (11)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_o$  = concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  = volume de solução (L)

$m$  = massa do adsorvente (g)

Para determinar o percentual de remoção do corante utilizou-se a Equação 12.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

$C_o$  = concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

#### 4.4.2 Influência do tamanho de partícula e da dosagem do adsorvente

Após os testes de afinidade prosseguimos os experimentos somente com o corante verde malaquita e o material (concha de sururu) *in natura*. Foram realizados testes para avaliar a

influência do tamanho da partícula bem como a dosagem do material adsorvente no processo adsorptivo.

No primeiro teste foram adicionados 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução do corante verde malaquita com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , para avaliação da influência do diâmetro de partícula, de  $0,212 < dp < 0,300 \text{ mm}$ ;  $0,300 < dp < 425 \text{ mm}$ ; e  $0,425 < dp < 0,600 \text{ mm}$ . Os frascos foram agitados a uma velocidade constante de 140 rpm durante 4 horas em uma incubadora Shaker e em temperatura média de  $30^\circ \text{ C}$  (CHOWDHURY e SAHA, 2010; SILVA, 2016).

A análise da influência da dosagem do adsorvente foi realizada para 1,0; 2,0; 4,0; e 5,0  $\text{g.L}^{-1}$ , utilizando o menor diâmetro de partícula e com os demais parâmetros experimentais similares ao teste anterior. (CHOWDHURY e SAHA, 2010; EL HADDAD, 2016; SHARMA et al., 2010). Após o tempo de contato de 4 horas foram retiradas alíquotas da solução – com o auxílio de uma pipeta automática – e realizada a leitura no espectrofotômetro a 617 nm, comprimento de onda relativo ao corante verde malaquita.

#### **4.5 Cinéticas de Adsorção**

A cinética de adsorção do contaminante nas amostras de concha de sururu foi realizada adicionando 50 mg de massa de adsorvente, de menor diâmetro de partícula, em 50 mL de solução aquosa de verde malaquita, nas concentrações de 50 e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os experimentos foram conduzidos com velocidade de agitação de 140 rpm e temperatura de  $30^\circ \text{ C}$ . Foram retiradas alíquotas das soluções em diferentes tempos: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos, para a construção da curva cinética (CHOWDHURY e SAHA, 2010; SILVA et al., 2017; EL HADDAD, 2016). Os dados obtidos foram ajustados conforme os modelos matemáticos utilizados para descrever o comportamento cinético: pseudoprimeira ordem (Equação 1), pseudossegunda ordem (Equação 3) e o de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 5).

#### **4.6 Isotermas de Adsorção**

Para o estudo das isotermas de adsorção, foram colocados em contato 50 mg da concha de sururu ( $0,212 < dp < 0,300 \text{ mm}$ ) e 50 mL da solução do corante verde malaquita com

concentrações variando de 100 a 550 mg.L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C, a uma velocidade de agitação de 140 rpm e duração total de 3 horas de experimento (CHOWDHURY e SAHA, 2010; SILVA et al., 2017;.PUSHPA et al., 2015) Terminado o tempo, as amostras foram submetidas à análise via espectrofotometria para determinação da concentração de verde malaquita na solução. Foram realizados ajustes dos dados para os modelos matemáticos de Langmuir (Equação 6), Freundlich (Equação 8), Redlich-Peterson (Equação 9) e Sips (Equação 10).

#### 4.7 Avaliação Estatística dos Ajustes

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é utilizado para indicar o modelo mais adequado para representar o equilíbrio e os parâmetros cinéticos e isotérmicos, sendo bastante aplicado nos experimentos de adsorção. Devido ao valor do coeficiente ( $R^2$ ) ser muito sensível a pontos de dados extremos, podendo levar a uma indicação enganosa do ajuste, os dados experimentais podem ser analisados por outros parâmetros estatísticos, e assim determinar, com maior precisão, o modelo ideal que descreve sistema (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

A qualidade dos ajustes foi verificada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (Equação 13), erro médio relativo (ARE) (Equação 14), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aju}$ ) (Equação 15) e critério de Akaike (AIC) (Equação 16) (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - \bar{y}_{i,exp})^2} \quad (13)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,exp} - y_{i,mod}}{y_{i,mod}} \right| \quad (14)$$

$$R^2_{aju} = 1 - \left[ \frac{(1-R^2)(n-1)}{n-(n_p+1)} \right] \quad (15)$$

$$AIC = n \ln \left( \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{n} \right) + 2n_p + \frac{2n_p(n_p+1)}{n-(n_p+1)} \quad (16)$$



Onde:

$y_{i,exp}$  = valor obtido experimentalmente;

$y_{i,mod}$  = valor previsto pelo modelo;

$\overline{y_{i,exp}}$  = média dos valores obtidos experimentalmente;

$n$  = número de pontos experimentais;

$n_p$  = número de parâmetros do modelo

Os parâmetros  $R_{aju}^2$  e AIC levam em consideração os graus de liberdade experimentais  $(n - 1)$  (ne os graus de liberdade do modelo  $n - (n_p + 1)$ ).

#### 4.8 Teste de Regeneração *in situ*

A regeneração do agente adsorvente é etapa essencial no processo de adsorção uma vez que possibilita a sua reutilização reduzindo custos e aumentando a efetividade da operação. Em geral são utilizados ácidos/bases para a regeneração de agentes adsorventes, no entanto, estes métodos não melhoram a capacidade de reutilização uma vez que causam problemas estruturais no sólido, além de gerar poluição secundária. Desta forma, métodos alternativos de regeneração/reutilização de agentes adsorventes ainda são de interesse de diversos pesquisadores. Com isso, neste trabalho optou-se pelo uso de um processo de foto-regeneração utilizando luz ultravioleta (ZUO-KIANG et al., 2019; DALVAND et al., 2016).

Desta forma a regeneração da concha de *Mytella falcata*, foi realizada por meio de uma metodologia de foto-regeneração similar à descrita por Chen e Bai (2013). Foram adicionados em um béquer 0,2 g de concha de sururu e 100 mL de solução de corante verde malaquita com concentração inicial de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , sob agitação constante. Após atingir o equilíbrio (3 horas) o sistema foi irradiado por 4 horas por uma lâmpada de mercúrio de 80 V incidindo diretamente na solução à uma distância de aproximadamente 8 cm da superfície do líquido. Em seguida, o material adsorvente foi filtrado e recuperado do sistema e secados em uma estufa à  $70^\circ \text{ C}$  durante 8 horas. E assim, foram realizados ciclos sucessivos para avaliar a regeneração do material.

#### 4.9 Parâmetros Termodinâmicos

Para melhor compreender o fenômeno adsorptivo sólido-líquido, temática deste trabalho, fez-se necessária a avaliação dos parâmetros termodinâmicos, sendo eles a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), a entalpia do processo ( $\Delta H^\circ$ ) e a entropia ( $\Delta S^\circ$ ). Os valores desses parâmetros são obtidos por meio das equações da energia livre de Gibbs (Equação 17) e equação de Van't Hoff (Equação 18). O gráfico de  $\ln(k)$  versus  $(1/T)$ , fornecem os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ . Foram utilizados os valores da constante de equilíbrio ( $k$ ) que melhor se ajustou aos dados experimentais, para cada temperatura (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Crini e Badot, 2008).

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(k_{\text{adm}}) \quad (17)$$

$$\ln(k_{\text{adm}}) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (18)$$

Onde:

$\Delta G^\circ$  = energia livre de Gibbs ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$R$  = constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$T$  = temperatura (K)

$k_{\text{adm}}$  = constante do modelo isotérmico melhor ajustado adimensionalizada

$\Delta H^\circ$  = entalpia ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\Delta S^\circ$  = entropia ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

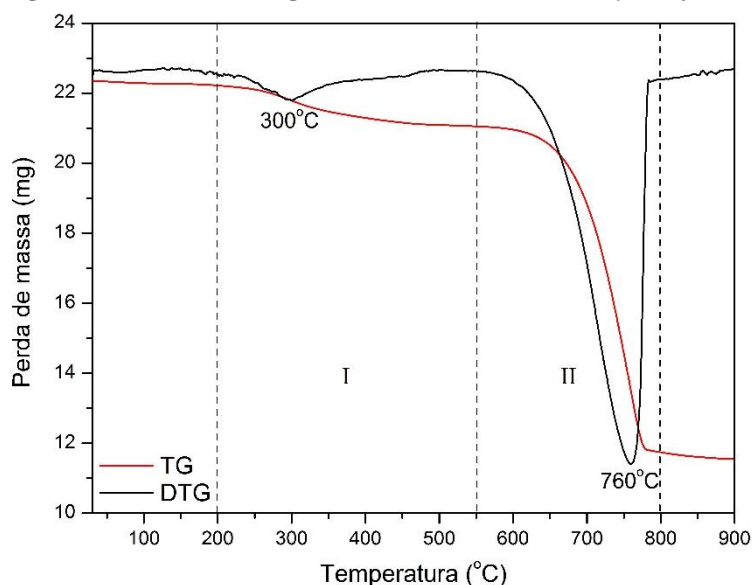
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do Material Adsorvente *in natura*

#### 5.1.1 Análise térmica (TG/DTG)

O comportamento termogravimétrico da concha de *Mytella falcata* é apresentado na Figura 14. A curva vermelha representa a perda de massa em função da temperatura (TG), enquanto a curva preta a análise térmica diferencial em função da temperatura (DTG).

Figura 14 – Curva termogravimétrica da concha de *Mytella falcata*



Fonte: AUTOR, 2020

Na análise termogravimétrica ilustrada na Figura 14 foi possível observar a presença de duas regiões de perda de massa. A primeira está compreendida na faixa de temperatura próximo a 200°C até 550°C, e a segunda entre 550°C até 800°C.

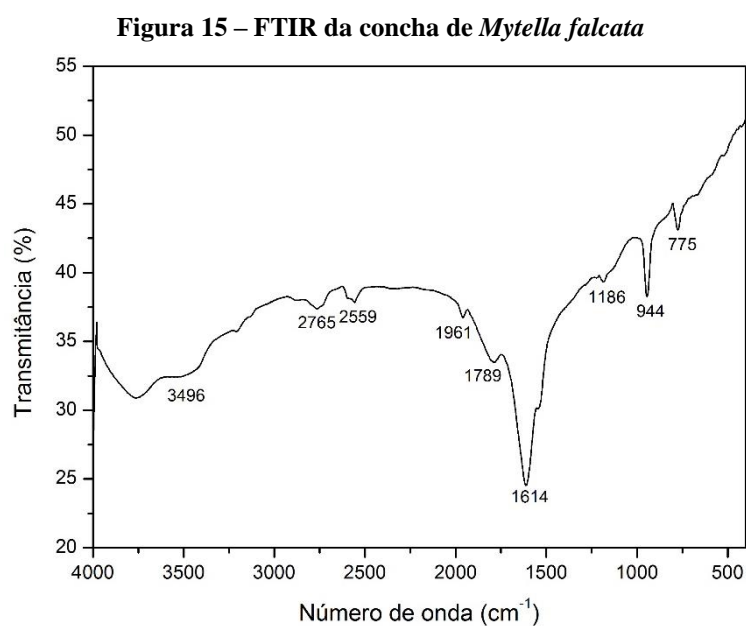
Conforme Silva (2012), a perda de massa no segundo trecho é resultante da descarbonatação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e formação do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). O pico da DTG em 760°C indica a formação de  $\text{CaO}$  havendo a liberação de  $\text{CO}_2$  (SILVA et al., 2010). Essa reação é expressa pela Equação 17.



Já no primeiro trecho, iniciado em 200°C há a degradação do conteúdo orgânico da concha de sururu, estimando uma perda de peso de aproximadamente 15% próximo aos 550°C (SILVA et al., 2017).

### 5.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A partir dessa análise foi possível identificar as principais bandas de absorção da amostra, como ilustrado na Figura 15, onde é apresentado o espectro referente ao material adsorvente utilizado.



Fonte: AUTOR, 2020

Os picos característicos do material são descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Picos característicos da concha de *Mytella falcata*

Número de onda	Descrição	Referências
3496	OH	Silva et al., 2017; Li et al., 2012
2765	CH	Silva et al., 2017
2559	HCO <sub>3</sub>	Silva et al., 2017
1614	CO	Silva et al., 2017
1186	CO	Silva et al., 2017
944	CO <sub>3</sub>	Chowdhury e Saha, 2010
775	OCO	Chowdhury e Saha, 2010

Fonte: AUTOR, 2020

No espectro na região do infravermelho da *Mytella falcata* foi possível observar a presença dos modos vibracionais referentes aos grupos carbonatos presentes na concha do sururu. A banda 3496 cm<sup>-1</sup> indica o estiramento OH referente a presença de água na amostra, em 2765 cm<sup>-1</sup> a banda CH identificada está associada a matéria orgânica existente no material. A banda em 2559 cm<sup>-1</sup> é característica do radical HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. As bandas no espectro de absorção que aparecem 1614 e 1186 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas à vibração de alongamentos de CO, em 944 cm<sup>-1</sup> refere-se as deformações angulares fora do plano da ligação CO<sub>3</sub>, e em 775 cm<sup>-1</sup> representa as deformações angulares no plano da ligação OCO (SILVA et al., 2017; CHOWDHURY e SAHA, 2010). Os picos citados acima ratificam a presença de aragonita e calcita conforme Li et al. (2012) e Silva et al. (2010).

De acordo com Addadi et al. (2006), os moluscos, filo da *Mytella falcata*, apresentam em sua constituição os minerais aragonita e calcita que são responsáveis pela estrutura da concha, tendo como principal componente o carbonato de cálcio.

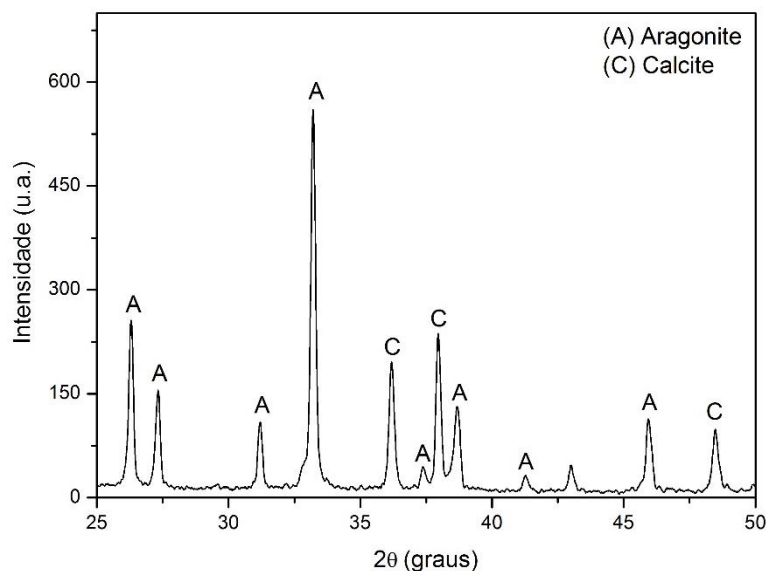
O verde malaquita, corante catiônico, interage com os grupos funcionais negativos, como OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> presentes nas conchas de *Mytella falcata*.

### 5.1.3 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 16 apresenta o difratograma da concha de sururu utilizada durante os experimentos. Concomitantemente com a análise descrita acima, esta análise permitiu

identificar a natureza do material, de acordo com as fases cristalinas presentes (NASCIMENTO et al., 2014; SILVA, 2012).

**Figura 16 – Difratoograma de raios-X da concha de *Mytella falcata***



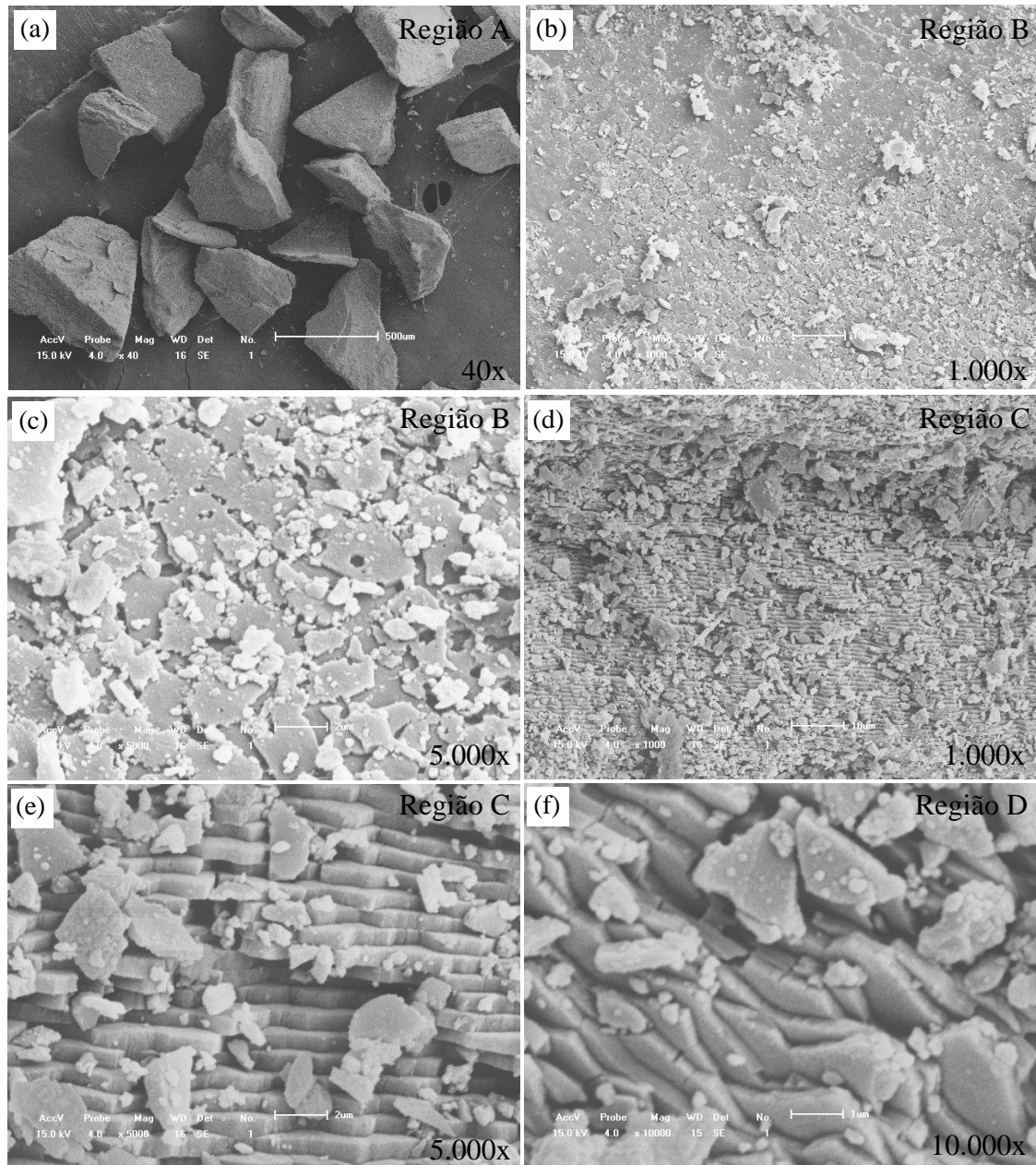
Fonte: AUTOR, 2020

Os picos característicos ilustrados na Figura 16, demonstram a presença das formas cristalinas dos principais minerais constituintes desse material carbonáceo ( $\text{CaCO}_3$ ), a aragonita e a calcita (MURPHY et al., 2019; LI et al., 2012; SILVA et al., 2017; GIMENEZ, 2017) Conforme Silva et al. (2010) podem haver diferentes proporções desses minérios na microestrutura e fases cristalinas do material a depender do tipo de molusco e da localidade na qual ele habita.

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do material estudado foi investigada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme as micrografias apresentadas na Figura 17. É possível observar na Figura 17 (a) a estrutura compacta do material. As Figuras 17 (b) e (c) mostram uma superfície bastante heterogênea em relação a dimensão das partículas, exibindo sua rugosidade e pequenos poros. As Figuras (d), (e) e (f), ilustram as estruturas lamelares sobrepostas. Esses detalhes das estruturas são corroborados por Salim et al. (2018), Li et al. (2014), Li et al. (2012) e Silva et al. (2017), que também analisaram estruturas das conchas de moluscos bivalves.

**Figura 17 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das conchas de *Mytella falcata*: (a) textura compacta do material, (b) (c) superfície heterogênea, (d) (e) (f) estrutura lamelar do material**



Fonte: AUTOR, 2020

### 5.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A composição elementar da concha de *Mytella falcata* quantificada a partir da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) é apresentada na Tabela 6.

**Tabela 6 – Composição elementar da concha de *Mytella falcata***

<b>Elementos</b>	<b>Percentual (%)</b>
Ca	99,06
Sr	0,53
K	0,20
S	0,12
Fe	0,05
Cu	0,04

Fonte: AUTOR, 2020

Nota-se a um percentual bastante significativo de cálcio (Ca) na amostra, acima de 99%, apresentando também, em menores proporções, outros compostos com o estrôncio (Sr), potássio (K), enxofre (S), ferro (Fe) e cobre (Cu), nos quais podem ser oriundos de uma possível contaminação da concha de sururu por compostos presentes no próprio local de coleta, lagoa Mundaú, onde este material foi retirado. Essa alta concentração de cálcio para este tipo de material também foi ratificada por Silva et al. (2017), Silva et al. (2010) e Paiva (2015).

## **5.2 Testes Preliminares de Adsorção**

### **5.2.1 Testes de Afinidade**

Para determinar a quantidade adsorvida ( $q_t$ ) de cada corante pelo adsorvente (Equação 11) e seu percentual de remoção (Equação 12) foi necessário determinar o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) para cada um deles. Houve também a necessidade de diluir algumas dessas amostras e os fatores de diluição podem ser observados na Tabela 7. As absorbâncias lidas devem estar numa faixa de valores existentes na curva padrão do seu respectivo corante, conforme é ilustrado na Figura 18, para o corante verde malaquita e, no Apêndice A, para os demais corantes.

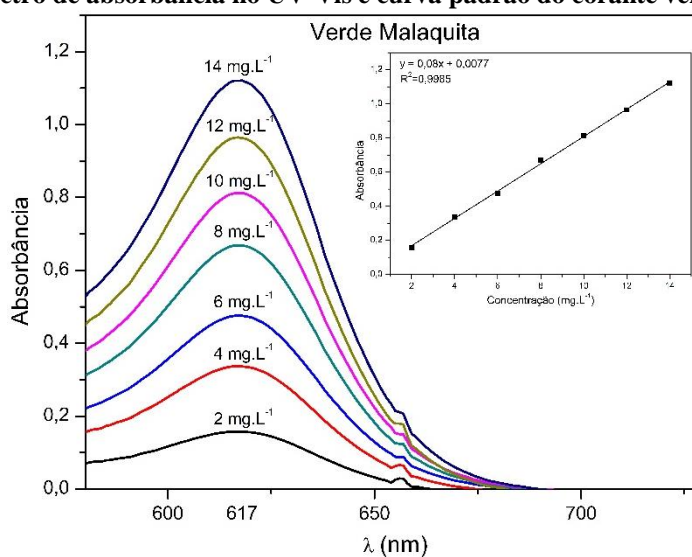


**Tabela 7 – Fator de diluição para análises de absorbância e comprimento de onda máximo para cada corante**

Corante	Padrão	Calcinado	Pirolisado	<i>in natura</i>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Fucsina Ácida	1:25	-	-	-	545
Auramina O	1:25	-	1:25	1:25	431
Fucsina Básica	1:25	-	1:25	1:25	547
Verde Malaquita	1:25	-	-	-	617
Violeta Cristal	1:25	-	1:25	1:25	583

Fonte: AUTOR, 2020

**Figura 18 – Espectro de absorbância no UV-Vis e curva padrão do corante verde malaquita puro**

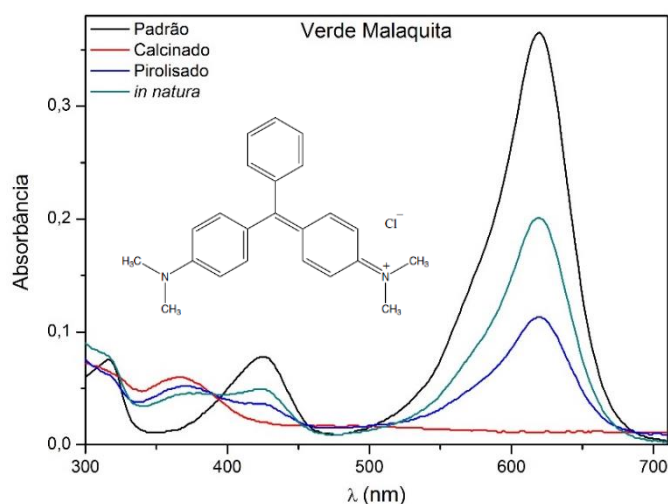


Fonte: AUTOR, 2020

O espectro de absorção no UV-VIS para o corante verde malaquita, do final do processo adsorvivo, é ilustrado na Figura 19. Enquanto os espectros dos demais corantes são expostos no Apêndice B.

A curva padrão deve obedecer ao limite da linearidade de Beer, que representa a máxima concentração da amostra medida por meio do espectrofotômetro, para que a lei seja válida. Para concentrações superiores ao limite de linearidade analisados no desvio da lei de Beer, deixa de existir a proporcionalidade entre a concentração e absorvância (SKOOG et al., 2005; MANTELE e DENIZ, 2017).

**Figura 19 – Espectros de absorvância do corante verde malaquita antes e depois do processo adsortivo**



Fonte: AUTOR, 2020

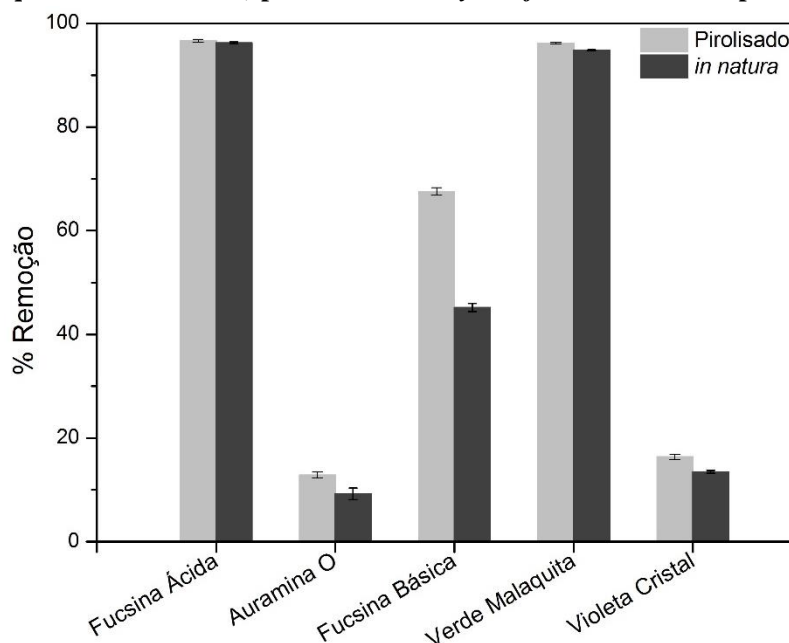
Nota-se na Figura 19 e na figura do Apêndice B que as soluções de corantes que foram misturadas com o material calcinado não apresentaram pico de absorvância no comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), mencionados na Tabela 7, havendo o deslocamento deles para outras regiões do espectro de absorvância, indicando possível reação ácido-base da solução com o adsorbato (corante).

O material adsorvente, concha de sururu, por ser um material composto basicamente de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (GIMENES, 2017; MONNERON-GYURITS et al., 2018; SILVA, 2007), durante o processo de calcinação há sua conversão em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), como mostrado na Equação 17, tornando o composto altamente básico. Ao final do processo adsortivo, para o material *in natura*, registrou-se pH entre 7,5 e 8,5; para o material pirolisado, pH entre 8,5 e 9,5; e para o material calcinado, pH 12.

Grande parte dos corantes são utilizados como indicadores de pH, como no caso do verde malaquita, possuindo intervalos de mudança de coloração em determinados pHs, de 0,0 (amarelo) para 2,0 (verde); e 11,6 (verde) até 14,0 (incolor) (SABNIS, 2010). Portanto, sugere-se que o material altamente alcalino ao entrar em contato com a solução de corante, elava o pH desta, tornando-o um verde malaquita incolor. Logo, esta perda de coloração não ocorre devido a um possível processo adsortivo, e sim devido a uma reação ácido-base ocasionada pelos diferentes pHs da solução de corante e do material adsorvente calcinado. Os registros dos corantes antes e depois do processo adsortivo podem ser verificados no Apêndice C.

Desta forma, foram calculados somente os percentuais de remoção das soluções de corantes com os materiais adsorventes *in natura* e pirolisado, Figura 20.

**Figura 20 – Porcentagem de remoção dos corantes (fucsina ácida, auramina, fucsina básica, verde malaquita e violeta cristal) por conchas de *Mytella falcata* *in natura* e pirolisadas.**



Fonte: AUTOR, 2020

Para dar seguimento aos estudos, adotou-se somente o corante verde malaquita e o material adsorvente utilizado *in natura*. Vale ressaltar que o material pirolisado apresentou uma remoção levemente maior que o material *in natura*, porém o gasto energético para este processo torna-se um fator crucial para sua escolha, quando comparada a diferença de remoção desses materiais, sendo um processo energeticamente e financeiramente desvantajoso.

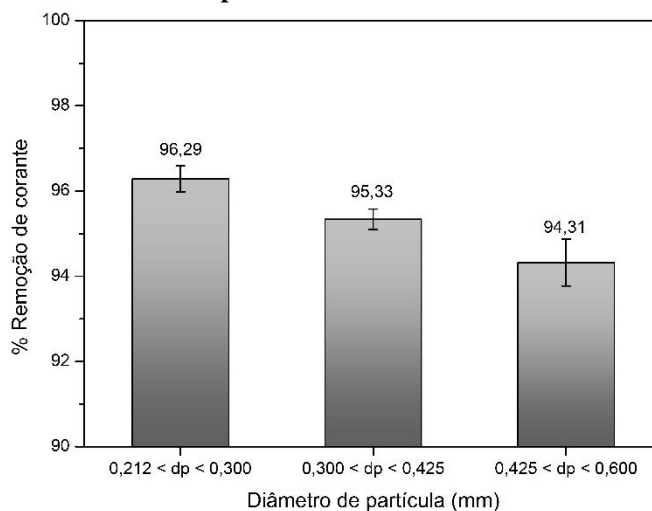
### 5.2.2 Influência do tamanho de partícula e da dosagem do adsorvente

Na segunda etapa dos testes de adsorção analisou-se o efeito do tamanho das partículas do adsorvente na remoção do corante verde malaquita pela concha de *Mytella falcata*. A Figura 21 mostra a influência do tamanho da partícula na adsorção.

Observou-se que o menor tamanho de partícula, compreendido entre  $0,212 < dp < 0,300$  mm apresentou um maior percentual de remoção. Isso pode ser justificado devido ao aumento na área superficial total para adsorção por unidade de massa de adsorvente, bem como na maior

disposição de possíveis canais (poros ativos) de retenção de corante após o processo de trituração do material (SAECHIAM e SRIPONGPUN, 2019; CHOWDHURY e SAHA, 2010). Nos ensaios experimentais seguintes foram utilizadas as partículas com o diâmetro entre  $0,212 < dp < 0,300$  mm.

**Figura 21 – Remoção do corante verde malaquita por conchas de *Mytella falcata* em função do tamanho de partícula do adsorvente**

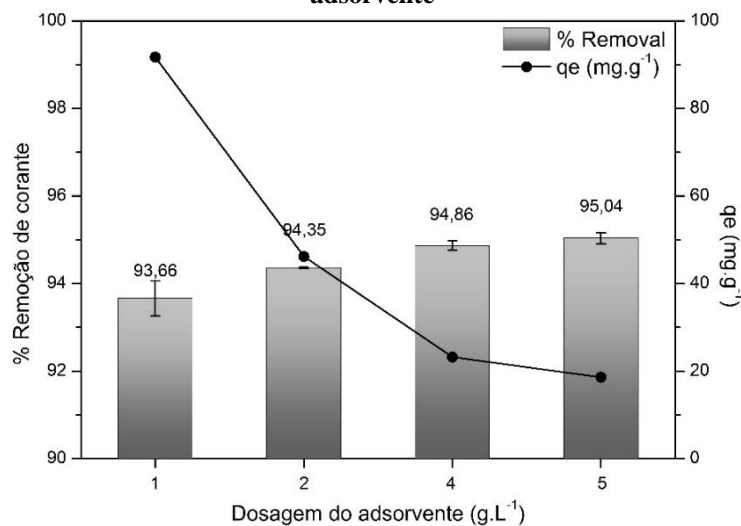


Fonte: AUTOR, 2020

Para o teste da influência da dosagem de adsorvente na adsorção do corante verde malaquita foram utilizadas as seguintes doses: 1,0; 2,0; 4,0 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>. O resultado desse teste está ilustrado na Figura 22.

Semelhante ao comportamento observado por Nasuha et al. (2010), nota-se que, no tempo de equilíbrio, a porcentagem de remoção aumenta levemente com o acréscimo da dose de adsorvente, o que pode ser justificado devido ao maior número de sítios ativos, além de uma maior disponibilidade de área superficial para adsorção de corante. Contudo, com este aumento de sítios ativos, nota-se que a capacidade de adsorção em equilíbrio ( $q_e$ ) vai decrescendo (AKAR et al., 2009). A Equação 11, que mensura a capacidade adsorptiva do material (mg.g<sup>-1</sup>), nos diz que essa capacidade calculada é inversamente proporcional a massa utilizada de material adsorvente, considerando um volume constante. Constatou-se que desde a dosagem de 1,0 g.L<sup>-1</sup> grande parte das moléculas do adsorvato já havia sido adsorvida pelo material, atingindo o equilíbrio entre as moléculas do corante verde malaquita na solução e as adsorvidas no material. Esta dosagem foi adotada nos experimentos subsequentes.

**Figura 22 – Remoção e capacidade de adsorção do corante verde malaquita em função da dosagem de adsorvente**



Fonte: AUTOR, 2020

Não foi realizado teste da influência do pH pois o material *in natura* sem qualquer tipo de modificação já apresentou um percentual de remoção significativa. O material adsorvente é constituído basicamente de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), possuindo característica básica (GIMENES, 2017; MONNERON-GYURITS et al., 2018; SILVA, 2007). Ao final do processo adsorptivo a solução apresentou pH entre 7,5 e 8,5, não havendo diferença significativa com a solução estoque de corante.

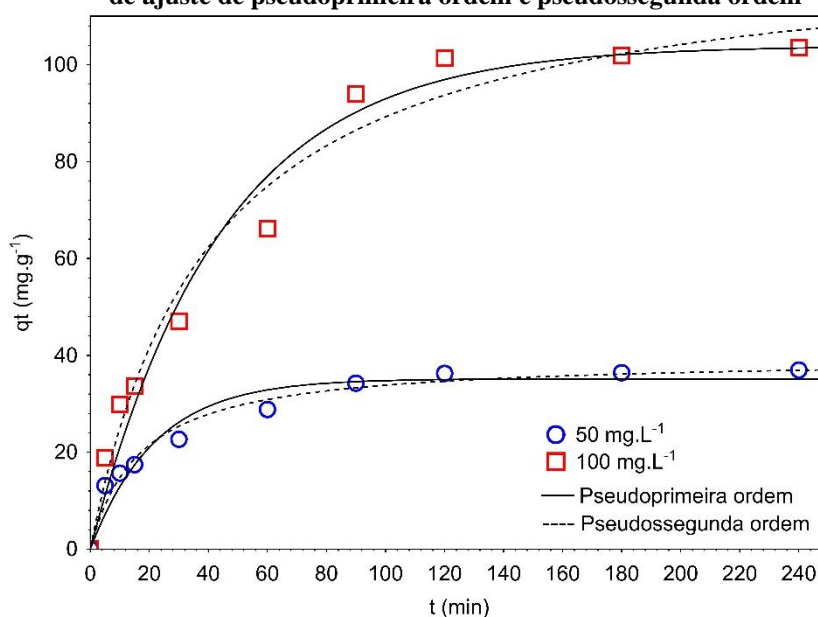
### 5.3 Cinética de Adsorção

O estudo de cinética de adsorção foi conduzido no intervalo de tempo de 5 a 240 min para as concentrações iniciais de corante verde malaquita de 50 e 100 mg.L<sup>-1</sup>. Os dados cinéticos experimentais bem como os ajustes dos modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem estão apresentados na Figura 23.

Nota-se que ambas as curvas são típicas, apresentando um aumento gradual na capacidade de adsorção e atingindo um *plateau* onde ocorre o equilíbrio no processo adsorptivo. A cinética de adsorção não foi rápida atingindo o equilíbrio em 90 min para a concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup> e 180 min para 100 mg.L<sup>-1</sup>. O fenômeno de adsorção se inicia com a ocupação dos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. No decorrer da operação, estes sítios vão sendo bloqueados, diminuindo a taxa de adsorção. Por fim, com a maioria dos sítios ocupados inicia-se um processo onde a quantidade de adsorvato desorvido da superfície

do adsorvente está em equilíbrio com a quantidade adsorvida (SAECHIAM e SRIPONGPUN, 2019; SANTOS et al., 2019; KHANDAY e HAMEED, 2018; GEORGIN et al., 2019). Além disso, observa-se que em maiores concentrações iniciais são obtidas maiores capacidades de adsorção. Este comportamento é esperado uma vez que em maiores concentrações existem mais moléculas de adsorvato disponíveis para ocupar os sítios ativos livres (GEORGIN et al., 2019). Os parâmetros dos modelos cinéticos e os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e dos erros médios relativos (ARE) estão apresentados na Tabela 8.

**Figura 23 – Capacidade de adsorção do corante verde malaquita em função do tempo de contato e curvas de ajuste de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem**



Fonte: AUTOR, 2020

**Tabela 8 – Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem**

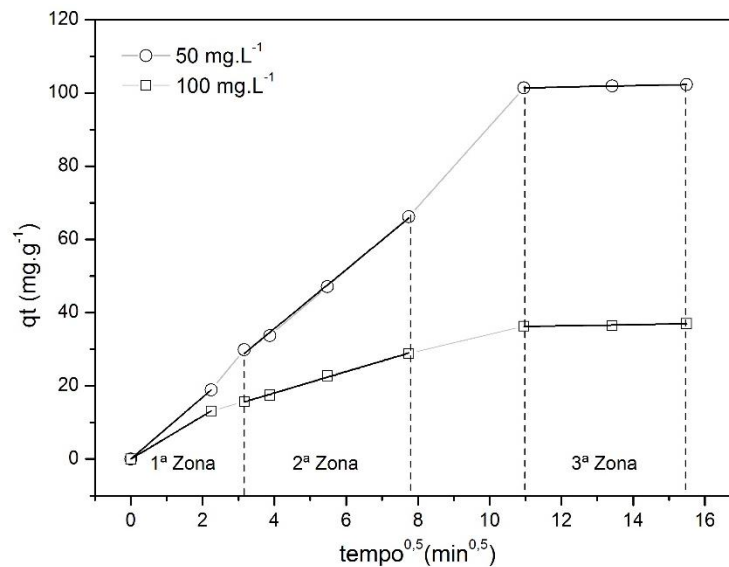
$C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Pseudoprimeira Ordem				Pseudossegunda Ordem			
	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	ARE (%)	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	ARE (%)	$R^2$
50	35,157	0,045	11,790	0,944	39,487	0,0015	7,840	0,976
100	103,904	0,022	13,036	0,976	125,134	0,0001	10,166	0,978

Fonte: AUTOR, 2020

Os resultados de modelagem mostram que o modelo mais representativo para o fenômeno cinético adsorptivo é o de pseudossegunda ordem, obtendo maior valor de  $R^2$  e menor valor de ARE. Resultado semelhante foi obtido por Chowdhury e Saha (2010) e Silva et al. (2017) que utilizaram conchas de moluscos para a remoção de corantes. O modelo de pseudossegunda ordem considera a capacidade de sorção da fase sólida e prevê o comportamento da adsorção no qual o fenômeno de quimissorção controla o processo, com isso, este achado pode explicar a lenta taxa de adsorção. Além disso, este modelo pondera que a taxa com que os sítios ativos são ocupados é proporcional ao número total de sítios ativos livres para que o fenômeno aconteça. Apesar dessas informações, não é possível estabelecer um mecanismo uma vez que este é um fenômeno de grande complexidade. Assim, uma avaliação mais completa requer estudos de equilíbrio e termodinâmicos (HO e MCKAY, 1998; LINS et al., 2019).

A Figura 24 mostra os dados experimentais  $q_t$  em função de  $t^{0.5}$ , ajustados ao modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris.

**Figura 24 – Dados cinéticos ajustados ao modelo de difusão intrapartícula**



Fonte: AUTOR, 2020

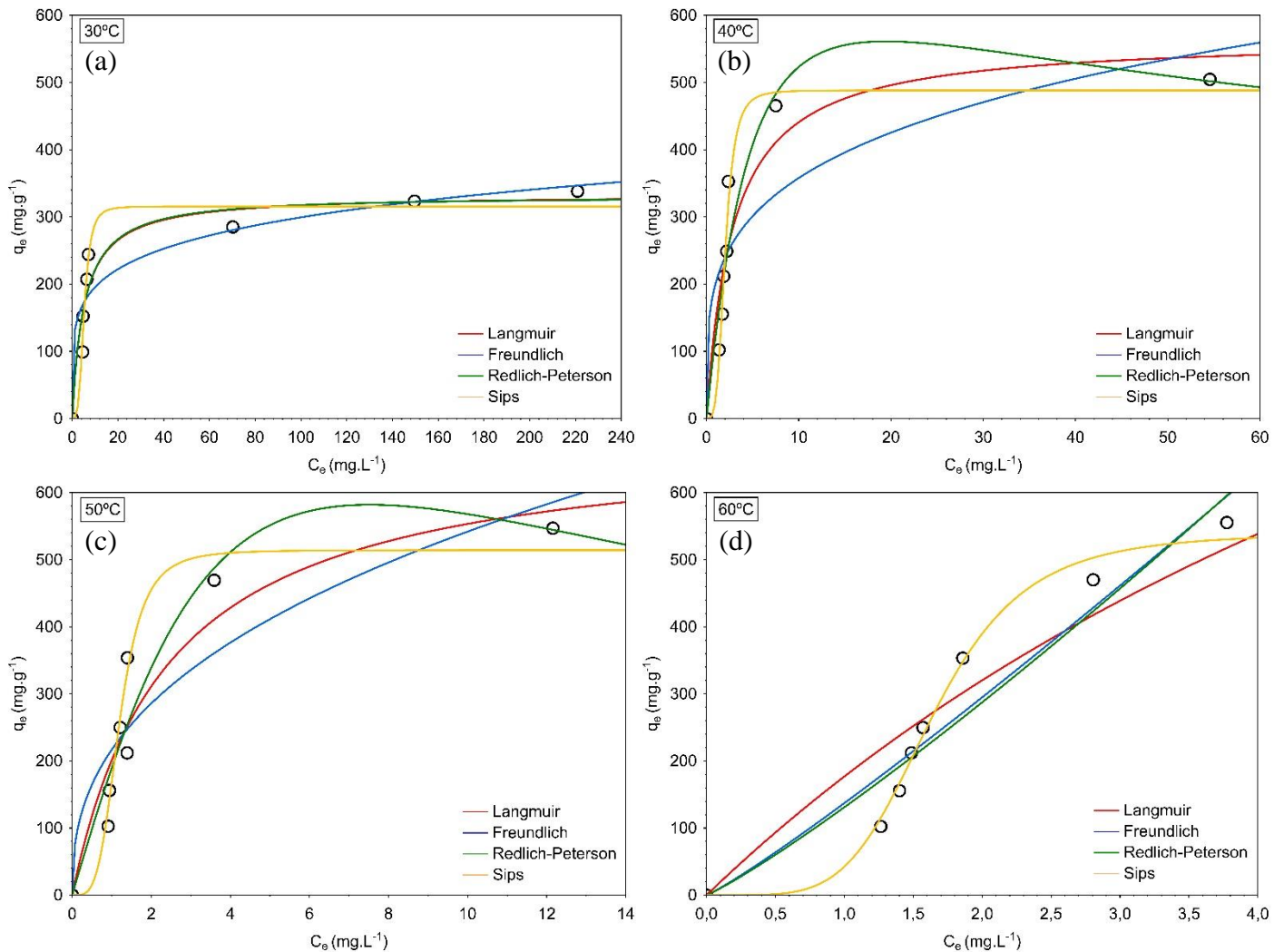
Se o gráfico resulta em uma única linha reta que passa através da origem pode-se considerar que a taxa de adsorção é limitada pela difusão intrapartícula. No entanto, quando o gráfico resulta em múltiplas retas, como o observado na Figura 24, considera-se que a primeira zona está relacionada ao processo de difusão do adsorvato na superfície do adsorvente, sendo

um estágio mais rápido de adsorção. A segunda zona está relacionada com a difusão intrapartícula, processo este um pouco mais lento. Já o terceiro estágio refere-se a difusão através dos poros menores, atingindo o equilíbrio subsequente (BERGMANN e MACHADO, 2015; CAMPOS et al., 2018).

#### 5.4 Isotermas de Adsorção

A Figura 25 mostra as curvas de  $q_e$  em função de  $C_e$  para as temperaturas estudadas (30, 40, 50 e 60°C) e as curvas obtidas pela análise de regressão não linear para a estimação dos parâmetros dos modelos de equilíbrio (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips).

Figura 25 – Isotermas de adsorção em 4 diferentes temperaturas: (a) 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C e (d) 60°C



Fonte: AUTOR, 2020



As curvas experimentais de isotermas de equilíbrio obtidas neste estudo podem ser classificadas de acordo com Giles et al. (1960).

Para as temperaturas de 30 e 40°C, as curvas isotérmicas podem ser consideradas do tipo L que são as mais comuns encontradas para adsorção em fase líquida. Neste tipo de isoterma quanto maior a concentração de soluto maior a capacidade de adsorção. Este comportamento se estende até que a quantidade de sítios ativos livres reduz e as moléculas de soluto começam a competir pelos mesmos sítios. Além disso, o adsorvato pode estar adsorvendo na superfície do sólido orientado de forma plana. Entretanto, à medida que a temperatura de adsorção aumenta, ocorre uma modificação na característica das isotermas.

As isotermas de 50 e 60°C apresentam característica do tipo S onde inicialmente quando a concentração do adsorbato aumenta, reduz-se a chance do adsorvato encontrar um sítio ativo disponível, então atinge-se um patamar. Contudo, em concentrações altas de soluto, as moléculas buscam adsorver orientadas verticalmente, liberando mais sítios para a adsorção. Este tipo de isoterma também está associada à baixa afinidade entre adsorvato e adsorvente.

Ambos os tipos de isotermas são sub-classificadas na classe 2. Nesta classe há uma fraca ou inexistente interação intermolecular entre as moléculas de adsorvato formando um *plateau* longo. Neste caso, a adsorção ocorre em monocamada, uma vez que as moléculas já aderidas à superfície do adsorvente geram uma barreira de alta energia que dificultam a aproximação de novas moléculas (GILES et al., 1960; HOPPEN et al., 2019; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

O aumento da temperatura de adsorção é favorável ao processo, visto que acarreta em um acréscimo na quantidade de corante verde malaquita adsorvido pela concha de sururu ( $q_e$ ), o que pode indicar que o fenômeno possui características endotérmicas.

Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros das isotermas de adsorção bem como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro médio relativo (ARE) para cada modelo. O modelo de Sips foi o que mais se adequou aos dados experimentais obtidos, apresentando maiores valores de  $R^2$  e menores valores de ARE para todas as temperaturas estudadas. O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e é indicado para situações onde a molécula do soluto ocupa dois sítios ativos na superfície do material. Este modelo também tem sido associado com isotermas do tipo S onde a afinidade adsorvente/adsorvato é baixa sendo então a adsorção mais efetiva em altas concentrações (GILES et al., 1960; HOPPEN et al., 2019; XU e MCKAY, 2017). Este comportamento do modelo de Sips é

comprovado pelo melhor ajuste aos dados obtidos nas temperaturas de 50 e 60° C e a isoterma pode ser classificada como sendo do tipo S-2.

**Tabela 9 – Parâmetros das isotermas de adsorção**

<b>Modelos</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>30°C</b>	<b>40°C</b>	<b>50°C</b>	<b>60°C</b>
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	333,32	566,94	687,04	1692,48
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,19	0,35	0,41	0,12
	$R^2$	0,85	0,84	0,83	0,83
	$R_{\text{adj}}^2$	0,79	0,77	0,76	0,76
	ARE (%)	13,39	21,01	23,67	27,58
	AIC	60,76	70,21	71,48	71,82
Freundlich	n	5,40	4,01	2,51	0,91
	$K_F$ [(mg.L <sup>-1</sup> )(L.g <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	127,69	201,54	216,89	137,14
	$R^2$	0,79	0,65	0,74	0,89
	$R_{\text{adj}}^2$	0,71	0,51	0,64	0,85
	ARE (%)	15,53	29,95	28,56	18,72
	AIC	63,18	76,22	74,85	68,15
Redlich-Peterson	$K_{RP}$	64,12	133,98	200,91	4,35
	$a_{RP}$ (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>β</sup>	0,19	0,08	0,06	-0,97
	β	1,01	1,27	1,63	0,01
	$R^2$	0,85	0,93	0,93	0,92
	$R_{\text{adj}}^2$	0,73	0,89	0,87	0,85
	ARE (%)	13,39	22,20	30,07	34,47
	AIC	66,35	73,01	74,70	75,49
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	315,64	488,34	514,29	539,24
	$K_S$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,003	0,025	0,488	0,085
	$m_S$	3,69	3,87	3,98	4,93
	$R^2$	0,95	0,98	0,98	0,99
	$R_{\text{adj}}^2$	0,91	0,96	0,97	0,98
	ARE (%)	7,21	6,91	13,31	5,18
	AIC	57,50	60,51	63,04	57,00

Com o intuito de ressaltar o potencial de utilização das conchas de *Mytella falcata* como adsorvente alternativo, o valor de  $q_{m\acute{a}x}$  obtido a partir do modelo de Sips foi utilizado como parâmetro comparativo com outros materiais de origem similar utilizados para a adsorção de corantes apresentados na literatura (Tabela 10). Pode-se afirmar que a concha de *Mytella falcata* é um material muito promissor para a remoção deste tipo de contaminante de soluções aquosas devido ao baixo custo de sua obtenção. Além disso, a destinação deste material para uma atividade de maior valor agregado pode trazer benefícios ambientais à região de exploração deste molusco e às famílias de baixa renda que o utilizam para comercialização e subsistência.

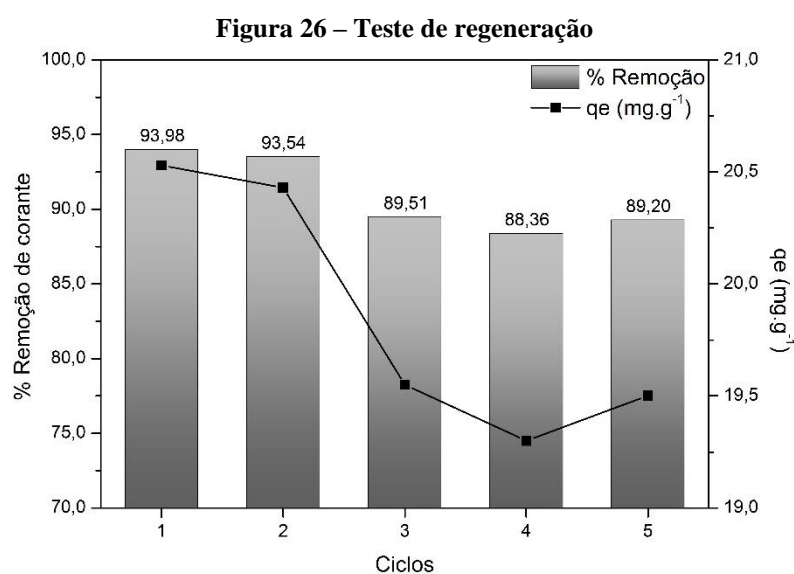
**Tabela 10 – Comparação da capacidade de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) na remoção de vários corantes de materiais adsorventes**

Adsorvente	Adsorvato	Temperatura (°C)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Referências
Pó de concha do mar	Verde Malaquita	30	42,33	Chowdhury e Saha, 2010
Concha de mexilhão calcinada	Rodamina B	55	45,67	El Haddad et al., 2014
	Alizarin red S		39,65	
	Orange II		41,75	
Concha de <i>Mytella falcata</i>	Azul de Metileno	60	8,81	Silva et al., 2017
Concha de mexilhão calcinada	Violeta Cristal trifenilmetano	25	482,00	Dandil et al., 2019
Concha de Bisso	Eosina Y	25	46,70	Montroni et al., 2017
	Azul de Metileno		22,60	
Concha de mexilhão calcinada	Safranina	25	154,34	El Haddad et al., 2014
Concha de <i>Mytella falcata</i>	Verde Malaquita	60	539,24	Este estudo

Fonte: AUTOR, 2020

## 5.5 Teste de regeneração/reutilização *in situ*

Os testes de regeneração/reutilização da concha de *Mytella falcata* foram realizados a partir de cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção por meio de um processo de foto-regeneração por luz ultravioleta. A capacidade de adsorção do corante verde malaquita para cada ciclo está apresentada na Figura 26. De acordo com os resultados obtidos, o material conseguiu manter o percentual de remoção acima de 85% até o quinto ciclo para a remoção do corante verde malaquita de solução aquosa.



Fonte: AUTOR, 2020

O comportamento da dessorção através de luz foi relatado anteriormente com moléculas de corante nas superfícies de contorno (LUCCHETTI et al., 2002). Outros trabalhos descrevem que substratos sólidos, que adsorvem moléculas orgânicas, podem ser foto-orientados, ocorrendo assim uma dessorção seletiva. As moléculas que absorveram fóton UV são dessorvidas da superfície do material (NAZARENKO et al., 2006). Kuksenok e Shiyanovskii (2001), concluíram que os efeitos induzidos pela luz, na orientação azimutal, são causados pela absorção da luz pelas moléculas, que já foram adsorvidas no substrato ou estão muito próximas ao substrato. A absorção de luz pelas moléculas de corantes adsorvidas aumenta o processo dessoritivo. Petrak et al. (1986) também constatou que o corante amarelo ácido 38 foi eficientemente dessorvido, através da luz, dos polímeros hidrofílicos.

Estes resultados indicaram que a concha de *Mytella falcata* apresenta alta capacidade de regeneração/reutilização e pode ser utilizada repetidas vezes somente com pequenas reduções em sua capacidade de remoção de corante verde malaquita.

## 5.6 Termodinâmica

Para os cálculos termodinâmicos apresentados na Tabela 11, o parâmetro  $K_s$  do modelo de Sips foi considerado para estimar  $K_{adm}$  e, portanto, calcular os valores de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ . A energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) apresentou sinal negativo o que indica que o processo é espontâneo e favorável. O valor de  $\Delta H^\circ$  indica que o processo é endotérmico uma vez que apresenta sinal positivo. Em processos de adsorção onde as interações de Van der Waals, características da físisorção, regem o fenômeno o valor de  $\Delta H^\circ$  deve ser inferior a 20  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A interação eletrostática tem valores de entalpia variando de 20 a 80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , enquanto a quimissorção apresenta valores de 80 a 450  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Desta forma, pode-se afirmar que a adsorção do corante verde malaquita sobre a concha de *Mytella falcata* é controlada pela quimissorção. Este resultado corrobora os achados relativos à cinética e equilíbrio de adsorção. Em relação ao  $\Delta S^\circ$ , seu sinal positivo indica que podem ter ocorrido mudanças estruturais na superfície do adsorvente, tendendo a aumentar o valor da entropia (PICCIN et al., 2017; CRINI e BADOT, 2008).

Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos

	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )				$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
	303 K	313 K	323 K	333 K		
	-19,49	-26,41	-35,18	-31,44	117,93	0,45

Fonte: AUTOR, 2020

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com as técnicas de caracterização realizadas nas conchas de *Mytella falcata*, foi possível analisar sua estrutura favorável ao processo adsorptivo, além de comprovar a natureza carbonácea do material.

Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível constatar partículas heterogêneas em sua superfície além de pequenos poros distribuídos nela. Observou-se também suas estruturas lamelares sobrepostas, sendo possíveis canais de retenção de adsorvato.

As análises de FTIR, DRX e EDX comprovaram a presença de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) nas fases cristalinas dos minerais aragonita e calcita. Já na análise de TG foi possível verificar uma perda de massa significativa entre as temperaturas de 630°C até 800°C, indicando a formação de óxido de cálcio (CaO), composto altamente alcalino.

Durante a realização dos testes preliminares de adsorção, observou-se que o material calcinado, por ser altamente alcalino, gerou uma reação com os corantes analisados, deslocando o pico de absorvância máxima para outra região do espectro. Já para o material pirolisado, quando comparado com o material *in natura*, apresentou uma leve melhora na remoção do corante, porém, devido ao gasto energético envolvido no processo, não é vantajoso a sua aplicação.

Por meio dos estudos cinéticos foi possível prever o tempo de equilíbrio do processo adsorptivo, sendo de 90 min para concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> e 180 min para 100 mg.L<sup>-1</sup>, obtendo mais de 90% de remoção do corante. O modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor descreveu o fenômeno de adsorção, sendo um mecanismo baseado em múltiplas etapas, difusão do adsorvato na superfície do adsorvente, difusão intrapartícula e difusão microporos, como pode ser constatado através do modelo de difusão intrapartícula.

Com relação aos estudos de equilíbrio, a isoterma de Sips foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as temperaturas estudadas, prevendo que a capacidade de adsorção do material se dá em monocamada em altas concentrações de adsorvato. Apresentou uma capacidade de adsorção máxima de 539,24 mg.g<sup>-1</sup> à 60°C.

O teste de regeneração por luz ultravioleta denotou que a concha de *Mytella falcata* sustentou valores de percentual de remoção acima dos 85% para todos os 5 ciclos realizados.

De acordo com os estudos termodinâmicos foi possível observar que o processo adsorptivo se dá de forma endotérmica, constatando uma natureza adsorptiva química (quimissorção), havendo modificações estruturais na superfície do sólido.

Em resumo, nota-se a viabilidade da utilização da concha de *Mytella falcata* como um material alternativo para a adsorção do corante verde malaquita em soluções aquosas, por apresentar alto percentual remoção e elevada capacidade adsorptiva quando comparada a outros biosorventes citados na literatura. Além disso, uma vez que este material é gerado de forma abundante na região lagunar da cidade de Maceió-AL, seu aproveitamento contribuirá para a diminuição da poluição ambiental local.

## 7. PERSPECTIVAS

- ✓ Utilizar os adsorventes em experimentos de coluna de leito fixo para verificar o processo de adsorção contínua.
- ✓ Utilizar efluentes sintéticos e reais e comparar os resultados obtidos, visando uma possível aplicação industrial.
- ✓ Realizar modificações químicas no material adsorvente com o intuito de otimizar a remoção dos demais corantes dos efluentes.
- ✓ Avaliar a aplicação da concha de sururu na remoção de outros contaminantes ainda não explorados na literatura.
- ✓ Estudar a adsorção em sistemas com mais adsorbatos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDADI, L. et al. Mollusk shell formation: a source of new concepts for understanding biomineralization processes. *Chemistry—A European Journal*, v. 12, n. 4, p. 980-987, 2006.

AKAR, S. T. et al. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination*, v. 249, n. 2, p. 757-761, 2009.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, v. 36, n. 5, p. 431-439, 2000.

ALMEIDA, F. B. P. S. Estudo do tratamento de água de produção de petróleo utilizando unidade de separação por biosorção. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. 2007. 6 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, v. 36, n. 2, p. 174-181, 2007.

ANDIA, J. P. M. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ANTUNES, M. Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2011.

AZAMAN, S. A. H. et al. Removal of Malachite Green from Aqueous Phase Using Coconut Shell Activated Carbon: Adsorption, Desorption, and Reusability Studies. *Journal of Applied Science and Engineering*, v. 21, n. 3, p. 317-330, 2018.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (Ed.). *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*. New York: Springer International Publishing, 2015.

BHARAGAVA, R. N. *Environmental Pollutants and their Bioremediation Approaches*. CRC Press, 2017

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, n. 1, p. 49-55, 2005.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. (Ed.). *Adsorption processes for water treatment and purification*. Netherlands: Springer, 2017.

BORBA, C. E. *Modelagem da remoção e metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. 2006. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.

CAMPOS, N. F. et al. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*, v. 36, n. 7-8, p. 1405-1421, 2018.

CHEN, L.; BAI, B. Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO<sub>2</sub>@ yeast microspheres. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 44, p. 15568-15577, 2013.

CHIERIGHINI, D. et al. *Possibilidades do uso das conchas de moluscos*. São Paulo, Brasil, p. 5, 2011.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 164, n. 1, p. 168-177, 2010.

CLARK, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir de torta prensada de grãos defeituosos de café. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLARK, M. (Ed.). *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Volume 2: Applications of Dyes*. Elsevier, 2011.

COUTINHO, M. K.; ASSAD, L. T.; NORMANDE, A. C. L.; BRANDÃO, T. B. C. A Cada Lata: A Extração do Sururu na Lagoa Mundaú - Alagoas. Instituto Brasileiro de Desenvolvimento e Sustentabilidade – IABS / Agência Espanhola de Cooperação Internacional para o Desenvolvimento – AECID / Governo do Estado de Alagoas / Editora IABS, Brasília-DF, Brasil, 2014.

CRINI, G. et al. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, n. 1, p. 195-213, 2019.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in polymer science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

CUEVAS, L. A. S. Adsorção de corantes em turfa de origem Magalhânica. 2011. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

DALVAND, A. et al. Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 404, p. 179-189, 2016.

DANDIL, S.; SAHBAZ, D. A; ACIKGOZ, C. High performance adsorption of hazardous triphenylmethane dye-crystal violet onto calcinated waste mussel shells. *Water Quality Research Journal*, v. 54, n. 3, p. 249-256, 2019.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of hazardous materials*, v. 167, n. 1-3, p. 1-9, 2009.

DENARI, B. G.; CAVALHEIRO, G. T. E. *Princípios e aplicações de análise térmica*. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

DENIZ, F.; KEPEKCI, R. A. Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 194-200, 2016.

EL HADDAD, M. et al. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 2, p. 533-540, 2014.

EL HADDAD, M. Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Taibah University for Science*, v. 10, n. 5, p. 664-674, 2016.

FARNANE, M. et al. Enhanced adsorptive removal of cationic dyes from aqueous solution by chemically treated carob shells. *Desal. Wat. Treat*, v. 100, p. 204-213, 2017.

FIGUEIREDO, A. S. *Uso de compósitos magnetizáveis baseados em poli (succinato de butileno) para a remoção de petróleo*. 2015. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

FIGUEIREDO, R. S. *Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética*. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, MG, 2014.

FRANSOZO, A.; NEGREIROS-FRANSOZO, M. L. *Zoologia dos Invertebrados*. 1. ed. – (Reimpr), Rio de Janeiro: Roca, 2017. il.

FREUNDLICH, H. M. F. et al. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GEORGIN, J. et al. Potential of *Araucaria angustifolia* bark as adsorbent to remove Gentian Violet dye from aqueous effluents. *Water Science and Technology*, v. 78, n. 8, p. 1693-1703, 2018.

GEORGIN, J. et al. Potential of *Cedrella fissilis* bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 19, p. 19207-19219, 2019.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3973-3993, 1960.

GIMENEZ, A. R. Estudo do potencial das conchas de moluscos para o tratamento da drenagem ácida de mineração de carvão. 2017. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

GOMES, Y. S. et al. Utilização de conchas marinhas na formulação de revestimento cerâmico. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia – SP, 2016.

GUIMARÃES, D. Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica. 2010. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, MG, 2010.

GUPTA, K.; KHATRI, O. P. Reduced graphene oxide as an effective adsorbent for removal of malachite green dye: plausible adsorption pathways. *Journal of colloid and interface science*, v. 501, p. 11-21, 2017.

HAMESTER, M. R. R.; BECKER, D. Obtenção de carbonato de cálcio a partir de conchas de mariscos. In: Proceedings of the 19th Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, Campos do Jordão, SP, Brazil. p. 21-25. 2010.

HO, Y. S. et al. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

HOPPEN, M. I. et al. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102862, 2019.

IQBAL, M. *Textile dyes*. Rehbar, Karachi, 2008.

JAIME, F. K. L. Avaliação de tratamentos térmicos e químicos na preparação de carvão ativado a partir de borra de café na adsorção de cafeína em meio aquoso. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

JALIL, A. A. et al. Utilization of bivalve shell-treated *Zea mays* L.(maize) husk leaf as a low-cost biosorbent for enhanced adsorption of malachite green. *Bioresource Technology*, v. 120, p. 218-224, 2012.

KHANDAY, W. A.; HAMEED, B. H. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. *Fuel*, v. 215, p. 499-505, 2018.

KUKSENOK, O. V.; SHIYANOVSKII, S. V. Surface control of dye adsorption in liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 359, n. 1, p. 107-118, 2001.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical engineering journal*, v. 189, p. 148-159, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LI, H. et al. Bio-filler from waste shellfish shell: preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites. *Journal of hazardous materials*, v. 217, p. 256-262, 2012.

LI, M. et al. The antibacterial activity and mechanism of mussel shell waste derived material. *Powder technology*, v. 264, p. 577-582, 2014.

LINS, P. V. S. et al. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 31, p. 31804-31811, 2019.

LOPES, A. R. Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio. 2014. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

LUCCHETTI, L. et al. Light-induced adsorption and desorption in dynamic and stable grating formation in methyl-red doped liquid crystals. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, v. 11, n. 01, p. 13-23, 2002.

LUCENA, L. M. Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccus nucifera L.*) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil. 2018. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

MALIK, A.; GROHMANN, E. Environmental protection strategies for sustainable development. Springer Science & Business Media, 2011.

MÄNTELE, W.; DENIZ, E. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. 2017.

MASHKOOR, F.; NASAR, A. Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified *Luffa aegyptica* peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 274, p. 315-327, 2019.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. New York: McGraw-hill, 5 ed, 1993.

MEILI, L. et al. Ouricuri (*Syagrus coronata*) fiber: a novel biosorbent to remove methylene blue from aqueous solutions. *Water Science and Technology*, v. 75, n. 1, p. 106-114, 2016.

MIRANDA, P. R. B. Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada. 2010. 112 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

MITTAL, A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 133, n. 1-3, p. 196-202, 2006.

MONNERON-GYURITS, M. et al. Valorization of mussel and oyster shells toward metakaolin-based alkaline activated material. *Applied Clay Science*, v. 162, p. 15-26, 2018.

MONTRONI, D. et al. Exploitation of mussel byssus mariculture waste as a water remediation material. *RSC advances*, v. 7, n. 58, p. 36605-36611, 2017.

MURPHY, J. N. et al. Wealth from waste: Blue mussels (*Mytilus edulis*) offer up a sustainable source of natural and synthetic nacre. *Green Chemistry*, 2019.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Biblioteca de Ciências e Tecnologia*, 2014.

NASUHA, N.; HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of hazardous materials*, v. 175, n. 1-3, p. 126-132, 2010.

NAZARENKO, V. G. et al. Selective light-induced desorption: The mechanism of photoalignment of liquid crystals at adsorbing solid surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 75, n. 3, p. 448, 2006.

OPAS, 2009. Organização Pan-Americana da Saúde. Guias para o gerenciamento dos riscos sanitários em alimentos. Rio de Janeiro: Área de Vigilância Sanitária, Prevenção e Controle de Doenças - OPAS/OMS, 320 f, 2009.



PAIVA, T. M. N. Estudo de remoção de corantes aniônicos em conchas de moluscos bivalves. 2015. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2015.

PANG, X. et al. Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. *Chemical Engineering Journal*, v. 378, p. 122101, 2019.

PAVITHRA, K. G. et al. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 75, p. 1-19, 2019.

PEDROSA, L. F. C.; COZZOLINO, S. M. F. Composição centesimal e de minerais de mariscos crus e cozidos da cidade de Natal/RN. *Ciência Tecnologia Alimentos* v. 21, n. 2, p. 154-157, 2001.

PÉREZ-MARÍN, A. B. et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials*, v. 139, n. 1, p. 122-131, 2007.

PETRAK, K.; LEYSHON, L.; DOUGLAS, P. Photoregulated sorption dyes to polymers. II. Adsorption of acid yellow 38 to hydrophilic polymers and its light-induced desorption. *Journal of applied polymer science*, v. 31, n. 4, p. 1093-1100, 1986.

PICCIN, J. S. et al. Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. In: *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, Cham, p. 19-51, 2017.

PODSTAWCZYK, D. et al. Biosorption of malachite green by eggshells: mechanism identification and process optimization. *Bioresource technology*, v. 160, p. 161-165, 2014.

PUSHPA, T. B. et al. Investigation on removal of malachite green using EM based compost as adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 118, p. 177-182, 2015.

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

RIBEIRO, L. M. O. Imobilização da enzima invertase em material mesoporoso sba-15 com superfícies funcionalizadas por diferentes compostos orgânicos. 2016. 105 f. Tese (Doutorado em Materiais) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química nova*, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. In: *Adsorption and Diffusion*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-43, 2006.

SABNIS, R. W. Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications. John Wiley & Sons, 2010.

SAECHIAM, S.; SRIPONGPUN, G. Adsorption of malachite green from synthetic wastewater using banana peel adsorbents. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*, v. 41, n. 1, 2019.

SALIM, N. A. A. et al. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using waste mussel shell. In: *MATEC Web of Conferences*. EDP Sciences, 2018.

SALLEH, M. A. M et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, v. 118, n. 5, p. 256-269, 2002.

SANTOS, G. E. S. Síntese de compósitos MgAl/HDL-biocarvão de ouricuri para aplicação na remoção de poluentes emergentes. 2019. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

SANTOS, L. C. et al. Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-11, 2019.

SANTOS, N. E. S. et al. Avaliação do uso de concha de marisco como adsorvente para remoção do corante reativo azul turquesa QG. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, SC. 2014.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater—a review. *Applied biochemistry and biotechnology*, v. 167, n. 3, p. 645-661, 2012.

SHARMA, P. et al. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. *Desalination*, v. 259, n. 1-3, p. 249-257, 2010.

SHARMA, S. K. Green chemistry for dyes removal from waste water: research trends and applications. John Wiley & Sons, 2015.

SILVA, D. et al. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. *Quim. nova*, v. 33, n. 5, p. 1053-1058, 2010.

SILVA, D. F. Síntese e caracterização de biomateriais de fosfatos de cálcio a partir de conchas calcárias fossilizadas. 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2012.

SILVA, D. Resíduo sólido da malacocultura: caracterização e potencialidade de utilização de conchas de ostras e mexilhão. 2007. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SILVA, J. C. Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo. 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, T. S. Estudo do potencial da concha da *Mytella falcata* na remoção de corante têxtil. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

SILVA, T. S. et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by *Mytella falcata* waste. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 24, p. 19927-19937, 2017.

SILVEIRA NETA, J. J. da et al. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabea fistulifera Mart.* como biossorvente. *Revista Ambiente & Água*, v. 7, n. 1, p. 104-119, 2012.

SINGH, S. N. *Microbial degradation of synthetic dyes in wastewaters*. Springer, 2014.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edição. Thompson. Mexico DF, 2005.

VIANA, A. A. Estudo da remoção de azo corantes por adsorção em fase aquosa usando sílica gel funcionalizada. 2014. 91 f. Dissertação (Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental) - Instituto Federal De Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2014.

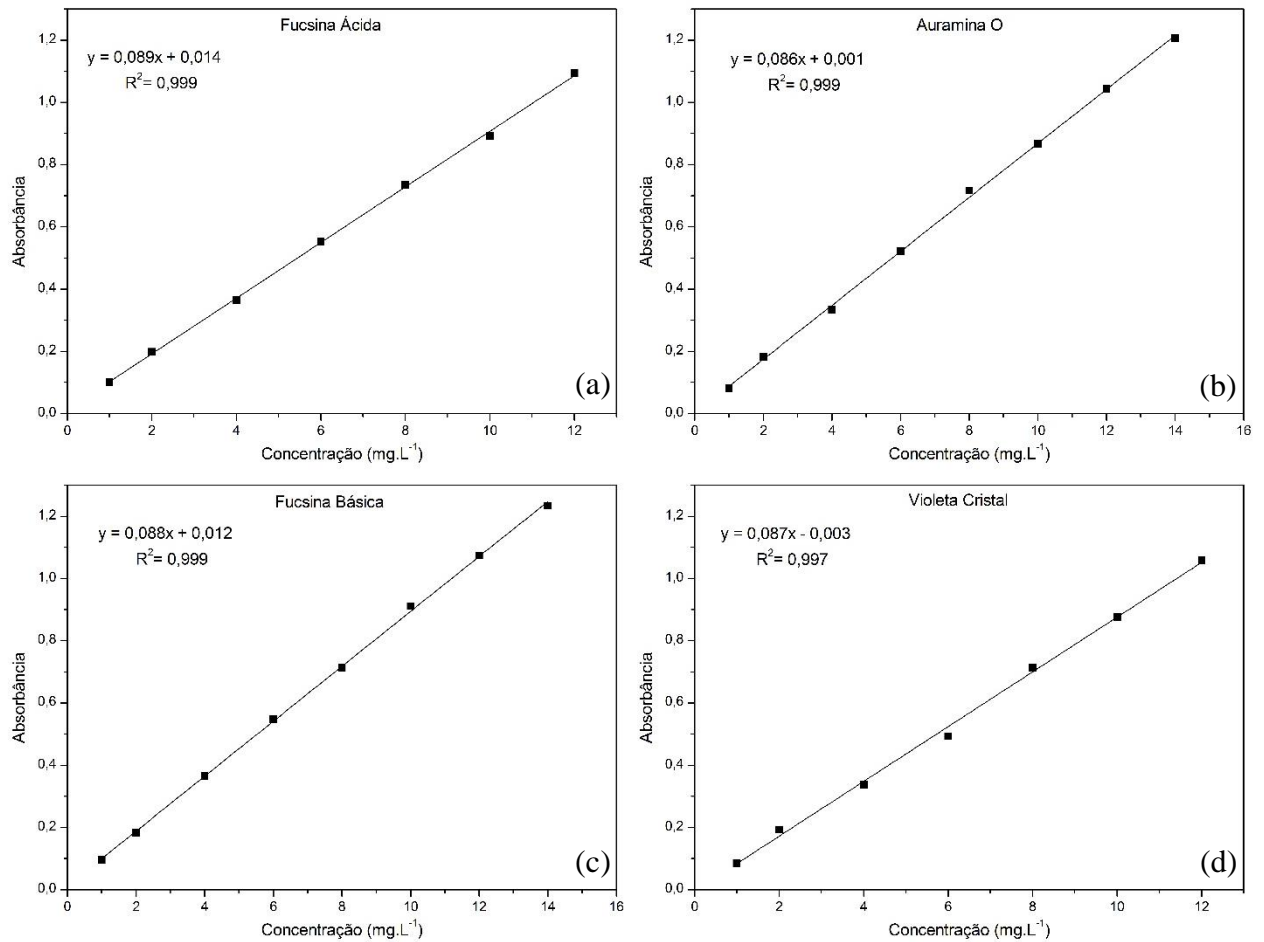
XU, M.; MCKAY, G. Removal of heavy metals, lead, cadmium, and zinc, using adsorption processes by cost-effective adsorbents. In: *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, Cham, p. 109-138. 2017.

ZUO-JIANG, S. et al. Facile design of zinc alkoxide-armed ZnO adsorbents for Cr (VI) removal with unique ultraviolet regeneration behavior. *Separation and Purification Technology*, v. 213, p. 401-409, 2019.

## APÊNDICES

## Apêndice A – Curvas Padrão dos Corantes: Fucsina Ácida, Auramina O, Fucsina Básica e Violeta Cristal.

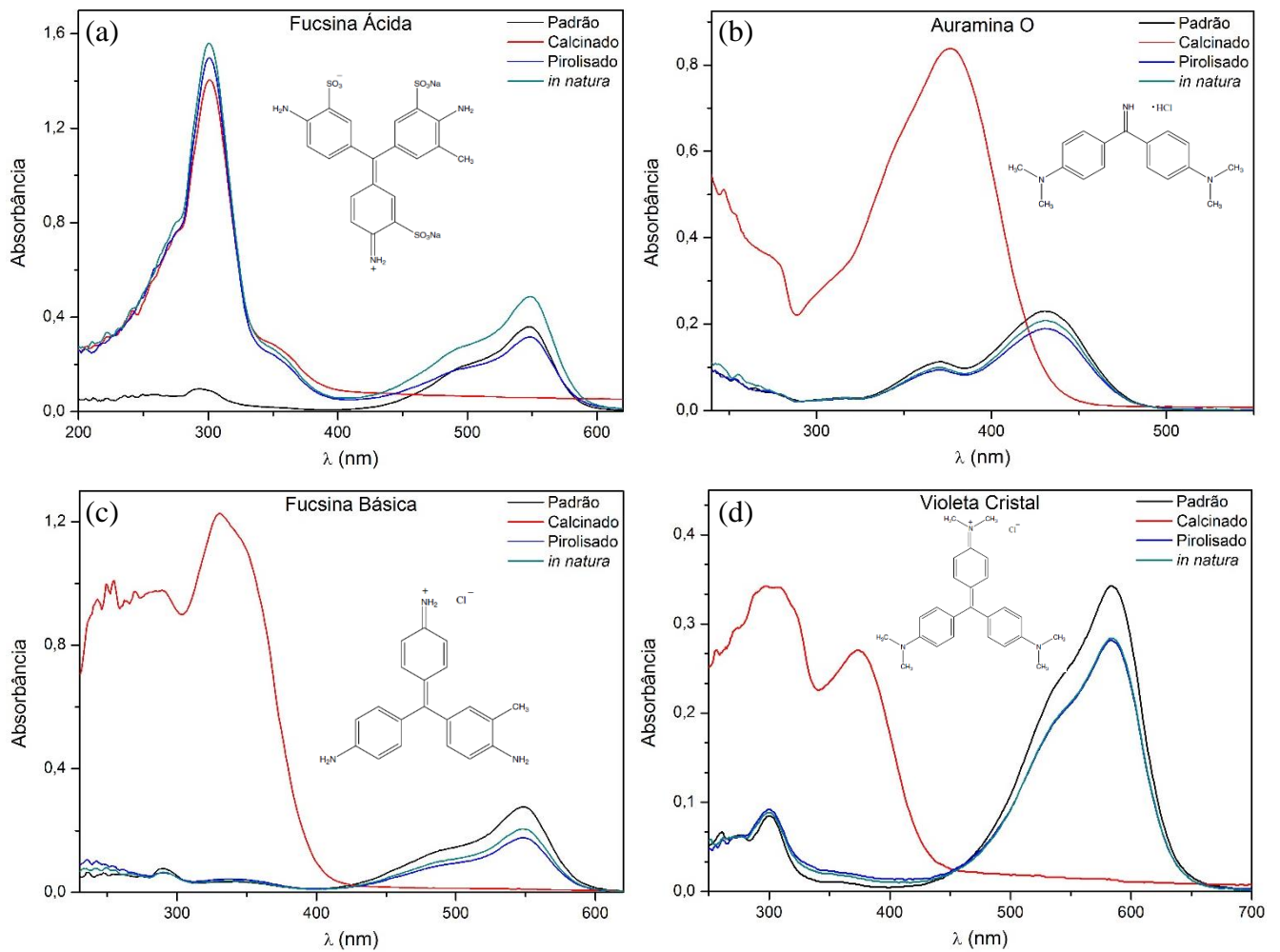
Figura 27 – Curvas padrão dos corantes: (a) Fucsina Ácida; (b) Auramina O; (c) Fucsina Básica; (d) Violeta Cristal



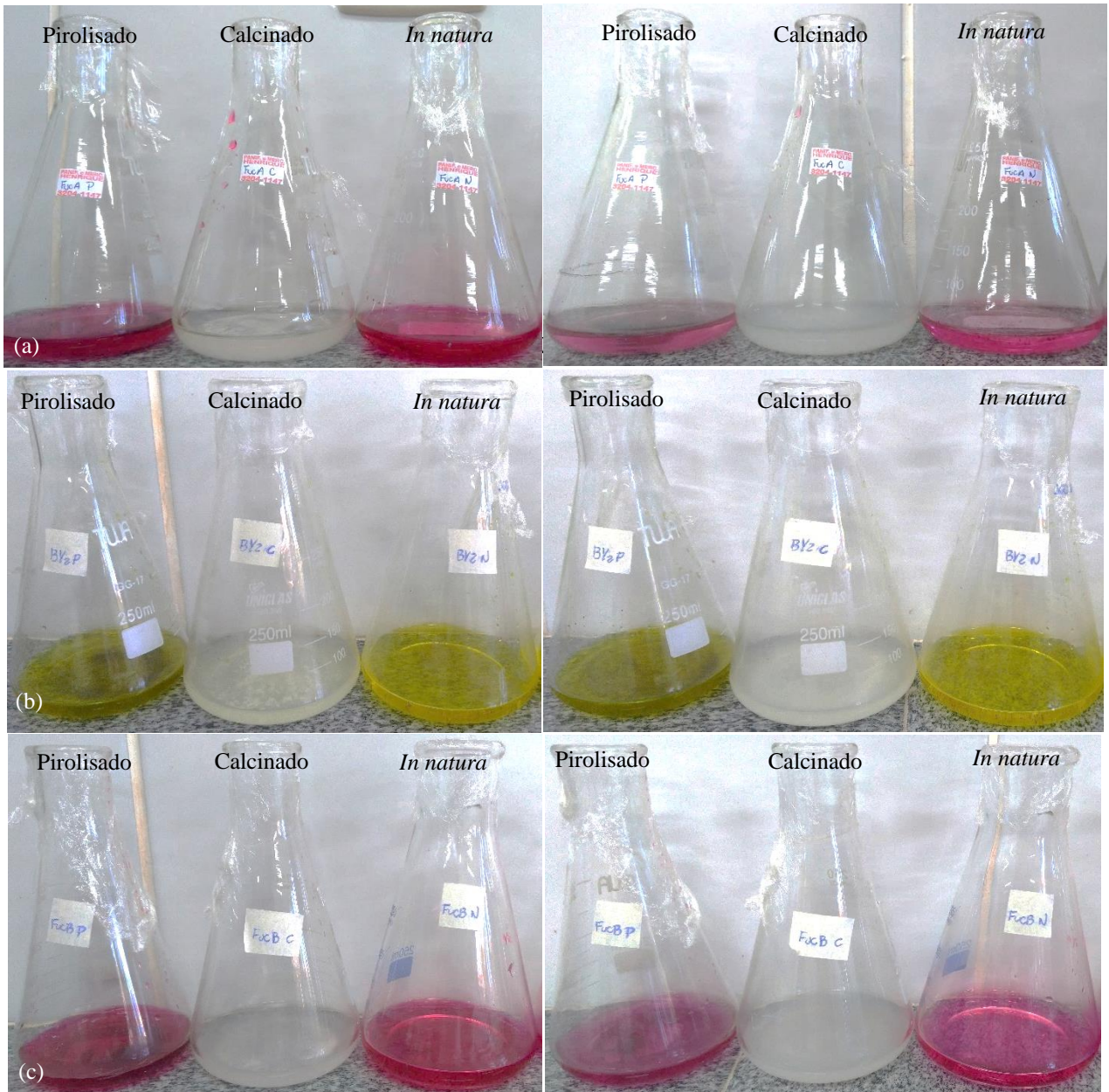
Fonte: AUTOR, 2020

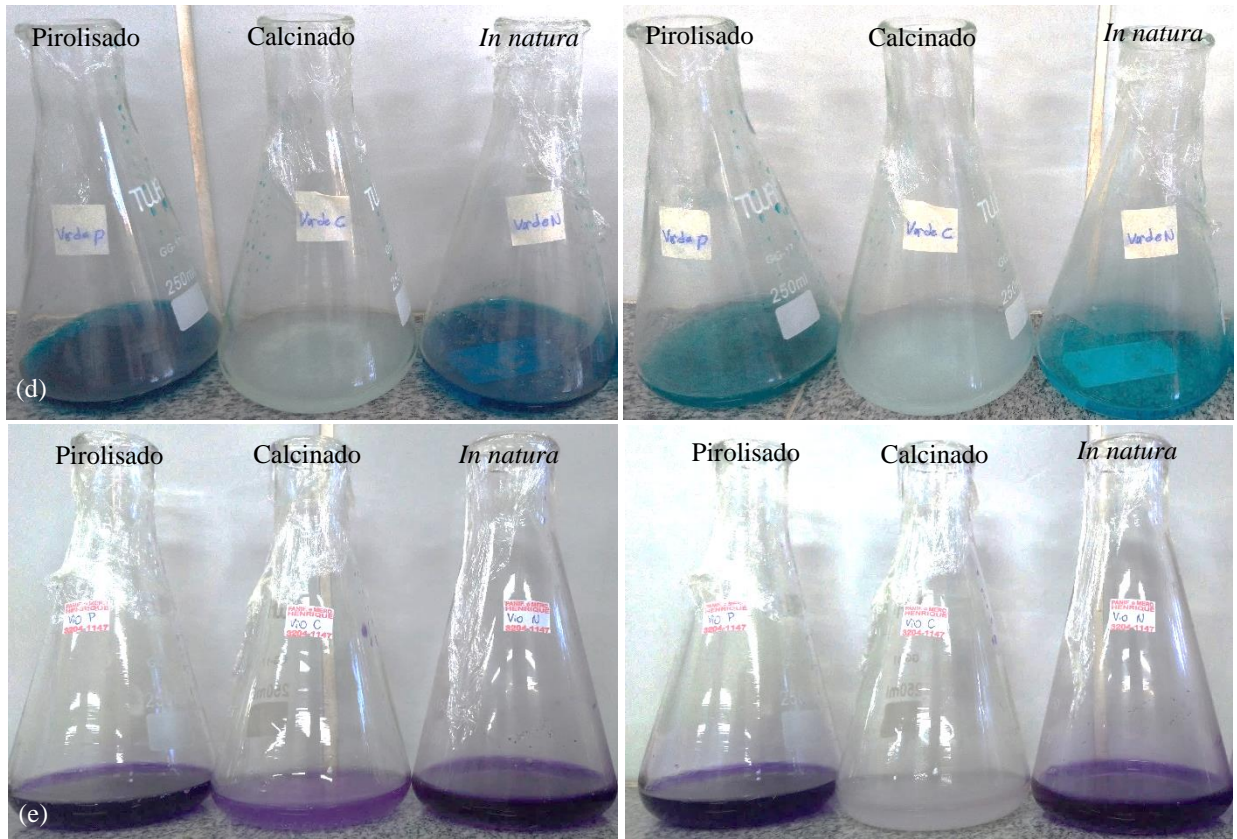
**Apêndice B – Espectros de Absorbância UV-VIS dos Corantes (Fucsina Ácida, Auramina O, Fucsina Básica e Violeta Cristal) - Antes e Depois do Processo Adsorativo.**

**Figura 28 – Espectros de absorbância UV-VIS dos corantes antes e depois do processo adsorativo: (a) Fucsina Ácida; (b) Auramina O; (c) Fucsina Básica; (d) Violeta Cristal**



Fonte: AUTOR, 2020

**Apêndice C – Soluções Antes e Após o Processo de Adsorção.****Figura 29 – Soluções antes a após o processo de adsorção: (a) Fucsina ácida; (b) Auramina O; (c) Fucsina básica; (d) Verde Malaquita; (e) Violeta Cristal**



Fonte: AUTOR, 2020



**TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS**

1. **QUINTELA, D. U.**; HENRIQUE, D. C.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L.; IDE, A. H. Use of Sururu shells (*Mytella Falcata*) for removal of malachite green from water. In: V Simpósio Nordeste de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Maceió – AL, 2019.
2. IDE, A. H.; HENRIQUE, D. C.; **QUINTELA, D. U.**; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L. Avaliação da viabilidade do uso de conchas de *Mytella falcata* na adsorção do hormônio 17- $\alpha$ -metiltestosterona. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), Belém – PA, 2019.
3. HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; **QUINTELA, D. U.**; MEILI, L. Application of *Mytella falcata* shells as adsorbent for rifampicin removal from water. In: V Simpósio Nordeste de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Maceió – AL, 2019.
4. **QUINTELA, D. U.**; HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; ZANTA, C. L. P S.; MEILI, L. Malachite green adsorption onto *Mytella falcata* shells: preliminary studies. In: 13° Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA), Fortaleza – CE, 2020. (Submetido)
5. HENRIQUE, D. C.; **QUINTELA, D. U.**; DUARTE, J. L. S.; IDE, A. H.; ZANTA, C. L. P S.; MEILI, L. Sururu shells as a potential biosorbent to remove rifampicin from water. In: 13° Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA), Fortaleza – CE, 2020. (Submetido)
6. HENRIQUE, D. C.; **QUINTELA, D. U.**; IDE, A. H.; ERTO, A.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L. Calcined *Mytella falcata* shells as alternative adsorbent for efficient removal of rifampicin antibiotic from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 3, p. 103782, 2020.