



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS



Renata Silva de Lima

**APLICAÇÃO DA CONCHA DE SURURU (*Mytella falcata*) NA REMOÇÃO DE
AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Maceió – AL
2023

Renata Silva de Lima

**APLICAÇÃO DA CONCHA DE SURURU (*Mytella falcata*) NA REMOÇÃO DE
AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Doutora em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Carmem
Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Maceió – AL
2023

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

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale CRB4 - 661

- L732a Lima, Renata Silva de.
Aplicação da concha de sururu (*Mytella falcata*) na remoção de azul de metileno em solução aquosa / Renata Silva de Lima. – 2023.
91 f. : il.
- Orientador: Lucas Meili.
Coorientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2023.
- Bibliografia: f. 72-91.
Anexos: f. 164-169.
1. *Mytella falcata*. 2. Regeneração. 3. Adsorção. 4. Processos oxidativos avançados. 5. Tratamento de água. I. Título.


CDU: 544.723.2

Renata Silva de Lima


**APLICAÇÃO DA CONCHA DE SURURU (*Mytella falcata*) NA
REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 27 de fevereiro de 2023.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 LUCAS MEILI
Data: 28/04/2023 19:07:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador - PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA
Data: 27/04/2023 10:25:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


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

Documento assinado digitalmente
 RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA
Data: 28/04/2023 13:35:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida (PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 NATHALIA MARCELINO PEREIRA QUEIROZ
Data: 26/04/2023 15:13:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Nathalia Marcelino Pereira Queiroz (PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 DANILO HENRIQUE DA SILVA SANTOS
Data: 26/04/2023 13:38:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Danilo Henrique da Silva Santos (UFAL)

Documento assinado digitalmente
 RODOLFO JUNQUEIRA BRANDAO
Data: 28/04/2023 10:23:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão (PPGEQ/UFAL)

AGRADECIMENTOS

Ao nosso Deus, pelo dom da vida e paz de espírito que me conduziram até aqui.

A minha família, que não mediram esforços para que eu pudesse alcançar meu objetivo, em especial ao meu irmão Ricardo, pela força e incentivo.

A minha mãe em especial, Maria de Lourdes, que não se encontra mais aqui, mas sei que estará pra sempre no meu coração.

Ao meu esposo Alex, pelo companheirismo e contribuições importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), e ao Laboratório de Eletroquímica, pela concessão do espaço físico e estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Aos Professores do Laboratório de Eletroquímica, em especial à profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, pelo auxílio prestado e atenção dispensada e ao Dr. Leandro Duarte pela disponibilidade e contribuições que enriqueceram significativamente para a qualidade deste trabalho.

Ao prof. Dr. Lucas Meili, pela colaboração prestada para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) pelo acolhimento, pelo uso de equipamentos e empréstimos de materiais para a realização dos experimentos.

Ao técnico Felipe por toda ajuda prestada no manejo dos equipamentos durante todos os experimentos realizados.

Aos companheiros de curso, em especial, Daniely Carlos e Kleber Jean pela parceria e amizade.

A turma do Curso de Doutorado, pelo coleguismo e por todas as dificuldades e conquistas que enfrentamos juntos nesses anos de luta, pois a convivência nos tornou amigos e ao término levaremos saudades.

A todos que contribuíram para o meu desempenho acadêmico e sucesso profissional, muito obrigada.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação de conchas de *Mytella falcata* como adsorvente para remoção de azul de metileno (AM), um poluente orgânico modelo presente em soluções aquosas. O adsorvente foi obtido por decomposição térmica de conchas de *Mytella falcata* sob vácuo a temperaturas relativamente baixas (ou seja, 500°C e 600°C). A capacidade do material adsorvente em remover AM foi avaliada em função do tempo de contato, diâmetro, temperatura de pirólise e influência do pH na eficiência de adsorção. O material foi caracterizado por análise térmica (TGA/DrTGA), espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X de (EDX). O maior percentual de remoção nos ensaios de adsorção foi de 82,41%, obtido para 0,5 g de massa adsorvente, pirólise a 600°C, diâmetro de partícula de 0,297 - 0,149 mm e pH 12. Os dados obtidos dos estudos cinéticos se ajustam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto as isotermas de adsorção seguiram o modelo de Redlich-Peterson. A regeneração foi avaliada pela aplicação de fotólise e oxidação por H₂O₂. A eficiência de regeneração desses métodos foi avaliada e o material foi caracterizado por MEV, FTIR, DRX e EDX. Durante a fotólise, o material saturado foi exposto a uma fonte de radiação UV por 60 min e os resultados mostraram que um máximo de 50% de regeneração foi alcançado. Para os testes de oxidação com H₂O₂, os resultados mostraram que um máximo de 63% de regeneração foi alcançado com a concentração do agente oxidante de 600 mmol.L⁻¹. Por outro lado, a eficiência no processo de regeneração em que a fotólise na presença de H₂O₂ foi avaliada, observou-se que, em geral, a exposição à radiação UV mostrou que influencia na eficiência do processo, aumentando o percentual de regeneração do material. de 63 a 70 %, mantida na concentração de 600 mmol.L⁻¹ de H₂O₂. Além disso, a estabilidade do material foi avaliada por meio de ciclos de adsorção-regeneração e os resultados mostraram em geral que a oxidação por H₂O₂ com exposição à radiação UV conferiu maior estabilidade.

Palavras-chave: Regeneração; *Mytella falcata*; Adsorção; Processos oxidativos avançados; Tratamento de água.

ABSTRACT

This work aims to evaluate the application of *Mytella falcata* shells as an adsorbent for the removal of methylene blue (MB), a model organic pollutant present in aqueous solutions. The adsorbent was obtained by thermal decomposition of *Mytella falcata* shells under vacuum at relatively low temperatures (ie 500°C and 600°C). The ability of the adsorbent material to remove MB was evaluated as a function of contact time, diameter, pyrolysis temperature and influence of pH on adsorption efficiency. The material was characterized by thermal analysis (TGA/DrTGA), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX). The highest adsorption capacity was 82.41%, obtained for 0.5 g of adsorbent mass, pyrolysis at 600°C, particle diameter of 0.297 - 0.149 mm and pH 12. The data obtained from the kinetic studies fit better to the pseudo-second order model, while the adsorption isotherms followed the Redlich–Peterson model. Regeneration was evaluated by applying photolysis and oxidation by H₂O₂. The regeneration efficiency of these methods was evaluated, and the material was characterized by SEM, FTIR, XRD and EDX. During photolysis, the saturated material was exposed to a source of UV radiation for 60 min and the results showed that a maximum of 50% regeneration was achieved. For the H₂O₂ oxidation tests, the results showed that a maximum of 63% regeneration was achieved with the oxidizing agent concentration of 600 mmol.L⁻¹. On the other hand, the efficiency in the regeneration process in which photolysis in the presence of H₂O₂ was evaluated, it was observed that, in general, exposure to UV radiation showed that it influences the efficiency of the process, increasing the percentage of material regeneration from 63 to 70 %, maintained at a concentration of 600 mmol.L⁻¹ of H₂O₂. Furthermore, the stability of the material was evaluated through adsorption-regeneration cycles and the results showed in general that oxidation by H₂O₂ with exposure to UV radiation conferred greater stability.

Keywords: Regeneration; *Mytella falcata*; Adsorption; Advanced oxidative processes; Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de isotermas de adsorção.....	25
Figura 2 - <i>Mytella Falcata</i> (sururu).....	33
Figura 3 -Descarte irregular das conchas de sururu.....	34
Figura 4 -Esquema do processo de pirólise.....	40
Figura 5 -Curva analítica da concentração de corante em função da absorbância. $Y = 0,05067 + 0,09469X$; $R = 0,99918$	41
Figura 6 -Resultados de FTIR (a) 500°C; (b) 600°C.....	48
Figura 7 -Resultados de DRX (a) 500°C; (b) 600°C.....	49
Figura 8 -Análise termogravimétrica de conchas de <i>Mytella falcata</i> (a) 500°C; (b) 600°C.....	50
Figura 9 -Imagens obtidas por MEV de resíduos de conchas de <i>Mytella falcata</i> produzida em 500 (a) e 600°C (b) com aumento de 200 (1), 500 (2) e 5000x.....	52
Figura 10 -Ponto de carga zero de conchas de <i>Mytella falcata</i> a 600°C.....	53
Figura 11 -Remoção de corante em função de diferentes adsorventes e diâmetro de partículas na adsorção.....	54
Figura 12 -Remoção de corante em função da dosagem na adsorção.....	55
Figura 13 -Remoção de corante em função do efeito do pH.....	56
Figura 14 -Remoção de corante em função do tempo de contato na adsorção.....	57
Figura 15 -Isoterma de adsorção do AM no adsorvente produzido a 600° C a 30°C, 40°C e 60°C.....	59
Figura 16 -Porcentagem de regeneração em função dos ciclos de adsorção por fotólise.....	62
Figura 17 -Porcentagem de regeneração em função dos ciclos de adsorção: (a) oxidação de H ₂ O ₂ e (b) H ₂ O ₂ com exposição à radiação UV.....	63
Figura 18 - (a) Espectros infravermelhos e (b) difratogramas de raios X para amostra de <i>Mytella Falcata</i> (1) Saturado com AM e após tratamento com (2) oxidação com peróxido e (3) H ₂ O ₂ com exposição à radiação UV.....	66

Figura 19 -Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de resíduos de conchas de *Mytella falcata* produzida a 600°C (a), saturada com AM (b) e após o processo de oxidação (c) com aumento de 200 (1) e 500 (2) e 5000 vezes (3)68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características químicas do corante azul de metileno.....	18
Tabela 2 - Diferenças entre a fisissorção e a quimissorção	20
Tabela 3 - Fator de separação e tipo de isoterma.....	27
Tabela 4 - Adsorventes alternativos investigados na remoção de corantes.....	31
Tabela 5 - Potencial padrão de redução de diferentes oxidantes.....	36
Tabela 6 - Vantagens e desvantagens do processo H ₂ O ₂ /UV.....	38
Tabela 7 - Composição elementar das conchas de <i>Mytella falcata</i> produzidos a 500 e 600°C.....	51
Tabela 8 - Parâmetros Cinéticos.....	58
Tabela 9 - Parâmetros isotérmicos de adsorção sob diferentes temperaturas	60
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos.....	61
Tabela 11 - BDE do AM e H ₂ O	62
Tabela 12 - Comparação entre a análise EDX de conchas de <i>Mytella falcata</i> antes e depois da regeneração por peroxidação UV.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
ARE	Erro Médio Relativo
BDE	Energia de Dissociação de Ligação
DRX	Difração de Raio-X
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X
ESENFAR	Escola de Enfermagem e Farmácia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IQB	Instituto de Química e Biotecnologia
LASSOP	Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos
LabMic	Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução
LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NTCs	Nanotubos de Carbono
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{PCZ}	Análise do Ponto de Carga Zero
POAs	Processos Oxidativos Avançados
TecNano	Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas
TGA/DrTGA	Análise Termogravimétrica
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UV -Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Geral	16
2.2 Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Corantes têxteis	17
3.1.1 Azul de Metileno	18
3.2 Adsorção	19
3.3 Cinética de Adsorção	21
3.3.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	22
3.3.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	23
3.3.3 Modelo de Difusão Intrapartícula.....	23
3.4 Isoterma de Adsorção	24
3.4.1 Modelo de Isoterma de Langmuir	25
3.4.2 Modelo de Isoterma de Freundlich.....	27
3.4.3 Modelo de Isoterma de Sips	28
3.4.4 Modelo de Isoterma de Redlich-Peterson.....	28
3.5 Avaliação Estatística dos Ajustes	29
3.6 Parâmetros Termodinâmicos	29
3.7 Adsorventes	30
3.8 Pirólise	32
3.9 Sururu (<i>Mytella falcata</i>)	32
3.10 Processos Oxidativos Avançados	35
3.10.1 Fotólise.....	37
3.10.2 Peroxidação.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Materiais	39
4.1.1 Adsorvente	39
4.1.2 Adsorbato	40
4.2 Métodos	41
4.2.1 Caracterização do Adsorvente.....	41
4.2.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	41

4.2.1.2	Difração de raio-X (DRX).....	42
4.2.1.3	Termogravimetria (TGA e DrTGA).....	42
4.2.1.4	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX).....	42
4.2.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.2.1.6	pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	43
4.2.2	Ensaio de adsorção.....	43
4.2.3	Efeito da dosagem de adsorvente.....	43
4.2.4	Efeito do pH.....	44
4.2.5	Cinética de Adsorção.....	44
4.2.6	Isoterma de Adsorção.....	44
4.2.7	Parâmetros Termodinâmicos.....	45
4.2.8	Testes de regeneração.....	45
4.2.8.1	Regeneração por fotólise.....	45
4.2.8.2	Regeneração de H ₂ O ₂	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Caracterização do Adsorvente	47
5.1.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	47
5.1.2	Difração de raio-X (DRX)	48
5.1.3	Termogravimetria (TGA e DrTGA).....	49
5.1.4	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX).....	50
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
5.1.6	pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	52
5.2	Ensaio de Adsorção	53
5.2.1	Efeito de diferentes adsorventes e diâmetro de partículas na adsorção.....	53
5.2.2	Efeito da dosagem.....	54
5.2.3	Efeito do pH.....	55
5.3	Cinética de Adsorção	57
5.4	Isoterma de Adsorção	58
5.5	Parâmetros Termodinâmicos	60
5.6	Testes de regeneração	61
5.6.1	Regeneração por Fotólise.....	61
5.6.2	Regeneração por H ₂ O ₂	63
5.6.3	Caracterizações	65

6 CONCLUSÕES	69
7 PERSPECTIVAS	71
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil desempenha um papel importante no desenvolvimento da economia de muitos países do mundo. No entanto, elas são as maiores consumidoras de corantes e responsáveis pelo descarte em grandes volumes. Os corantes não apenas causam poluição estética ambiental, mas também impedem que a luz solar penetre na água, reduzindo a taxa fotossintética e interferindo no ecossistema aquático. Além disso, os corantes são indesejáveis para o ambiente aquático devido à sua baixa degradabilidade e alta toxicidade (GAUTAM et al. 2013; FERNANDES et al. 2021; KHAN et al. 2021).

Dentre as tecnologias mais estudadas (precipitação, adsorção, troca iônica, filtração, processos eletroquímicos e oxidação avançada (POA)) para tratamento e purificação de água e efluentes (C. XU et al., 2014), o procedimento de adsorção utilizando vários tipos de materiais adsorventes tem sido amplamente pesquisado para a remoção de moléculas orgânicas de corantes, metais pesados e outros tipos de contaminantes. Adsorventes à base de carbono (carvão ativado, nanotubos de carbono (NTCs), grafeno, etc.), polímeros hiper-ramificados, dendrímeros, compostos minerais, adsorventes naturais de baixo custo e também diferentes combinações desses adsorventes estão sendo estudados por muitos pesquisadores em todo o mundo (TSAI et al. 2008; OEI et al. 2009; EBRAHIMI et al. 2013; ESKANDARIAN et al. 2014a, b; XU et al. 2014; EKANAYAKE et al. 2022).

Embora a obtenção de altas eficiências para a redução de contaminantes seja um dos principais objetivos do processo de adsorção, os aspectos econômicos da técnica e os materiais utilizados são de grande importância. Conseqüentemente, o uso de resíduos como materiais adsorventes é um assunto de grande relevância para a ciência (CRINI et al., 2019).

Dento da perspectiva ambiental, a malacocultura, ou criação de moluscos, apresenta duas linhas, a primeira refere-se a um modelo de produção sustentável, e a segunda ao fato do seu beneficiamento produzir considerável quantidade de resíduos. Em relação à produção sustentável, esta não requer grande quantidade de energia e alimentos, além disso pode ser produzida em grande escala, em ambiente marinho ou lagunar favorecendo ao desenvolvimento de toda biota onde o sistema está inserido. Entretanto, o aumento da produção da malacocultura está diretamente relacionada a geração indireta de resíduos, uma vez que do peso total de moluscos produzidos, cerca de 70%, correspondem às conchas dos animais (SILVA, 2007).

O Sururu (*Mytella falcata*) conhecido no estado de Alagoas (Brasil) como um molusco símbolo da região, capturado predominantemente no estuário da lagoa Mundaú/Manguaba, estima-se uma produção diária de 21 toneladas do molusco (COUTINHO et al. 2014). Na região de Alagoas, o maçunim (outra espécie de molusco) foi a espécie mais capturada (317,4 t), seguido do sururu (217,9 t) e da ostra (95,8 t). Assim, é uma atividade que gera uma grande quantidade de resíduos devido ao aproveitamento inadequado e a má destinação dos resíduos gerados, gerando diversos problemas ambientais.

Com a finalidade de associar valor econômico aos resíduos da malacocultura, e como consequência minimizar os impactos gerados por eles, estudos diversos têm sido desenvolvidos em diferentes regiões do mundo para atender às distintas áreas da atividade humana. Na construção civil, tem sido utilizado em pavimentos, na indústria de cerâmica de tijolos e na produção de tintas (SANTOS; MOURA, 2017), na área ambiental usado para estabilização de solos (RODRIGUES, 2012) e remoção de contaminantes de águas residuárias industriais (EL HADDAD et al., 2014; SILVA et al., 2017), na indústria farmacêutica, utilizado em suplementos alimentares que auxiliam no combate e prevenção da osteoporose (FUJITA et al., 1990) e redução da depressão e cólicas menstruais (SANTANNA et al., 2007). Em particular, este estudo propõe a produção de conchas de *Mytella falcata* pirolisadas para reduzir o impacto ambiental e utilizá-la como adsorvente no tratamento de água. No entanto, após a adsorção de compostos tóxicos, esses materiais saturados tornam-se um resíduo perigoso que precisa ser tratado ou descartado adequadamente. Logo que saturados, esses materiais tornam-se um poluente em potencial devido à alta concentração de espécies tóxicas adsorvidas em sua superfície, sendo geralmente queimados ou descartados em aterros sanitários, provocando problemas ambientais (SALVADOR et al., 2015).

O processo de regeneração busca devolver a capacidade adsorptiva original do carvão, removendo os contaminantes e danificando-o o mínimo possível. As técnicas convencionais para regeneração de adsorventes são, geralmente, classificadas em três classes distintas que incluem processos físicos, químicos e biológicos (YURII; MOSHE, 2000; ALVAREZ et al., 2004; REBECCA et al., 2018). Estes processos, no entanto, apresentam algumas limitações, sendo necessária a busca por abordagens alternativas que sejam eficientes e de baixo custo (BAÑUELOS, et al., 2013; ZANELLA et al., 2014).

Tecnologias baseadas em processos oxidativos avançados (POAs) são alternativas promissoras, pois são muito eficientes na remoção de poluentes tóxicos e biorrefratários,

possuem baixo custo e são de fácil operação (M. GARCÍA-OTÓN et al., 2005; F. SALVADOR et al., 2014). Esses processos são baseados em sua maioria na geração in situ do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), a principal espécie oxidante (J.A. BAÑUELOS et al., 2013). Esses radicais reagem de forma não seletiva com a maioria dos contaminantes orgânicos, mineralizando-os em CO_2 , água e substâncias inorgânicas (F. SALVADOR et al., 2015; A. REGTI et al.; 2016; S. ROMÁN et al., 2013).

Na literatura são relatados a utilização de POAs na regeneração de carvão ativado, porém novos estudos com o uso de outros materiais precisam ser realizados para melhor compreensão do processo de regeneração e recuperação, bem como avaliar e comparar a eficiência de vários processos.

Neste trabalho, avaliou-se a eficiência dos processos de Fotólise e Peroxidação com e sem radiação UV na regeneração de conchas de *Mytella falcata* pirolisadas saturadas como adsorvente para remoção de azul de metileno (AM). Esses métodos foram estudados em relação à cinética de regeneração, ciclos de regeneração e análises FTIR DRX, MEV e EDX do material adsorvente realizadas antes e após o processo de regeneração.

Portanto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a viabilidade de conchas de Sururu (*Mytella falcata*) pirolisadas, um adsorvente natural de baixo custo, para investigar sua capacidade de remoção de azul de metileno (AM) como contaminante modelo em solução aquosa, foi avaliada a partir da cinética de adsorção e isotérmica, a fim de compreender o mecanismo adsorptivo governante. Os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica (TGA/DrTGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDX). Além disso, avaliou-se a eficiência dos processos de Fotólise e Peroxidação com e sem radiação UV na regeneração da capacidade de adsorção das conchas de *Mytella falcata* pirolisadas saturada com AM. Para melhor compreensão do mecanismo de regeneração foram realizadas análises de FTIR DRX, MEV e EDX do material adsorvente antes e após o processo de regeneração.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade de aplicação da concha de sururu (*Mytella falcata*) na remoção de azul de metileno em solução aquosa e estudar a regeneração do material adsorvente saturado com o corante por meio dos processos oxidativos avançados (POAs).

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar o material adsorvente através das seguintes análises: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio-X (DRX), Termogravimetria (TGA e DrTGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ});
- ✓ Realizar estudo adsorptivo preliminar para avaliar a capacidade de remoção do corante;
- ✓ Avaliar a influência das principais variáveis no processo, tais como, dosagem e diâmetro de partícula do material adsorvente, pH do meio e concentração inicial do adsorbato;
- ✓ Avaliar a cinética de adsorção através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- ✓ Determinar a ordem da reação, através da comparação dos dados das curvas cinéticas de adsorção do corante pelos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- ✓ Analisar os dados da isoterma de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson;
- ✓ Realizar o estudo termodinâmico para determinar, entalpia ΔH^0 , entropia ΔS^0 e energia de Gibbs ΔG^0 ;
- ✓ Estudar a eficiência do processo de fotólise e peroxidação com e sem radiação UV na regeneração do material adsorvente saturado com o corante;
- ✓ Analisar as caracterizações do material adsorvente antes e após o processo de regeneração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes têxteis

Os corantes têxteis são definidos como moléculas que possuem, em geral, dois componentes principais: o cromóforo, que é o grupo funcional que promove a cor, e o grupo que proporciona a ligação do corante à fibra do tecido (BELTRAME, 2000). Assim, podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, tais como, antraquinona, azo e outros, ou pelo tipo de interação que ele faz com a fibra têxtil, como ácidos, básicos, dispersos, reativos, diretos, entre outros (ROBINSON et al., 2001).

A utilização de corantes no processo de tingimento de tecidos existe há mais de 4000 anos, onde teve início com os corantes obtidos de fontes naturais, (E.S. FERREIRA, et al.), no entanto a grande mudança nos corantes veio após a descoberta do primeiro corante orgânico sintético, descoberto por William Perkin em 1865. Esta descoberta levou a uma revolução na indústria de corantes e iniciou a produção de corantes orgânicos sintéticos em escala global (PEREIRA E ALVES, 2012). Considerado o maior grupo de todas as substâncias de corantes, estima-se que mais de 100.000 corantes orgânicos sintéticos sejam disponíveis comercialmente em todo o mundo em um volume de produção global de mais de 1.000.000 de toneladas por ano (ALI, 2010; ARORA, 2014).

A grande quantidade de poluentes contendo corantes têxteis nas águas residuais traz um grande risco ao meio ambiente. Os corantes podem trazer impacto adverso tanto para os organismos aquáticos quanto para os seres humanos porque os corantes podem reduzir a transmissão da luz solar (CRINI E BADOT, 2008; DINCER et al. 2007) e normalmente contêm substâncias tóxicas, como metais pesados (como chumbo, cromo, etc.) e aromáticos (RAMANATH, 2005). Moléculas de corantes em águas residuais levam a mutagenicidade, carcinogenicidade e disfunção do rim dos seres humanos, fígado, cérebro, sistema reprodutivo e sistema nervoso central.

Para tratar águas residuais de tingimento, uma ampla gama de técnicas físicas, químicas e biológicas são introduzidas para remover corantes nos últimos anos (GUPTA E SUHAS, 2009). No entanto, os corantes são altamente resistentes à degradação por causa de sua complexa estrutura química. Dentre os métodos, incluem coagulação, floculação, separações de membranas, adsorção, troca iônica, oxidação, processo de oxidação avançada, processo eletroquímico, fotocatalise, biodegradação e assim por

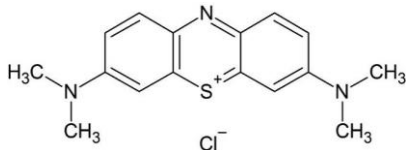
diante. Contudo, muitas dessas técnicas apresentam algumas limitações, por não serem economicamente viáveis, envolverem reações lentas, produzirem subprodutos etc. (SANTOS et al. 2020).

Dentre as tecnologias mencionadas, o processo de adsorção é considerado um dos métodos mais eficazes para remover corantes de efluentes devido ao seu processo ser de fácil operação, baixo custo, alta eficiência na maioria dos casos, e aplicável em uma grande variedade de poluentes (LUO et al., 2017; MIJOWSKA et al., 2017; LIPATOVA et al., 2018). Embora ainda existam muitas questões a serem resolvidas, o processo de adsorção não formará nenhuma substância perigosa (CRINI, 2006), visto que o material adsorvente saturado pode ser regenerado, com o auxílio de outra tecnologia, e os contaminantes presos em sua superfície podem ser desorvidos e em seguida totalmente degradados (LUM et al. 2020).

3.1.1 Azul de Metileno

O azul de metileno (AM), um corante catiônico, encontra-se na classe dos reativos, o mais comumente usado para tingir algodão, madeira e seda (DENG et al. 2011), é um composto aromático heterocíclico com a fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Foi primeiro sintetizado em 1876 por Heinrich Caro de Badische Anilin e Soda Fabrik como corante sintético à base de anilina. À temperatura ambiente, aparece como um pó verde escuro que produz uma cor azul na água. Ele mostra a absorção máxima de luz em cerca de 665nm. A **Tabela 1** apresenta algumas características químicas deste corante.

Tabela 1- Características químicas do corante azul de metileno.

Estrutura química	Fórmula	Peso molecular (g/mol)
	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	319,85

Fonte: AUTOR, 2023.

O corante (AM), no entanto, atraiu séria atenção devido à sua natureza hostil, com efeitos desarmônicos sobre o meio ambiente e saúde humana. Pressão alta, irritação da pele com vermelhidão e comichão, irritação da garganta, boca, esôfago e estômago, dor

gastrointestinal, náuseas, vômitos, diarreia, tonturas, dor de cabeça e febre são alguns problemas gerais associados a este corante (L. WIKLUND, A. MICLESCU, 2010). Logo, o controle da poluição da água causada pelos corantes tem predominado para ser a área de maior impulso e tarefa extenuante. Acessibilidade limitada de fontes de água limpa de alta qualidade e pela preocupação de saúde humana, está forçando a promulgação de medidas de economia de água em processos e métodos avançados de tratamento para a reutilização da água e eliminação de resíduos industriais.

3.2 Adsorção

O termo adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases (interface líquido-sólido ou interface gás-sólido). A substância que se acumula na interface é chamada de adsorvato ou adsorbato e o sólido no qual ocorre a adsorção é o adsorvente ou adsorbente (DABROWSKI A., 2001).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química ou quimissorção é ilustrada pela formação de fortes associações químicas entre moléculas ou íons entre adsorvente-adsorbato exclusivamente nos sítios ativos presentes à superfície do adsorvente, que geralmente se deve à troca de elétrons (ALLEN S, KOUMANOVA B., 2005) e, portanto, a adsorção química geralmente é irreversível. A adsorção física ou fisissorção é caracterizada por ligações intrapartículas fracas de van der Waals e, portanto, reversível na maioria dos casos (ALLEN S, KOUMANOVA B., 2005). As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Não-Específica	Específica
Baixa Entalpia de Adsorção	Alta Entalpia de Adsorção
$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} > 40 \text{ kJ mol}^{-1}$
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas
Ocorre em baixas temperaturas	Ocorre em altas temperaturas
As espécies são adsorvidas rapidamente	As espécies são adsorvidas lentamente
Processo reversível	Processo irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorbato	Há transferência de elétrons, formando ligação química

Fonte: Adaptada de RUTHVEN, 2008.

Quanto à finalidade de remediação ambiental, técnicas de adsorção são amplamente utilizadas para remover certas classes de contaminantes químicos das águas, especialmente aqueles praticamente inalterados pelas águas residuais a tratamentos convencionais (DABROWSKI A., 2001; ALLEN S, KOUMANOVA B., 2005). Verificou-se que a adsorção é superior a outras técnicas em termos de flexibilidade, simplicidade, custo inicial e facilidade de operação. Os fatores que influenciam a eficiência de adsorção incluem: interação adsorbato-adsorvente, área superficial do adsorvente, razão adsorvente/adsorvido, tamanho das partículas dos adsorventes, temperatura, pH e tempo de contato (CRINI G., 2006, ALLEN S, KOUMANOVA B., 2005), etc. Assim, os efeitos desses parâmetros devem ser levados em consideração. A otimização de tais condições favorece bastante no desenvolvimento da remoção de corantes no processo de tratamento em escala industrial.

A quantidade adsorvida de uma substância pelo adsorvente, q_t (mg g^{-1}), e o percentual de remoção dessa substância podem ser calculadas utilizando a Equação 1 e a Equação 2, respectivamente (EL HADDAD et al., 2014):

$$q_t = \frac{C_0 - C_f}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

C_0 = concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1});

C_f = concentração final do adsorbato (mg L^{-1});

m = massa de adsorvente (g);

V = volume da solução (L).

Além de determinar a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q_t), e avaliar o mecanismo de adsorção, sendo ele um processo físico ou químico, determina-se também o estudo cinético, isto é, a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente, um outro aspecto que deve ser levado em consideração, pois nos fornece informações primordiais sobre o processo de adsorção entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Assim, os modelos cinéticos mais utilizados no estudo de adsorção serão apresentados a seguir.

3.3 Cinética de adsorção

Definida como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida 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). A Cinética de adsorção determina a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (SCHNEIDER, 2008).

Para tratamento de efluentes em batelada é de grande importância o estudo cinético, já que este controla a eficiência do processo, desta forma, pode-se definir o tempo de equilíbrio e a velocidade com que ocorre o processo de adsorção. Portanto, é necessário o desenvolvimento de modelos que possam descrever e prever o comportamento do processo estudado.

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. O mecanismo do processo de adsorção

definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado.

3.3.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem define que apenas uma etapa é determinante para a velocidade de adsorção (ATKINS, 2003). A equação de pseudo-primeira ordem de Lagrange é geralmente expressa como (MATOUQ et. al. 2015; RUSSO et al. 2015):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3)$$

Após integração e aplicando as condições de contorno, $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ em $t = 0$ a $t = t$, a Equação (3) torna-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (4)$$

O gráfico de $\log(q_e - q_t)$ em função de t dá uma linha reta, nos quais k_1 e q_e podem ser avaliados a partir da inclinação e intercepção. A equação analítica pode ser expressa como:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (5)$$

Onde:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k_1 = constante de velocidade de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t = tempo (min).

3.3.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve o envolvimento de duas etapas consecutivas no processo de adsorção: a difusão externa e a difusão por entre os poros do sólido (HO et al. 1998).

A expressão da taxa do modelo pseudo-segunda ordem é baseada na capacidade de adsorção em fases sólidas, na qual tem sido aplicada para a análise da taxa cinética de quimissorção e é dada pela Equação 6 (HO et al. 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

As condições de contorno são $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ em $t = 0$ a $t = t$. A forma integrada é apresentada na Equação (7).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (7)$$

O gráfico de t/q_t versus t dá uma linha reta, na qual k_2 e q_e podem ser avaliados. A equação analítica pode ser expressa como:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

Onde:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k_2 = constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

t = tempo (min).

3.3.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

Alguns adsorventes possuem uma superfície altamente porosa, fazendo com que o adsorbato possa penetrar no interior dos poros. Adsorventes com este tipo de estrutura

podem levar a um processo denominado difusão intrapartícula (MIRANDA, 2010). O modelo de difusão intrapartícula pode ser representado pela Equação (9) (YAGUB et al. 2014):

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (9)$$

Onde:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

k_i = constante da velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$);

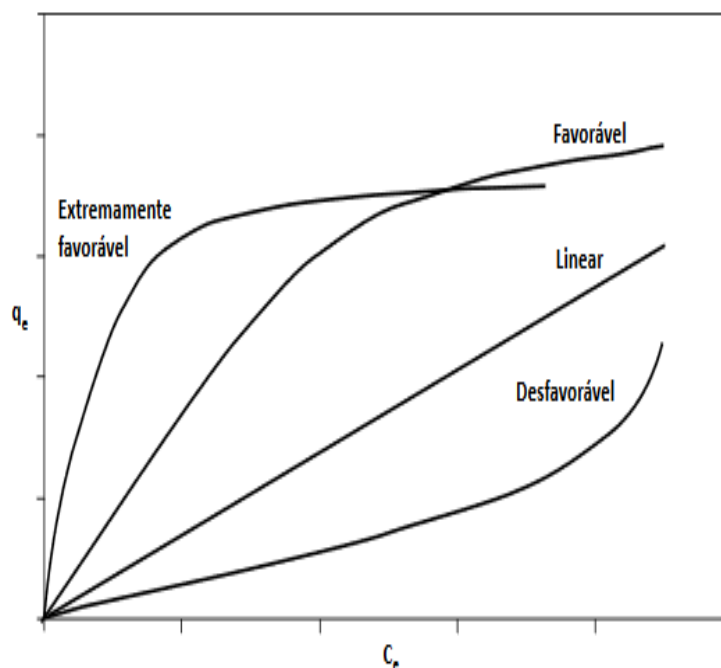
t = tempo (min).

Se o gráfico de q_t em função de $t^{0,5}$ for uma linha reta passando pela origem, então o processo é controlado apenas pela difusão intrapartícula (MIRANDA, 2010).

3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são uma relação entre a quantidade de adsorbato por quantidade de adsorvente pela sua concentração de solução em equilíbrio, à temperatura constante.

As isotermas são desenvolvidas para avaliar a capacidade adsorvente de um material sólido. Elas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada como uma janela para discriminar entre diferentes materiais e assim escolher o mais apropriado para uma determinada aplicação. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na **Figura 1**, em que a concentração de equilíbrio em solução (C_e), dada em mg L^{-1} , e a quantidade de soluto retido no adsorvente (q_a), apresentada em mg/g .

Figura 1- Tipos de isotermas de adsorção.

Fonte: NASCIMENTO, 2014.

A isoterma linear nos diz que há uma proporcionalidade entre a massa de adsorbato retida por unidade de adsorvente com a concentração do adsorbato na fase líquida. Já as isotermas favoráveis ocorrem quando a quantidade adsorvida é relativamente alta mesmo com baixas concentrações de adsorbato no fluído e a isoterma desfavorável nos revelam que a massa de adsorbato retida independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e requer longas zonas de transferência de massa no leito (MACABE et al. 1993; NASCIMENTO, 2014).

As isotermas podem, frequentemente, ser representadas por equações simples para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e . Essas equações provêm de modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson e estão apresentadas a seguir.

3.4.1 Modelo de Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva, a adsorção é reversível, não há interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos (a adsorção é independente).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 10, (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹);

$q_{máx}$ = quantidade máxima de cobertura em monocamada (mg g⁻¹);

K_L = constante da isoterma de Langmuir (L mg⁻¹);

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹).

Segundo Hall et al. (1966), a característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional "R_L", chamada parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, a qual permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável. Esse parâmetro corresponde à avaliação do desempenho de um sistema de adsorção entre um adsorbato / adsorvente em termos qualitativos. O fator de separação pode ser calculado pela Equação (11:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (11)$$

Onde:

R_L = a forma da isoterma, se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável;

K_L = constante da isoterma de Langmuir (L mg⁻¹);

C_0 = concentração inicial do adsorbato (mg L⁻¹).

A relação entre o valor do fator de separação, R_L, e a possibilidade da adsorção ocorrer de forma favorável ou desfavorável, está indicada na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Fator de separação e tipo de isoterma.

Fator de Separação (R_L)	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptada de EL HADDAD et al. 2014.

3.4.2 Modelo de Isotherma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera o sólido constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos (sólido heterogêneo), ao passo que a aplicação é baseada em uma distribuição exponencial para caracterizar sítios com diferentes energias adsorptivas (FERNANDEZ, 2010).

A expressão da isoterma de Freundlich é representada pela Equação (12, (FREUNDLICH, 1907):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

K_F = constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$;

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1});

$1/n$ = fator de heterogeneidade.

As constantes K_F e $1/n$ são constantes de Freundlich características do sistema, indicando a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (RIMAR, 2013).

3.4.3 Modelo de Isoterma de Sips

O modelo de isoterma de Sips (ou isoterma Langmuir-Freundlich) prevê que, em baixas concentrações de adsorbato, ele se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que, em altas concentrações, se reduz a isoterma de Langmuir, caracterizando adsorção em monocamada (HAMDAOUI et al. 2007). A Equação 13, mostra a isoterma de Sips (YANG, 1987):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^{m_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{m_S}} \quad (13)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹);

$q_{m\acute{a}x}$ = quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips (mg g⁻¹);

K_S = constante de equilíbrio do modelo da isoterma de Sips (L mg⁻¹);

m_S = expoente do modelo da isoterma de Sips;

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹).

3.4.4 Modelo de Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson combina elementos das equações de Langmuir e Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido, seguindo uma adsorção em monocamada não ideal e ela pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos (HAMDAOUI et al. 2007). A Equação 14 mostra a isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH E PETERSON, 1959):

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (14)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹);

K_R = constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson (L mg⁻¹);

a_R = constante da isoterma de Redlich-Peterson (L mg⁻¹)^β;

β = expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson;

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.5 Avaliação Estatística dos Ajustes

A qualidade do ajuste dos dados foi verificada por parâmetros estatísticos através do coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo médio (ARE), representado nas equações 15 e 16, respectivamente (PICCIN et al., 2017).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{exp,av}})^2} \quad (15)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}}}{y_{i,\text{mod}}} \right| \quad (16)$$

Onde:

y_{exp} = valor experimental;

y_{mod} = valor previsto pelo modelo;

n_p = número de parâmetros do modelo;

n = número de pontos experimentais.

3.6 Parâmetros Termodinâmicos

Parâmetros termodinâmicos, incluindo energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), entalpia (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) e entropia (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), foram avaliados a partir das isotermas de adsorção. À análise dos parâmetros termodinâmicos sob condições de equilíbrio fornece informações significativas sobre o processo de adsorção.

Para a obter os parâmetros termodinâmicos, é necessário determinar a constante de equilíbrio termodinâmico (K_e), representado pela Equação 17, e os valores de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 foram calculados usando as Equações 18 e 19 (TAN et. al. 2011).

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (15)$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_e \quad (16)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T.\Delta S^{\circ} \quad (17)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) do modelo isotérmico que melhor se ajustou aos dados experimentais, T é a temperatura absoluta em kelvin (K) e R é a constante universal dos gases. Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 foram calculados a partir da inclinação e interceptação do gráfico entre $\ln(K)$ versus $1/T$, respectivamente.

3.7 Adsorventes

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes, devido à sua área de superfície estendida, estruturas de microporos, alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade da superfície. No entanto, o carvão ativado comercialmente disponível é muito caro e possui alto custo de regeneração. Portanto, é necessário o desenvolvimento de materiais alternativos de baixo custo facilmente disponíveis, que podem ser usados mais economicamente em larga escala. O custo é realmente um parâmetro importante para a comparação e seleção de adsorventes. Um adsorvente alternativo pode ser considerado de baixo custo se requer pouco processamento e natureza abundante (S.E. BAILEY et al. 1999). Esses adsorventes podem ser classificados de acordo com a sua disponibilidade em materiais naturais, resíduos industriais, agrícolas, domésticos ou subprodutos industriais, produtos sintetizados, ou podem ser classificados segundo sua natureza em orgânicos ou inorgânicos.

Os materiais de natureza orgânica podem ser utilizados como matéria prima para a produção de carvão ativado, seja por ativação química ou física, ou utilizados diretamente como adsorventes após limpeza e classificação prévia. Já os precursores inorgânicos podem ser utilizados diretamente ou previamente tratados quimicamente para a melhoria de suas características de adsorção (GUPTA; SUHAS, 2009; BAILEY et al. 1999; RAFATULLAH et al. 2010). Os materiais naturais que podem ser utilizados sem pré-tratamento ou com um mínimo de processamento, podem-se citar as argilas, materiais silícicos e zeólitas que são de natureza inorgânica e os resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais como a quitosana, turfa e biomassa que são avaliados de natureza orgânica (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009).

A utilização de biopolímeros, como a quitina, para a remoção de corantes de águas residuais também tem sido empregada. A quitina é um dos polissacarídeos mais

abundantes junto com a celulose. O principal componente das paredes celulares dos fungos e dos exoesqueletos de artrópodes (caranguejo, o camarão, insetos e moluscos).

A quitina é um adsorvente atrativo, especialmente na remoção de metais e corantes, devido às suas características físico-químicas, estabilidade, alta reatividade e excelente comportamento quelante (CRINI, 2006; CRINI et al. 2008).

A **Tabela 4** mostra alguns adsorventes alternativos utilizados em pesquisas na adsorção de corantes.

Tabela 4 - Adsorventes alternativos investigados na remoção de corantes.

Adsorvente	Adsorvato	pH	Tempo (min)	qmáx (mg.g ⁻¹)	Referência
Ossos calcinados de animais	Red direct 75	>3<8,4	-	24,56	El HADDAD et al.(2013)
Esferas de polidopamina	Azul de metileno	10	80	90,7	FU et al. (2015)
Cascas de amendoim	Corante Aniônico light green	2-4	100	103,1	ZHAO,B. et al. (2013)
Cascas de milho	Corante Preto Eriocromo	2	60	167,1	VUCUROVIC, V.M. et al. (2014)
Fibras de Palma	Azul de metileno	7	-	190	WANG,L.;Li,J., (2013)
Mineral Poroso (Vaterite Famboidal)	Corante Preto Eriocromo	5	105 min	158,73	SAIKIA,J.;DAS,GG.(2014)
Flocos de quitosana extraído de exoesqueleto de camarão e de peixe	Corante ácido amarelo	3	30	0,180	IQBAL et al. (2011)
Cascas de castanha de caju	Corante Vermelho Congo (CI = 22.120)	3	90	5,184	KUMAR et al. (2010)
Pinha seca e triturada	Acido azul 7	2	30	42,19	MAHMOODI et al, (2010)
<i>Eichhornia Crassipes</i>	Corante Vermelho congo	-	90	1,58	WANYONYI; ONYARI, (2014)
Hectorite modificada (cetil trimetil brometo de amônio)	Corante Vermelho congo	-	120	182	XIA et al. (2011)

Fonte: Adaptado de Paiva, 2015.

3.8 Pirólise

O processo de pirólise, consiste na decomposição térmica que converte combustíveis sólidos, como a biomassa em carvão (sólido), vapores de hidrocarbonetos condensáveis (chamados de "óleo" para uso após a condensação) e gases não-condensáveis (por exemplo, CO, CO₂, H₂ e CH₄) (BRIDGWATER, 2012). Através da pirólise, as moléculas de biomassa são quebradas em gases de baixo peso molecular, líquidos e carvão sólido.

O processo de pirólise é dividido em pirólise convencional (taxas lentas de aquecimento, baixas a intermediárias temperaturas e longos tempos de residência) e pirólise rápida ou flash (taxas de aquecimento muito altas). Pirólise lenta, geralmente associada a temperaturas (825 K) leva à produção de um gás de pirólise composto de H₂ e CO. A pirólise convencional de biomassa está associada à produto de interesse que é o alto teor de carvão, mas a pirólise rápida está associada com os produtos de interesse que são o alcatrão, a baixa temperatura (675–775 K), e/ou gás, em alta temperatura. A pirólise rápida em alta temperatura é o processo em que o gás é o principal produto de interesse. O gás de pirólise pode ser usado como fonte de energia em muitas aplicações como planta de células de combustível.

A pirólise da biomassa tem recebido atenção especial uma vez que leva a produtos úteis e simultaneamente contribui para diminuir a poluição ambiental por acúmulo de resíduos e/ou queima a campo aberto. Os Resíduos considerados com bom potencial como matérias-primas de biomassa incluem cascas de frutas, resíduos de madeira, palha de trigo, bagaço (da cana-de-açúcar), casca de amendoim, casca de arroz, palha de arroz, cascas de aveia e capim. No entanto, pouco tem sido relatado sobre resíduos de conchas de moluscos como matéria-prima para a produção de carvão. Portanto, o presente trabalho enfrenta a possibilidade de usar conchas de *Mytella falcata* pirolisadas como adsorvente alternativo para remoção de corantes em meio aquoso bem como a sua reutilização para tornar o processo econômico e ambientalmente amigável.

3.9 Sururu (*Mytella falcata*)

O sururu (*Mytella Falcata*) é um molusco bivalve que predomina entre os moluscos do complexo estuarino-lagunar Mundaú/Manguaba situado ao sul da cidade de

Maceió (OPAS, 2009), conhecido como o molusco símbolo de Alagoas, e é explorado comercialmente como alimento (**Figura 2**).

Figura 2 - *Mytella falcata* (sururu).



Fonte: Autor, 2023.

Segundo dados disponíveis pelo Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA, 2011), o sururu aparece como a segunda espécie mais capturada, cerca de 2.100 toneladas, perdendo apenas para o mexilhão cerca de 3.772,5 toneladas no ano de 2011. Em especial em alagoas são produzidos em média 21 toneladas de molusco por dia, sendo destas, 2,5 toneladas de filé e o restante de casca. Dependendo do tamanho do molusco, para cada quilo de filé são necessários entre 8 a 20 quilos de sururu com casca (COUTINHO et al., 2014).

Estes organismos são de importância para as populações de baixa renda que residem nas proximidades de manguezais, pois sobrevivem basicamente do extrativismo de mariscos comestíveis (maricultura). Além de serem utilizados na alimentação das famílias, os mariscos são também comercializados, tornando-se uma importante fonte de renda das comunidades (PEDROSA e COZZOLINO, 2001). No entanto, a maricultura é uma atividade que gera uma grande quantidade de resíduos criando diversos problemas ambientais devido à má destinação dos restos da produção, pois muitos catadores lançam as cascas no próprio local de coleta ou em terrenos baldios, proporcionando ambientes adequados para o desenvolvimento de vetores de doenças, contribuindo para degradação da paisagem local, prejudicando o turismo e o comércio da região (LIMA et al. 2000; RIMAR 2013). A **Figura 3** mostra o descarte irregular das cascas de sururu no bairro do Vergel do Lago, região as margens da lagoa Mundaú.

Figura 3 – Descarte irregular das conchas de sururu.



Fonte: HENRIQUE, 2020.

As conchas de moluscos bivalves costumam ser compostas por no mínimo uma orgânica e duas calcárias. A camada mais externa consiste em proteínas associadas à quitina, formada por até quatro camadas cristalinas de carbonato de cálcio, posto sobre as formas de cristais. As camadas calcárias podem ser totalmente constituídas de aragonita ou uma mistura de aragonita e calcita. As conchas de mariscos e ostras são ricas em carbonato de cálcio, seu principal componente, podendo após tratamento adequado serem utilizadas em indústria farmacêutica e de papel. Podem também serem associadas a material betuminoso e usadas como enchimento de estradas, na indústria cerâmica, como material impermeabilizante e na correção da acidez do solo (RIMAR, 2013).

Nesse contexto, Peña-Rodrigues et al. (2010) estudaram conchas de mexilhões calcinadas para remoção de mercúrio (Hg(II)) em águas contaminadas, obtendo 90% de remoção em condições ótimas. Asaoca et al. (2009) investigaram concha de ostra triturada na adsorção de sulfeto de hidrogênio dissolvidos em águas. Além disso, as conchas de ostras também foram avaliadas para serem utilizadas na construção civil por Yang et al. (2010). Asaoka e colaboradores (2009) obtiveram resultados eficazes na adsorção de sulfeto de hidrogênio utilizando conchas de ostras trituradas. Silva et al. (2017) empregou a concha de sururu (*Mytella falcata*) *in natura* como agente adsorvente para a remoção de azul de metileno obtendo cerca de 80% de remoção do corante. Com o uso de conchas da Nova Zelândia, Currie et al. (2007) estudaram o processamento térmico para converter conchas de ostra em óxido de cálcio (CaO) para uso no tratamento de água como agente de remoção de fosfato. Com as conchas tratadas termicamente (60-800°C) conseguiu

remoção de 90% e com as conchas *in natura* 40%. Falade (1995) e Yoon (2003) investigaram conchas como agregado em concreto obtendo bons resultados. Remoção acima de 90% foi conseguida por Park e Polprasert (2008) na remoção de fósforo de águas residuárias por conchas de ostras. Hsu (2009) estudou conchas de ostras e concluiu ser um adsorvente barato e eficaz para remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} de águas residuais.

Assim, a aplicabilidade do resíduo da maricultura como adsorvente visa contribuir para o crescimento tecnológico e industrial da região, além de promover o gerenciamento adequado desses resíduos de forma sustentável, reduzindo um passivo ambiental.

3.10 Processos Oxidativos Avançados

Conchas de bivalves conforme observado nos trabalhos apresentados anteriormente, provaram sua eficácia como adsorvente na remoção de poluentes dispersos em soluções. São compostos ricos em carbonato de cálcio e disponíveis em abundância como resíduos não recuperados. Uma vez que sua capacidade de adsorção é esgotada, esses materiais saturados tornam-se um resíduo perigoso que precisa ser tratado ou descartado adequadamente. Logo, a viabilidade econômica e ambiental da utilização desses materiais no tratamento de águas residuais está associada à avaliação da sua capacidade de regeneração e/ou reutilização de forma que esse material possa ser reutilizado diversas vezes em ciclos de adsorção (ROMÁN et al., 2013; REBECCA et al., 2018). A regeneração é um processo que permite não só remover os poluentes adsorvidos mas também recupera a sua capacidade adsorviva original.

Dentre os processos atualmente estudados, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias com um grande potencial de regeneração e vêm recebendo considerável atenção (ZHOU et al., 2019; ZANELA et al., 2017; BOUAZIZ et al., 2017; OTURAN et al., 2018).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos, de forma geral, como os processos de oxidação em fase aquosa que se baseiam na geração, *in situ*, do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como principal espécie oxidante, um forte agente oxidante, que possui um potencial de redução padrão de 2,8 V (EPH), superior ao de outras espécies oxidantes (**Tabela 5**), sendo capazes de mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos em efluentes além de diversas espécies inorgânicas. No caso da mineralização total, os produtos finais formados são dióxido de carbono, água e dependendo da composição química do contaminante, cloretos, nitratos, sulfatos e fostatos inorgânicos. O radical

hidroxila apresenta baixa seletividade quanto ao ataque a espécies orgânicas, possibilitando a degradação de um grande número de contaminantes em tempos relativamente curtos (OPPENLÄNDER, 2003; ANIPSTAKIS, 2005).

Tabela 5- Potencial padrão de redução de diferentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial padrão de redução (V EPH)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peroxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,5
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: Adaptado de BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014.

Esses radicais podem ser gerados através de vários agentes, como ozônio (O₃), radiação ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), reação de Fenton (Fe²⁺ e H₂O₂) e fotocatalise baseado em dióxido de titânio (TiO₂), os quais dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, em que os radicais (•OH) podem ser gerados com ou sem o emprego de radiação ultravioleta (ESPLUGAS et al. 2002).

Os POAs são muito utilizados no tratamento de águas residuais contendo uma grande diversidade de contaminantes devido, principalmente a sua eficiência na remoção de poluentes tóxicos e/ou biorefratários e baixo custo (BRILLAS, 2014). Assim, suas principais vantagens são (MORAIS, 2005; AMORIM et al. 2009):

- ✓ Alta capacidade para a mineralização total dos poluentes orgânicos a CO₂, H₂O e outras espécies inorgânicas;
- ✓ Viabilizam a degradação de substratos de qualquer natureza química, como compostos aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional;
- ✓ São aplicáveis para tratamento de contaminantes em baixas concentrações;

- ✓ Com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), os POAs geram poucos resíduos, o que reduz a necessidade ou evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição;
- ✓ Podem ser combinados com outros processos, diminuindo o custo total do tratamento;
- ✓ Não há transferência de fase do poluente;
- ✓ Podem ser realizados a temperatura e pressão ambiente.

A regeneração de carvão ativado através do uso das mais diversas tecnologias baseadas em processos oxidativos vêm sendo bastante estudadas (ZHENG et al. 2016; TANG et al. 2018; SUN et al. 2017; PARSA & JAFARI 2017), no entanto, até onde sabemos, nenhum estudo têm sido relatado na literatura sobre o uso de conchas de bivalves de *Mytella falcata* localizada aqui no estado de Alagoas, na aplicação dos POAs para regenerar e recuperar o adsorvente, portanto, pesquisas sobre regeneração e recuperação ainda precisam serem mais explorados para melhor compreensão do mecanismo e otimização do processo.

A seguir, neste trabalho serão apresentadas as principais características das tecnologias aplicadas, tais como: Fotólise e Peroxidação.

3.10.1 Fotólise

Essa tecnologia é muito utilizada em processos de desinfecção de águas potáveis, devido à sua eficácia contra uma extensa gama de agentes patogênicos (ABUSALLOURT; WU et al., 2018). Além disso, pode ainda, degradar compostos orgânicos quando empregados em tratamentos de águas residuais (PEREIRA et al., 2007).

O processo de fotólise baseia-se na exposição dos compostos orgânicos de interesse à luz artificial (como por exemplo, luz UV gerada por uma lâmpada de baixa pressão) são classificados em Fotólise direta e Fotólise indireta. Na Fotólise direta, o próprio contaminante absorve os fótons e é degradado, já na fotólise indireta a degradação ocorre através da reação do composto com uma espécie reativa gerada por fotossensibilizadores que podem absorver a radiação para atingir um estado excitado (ANDREOZZI et al., 2003; WANG et al., 2017; KOVAČIČ et al., 2019).

3.10.2 Peroxidação

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um agente oxidante forte e seu uso possui inúmeras vantagens sobre outros tratamentos químicos já que é disponível comercialmente, possui estabilidade térmica, apresenta solubilidade infinita em água e não gera subprodutos a partir da reação de desinfecção.

Bastante utilizado no tratamento de águas residuais, além disso, no que se refere a questão ambiental, sua utilização em processos de tratamento de água, é muito desejável, uma vez que os produtos de sua decomposição são oxigênio molecular (O_2) e água (H_2O) (FERNANDES et al., 2003).

O mecanismo de ação do peróxido de hidrogênio sobre a oxidação dos poluentes orgânicos é baseado na formação de radicais ($\bullet\text{OH}$) proveniente da sua decomposição e posterior ação desses radicais sobre a matéria orgânica poluente (R) segundo as reações dadas pelas Equações 20, 21 e 22 (MINATO, 2010):



A **Tabela 6** mostra algumas vantagens e desvantagens do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (SOUZA, 2010).

Tabela 6 - Vantagens e desvantagens do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Vantagens	Desvantagens
Elevada solubilidade do H_2O_2 em água	Custo do processo
Sistema homogêneo	H_2O_2 também reage com radicais hidroxila
Estabilidade térmica	Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila
Procedimentos e operações simples	

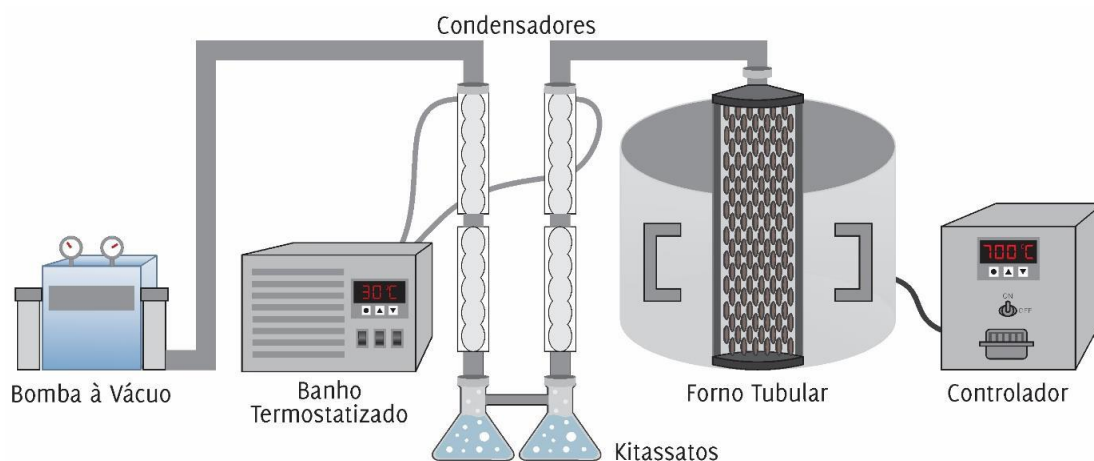
Fonte: Adaptado de SOUSA 2010.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Adsorvente

O material adsorvente utilizado foram as conchas de Sururu (*Mytella falcata*), coletadas na comunidade Sururu de Capote, localizada às margens da Lagoa Mundaú, no conjunto Dique Estrada, em Maceió-AL, (latitude 9°40'26.05"S e longitude 35°45'40.72") resíduos da maricultura. Inicialmente as conchas de *Mytella falcata* foram lavadas e secas em estufa a 110 °C por 1 h para reduzir o teor de umidade. Em seguida o material obtido foi submetido ao processo de pirólise no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) localizado na Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Para o processo de pirólise foi utilizado um forno tubular Jung modelo LT6 2010, aquecido por resistências, com controle de temperatura e taxa de aquecimento e por um sistema de refrigeração que realiza a circulação de água pelo condensador de vidro, onde os gases gerados no processo de pirólise foram condensados e armazenados em kitassatos. Já para os gases não condensáveis foram transferidos para um recipiente contendo água através de uma bomba a vácuo. Para a refrigeração, foi utilizado um banho termostatizado modelo TE – 184. As condições utilizadas para a pirólise foram as seguintes: temperatura inicial de 30 °C; temperaturas máximas de 500 °C e 600 °C; taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e tempo de residência de 120 min (BRIDGWATER, 2011) (**Figura 4**). Após a pirólise o material foi triturado e peneirado em partículas com diâmetros compreendidos entre 0,297-0149 mm e 0,590-0,297 mm.

Figura 4 – Esquema do processo de pirólise

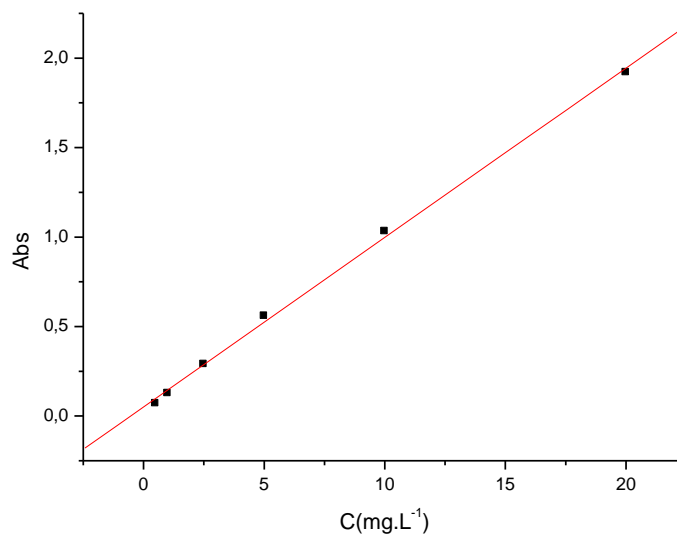
Fonte: QUINTELA, 2020.

4.1.2 Adsorbato

O corante catiônico, azul de metileno (AM), foi usado como adsorbato neste trabalho, adquirido da Synth Brasil e utilizado sem purificação prévia. O composto possui fórmula e peso molecular iguais a $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente. Para realização dos ensaios de adsorção foram preparadas soluções aquosas padrão com concentração inicial de 100 mg L^{-1} do corante azul de metileno.

Inicialmente, foi traçada a curva analítica de calibração da concentração (mg.L^{-1}) em função do comprimento de onda que corresponde a máxima absorbância do corante ($\lambda_{\text{máx}} = 665\text{nm}$), apresentada na **Figura 5**, com as soluções do corante em diferentes concentrações, preparadas a partir da solução padrão. As leituras de absorbância foram determinadas por espectrofotometria na região UV-Vis através do espectrofotômetro modelo SHIMADZU UV-1800, Japão. Através dessa curva foram determinadas as concentrações de corante para cada amostra nos testes de adsorção. As soluções padrão foram diluídas adequadamente, a fim de atingirem os limites de detecção por espectrofotometria na região do UV-vis (665nm) durante as determinações e obter as concentrações do corante desejada.

Figura 5 - Curva analítica da concentração de corante em função da absorvância máxima (665nm). $Y = 0,05067 + 0,09469X$; $R = 0,99918$.



Fonte: AUTOR, 2023.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização do Adsorvente

Para a caracterização das conchas de *Mytella falcata* pirolisadas foram empregadas as técnicas de: Análise térmica (TG/DTG), espectroscopia de 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) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A análise de pH_{PCZ} foi realizada apenas em material adsorvente produzido a 600°C, pois apresentou os melhores resultados. Antes e depois dos processos de regeneração do adsorvente, análises de difração de raios (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) foram realizadas.

4.2.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro modelo Varian 660-IR FTIR, localizado no Laboratório de Catalise Heterogênea pertencente ao Instituto de Química (IQB) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL. Os espectros foram obtidos numa faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, usando pastilhas de KBr como agente dispersante. A

análise espectrométrica do material foi realizada como uma ferramenta de caracterização na identificação dos principais grupos funcionais orgânicos presentes na superfície do material.

4.2.1.2 Difração de raio-X (DRX)

A análise de difração de raio-X tem como objetivo determinar a estrutura cristalina de um composto. As análises foram realizadas em um equipamento de difratômetro de raio X da SHIMADZIJ, modelo XRD-6000 com radiação CuK α , que opera a uma voltagem de 40 KV com 30 mA de corrente, pertencente ao Laboratório de Síntese de catalisadores – LSCat da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

4.2.1.3 Termogravimetria (TGA e DrTGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Síntese de catalisadores – LSCat da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), utilizando o equipamento TGA 50 da marca SHIMADZU. A análise termogravimétrica foi útil para avaliar a decomposição da massa do material com o aumento da temperatura numa faixa de 25 - 900 °C.

4.2.1.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva é uma análise em que determina de forma qualitativa e quantitativa os elementos que estão presentes no material. As análises foram realizadas no equipamento modelo EDX 800HS, da marca Shimadzu, no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas – TecNano – Escola de Enfermagem e Farmácia (ESENFAR) – Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

4.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) em um microscópio modelo JSM – 6610, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. Imagens foram feitas em uma voltagem de 3.0 kV.

4.2.1.6 pH do Ponto de Carga Zero $pH_{(PCZ)}$

A determinação foi feita utilizando amostras de 0,05g do adsorvente e 50mL de solução preparada a partir de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e a partir de HCl 0,1 mol.L⁻¹, sob diferentes valores de pH (1 – 12). Após um período de 24 horas de contato, sob agitação de 50 rpm, medi-se o pH. Com os valores medidos foi construído um gráfico com Δ_{pH} em função do $pH_{inicial}$. A partir disso, foi possível calcular o ponto de carga zero, fazendo uma média aritmética dos pontos em que o pH final permanece constante, usando a abordagem descrita por Haddad et al. (EL HADDAD et al. 2014).

4.2.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios foram realizados em duplicata em frascos de erlenmeyers, com 25 mL de solução de AM em agitador orbital (Incubadora SL – SHEL LAB Shaking Incubator) agitação a 200 rpm, a 30°C e sem ajuste de pH (SILVA, et al., 2017). por diferentes tempos de contato (5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60min, 120 min, 180 min e 240 min), utilizando 0,5 g dos adsorventes preparados a partir de duas partículas de tamanhos diferentes (0,297 – 0,149 mm e 0,590 - 0,297 mm) em 100 mg L⁻¹ de AM. Após o ensaio de adsorção, as amostras foram centrifugadas (80 - 2B - 15mL, Centrilab) a 2000 rpm por 10 min para separar o adsorvente da solução. O líquido sobrenadante foi então analisado por espectrofotometria (SHIMADZU UV-1800, Japão) a 665 nm (λ_{max}) para determinar em cada ensaio de adsorção, as concentrações de corante AM. A capacidade de adsorção (q_t , mg.g⁻¹) e a porcentagem de remoção de azul de metileno (%) foram calculadas pelas equações (1) e (2), respectivamente.

Foram testados também os efeitos de diferentes dosagens de adsorventes (0,1; 0,5; 1,0 e 2,0g) e a faixa de pH (3 - 12). O material adsorvente obtido com o maior potencial de remoção foi utilizado em estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmico de adsorção do corante AM, regeneração e caracterização.

4.2.3 Efeito da dosagem de adsorvente

Para analisar a influência da dosagem do adsorvente na adsorção do azul de metileno, foram realizados experimentos com as seguintes massas: 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0g. As condições experimentais foram material adsorvente produzido a 600 °C e diâmetro da

partícula de 0,297mm (conforme o item 4.2.2), concentração de 100 mg L⁻¹ de AM e velocidade de agitação de 200 rpm a 30°C.

4.2.4 Efeito do pH

Realizou-se o estudo da influência do pH, de modo a se identificar o melhor valor para a realização dos ensaios de adsorção. Para isso, o efeito do pH sobre a adsorção foi investigado com o pH da solução de corante previamente ajustado a pH 3, 7, 9 e 12 com HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,2 mol.L⁻¹, utilizando as seguintes condições experimentais: diâmetro da partícula de 0,297mm, dosagem de adsorvente de 0,5g e o material produzido a 600°C conforme os itens 4.2.2 e 4.2.3 e velocidade de agitação de 200 rpm a 30°C.

4.2.5 Cinética de Adsorção

Para este estudo foi utilizado 0,5g do material adsorvente produzido a 600°C, diâmetro da partícula de 0,297mm e solução de azul de metileno com diferentes concentrações iniciais (50, 100 e 200 mg L⁻¹), alíquotas foram retiradas das amostras em tempos pré-determinados de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min, pH 12 ajustado, e velocidade de agitação de 200 rpm, de modo que se considerou o tempo de equilíbrio foi atingido em 180min, a 30 °C para a obtenção da curva cinética e os dados experimentais aplicados aos modelos de cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda (LAGERGREN 1898; HO e MCKAY 1998, 1999; PAZ et al. 2013) Eqs. (5) e (8).

4.2.6 Isotermas de Adsorção

Este experimento relacionou a variação da concentração do corante em 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹, a 30, 40, 50 e 60°C com um tempo de contato fixo de 180 minutos (conforme o item 4.2.5), utilizando as seguintes condições de trabalho: diâmetro da partícula de 0,297mm, velocidade de agitação de 200 rpm, pH 12 ajustado e dosagem de adsorvente de 0,5g com o material adsorvente a 600°C. Para modelagem do equilíbrio de adsorção, Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1907), Sips (SIPS 1948) e Redlich-Peterson (REDLICH E PETERSON 1959) foram usados, de acordo com as Eqs. (10) – (14), respectivamente.

4.2.7 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos foram obtidos através de experimentos relacionando quatro diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60°C) com diferentes concentrações 25 – 400 mg.L⁻¹, nas seguintes condições experimentais: tempo de contato de 180 minutos, diâmetro da partícula de 0,297mm, velocidade de agitação de 200 rpm, pH 12 ajustado e dosagem de adsorvente de 0,5g com o material produzido a 600°C. Foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos, como entalpia (ΔH^0 , kJ mol⁻¹), entropia (ΔS^0 , J mol⁻¹ K⁻¹) e energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), segundo as equações 15, 16 e 17, respectivamente. Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 foram calculados a partir da inclinação e interceptação do gráfico entre Log(q_e/C_e) e 1/T.

4.2.8 Testes de regeneração

Antes do teste de regeneração, o adsorvente foi saturado com AM, para isso 0,5 g de material foram colocados em contato com 25 mL de solução de AM (100 mg L⁻¹). A suspensão foi mantida a 30°C com agitação constante a 200 rpm por 180 min. A análise espectrofotométrica ($\lambda = 665$ nm) foi utilizada para medir a concentração residual de azul de metileno na solução, bem como a capacidade de adsorção (q_t). Após a regeneração, o adsorvente regenerado foi submetido a novos testes de adsorção e uma nova capacidade de adsorção (q_t) e eficiência (%) de regeneração foi determinada de acordo com as equações (1) e (2), respectivamente.

4.2.8.1 Regeneração por fotólise

Uma lâmpada de mercúrio de alta pressão com 125W de potência que emite radiação na região do ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético foi utilizada para expor 0,5 g de adsorvente saturado com azul de metileno à radiação artificial para o processo de regeneração por fotólise. O reator é uma caixa preta com uma lâmpada ajustada a 20 cm de distância da solução aberta por 60 minutos a 30°C. No material, investigou-se o impacto do tempo de contato da radiação.

4.2.8.2 Regeneração de H₂O₂

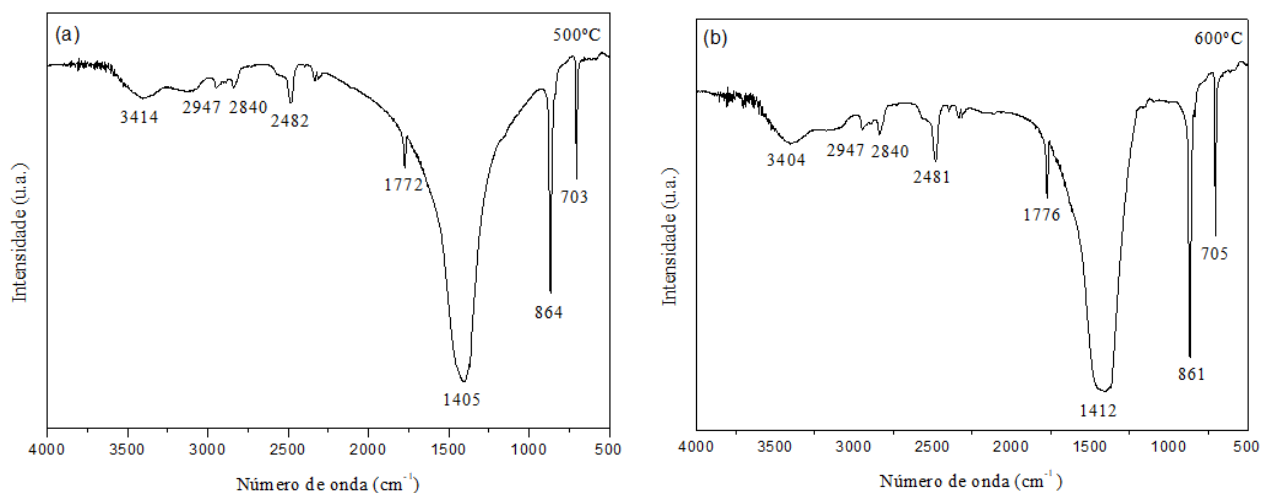
O material saturado foi colocado em contato com uma solução de peróxido de hidrogênio a 600 mmol.L⁻¹ (LIMA, et al., 2019) a 30°C por 60 min com e sem exposição à radiação. O tempo de contato do adsorvente com e H₂O₂ também foi investigado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho do adsorvente a 500 e 600° C são dados na **Figura 6** (a) e (b). As bandas distintas de carbonato, -NH e -CH encontradas no material, corroboram a semelhança de espectro entre os materiais, onde observam-se as bandas em 864 cm⁻¹, 861 cm⁻¹, 703 cm⁻¹ e 705 cm⁻¹ que podem ser atribuídos aos polimorfos de calcita enquanto as bandas fortes em 1405 cm⁻¹ e 1412 cm⁻¹ foram atribuídos a polimorfos de aragonita, conforme identificados na **Figura 6** e descritos na literatura (GARG et al., 2021). Como resultado, as atribuições dos modos de vibração puderam ser determinadas: deformações angulares no plano (OCO) de aproximadamente 705 cm⁻¹, deformações angulares fora do plano (CO₃) em 861 cm⁻¹ e massa antissimétrica (CO) estendendo-se a 1412 cm⁻¹. A banda de absorção próxima a 2520 cm⁻¹ que aparece em ambos os espectros indica a presença do radical HCO₃⁻ residente no material, e as bandas que aparecem próximas a 2850 e 2920 cm⁻¹, estão relacionadas com o contrário modos vibracionais dos elementos -NH e -CH da matéria orgânica no molusco. As bandas em 3404 e 3414 cm⁻¹ se assemelham ao alongamento -OH das moléculas de água (SILVA et al. 2010), que deve ser proveniente da umidade da amostra. Essas bandas também foram achadas em conchas de ostras (EL HADDAD et al., 2014, SILVA et al., 2017, SILVA et al., 2010, LI et al., 2012, MOHAMMADIAN et al., 2019). Comparando os resultados após a pirólise em 500 e 600°C do resíduo de *Mytella falcata* conclui-se que o padrão de absorção foi ligeiramente diferente na intensidade de absorção. Isso demonstra que a variação de temperatura não foi suficiente para afetar os estiramentos de IR resultando em um leve alargamento dos picos provocados pelo processo de aquecimento por pirólise. Esta indicação sugere presença da fase CaO na estrutura dos materiais a partir do resíduo de *Mytella falcata*, o que corroboram com a hipótese de que a variação de temperatura não foi significativa para afetar a estrutura dos materiais produzidos (**Figura 6**).

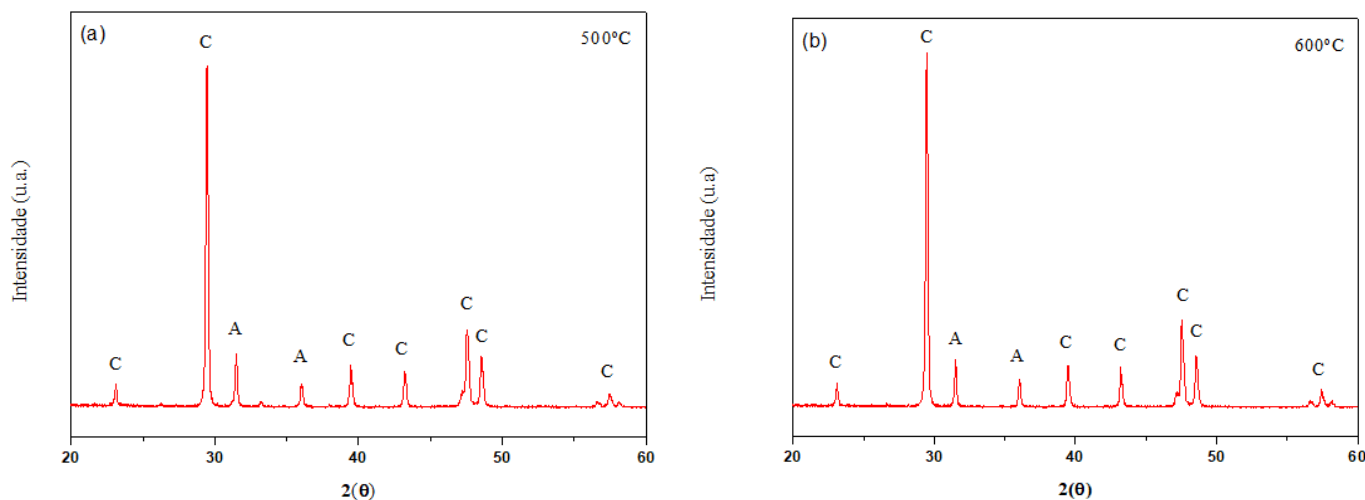
Figura. 6 - Resultados de FTIR (a) 500°C; (b) 600°C.

Fonte: AUTOR, 2023.

5.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X obtidos dos materiais produzidos a 500 e 600°C são mostrados na **Figura 7** (a) e (b), respectivamente. Todos os materiais apresentaram perfil cristalino com fases calcita e aragonita (SILVA et al. 2010; HENRIQUE et al. 2021, 2022). Os dados infravermelhos dos materiais também mostraram resultados semelhantes aos obtidos por difração de raios X relacionados à estrutura cristalina do carbonato de cálcio constituinte das cascas. A proporção de aragonita/calcita na microestrutura e na orientação cristalina das conchas dos moluscos varia dependendo do molusco e do local em que cresce. No trabalho de Silva et al. (2017), foi identificada a análise de DRX de conchas de *Mytella falcata in natura*. Constatou-se que os picos encontrados neste trabalho também são encontrados nas conchas pirolisadas, porém são maiores e mais estreitos, demonstrando a maior cristalinidade da matéria-prima.

Figura 7 - Resultados de DRX (a) 500°C; (b) 600°C.



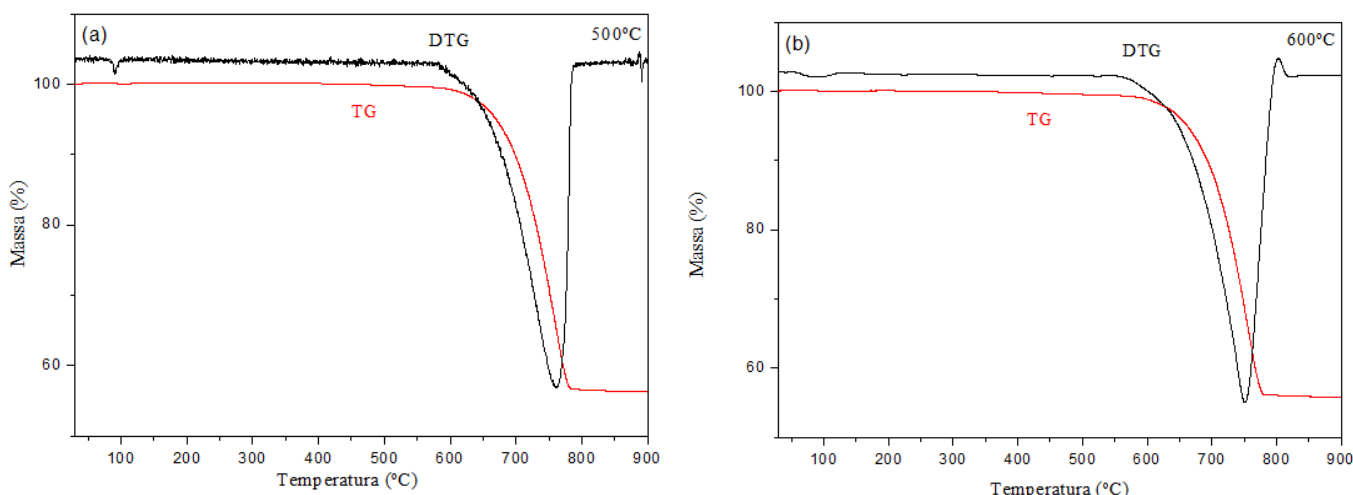
Fonte: AUTOR, 2023.

5.1.3 Termogravimetria (TGA e DrTGA)

A **Figura 8** mostra as análises Termogravimétrica (TGA) e suas curvas derivada (DrTGA) que traduz a taxa de decomposição da massa do resíduo das conchas de *Mytella falcata*, no decurso do tempo, conforme o aumento de temperatura. As curvas TGA para os materiais produzidos a 500 e 600°C apresentam perfis de comportamento térmico semelhantes (**Figura 8** (a) e (b)). Ambas as curvas possuem basicamente um degrau de perda de massa. Para os materiais produzidos a 500 e 600°C, uma pequena perda de massa ocorreu entre 600 e aproximadamente 800°C, denotando a decomposição do CaCO_3 , formando CaO e liberando CO_2 , que corrobora com os resultados obtido por Henrique *et al.* (2020), cuja decomposição do resíduo de *Mytella falcata* ocorreu no mesmo intervalo. Após aproximadamente 800°C, para ambos os materiais, observou-se que a perda de massa torna-se linear, o que caracteriza a degradação completa do carbonato de cálcio e formação do óxido de cálcio. Abaixo de 600°C eles apresentaram relativa estabilidade térmica. A análise térmica diferencial (DrTGA) mostrou um pico em aproximadamente 785 °C para os materiais a 500 e 600 °C, respectivamente, o que indicou a formação de CaO devido à degradação de CaCO_3 , (GAO et al. 2014; HENRIQUE et al. 2021, 2022). Este comportamento, na mesma faixa de temperatura, também foi identificado em outros trabalhos que estudaram a conversão de carbonato de cálcio em óxido de cálcio a partir de conchas de moluscos, em que mostraram que a mudança significativa na massa começou a ocorrer em torno da temperatura de 780° C, com diminuição de massa

referente a decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio devido a liberação de compostos de dióxido de carbono (BERENT et al., 2019). Ficando sua maior degradação em torno de 800° C (DAMPANG et al., 2021) e acima de 900° C a curva de conversão de óxido de cálcio permanece constante (DÜMICHEN et al., 2015). Essa análise foi necessária para evidenciar que nos materiais produzidos nessas duas temperaturas em 500 e 600°C não houve perda de massa o que denotaria a descarbonatação de todo carbonato de cálcio (CaCO_3) e formação do óxido de cálcio (CaO), conforme com o que foi observado nas curvas de análise térmica diferencial (DrTGA) para os materiais em 500 e 600°C, o pico apresentado foi em aproximadamente 785°C indicando a formação do CaO (SILVA, 2012).

Figura 8.- Análise termogravimétrica das conchas de *Mytella falcata* (a) 500°C; (b) 600°C.



Fonte: AUTOR, 2023.

5.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

A análise de energia dispersiva de raios X (EDX) que forneceu a composição química quantitativa dos materiais produzidos a 500 e 600°C é apresentada a seguir (**Tabela 7**). As análises de EDX apresentam alta quantidade de cálcio e menores proporções de Sr, Si, K, S, Fe, Ni, Cu e Cr, podendo ser fundidos no arranjo da casca ou provenientes de material aderido à sua superfície. **Tabela 7**. Essa quantidade significativa de cálcio para esse tipo de material também foi confirmada por Silva et al. (2017), Henrique et al. (2020), e Henrique et al. (2022). Comparando esses resultados com o alcançado por Silva et al. (2017) para concha de *Mytella falcata in natura*, foi visto que a pirólise favoreceu a presença de Ca na estrutura, provavelmente na forma de CaO . Ocorreu um aumento na proporção desse elemento de 91,8% no trabalho mencionado

para 97,89% no material produzido a 500°C e de 98,22% para as conchas de *Mytella falcata* a 600°C neste trabalho. Resultados idênticos foram obtidos em outros trabalhos para diferentes conchas de moluscos, nos quais uma alta quantidade de Ca e quantidades muito menores de outros componentes, como Sr, Si, K, S, Fe, Ni, Cu e Cr foram obtidas (El Haddad et al., 2017, SILVA et al., 2017, SILVA et al., 2010, VIRIYA-EMPIKUL et al., 2010 e ASAOKA et al., 2009).

Tabela 7.- Composição quantitativa elementar das conchas de *Mytella falcata* produzidos a 500 e 600°C.

Composição	Porcentagem (%)	
	500 °C	600 °C
Ca	97.89	98.22
Sr	0.79	0.73
Si	0.43	0.36
K	0.32	0.31
S	0.22	0.14
Fe	0.18	0.10
Ni	0.07	0.06
Cu	0.05	0.05
Cr	0.04	0.03

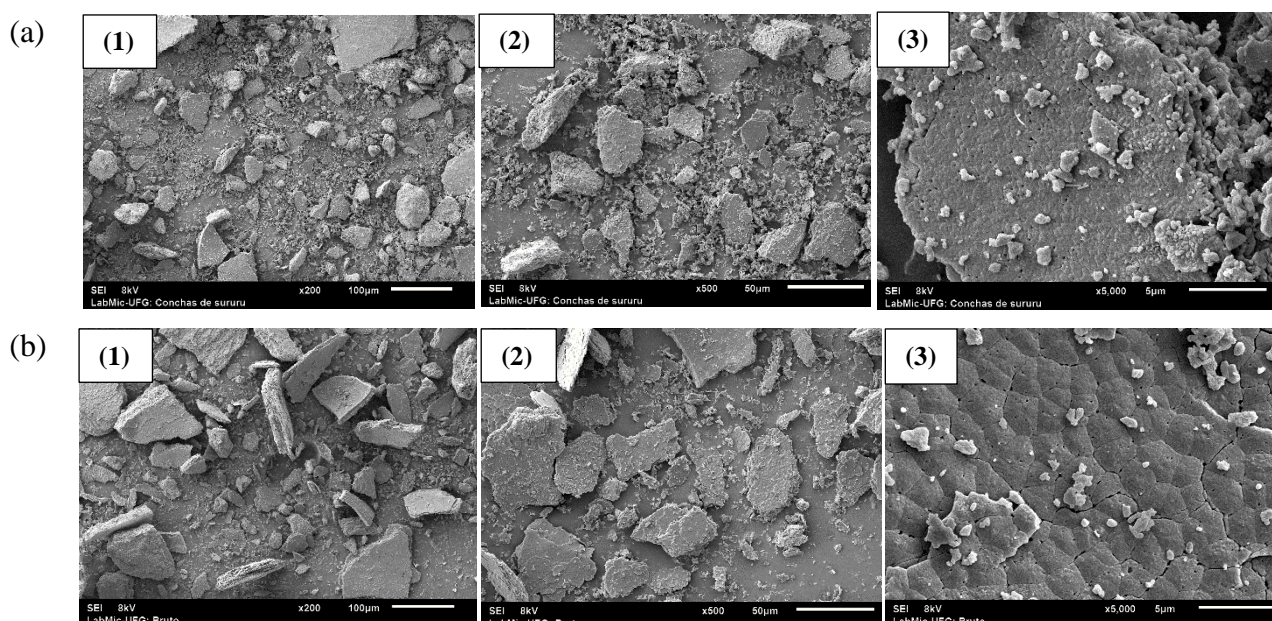
Fonte: AUTOR, 2023.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A **Figura 9** mostra as imagens das análises de MEV para o material produzido em 500 e 600°C com diferentes resoluções. De acordo com a **Figura 9** (a) e (b), sob o aumento de 200x (1), é possível observar a presença de partículas com forma e tamanho regulares. Isso provavelmente esteja associado a uma mudança em sua estrutura após o tratamento térmico por pirólise, feito apresentado na literatura por Henrique et al. (2020) ao estudar o efeito que conchas de *Mytella falcata* passa por processos de tratamento térmico, tais como pirólise e calcinação. Na **Figura 9** (b), sob aumento de 500x (2), já possível identificar uma estrutura porosa. Essa estrutura também pode ser vista no

material pirolizado em 500°C **Figura 9** (a), embora seja um pouco menos evidente. Enfim, na **Figura 9** observar-se, aumentado em 5000x (3), a presença de microporos que não eram tão visíveis na figura anterior, provavelmente oriundos do processo de ativação por pirólise usado nestes materiais. As micrografias então indicam alta eficiência nos materiais produzidos em 500 e 600°C, em função das características observadas, para aplicação como agente adsorvente.

Figura 9 - Imagens obtidas por MEV de resíduos de conchas de *Mytella falcata* produzida em 500°C (a); e 600°C (b) com aumento de 200 (1), 500 (2) e 5000x.



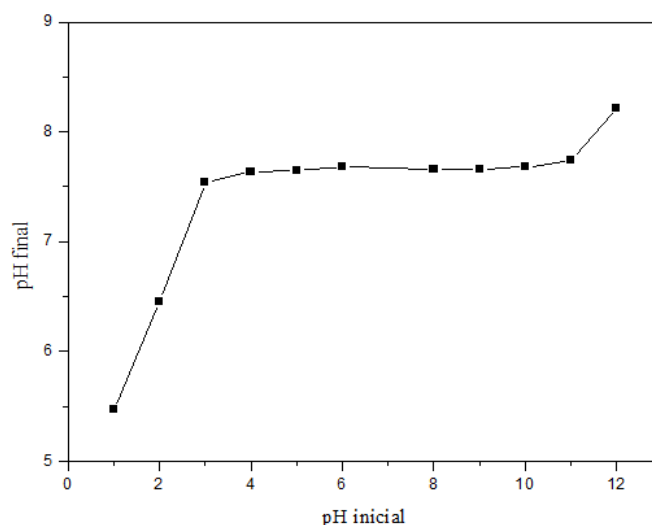
Fonte: AUTOR, 2023.

5.1.6 pH do Ponto de Carga Zero $pH_{(PCZ)}$

O valor de pH_{PZC} foi de 7,66 para o resíduo de *Mytella falcata* produzido a 600°C, respectivamente (**Figura 10**). Segundo o gráfico, o valor respectivo de pH em que ΔpH tende a zero é de 7,66, esse resultado indica um equilíbrio de cargas na superfície do material. Logo, a carga superficial do adsorvente será positiva se o pH da solução for menor que o pH_{PZC} , favorecendo a adsorção de ânions e será negativa se o pH da solução for maior que o valor de pH_{PZC} , favorecendo a adsorção de cátions (EL HADDAD et al., 2014). Assim, o resultado do ponto de carga zero mostrou que acima de $pH = 7,66$ a superfície do adsorvente estudado, em solução, tem maior propensão a adsorver cátions (NETHAJI et al. 2010). No caso da adsorção do AM, um corante catiônico, esta será favorecida quando utilizado um adsorvente com carga superficial negativa (MÜLLER, et

al., 2018). Desta forma, utilizando resíduos de conchas de *Mytella falcata* pirolisadas a 600°C, faz-se necessário o ajuste do pH do meio em valores superiores à 7,66 de forma a garantir o caráter aniônico da superfície do material, transformando-o em um potencial adsorvente de corante AM. Portanto, a determinação do pH_{pcz} é extremamente importante, uma vez que garante um indicativo de aplicabilidade de um adsorvente para certos compostos em termos do seu caráter de carga eletroquímica.

Figura 10 - Ponto de carga zero de conchas de *Mytella falcata* a 600°C.



Fonte: AUTOR, 2023.

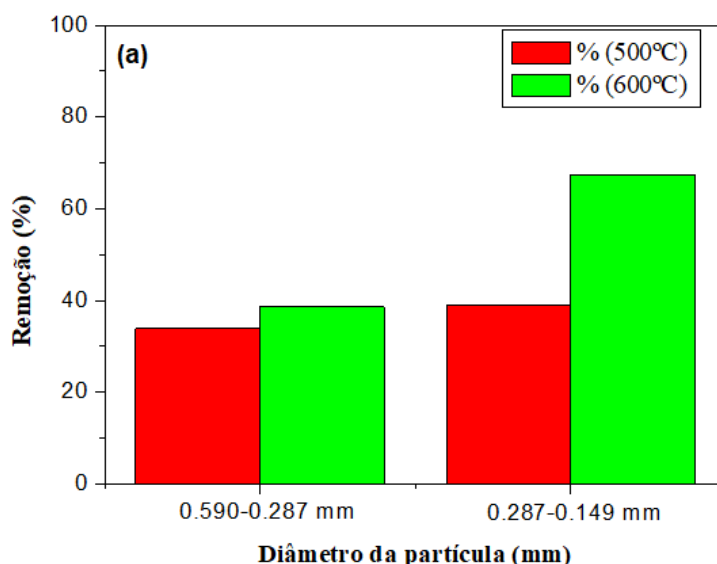
5.2 Ensaio de Adsorção

5.2.1 Efeito de diferentes adsorventes e diâmetro de partículas na adsorção

A **Figura 11** fornece os resultados comparativos da adsorção de AM por material adsorvente produzido a 500°C e 600°C de conchas de *Mytella falcata* com diferentes faixas de distribuição de diâmetro de partícula. Neste trabalho foi possível observar a influência da temperatura de pirólise do material e do diâmetro da partícula na adsorção do corante. O processo de adsorção de AM foi mais eficiente no menor diâmetro de partícula utilizado entre (0,297 – 0,149 mm) na temperatura de pirólise de 600°C. Segundo Chowdhury e Saha (2010) e Saechiam e Sripongpun (2019) isso pode ser justificado pelo aumento da área superficial total para adsorção por unidade de massa de adsorvente, bem como pela maior disposição de possíveis canais (poros ativos) de

retenção de corante após o processo de moagem do material. Besinella Junior et al. (2009) examinaram como o tamanho das partículas de casca de coco usadas para fazer o carvão ativado afetou como o Remazol Golden Yellow RNL foi adsorvido. O aumento da área superficial do material adsorvente também está relacionado à melhoria da eficiência em função da temperatura de pirólise (BESINELLA-JUNIOR et al. 2009). A porcentagem máxima de remoção de corante absorvido foi encontrada com uma temperatura de pirólise de 600° C e diâmetros de partícula variando de 0,297 a 0,149 mm. Partículas com diâmetros variando de 0,297 a 0,149 mm e temperatura de pirólise de 600°C foram empregadas nos experimentos seguintes.

Figura 11 - Remoção de corante em função de diferentes adsorventes e diâmetro de partículas na adsorção.



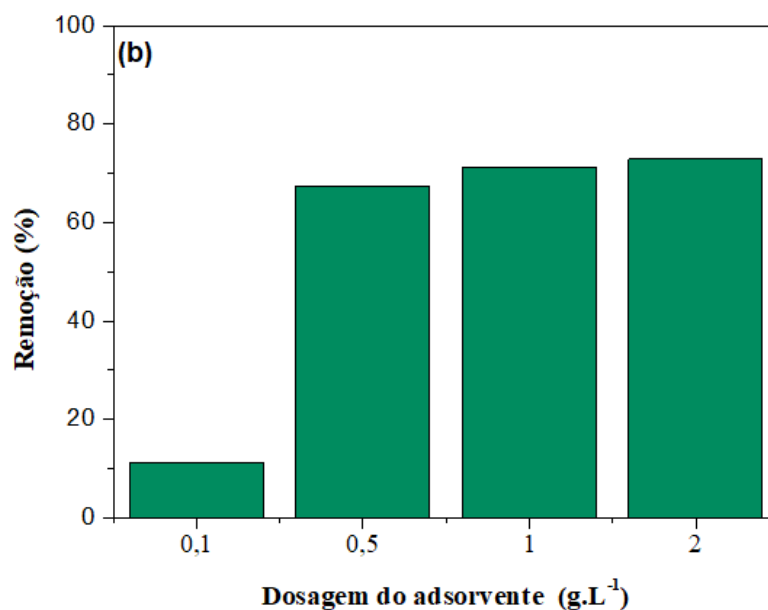
Fonte: AUTOR, 2023.

5.2.2 Efeito da dosagem

A **Figura 12** mostra o efeito da dosagem de adsorvente variando em 0 - 2,0 g.L⁻¹ sobre a porcentagem de remoção de corante por adsorvente, respectivamente. Observa-se pela figura que há um aumento significativo na porcentagem de remoção do AM, o que pode ser justificado pelo maior número de sítios ativos, além de uma maior disponibilidade de área superficial para adsorção do corante. Semelhante ao comportamento observado por Nasuha et al. (2010), em que no tempo de equilíbrio, a porcentagem de remoção aumenta com a adição da dose de adsorvente. No entanto, um

aumento ainda maior na massa de adsorvente não melhorou a capacidade de remoção da rifampicina, que pode ser devido à sobreposição de locais no adsorvente e descolamento de moléculas adsorvidas (GARG et al., 2003). Sendo assim, a dosagem de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ foi adotada em experimentos subsequentes.

Figura 12 - Remoção de corante em função da dosagem na adsorção.



Fonte: AUTOR, 2023.

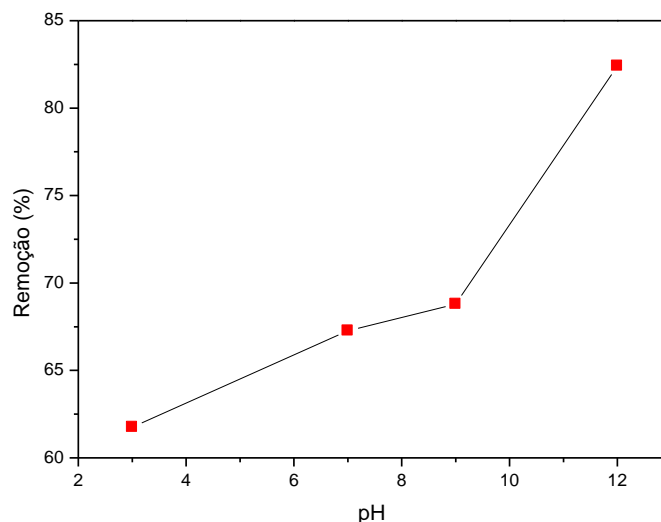
5.2.3 Efeito do pH

O pH da solução tem um impacto significativo na ionização das moléculas de corante, bem como nos locais de ligação da superfície do adsorvente (OLIVEIRA et al. 2008). A **Figura 13** mostra a influência do pH variando de 3,0 a 12,0 na porcentagem de eliminação do corante AM. Com um aumento de pH de 3,0 para 12,0, a remoção de corante aumentou de 61,76 para 82,41% ao empregar adsorvente a 600°C . Esses resultados são consistentes com a hipótese de que, em níveis baixos de pH, a competição entre os íons H^+ adicionais na solução e os cátions corantes (AM^+) pelos sítios de adsorção reduz a capacidade de adsorção do adsorvente e que, com o aumento do pH da solução, esse efeito inibitório dos íons H^+ na adsorção AM^+ diminui (LI et al. 2018; HEIDARINEJAD et al. 2018).

O pH da solução pode alterar as características da superfície do adsorvente, deixando-a carregada positivamente em pH menor que 7,66, que é o $\text{pH}_{(\text{PZC})}$ do adsorvente ($\text{pH} < \text{pH}_{(\text{PZC})}$) e carregada negativamente em pH maior ($\text{pH} > \text{pH}_{(\text{PZC})}$).

(KUMAR E JENA 2017). O pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) é o pH no qual a superfície do sólido tem uma carga neutra. Suas informações permitem prever, por exemplo, quando o material adsorvente é carregado negativamente em soluções de pH mais alto. Quando pH_{pzc} é carregado positivamente em soluções com pH menor que pH_{pzc} , ele pode interagir com espécies positivas e pode interagir com espécies negativas. Dado que o AM é catiônico, a atração eletrostática entre a superfície adsorvente carregada positivamente e os íons do AM faz com que a quantidade de adsorção diminua em níveis de pH abaixo de 7,66. A atração eletrostática entre o adsorvente carregado negativamente e o AM carregado positivamente, por outro lado, aumenta à medida que o pH da solução aumenta, levando a um aumento da capacidade de adsorção (q). No entanto, em condições ácidas ($pH > pH_{(PZC)}$) e neutras ($pH = pH_{(PZC)}$), a porcentagem de remoção de AM permaneceu alta (MACHADO et al. 2011; BELTRAME et al. 2017; MEILI et al. 2019). Tal comportamento implica que a eficiência do processo pode ser significativamente influenciada por outros processos além do contato eletrostático, como atração de Van der Waals, interação da molécula de corante aromático com a superfície do adsorvente e interação química (HEIDARINEJAD et al. 2018).

Figura 13:- Remoção de corante em função do efeito do pH.

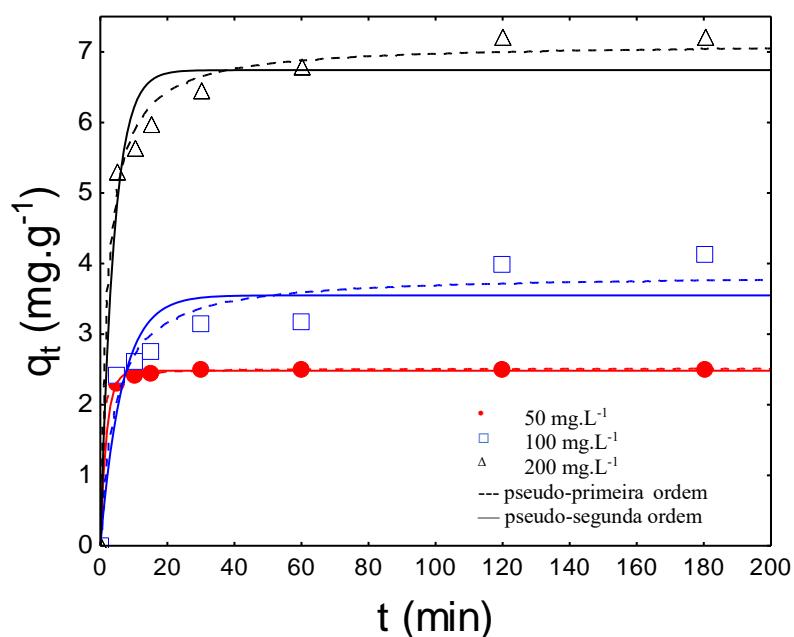


Fonte: AUTOR, 2023.

5.3 Cinéticas de Adsorção

Ao usar um adsorvente para tratamento de efluentes, o estudo cinético é essencial, pois permite especificar o tempo de equilíbrio e a taxa de adsorção. Como resultado, é necessário avaliar modelos que possam explicar e prever o comportamento do processo em estudo. Conforme mostrado na **Figura 14**, os parâmetros cinéticos de adsorção de AM no adsorvente foram avaliados ajustando os dados adquiridos experimentalmente a modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (**Fig. 14**).

Figura 14 - Remoção de corante em função do tempo de contato na adsorção.



Fonte: AUTOR, 2023.

A cinética de adsorção do AM no material adsorvente inicialmente ocorreu rapidamente, atingindo o equilíbrio após cerca de 30 min para a concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, com quantidade adsorvida máxima de 2,5 mg.g⁻¹, e 120 min para 100 e 200 mg.L⁻¹ com quantidade adsorvida máxima de 4,85 e 7,25 mg.g⁻¹, respectivamente. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem para melhor compreender os resultados cinéticos em termos quantitativos. O coeficiente de correlação foi utilizado para avaliar a consistência entre os dados experimentais e os valores projetados pelo modelo (valores de R² próximos ou iguais a 1). Um valor R² razoavelmente alto sugere que o modelo reflete bem a cinética de adsorção do corante (BARKAT et al. 2009). As constantes relevantes e os coeficientes de

correlação foram derivados plotando as versões não lineares desses modelos cinéticos (**Tabela 8**). Três concentrações diferentes de corante AM foram determinadas para este estudo. A **Tabela 8** mostra que o coeficiente de correlação do AM da cinética de adsorção entre as três concentrações foi próximo da unidade ($R^2 > 0,97$) e se ajustou bem ao modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, os valores de q_{calc} foram próximos aos valores de q_{exp} , conforme listado na **Tabela 8**, aumentando a aplicabilidade do modelo de pseudo-segunda ordem. Resposta semelhante foi obtido por Chowdhury e Saha (2010) e Silva et al. (2017) que utilizaram conchas de moluscos para a remoção de corantes. O mecanismo de pseudo segunda-ordem, que representa a contribuição de duas etapas sucessivas no processo de adsorção - difusão externa e difusão através dos poros do sólido -, é o mecanismo mais adequado considerando os coeficientes de correlação, bem como os valores de q estimados a partir das equações (HO e MCKAY 1998).

Tabela 8 - Parâmetros Cinéticos.

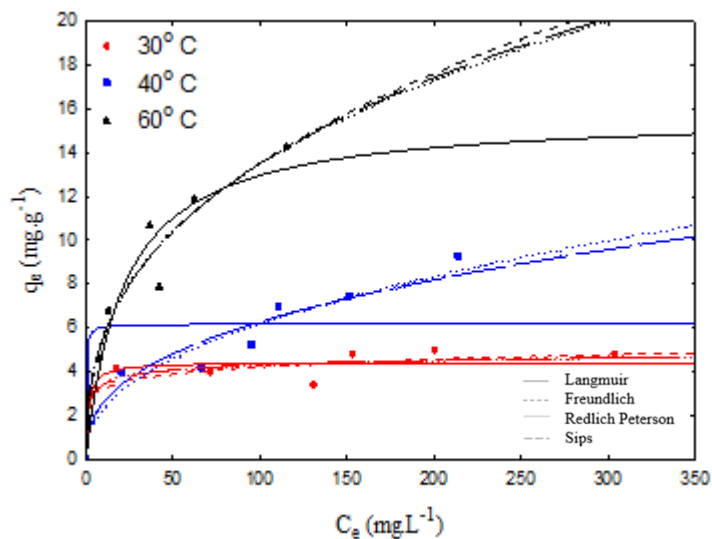
C_0 (mg L^{-1})	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g^{-1})	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
		$q_{e \text{ calc}}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	ARE (%)	$q_{e \text{ calc}}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	ARE (%)
50	2,5	2,481	0,532	0,999	0,98	2,517	0,933	0,999	0,35
100	4,121	3,550	0,155	0,943	13,15	3,852	0,060	0,973	8,72
200	7,222	6,742	0,252	0,981	6,79	7,125	0,065	0,996	3,37

Fonte: AUTOR, 2023.

5.4 Isotermas de Adsorção

A **Figura 15** mostra as curvas de q_e em função de C_e para as temperaturas estudadas de 30, 40 e 60°C obtidas pela análise de regressão não linear para estimação dos parâmetros dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. O aumento da temperatura de adsorção é favorável ao processo, pois leva ao aumento da quantidade de corante AM adsorvido pela concha de *Mytella falcata* (q_e), o que pode indicar que o fenômeno possui características endotérmicas. Em concentrações maiores, a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de equilíbrio do corante no meio até atingir a saturação da superfície.

Figura 15 -. Isoterma de adsorção do AM no adsorvente produzido a 600° C a 30°C, 40°C e 60°C.



Fonte: AUTOR, 2023.

A **Tabela 9** apresenta os parâmetros das isotermas de adsorção, bem como o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (ARE) para cada modelo. Foram comparados os coeficientes de correlação das quatro isotermas para adsorção em equilíbrio experimental dentro da faixa de concentração estudada e registrada nas temperaturas de 30, 40 e 60°C. Esses achados sugerem que o modelo de Redlich-Peterson, o modelo de Sips e o modelo de Freundlich em todas as temperaturas, representam bem os dados experimentais, pois foram obtidos os maiores valores de R^2 neste estudo. No entanto, com a avaliação do erro médio relativo, ARE, o modelo de Redlich-Peterson apresentou valores ligeiramente menores da função erro em temperaturas mais altas, indicando que este modelo foi melhor ajustado aos dados experimentais, além de apresentar o menor valor de erro médio relativo (ARE) na temperatura de 30°C conforme listado na **Tabela 9**. De acordo com o modelo de Redlich-Peterson, que inclui elementos das equações de Langmuir e Freundlich, a adsorção não ocorre em uma monocamada perfeita. Os dados de equilíbrio para processos que ocorrem em sistemas homogêneos e heterogêneos e em uma ampla gama de concentrações podem ser descritos por este modelo (FERNANDEZ et al. 2010).

Tabela 9 - Parâmetros isotérmicos de adsorção sob diferentes temperaturas.

Modelos	Parâmetros	30°C	40°C	60°C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	4.42	6.188	15.758
	K_L (L/mg)	0.662	4.327	0.046
	R^2	0.86	0.68	0.91
	ARE (%)	21.09	36.14	33.61
Freundlinch	n	8.852	2.607	2.622
	$K_F [(mg.L^{-1})(L.g^{-1})^{1/n}]$	2.519	1.075	2.335
	R^2	0.87	0.88	0.93
	ARE (%)	21.69	31.79	32.72
Redlich-Peterson	k_r (L/mg)	5.332	1566737.0	5.095
	a_R (L/mg) ^β	1.647	1828832.0	1.811
	b	0.936	0.570	0.65
	R^2	0.87	0.88	0.93
	ARE (%)	20.82	32.39	32.46
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	5.320	3567.959	154.881
	K_s (L/mg)	0.725	0.00030	0.015
	m_s	0.390	0.383	0.407
	R^2	0.87	0,88	0.93
	ARE (%)	21.43	31.79	32.61

Fonte: AUTOR, 2023.

5.5 Parâmetros Termodinâmicos

Para calcular os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° para os cálculos termodinâmicos apresentados na **Tabela 10**, foi utilizado o parâmetro K_R do modelo de Redlich-Peterson. Valores negativos de ΔG° , conforme **Tabela 10**, sugerem a viabilidade e natureza espontânea do processo de remoção de AM pelo adsorvente das conchas de *Mytella falcata* gerado a 600°C. Os valores positivos de ΔH° indicam que a adsorção pode ser um processo endotérmico. Valores de ΔS° maiores que um mostraram que a aleatoriedade na interface sólido-solução aumentou durante a adsorção de AM no material. Esses achados mostraram que altas temperaturas impactaram a adsorção de AM no adsorvente da concha de *Mytella falcata* gerado a 600°C, elucidando o caráter endotérmico do processo, conforme descrito anteriormente em uma pesquisa (SAJAB et al. 2011).

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos.

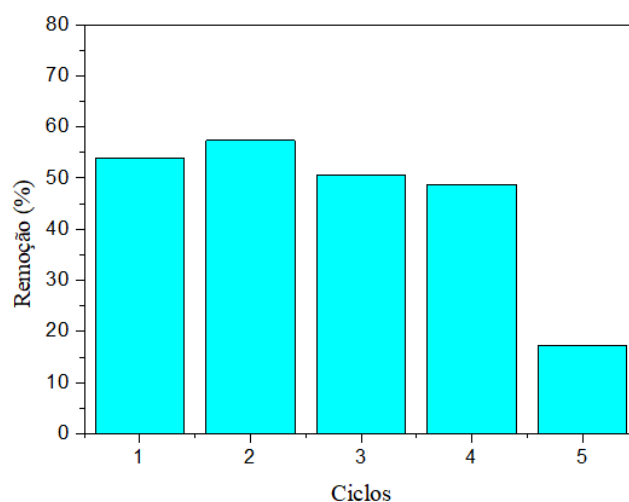
ΔG° (kJ mol ⁻¹)			ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
303 K	313 K	333 K		
-28,866	-62,585	-31,598	0,143	-86,339

Fonte: AUTOR, 2023.

5.6 Testes de regeneração

5.6.1 Regeneração por Fotólise

A eficiência do processo de fotólise direta na degradação de uma determinada substância depende de suas propriedades fotoquímicas, pois esse processo se baseia principalmente na capacidade de absorção de fótons emitidos por uma fonte de radiação que pode ser de origem natural ou artificial (SANTOS et al. 2020). A **Figura 16** mostra os valores de regeneração por fotólise do processo combinado de adsorção-regeneração-adsorção realizado em 5 ciclos consecutivos, verificando assim a variação da eficiência do processo em cada ciclo. De acordo com os resultados obtidos, o material conseguiu manter o percentual de remoção acima de 50% até o terceiro ciclo. A partir do quinto ciclo, pôde observar uma diminuição substancial na eficácia do processo de regeneração como resultado dos ciclos concluídos. O declínio constante na capacidade de adsorção do material adsorvente é provavelmente devido ao acúmulo de espécies na superfície do material, o que inibe a adsorção de novas moléculas e, portanto, reduz a eficácia do processo (VASSILOKOIANNAKIS et al., 2015).

Figura 16 - Porcentagem de regeneração em função dos ciclos de adsorção por fotólise.

Fonte: AUTOR, 2023.

Nessas circunstâncias, a fotodegradação do adsorvato pode ocorrer por meio de uma reação com $\bullet\text{OH}$ formado pela foto-oxidação da molécula de água (Equação 23) (PETER et al. 2017); devido à quebra da molécula de azul de metileno causada pela absorção direta de fótons de energia. A razão mais lógica, de acordo com os valores de energia de dissociação de ligação (BDE), **Tabela 11**, é que o corante tem maior probabilidade de ser removido do que a água, pois seu valor de BDE é muito menor (HUANG et al. 2013).



Dadas as características fotoquímicas relatadas anteriormente da molécula de corante, usar o processo de fotólise para regenerar o material pirolisado como um agente adsorvente torna-se uma opção altamente atraente.

Tabela 11- BDE do AM e H_2O .

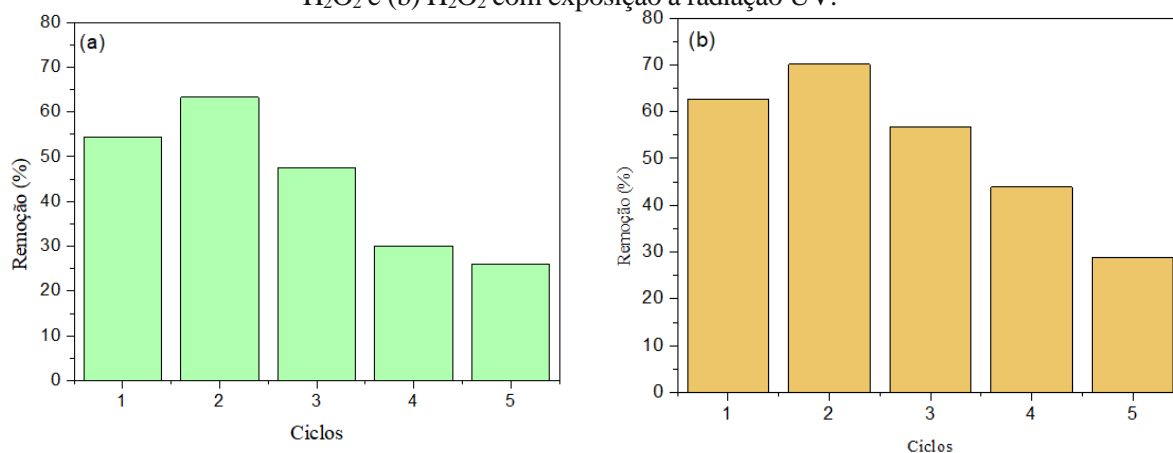
Ligações Moleculares	Energia de Ligação (Kcal/mol)	Energia de Ligação (eV)
$\text{CH}_3\text{-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	70,8	3,07
$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$	93,2	4,04
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$	87,4	3,79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-C}_6\text{H}_5$	76,0	3,30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	102,6	4,45
H-OH	120,2	5,51

Fonte: Adaptado de HUANG, H. et al., 2013.

5.6.2 Regeneração por H₂O₂

A **Figura 17** (a) e (b) mostra as porcentagens de regeneração em ciclos de regeneração sequenciais, usando H₂O₂ como agente oxidante na concentração de 600 mmol.L⁻¹ e sem exposição à luz ultravioleta. Os resultados revelaram que, em geral, a presença de H₂O₂ aumenta significativamente a eficiência em comparação com experimentos conduzidos com água destilada. A partir dessas estatísticas uma porcentagem máxima de 63% foi alcançada. A proporção de regeneração diminuiu durante o curso dos ciclos sucessivos. Esses achados podem estar relacionados a i) o acúmulo de intermediários difíceis de degradar na superfície ativa do material e/ou ii) mudanças na superfície dos locais de adsorção, que resultam em uma redução na capacidade de absorção. Isso ainda o torna eficiente no processo de adsorção-regeneração-adsorção.

Figura 17.- Porcentagem de regeneração em função dos ciclos de adsorção: (a) oxidação de H₂O₂ e (b) H₂O₂ com exposição à radiação UV.



Fonte: AUTOR, 2023.

Existem vários processos que podem operar simultaneamente e são possibilitados principalmente pela interação entre o agente oxidante e a superfície do material, o que pode explicar o aumento da eficiência encontrado na regeneração do material adsorvente na presença de H₂O₂. É preciso muita energia para quebrar a ligação O e O, pois a oxidação química usando apenas H₂O₂ é ineficiente na degradação de poluentes extremamente perigosos e/ou refratários, apesar de ter um potencial redox razoavelmente alto ($E_0 = 1,77$ V), e a ativação de H₂O₂ produz espécies oxidantes (a energia de ligação é 213,8 kJ.mol⁻¹) (NEYENS E BAEYENS 2003; YAN et al. 2019).

Dentre os motivos que melhoram a eficácia do processo podemos mencionar: a) o aumento de cor observado nestes testes provavelmente se deve ao aumento da capacidade de dessorção do poluente na presença de H_2O_2 , que pode ser ocasionado pela produção de grupos ácidos na superfície do material, que reduz a atração eletrostática azul do metileno/adsorvente e libera os sítios ativos na superfície do material.; e b) A oxidação do poluente por adsorção é auxiliada pela interação com o $HO\cdot$ gerado como subproduto da quebra catalítica do H_2O_2 do material.

A fotólise na presença de H_2O_2 foi utilizada para avaliar a eficácia do processo de regeneração. A investigação deste parâmetro é crítica uma vez que a presença de peróxido de hidrogênio está ligada à eficiência geral de degradação. Os resultados são mostrados na **Figura 17(b)** e, em geral, a exposição à luz UV afeta a eficiência do processo, aumentando a porcentagem de regeneração do material de 63 para 70% em uma concentração de 600 mmol.L^{-1} de H_2O_2 . Embora a capacidade de regeneração do adsorvente aumentasse, acreditava-se que o processo seria mais eficiente nessas condições, pois ao término de ciclos repetidos de adsorção-regeneração, a degradação das espécies adsorvidas devido ao aumento da geração $\bullet OH$ é favorecida (WANG et al. 2018), liberando os sítios ativos do adsorvente e concomitantemente aumentando sua capacidade de adsorção.

Dado que a eficiência do processo é determinada por mais do que apenas a reatividade do adsorvato e a difusão de $\bullet OH$ dentro dos poros do material (CHEN et al. 2017). Porém, como os poluentes presentes na fase aquosa podem ser readsorvidos na superfície do material, ocupando sítios ativos e diminuindo sua capacidade de adsorção, bem como, apesar dos radicais hidroxila serem altamente reativos e transitórios, na oxidação ou degradação de espécies orgânicas transferidos para a fase líquida (SCHNEIDER E DE OLIVEIRA 2004), por terem sido descobertos apenas em torno do ponto onde foram formados, os resultados indicam que as concentrações da fase aquosa de H_2O_2 e, portanto, de $\bullet OH$, estão distribuídas tanto na material adsorvente e na fase líquida, decompondo eficientemente o poluente. Em geral, a presença de H_2O_2 combinada com luz UV aumentou a eficiência da regeneração quando comparada à pesquisa com apenas H_2O_2 . Essa situação é crítica, pois a viabilidade econômica do emprego desse material adsorvente em operações de tratamento de águas poluídas é diretamente proporcional à sua capacidade de reúso.

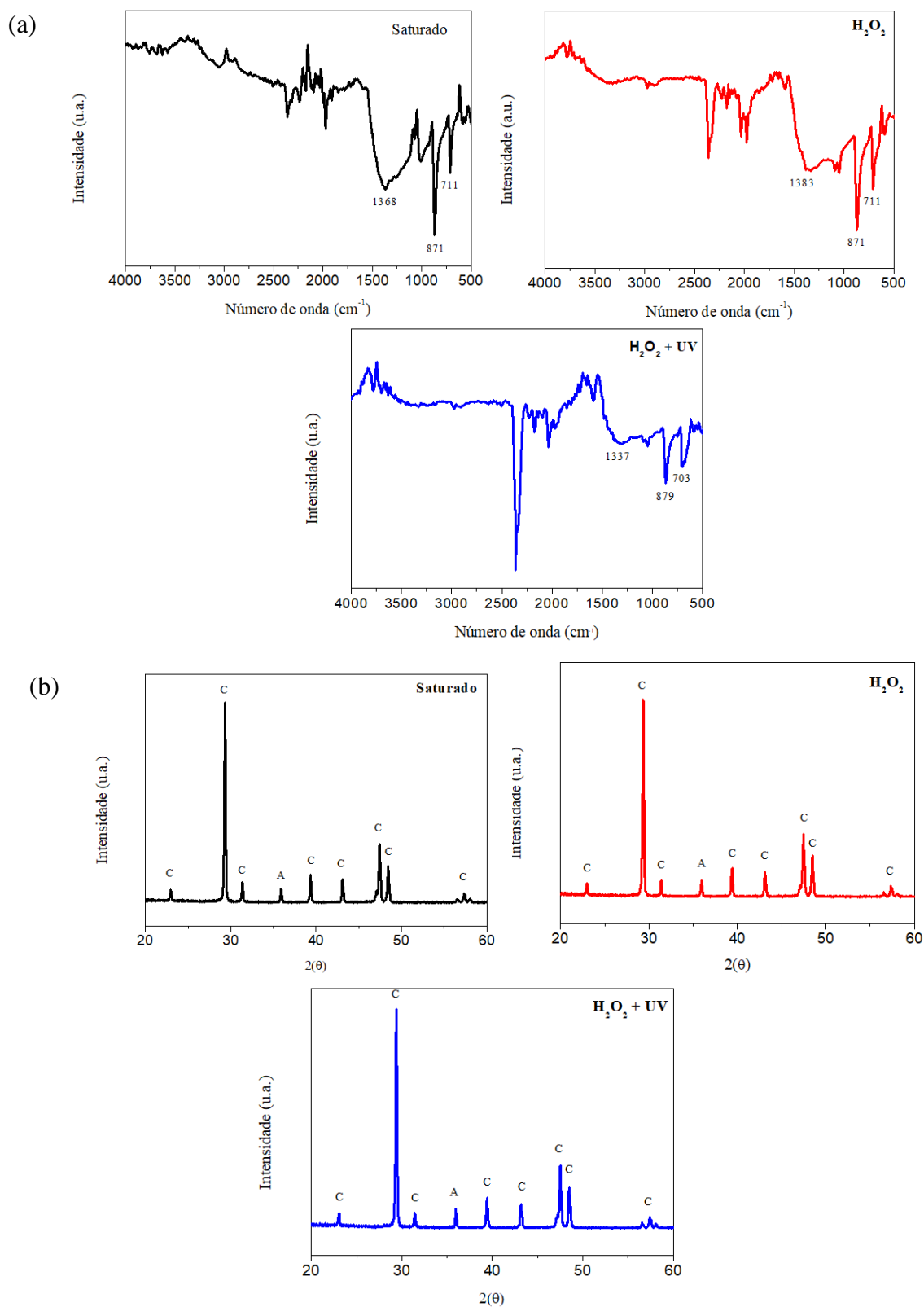
Os resultados obtidos, em geral, demonstraram uma boa eficácia da fotólise peroxidação na regeneração, com a capacidade de adsorção do material mantendo-se

praticamente constante nos ciclos iniciais de adsorção-oxidação. Somente após o quarto ciclo foi observada uma queda gradativa na eficiência do processo, chegando a 29% no ciclo final, indicando uma possível saturação da eficiência do processo, provavelmente devido a uma perda na eficiência catalítica do material adsorvente e posterior acúmulo de AM e subprodutos remanescentes, que podem contribuir para a queda da capacidade de adsorção do material.

5.6.3 Caracterizações

Estudos de caracterização foram realizados antes e após as operações de regeneração para avaliar os efeitos desses processos na estrutura do material adsorvente, bem como elementos cruciais para a eficácia do tratamento. Os espectros de análise FTIR são mostrados na **Figura 18** (a, b e c). Constatou-se que os espectros da matéria-prima e após a regeneração por fotólise e peroxidação são espectralmente comparáveis, como evidenciado por bandas distintas de absorção de carbonato encontradas nas conchas em 1337, 1368, 1383, 879, 871, 703 e 711 cm^{-1} na forma de aragonita. Quando comparado ao espectro da matéria-prima, o espectro do material saturado com AM (**Figura 18(a)**) revelou um aumento na intensidade do pico, com numerosos sinais de pico extra, principalmente na faixa entre 1900 e 500 cm^{-1} , induzido pela saturação do material com o corante AM. Quando comparado ao material saturado, a regeneração por fotólise e peroxidação (**Figura 18** (b) e (c)) produziu um espectro com poucas bandas, mostrando que houve mudanças consideráveis na superfície química do material. Quando comparados os espectros do material regenerado via fotólise e peroxidação, os sinais de pico para ambos os materiais foram comparáveis, corroborando as altas porcentagens relatadas em ambos os processos.

Figura 18 - (a) Espectros infravermelhos e (b) difratogramas de raios X para amostra de *Mytella Falcata* (1) Saturado com AM e após tratamento com (2) oxidação com peróxido e (3) H_2O_2 com exposição à radiação UV.



Fonte: AUTOR, 2023.

A **Figura 18** ((d), (e), e (f)) mostra os resultados obtidos da análise DRX. O carbonato de cálcio (CaCO_3) como principal constituinte da matéria-prima (**Figura 18** (d)), foi utilizado como parâmetro comparativo para a determinação das fases cristalinas presentes no material saturado e tratado por peroxidação com ou sem exposição a UV radiação. Todos os materiais apresentaram perfil cristalino com fases calcita e aragonita (HENRIQUE et al. 2022). As principais diferenças entre os materiais analisados e a matéria-prima encontram-se nas bandas de absorção que caracterizam a calcita e a aragonita. Observa-se que os picos encontrados no material saturado e tratados por peroxidação com e sem UV também são encontrados na matéria-prima, porém neste material eles são maiores e mais estreitos, demonstrando a maior cristalinidade da matéria-prima, após ser tratada por peroxidação UV (**Figura 18** (f)), também apresenta semelhança com a matéria-prima. Os dados de infravermelho da matéria-prima a 600°C também mostraram resultados semelhantes aos obtidos por difração de raios X relacionados à estrutura cristalina do carbonato de cálcio constituinte das conchas.

A **Tabela 12** compara o exame EDX do material antes e depois do processo de oxidação; os achados não revelaram flutuação na concentração dos elementos presentes na superfície, demonstrando que o material permaneceu estável mesmo durante o processo oxidativo. O teor de cálcio (Ca) encontrado nas cascas antes e após o processo de regeneração com peróxido e UV foi bastante significativo, acima de 98%, pois apresentou maior eficiência na regeneração do material adsorvente. Zinco (Zn) e neodímio (Nd) foram detectados apenas após o processo de regeneração (0,24 e 0,12 %), provavelmente associados a mudanças na superfície química do material. Os níveis de estrôncio, potássio, enxofre, ferro e cobre nas conchas de *Mytella falcata* pirolisadas a 600°C são um pouco maiores do que nas conchas após o tratamento. Análises morfológicas MEV foram realizadas para melhor compreensão dos efeitos deste tratamento na estrutura do material.

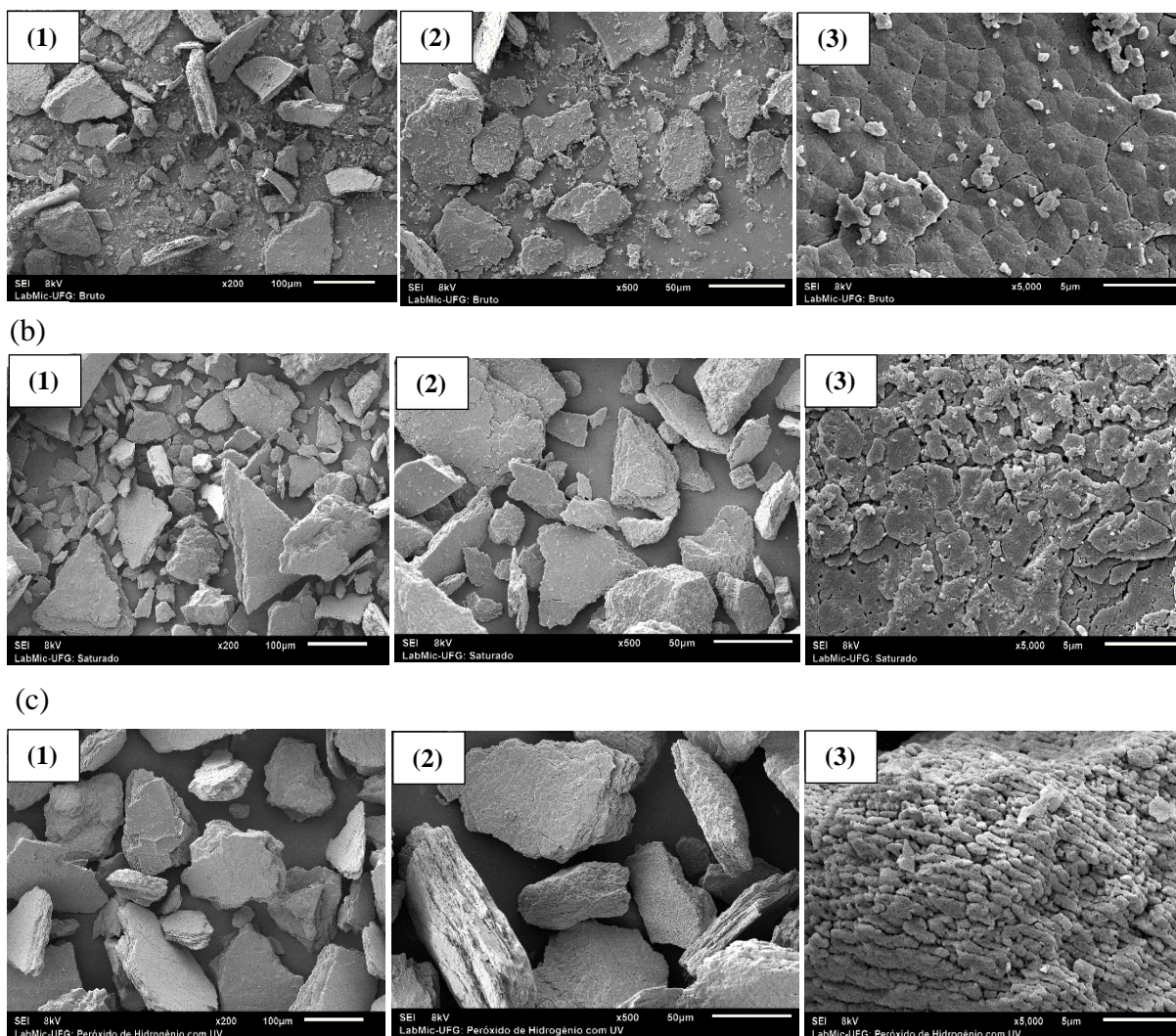
Tabela 12 - Comparação entre a análise EDX de conchas de *Mytella falcata* antes e depois da regeneração por peroxidação UV.

Material	Ca	Sr	Si	K	Zn	Nd	Ni	S	Fe	Cr	Cu
Antes	98.22	0.73	0.36	0.31	-	-	0.06	0.14	0.10	0.03	0.05
Depois	98.00	0.64	0.40	0.28	0.24	0.12	0.07	0.09	0.06	0.04	0.04

Fonte: AUTOR, 2023.

As análises de MEV do material pirolisado em 600°C, saturado com AM, e após o processo de oxidação H_2O_2 associado à exposição à luz ultravioleta é mostrada na **Figura 19**. De acordo com os dados MEV, foi possível ver que a estrutura do material foi preservada após a oxidação (**Figura 19** (c)). O material pirolisado apresentava uma superfície com a presença de diversos poros distribuídos sobre a estrutura do material (**Figura 19** (a)), que foram preenchidos após saturação com AM (**Figura 19** (b)). Os poros foram limpos após o procedimento de regeneração por peroxidação UV, restaurando a porosidade do material (**Figura 19** (c)).

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de resíduos de conchas de *Mytella falcata* produzida a 600°C(a), saturada com AM (b) e após o processo de oxidação (c) com aumento de 200 (1) e 500 (2) e 5000 vezes (3).



Fonte: AUTOR, 2023.

6 CONCLUSÕES

As conchas de *Mytella falcata* mostraram-se bastante eficientes na remoção do azul de metileno (AM), um poluente orgânico modelo, presente em soluções aquosas. A maior remoção de azul de metileno foi de 82,41% foi obtida utilizando a massa de adsorvente de 0,5 g, temperatura de pirólise de 600°C, diâmetro de partícula 0,297 – 0,149 mm e pH 12,0, condições utilizadas no estudo cinético de equilíbrio e regeneração. De acordo com as análises de caracterização por FTIR e DRX, foi possível confirmar a presença de carbonato de cálcio (CaCO₃) nas fases cristalinas dos minerais aragonita e calcita, que são os principais constituintes das conchas dos moluscos. Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se alta porosidade do material, conferindo-lhe uma estrutura favorável ao processo adsorptivo. A cinética do processo de adsorção inicialmente ocorreu rapidamente, alcançando o equilíbrio após cerca de 30 min para a concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, com quantidade adsorvida máxima de 2,5 mg.g⁻¹ e 120 min para 100 e 200 mg.L⁻¹ com valores adsorvidos máximos de 4,85 e 7,25 mg.g⁻¹, respectivamente. O modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor aos dados, sugerindo que o mecanismo de adsorção envolve duas etapas: difusão externa e difusão através dos poros sólidos. O modelo de isoterma de Redlich-Peterson, que é caracterizado por uma hipótese de adsorção multicamada com distribuição de calor não uniforme, melhor descreveu os dados de equilíbrio. O estudo termodinâmico revelou que a adsorção do corante AM foi um processo espontâneo, favorável e endotérmico. A regeneração de conchas de *Mytella falcata* para adsorção de corante AM foi estudada usando vários métodos, como fotólise, reações de peróxido de hidrogênio com e sem exposição à radiação UV, sendo que a última alcançou os maiores valores de recuperação de conchas de *Mytella falcata* para serem usadas em novos ciclos experimentais de adsorção de poluentes. A eficiência de regeneração de várias abordagens foi avaliada usando técnicas de caracterização de materiais, como (MEV), (FTIR), (DRX) e (EDX). Os testes de fotólise mostraram que o material conseguiu manter o percentual de remoção acima de 50% até o terceiro ciclo, os resultados com H₂O₂ mostraram um máximo de 63% com a concentração do agente oxidante de 600mmol.L⁻¹. Por outro lado, a eficiência no processo de regeneração em que a fotólise na presença de H₂O₂ foi avaliada, observou-se que, em geral, a exposição à radiação UV mostrou que influencia na eficiência do processo, aumentando a porcentagem de regeneração do material de 63 a 70 %, mantida na concentração de 600 mmol/L de H₂O₂, sendo a capacidade de adsorção do material

mantida quase constante nos primeiros ciclos de adsorção-oxidação. Os resultados apresentados indicam uma alternativa economicamente viável para reaproveitar as cascas de *Mytella falcata* usadas como adsorventes e reduzir a quantidade de resíduos produzidos no meio ambiente local e durante o processo de retirada do poluente da água.

7 PERSPECTIVAS

- ✓ Realizar testes de adsorção com efluente real e comparar os resultados obtidos com o efluente sintético visando uma possível aplicação industrial.
- ✓ Avaliar a aplicação da concha de *Mytella falcata* na remoção de outros poluentes ainda não explorados na literatura.
- ✓ Embora a eficiência dos POAs na regeneração da concha foi comprovada conforme observado nesse trabalho, estudos ainda precisam ser realizados para melhor compreensão do mecanismo e otimização do processo de regeneração, bem como avaliar e comparar a eficiência de vários outros processos.
- ✓ Testar a toxicidade no solo pela contaminação do efluente utilizando plantas como indicadores, tais como: tomate, cebola, alface.

REFERÊNCIAS

- A. AYGUN, S. YENISOY-KARAKAS, I. DUMAN, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous Mesoporous Mater.** 66 (2003) 189–195.
- ABUSALLOURT, I.; HUA, G. Natural solar photolysis of total organic chlorine, bromine and iodine in water. **Water Research**, v.92, p. 69-77, 2016.
- A. EBRAHIMI, M. ARAMI, H. BAHRAMI, E. PAJOOTAN, Fish bone as a low-cost adsorbent for dye removal from wastewater: response surface methodology and classical method. **Environ. Model. Assess.** (2013) 1–10.
- A. GÜRSES, A. HASSANI, M. KIRANŞAN, Ö. AÇIŞLI, S. KARACA, Removal of methylene blue from aqueous solution using by untreated lignite as potential low-cost adsorbent: kinetic, thermodynamic and equilibrium approach. **J. Water Proc. Eng.** 2 (2014) 10–21.
- AKAR ST, ÖZCAN AS, AKAR T, et al (2009) Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. **Desalination**, 249:757–761. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.09.012>.
- AKKAYA, G., ÖZER, A., 2005. Biosorption of acid red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: determination of equilibrium and kinetic model parameters. **Process Biochem.** 40, 3559e3568.
- ALI, H., 2010. Biodegradation of synthetic dyes—a review. **Water Air Soil Pollut.** 213 (1–4), 251–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>.
- ALI, I., ABOUL-ENEIN, H.Y., 2006. Instrumental Methods in Metal Ions Speciation: Chromatography, Capillary Electrophoresis and Electrochemistry. **Taylor & Francis Ltd.**, USA.
- ALI, I., ABOUL-ENEIN, H.Y., GUPTA, V.K., 2009. Nano Chromatography and Capillary Electrophoresis: **Pharmaceutical and Environmental Analyses**. Wiley & Sons, USA.
- ALI, I., ALHARBI, O.M.L., ALOTHMAN, Z.A., BADJAH, A.Y., ALWARTHAN, A., BASHEER, A.A., 2018. Artificial neural network modelling of amido black dye sorption on iron composite nano material: kinetics and thermodynamics studies. **J. Mol. Liq.** 250, 1e8. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.163>.
- ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALWARTHAN, A., ASIM, M., KHAN, T.A., 2014. Removal of arsenic species from water by batch and column operations on bagasse fly ash. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 21, 3218e3229. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2235-3>.
- ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., SANAGI, M.M., 2015. Green synthesis of iron nano-impregnated adsorbent for fast removal of fluoride from water. **J. Mol. Liq.** 211, 457e465. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.034>.

ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALWARTHAN, A., 2016a. Molecular uptake of Congo red dye from water on iron composite nano particles. **J. Mol. Liq.** 224, 171e176. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.108>.

ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALHARBI, O.M.L., 2016b. Uptake of pantoprazole drug residue from water using novel synthesized composite iron nano adsorbent. **J. Mol. Liq.** 218, 465e472. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.088>.

ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALWARTHAN, A., 2016c. Green synthesis of functionalized iron nano particles and molecular liquid phase adsorption of ametryn from water. **J. Mol. Liq.** 221, 1168e1174. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.089>.

ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALWARTHAN, A., 2016d. Synthesis of composite iron nano adsorbent and removal of ibuprofen drug residue from water. **J. Mol. Liq.** 219, 858e864. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.031>.

ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALWARTHAN, A., 2016e. Removal of sebumeton herbicide from water on composite nanoadsorbent. **Des Water Treat** 57, 10409e10421. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1041164>.

ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALWARTHAN, A., 2016f. Sorption, kinetics and thermodynamics studies of atrazine herbicide removal from water using iron nano-composite material. **Int J Environ Sci Toxicol** 13, 733e742. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0919-6>.

ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALWARTHAN, A., 2017a. Supra molecular mechanism of the removal of 17- β -estradiol endocrine disturbing pollutant from water on functionalized iron nano particles. **J. Mol. Liq.** 241, 123e129. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.005>.

ALI, I., ALOTHMAN, Z.A., ALWARTHAN, A., 2017b. Uptake of propranolol on ionic liquid iron nanocomposite adsorbent: kinetic, thermodynamics and mechanism of adsorption. **J. Mol. Liq.** 236, 205e213. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.028>.

ALI, I., GUPTA, V.K., KHAN, T.A., ASIM, M., 2012a. Removal of arsenate from aqueous solution by electro-coagulation method using Al-Fe electrodes. **Int J Electrochem Sci** 7, 1898e1907.

ALI, I., JAIN, C.K., 2004. Advances in arsenic speciation techniques. **Int. J. Environ. Anal. Chem.** 84, 947e964. <https://doi.org/10.1080/03067310410001729637>.

ALI, I., KHAN, T.A., ASIM, M., 2012b. Removal of arsenate from groundwater by electrocoagulation method. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 19, 1668e1676. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0681-3>.

ALLEN S, KOUMANOVA B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **J Univ Chem Technol Metall** 2005;40(3):175–92.

ÀLVARES, P. M. et al. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. **Water Research**, v. 38, p. 2155-2165 2004.

- A. OZER, G. DURSUN, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, **J. Hazard. Mater.** 146 (2007) 262–269.
- APURVA, A. NARVEKAR, FERNANDES, J.B., TILVE, S.G., 2018. Adsorption behavior of methylene blue on glycerol based carbon materials. **J Environ Chem Eng** 6, 1714e1725. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.016>.
- AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R.F.P.M., Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v.1, n.4, p. 543-550, 2009.
- ANDREOZZI, R. A., RAFFAELE, M., NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p.1319-1330,2003.
- ANIPSITAKIS, G.P. **Cobalt/Peroxymonosulfate and Related Oxidizing reagents for Water treatment** 2005. 219p., Tese (doutorado) - Department of Civil and Environmental Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, 2005.
- A. REGTI, H.B. EL AYOUCHE, M.R. LAAMARI, S.E. STIRIBA, H. ANANE, M. EL HADDAD, Experimental and theoretical study using DFT method for the competitive adsorption of two cationic dyes from wastewaters, **Appl. Surf. Sci.** 390 (2016) 311–319, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.059>.
- ARORA, S., 2014. Textile dyes: It's impact on environment and its treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation** 5 (3), 146. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000e146>.
- ASAOKA, S.; YAMAMOTO, T.; KONDO, S.; HAYAKAWA, S. Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4127-4132, 2009.
- ATKINS, P. **Físico-Química – Fundamentos**. 3. ed. Editora LTC, 2003.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 11, p. 2469-2479, 1999.
- BANERJEE, S., CHATTOPADHYAYA, M.C., SRIVASTAVA, V., SHARMA, Y.C., 2014. Adsorption studies of methylene blue onto activated saw dust: kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies. **Environ. Prog. Sustain. Energy** 33 (3), 790–799.
- BANERJEE, S., DASTIDAR, M.G., 2005. Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics. **Bioresour. Technol.** 96, 1919e1928.

BAÑUELOS, J. A. et al. Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 7327-7933, 2013.

BARKAT M, NIBOU D, CHEGROUCHE S, MELLAH A (2009) Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. **Chem Eng Process Process Intensif** 48:38–47.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.10.004>

BASHEER, A.A., 2017. Chemical chiral pollution: impact on the society and science and need of the regulations in the 21st century. **Chirality** 30, 402e406. <https://doi.org/10.1002/chir.22808>.

B. BESTANI, N. BENDERDOUCHE, B. BENSTAALI, M. BELHAKEM, A. ADDOU, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, **Bioresour. Technol.** 99 (2008) 8441–8444.

B.C. OEI, S. IBRAHIM, S. WANG, H.M. ANG, Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution, **Bioresour. Technol.** 100 (2009) 4292–4295.

B.H. HAMEED, A.T.M. DIN, A.L. AHMAD, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies, **J. Hazard. Mater.** 141 (2007) 819–825.

BELLO, O.S., FATONA, T.A., FALAYE, F.S., ET AL., 2011. Adsorption of eosin dye from aqueous solution using groundnut hullebased activated carbon: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Environ. Eng. Sci.** 29, 186e194.
<https://doi.org/10.1089/ees.2010.0385>.

BELTRAME KK, CAZETTA AL, DE SOUZA PSC, ET AL (2017) Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efuentes Têxtil e Proposta de Tratamento.** 2000. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRN, Rio Grande do Norte, 2000.

BERENT, K. et al. The effect of calcination temperature on the structure and performance of nanocrystalline mayenite powders. **Materials**, v. 12, n. 21, 2019.

BESINELLA-JUNIOR E, MATSUO MS, WALZ M, ET AL (2009) Effects of temperature and particle size on the adsorption of remazol golden yellow rnl in activated carbon. **Acta Sci - Technol** 31:185–193.
<https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v31i2.1310>.

BOUAZIZ, I. et al. A comparative study for the electrochemical regeneration of adsorbents loaded with methylene blue. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology**, v.2, p.17-25, 2017.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, Oxford, v.38, p. 68-94. **Chemical Engineering Journal**, vol. 156, p. 2-10, 2012.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.25, n.3, p.393-417, 2014.

BURAKOVA, E., DYACHKOVA, T.P., RUKHOV, A.V., TUGOLUKOV, E.N., GALUNIN, E.V., TKACHEV, A.G., BASHEER, A.A., ALI, I., 2018. Novel and economic method of carbon nanotubes synthesis on a nickel magnesium oxide catalyst using microwave radiation. **J. Mol. Liq.** 253, 340e346. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.062>.

C.A. BASAR, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, **J. Hazard. Mater.** B135 (2006) 232–241.

CHEN Q, LIU H, YANG Z, TAN D (2017) Regeneration performance of spent granular activated carbon for tertiary treatment of dyeing wastewater by Fenton reagent and hydrogen peroxide. **J Mater Cycles Waste Manag** 19:256–264. <https://doi.org/10.1007/s10163-015-0410-y>.

CHOWDHURY S, SAHA P (2010) Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chem Eng J** 164:168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.050>.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 p. Dissertação em Ciência dos Alimentos - Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 2010.

COUTINHO, MAURO KNUPFER ET AL. A Extração do Sururu na Lagoa Mundaú – Alagoas. Cooperação Brasil-Espanha para o desenvolvimento de Alagoas. Brasília: **Iabs**, 2014.

CRINI, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresour. Technol.** 97, 1061e1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.

CRINI, G., BADOT, P.-M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.** 33, 399e447.

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.; GIMBERT, F.; ROBERT, C.; MARTEL, B.; ADAM, O.; MORIN-CRINI, N.; DE GIORGI, F.; BARDOT, P. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solution by chitosan-based adsorbent: batch studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 96-106, 2008.

- CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresour Technol** 2006;97(9):1061–85.
- CURRIE, J. A.; HARRISON, N. R.; WANG, L.; JONES, M. I.; BROOKS, M. S. A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 2, p. 460-467, 2007.
- C. XU, F.-Q. LIU, J. GAO, L.-J. LI, Z.-P. BAI, C. LING, C.-Q. ZHU, D. CHEN, A.-M. LI, Enhancement mechanisms behind exclusive removal and selective recovery of copper from salt solutions with an aminothiazole-functionalized adsorbent, **J. Hazard. Mater.** 280 (2014) 1–11.
- C. YAN, C. WANG, J. YAO, L. ZHANG, X. LIU, Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template, **Colloids Surf. A** 333 (2009) 115–119.
- C. YENIKAYA, E. ATAR, A. OLGUN, N. ATAR, S. _ILHAN, F. ÇOLAK, Biosorption study of anionic dyes from aqueous solutions using *Bacillus amyloliquefaciens*, **Eng. Life Sci.** 10 (2010) 233–241.
- DABROWSKI A. Adsorption—from theory to practice. **Adv Colloid Interface Sci** 2001;93(1–3):135.
- DAMPANG, S. et al. Analysis of Optimum Temperature and Calcination Time in the Production of CaO Using Seashells Waste as CaCO₃ Source. **Journal of Ecological Engineering**, v. 22, n. 5, p. 221–228, 2021.
- D. KAVITHA, C. NAMASIVAYAM, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresour. Technol.** 98 (2007) 14–21.
- DEHGHANI, M.H., SANAEI, D., ALI, I., BHATNAGAR, A., 2016. Removal of chromium(VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: kinetic modeling and isotherm studies. **J. Mol. Liq.** 215, 671e679. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.057>.
- DENG, H., LU, J., LI, G., et al., 2011. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chem. Eng. J.** 172, 326e334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.013>.
- DEVI, S.B.A., SARMA, K.G.B.A., 2016. Developing a biosorbent from *Aegle Marmelos* leaves for removal of methylene blue from water. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** 14, 341e352. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1150-9>.
- D. GHOSH, K.G. BHATTACHARYYA, Adsorption of methylene blue on kaolinite, **Appl. Clay Sci.** 20 (2002) 295–300.
- DINCER, A.R., GUNES, Y., KARAKAYA, N., GUNES, E., 2007. Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution. **Bioresour. Technol.** 98, 834e839.

DÜMICHEN, E. et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. **Water Research**, v. 85, p. 451–457, 2015.

E. BESINELLA JUNIOR, M.S. MATSUO, M. WALZ, A.F. DA SILVA, C.F. DA SILVA, Effects of temperature and particle size on the adsorption of remazol golden yellow rnl in activated carbon, **Acta Sci. Technol.**, 31 (2009) 185–193.

EBRAHIMI A, ARAMI M, BAHRAMI H, PAJOOTAN E (2013) Fish Bone as a Low-Cost Adsorbent for Dye Removal from Wastewater: Response Surface Methodology and Classical Method. **Environ Model Assess** 18:661–670.
<https://doi.org/10.1007/s10666-013-9369-z>.

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

EL HADDAD, M.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; ELANTRI, S.; LAZAR, S. Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 14, p.51-59, 2013.

E. NARIAN, M. ARAMI, H. BAHRAMI, E. PAJOOTAN, Modification of nickel ferrite with cationic surfactant: dye removal from textile wastewater using magnetic separation, **J. Environ. Eng.** 141 (2014) 05014006.

EREN E, AFSIN B. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. **Dyes Pigments** 2008;76:220–5.

E.S. FERREIRA, et al., The natural constituents of historical textile dyes, **Chem. Soc. Rev.** 33 (6) (2004) 329–336.

ESKANDARIAN L, ARAMI M, PAJOOTAN E (2014a) Evaluation of adsorption characteristics of multiwalled carbon nanotubes modified by a poly(propylene imine) dendrimer in single and multiple dye solutions: Isotherms, kinetics, and thermodynamics. **J Chem Eng Data** 59:444–454. <https://doi.org/10.1021/je400913z>

ESKANDARIAN L, PAJOOTAN E, ARAMI M (2014b) Novel super adsorbent molecules, carbon nanotubes modified by dendrimer miniature structure, for the removal of trace organic dyes. **Ind Eng Chem Res** 53:14841–14853.
<https://doi.org/10.1021/ie502414t>.

EKANAYAKE A, RAJAPAKSHA AU, SELVASEMBIAN R, VITHANAGE M (2022) Amino-functionalized biochars for the detoxification and removal of hexavalent chromium in aqueous media. **Environ Res** 211:113073.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113073>

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

FALADE, F. An Investigation of Periwinkle Shells as Coarse Aggregate in Concrete. **Building and Environment**, v. 30, n. 4, p. 573-577, 1995.

FERNANDES EP, SILVA TS, CARVALHO CM, et al (2021) Efficient adsorption of dyes by γ -alumina synthesized from aluminum wastes : Kinetics , isotherms , thermodynamics and toxicity assessment. **J Environ Chem Eng** 9:106198. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106198>.

FERNANDES, N.C. et al. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemico-Biological Interactions**, v.291, p.47-54, 2018.

FERNANDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n.10, 2010.

FERNANDEZ, M.E., NUNELL, G.V., BONELLI, P.R., CUKIERMAN, A.L., 2010. Effectiveness of Cupressus sempervirens cones as biosorbent for the removal of basic dyes from aqueous solutions in batch and dynamic modes. **Bioresour. Technol.** 101, 9500e9507. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.102>.

FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. **Z. Phys. Chem.**, v. 57, p. 385, 1907.

F. SALVADOR, N. MARTIN-SANCHEZ, R. SANCHEZ-HERNANDEZ, M.J. SANCHEZ-MONTERO, C. IZQUIERDO, Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration, **Microporous Mesoporous Mater.** 202 (2015) 277–296, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.019>.

FU, J.; CHEN, Z.; WANG, M.; LIU, S.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; HAN, R.; XU, Q. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 53-61, 2015.

FUJITA, T. et al. Increase of bone mineral density by calcium supplement with oyster shell electrolysat. **Bone and mineral**, v. 1, p. 85–91, 1990.

GAO N, LI J, QI B, et al (2014) Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. **J Anal Appl Pyrolysis** 105:43–48. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.002>

GARG, R. et al. Green synthesis of calcium carbonate nanoparticles using waste fruit peel extract. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 3–6, 2021.

GAUTAM RK, MUDHOO A, CHATTOPADHYAYA MC (2013) Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and spectroscopic analysis of Alizarin Red S removal by mustard husk. **J Environ Chem Eng** 1:1283–1291. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.021>

G.G. STAVROPOULOS, A.A. ZABANIOTOU, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, **Microporous Mesoporous Mater.** 82 (2005) 79–85.

GUPTA, V.K., ALI, I., 2012. Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling. **Elsevier**, The Netherlands.

GUPTA, V.K., SUHAS, ALI I., SAINI, V.K., 2004. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. **Ind. Eng. Chem. Res.** 43, 1740e1747. <https://doi.org/10.1021/ie034218g>.

GUPTA, V.K., SUHAS, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. **J. Environ. Manag.** 90, 2313e2342.

HALL, K. R. et al. Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals**, v. 5, p. 212-219, 1966.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, 2007. v. 147, p. 401-411.

Yang, R. T. Gas separation by adsorption processes. **Butterworths**, Boston, MA, U.S.A., p.26, 1987.

HAMEED, B.H., 2009. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional lowcost adsorbent for removal of methylene blue. **J. Hazard. Mater.** 162 (2–3), 939–944.

HAMEED, B.H., EL-KHAIARY, M.I., 2008. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. **J. Hazard. Mater.** 153, 701–708.

HEIDARINEJAD Z, RAHMANIAN O, FAZLZADEH M, HEIDARI M (2018) Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date Press Cake by low frequency ultrasound. **J Mol Liq** 264:591–599. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.05.100>

HENRIQUE DC, HENRIQUE DC, SOLANO JRS, et al (2022) Calcined Mytella falcata shells as a source for CaAl/LDH production: Synthesis and characterization. **Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp** 644:128752. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.128752>

HENRIQUE DC, QUITELA DU, IDE AH, et al (2021) Mollusk shells as adsorbent for removal of endocrine disruptor in different water matrix. **J Environ Chem Eng** 9:105704. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105704>

HENRIQUE DC, UCHOA QUINTELA D, HONJO IDE A, et al (2020) Calcined Mytella falcata shells as alternative adsorbent for efficient removal of rifampicin antibiotic from aqueous solutions. **J Environ Chem Eng** 10:103782. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103782>

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

HSU, T. Experimental assessment of adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**. V. 171, p. 995-1000, 2009.

HUANG H, LEUNG DYC, KWONG PCW, et al (2013) Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. **Catal Today** 201:189–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.022>

INYANG, M., GAO, B., PULLAMMANAPPALLIL, P., DING, W., ZIMMERMAN, A.R., 2010. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresour. Technol.** 101, 8868–8872.

IQBAL, J.; WATTOO, F. H.; WATTOO, M. H. S.; RUKHSANA MALIK A, SYED TIRMIZI, A.; IMRAN, M.; GHANGRO, A. B. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 5, p. 389-395, 2011.

J.A. BAÑUELOS, F.J. RODRÍGUEZ, J. MANRÍQUEZ ROCHA, E. BUSTOS, A. RODRÍGUEZ, J.C. CRUZ, L.G. ARRIAGA, L.A. GODÍNEZ, Novel electro-fenton approach for regeneration of activated carbon, **Environ. Sci. Technol.** 47 (2013) 7927–7933, <https://doi.org/10.1021/es401320e>.

KHAN G, SAOOD MANZAR M, VANESSA DOS SANTOS LINS P, et al (2021) RSM-CCD optimization approach for the adsorptive removal of Eriochrome Black T from aqueous system using steel slag-based adsorbent: Characterization, Isotherm, Kinetic modeling and Thermodynamic analysis. **J Mol Liq** 116714. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116714>

KHAN, T.A., SHARMA, S., ALI, I., 2011. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid activated mango (*Mangifera indica*) leaf powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **J. Toxicol. Environ. Health Sci.** 3, 286e297.

KOVAČIČ, A., et al. Photochemical degradation of BPF, BPS and BPZ in aqueous solution: Identification of transformation products and degradation kinetics. **Science of The Total Environment**, v.664, p.595-604, 2019.

KUMAR A, JENA HM (2017) Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄. **J Environ Chem Eng** 5:2032–2041. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.03.035>

KUMAR, M.N.V.R.; A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**. v. 46, p. 1-27, 2000.

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

L. ESKANDARIAN, E. PAJOOTAN, M. ARAMI, Novel super adsorbent molecules carbon nanotubes modified by dendrimer miniature structure, for the removal of trace organic dyes, **Ind. Eng. Chem. Res.** 53 (2014) 14841–14853.

L. ESKANDARIAN, M. ARAMI, E. PAJOOTAN, Evaluation of adsorption characteristics of multiwalled carbon nanotubes modified by a poly(propylene imine) dendrimer in single and multiple dye solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamics, **J. Chem. Eng. Data** 59 (2014) 444–454.

LI, H. Y. 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. 217–218, p. 256–262, 2012.

LIMA, H. C.; BARBOSA, J. M.; CORREIA, D. S. Extração de mariscos por moradores da comunidade de Beira -mar 2, Manqueizais (2000) 108.

LIMA, R. S.; ZANTA, C. L. P. E. S.; TONHOLO J, et al (2019) Fenton-based processes for the regeneration of biochar from *Syagrus coronata* biomass used as dye adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 162, p. 391-398, 2019.

LIPATOVA, I. M. et al. Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fibrous carrier. **Chemosphere**, v. 212, p. 1155-1162, 2018.

LI, W.H., YUE, Q.Y., GAO, B.Y., MA, Z.H., LI, Y.J., ZHAO, H.X., 2011. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Chem. Eng. J.** 171, 320e327.

LI Z, WANG G, ZHAI K, et al (2018) Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons. **Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp** 538:28–35. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2017.10.046>

LUM, P.T. et al. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, 2020.

LUO, J.; ZHOU, J.; Lü, Q. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution by rapid adsorption onto polypyrrole-based composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 739- 748, 2017.

L. WIKLUND, A. MICLESCU, Methylene blue, an old drug with new indications? *J. Roman Anestezie Ter. Intensiva.* 17 (2010) 35–41.

MACHADO FM, BERGMANN CP, FERNANDES THM, ET AL (2011) Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **J Hazard Mater** 192:1122–1131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.020>

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. **Desalination**, v.268, p. 117-125, 2010.

MA, J., JIA, Y., JING, Y., et al., 2012. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. **Dyes Pigments** 93, 1441e1446. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.08.010>.

MATOUQ, M. et al. The adsorption kinetics and modeling for heavy metal removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, (article in press), 2015.

MAURYA, N.S., MITTAL, A.K., CORNEL, P., ROTHER, E., 2006. Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. **Bioresour. Technol.** 97, 512e521.

M. BARKAT, D. NIBOU, S. CHEGROUCH, A. MELLAH, **CHEM. ENG. PROCESS.** 48 (2009) 38.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Units operations of chemical engineering. Ed. McGraw Hill, 5^a ed., 1993.

MEILI L, LINS PVS, COSTA MT, et al (2019) Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. *Prog Biophys Mol Biol* 141:60–71. <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.011>

M. GARCÍA-OTÓN, F. MONTILLA, M.A. LILLO-RÓDENAS, E. MORALLÓN, J.L. VÁZQUEZ, Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene, **J. Appl. Electrochem.** 35 (2005) 319–325, <https://doi.org/10.1007/s10800-004-7470-3>.

MIJOWSKA, E. Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.496, p. 188-200, 2017.

MINATO, M. Y. **Estudo da eficiência da remoção do fenol de soluções quosas em cátodo de carvão ativado via elétron fenton** 2010. 98p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, 2010.

MIRANDA, P. R. B. **Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: Mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada.** 2010. 86f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2010.

MOHAMED M, YOUSUF S, MAITRA S (2012) Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell. **J Eng Sci Technol** 7:1–10. <https://doi.org/10.1007/s11440-013-0278-8>.

MOHAMMADIAN, N., & AKHLAGHINIA, B. Magnetic calcined oyster shell functionalized with taurine immobilized on β -cyclodextrin ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COS}@ \beta\text{-CD-SO}_3\text{H}$ NPs) as green and magnetically reusable nanocatalyst for efficient and rapid synthesis of spirooxindoles. **Research on Chemical Intermediates**, 2019. doi:10.1007/s11164-019-03860-x.

- MONDAL, S., 2008. Methods of dye removal from dye house effluent dan overview. *Environ. Eng. Sci.* 25, 383e396. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0049>.
- MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário** 2005. 229 p., Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Instituto de Química, Curitiba, 2005.
- MOUSSAVI, G., KHOSRAVI, R., 2011. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 2182e2189. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.024>.
- MPA – Ministério da Pesca e Aquicultura. Disponível em http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/biblioteca/download/estatistica/est_2011_bol__bra.pdf. Acessado em 07/10/2015.
- MUI, E.L.K., CHEUNG, W.H., VALIX, M., MCKAY, G., 2010. Dye adsorption onto char from bamboo. *J. Hazard. Mater.* 177 (1–3), 1001–1005.
- MÜLLER, L. C. et al. Methylene blue adsorption in *Pinus elliottii* (pine) and *Drepanostachyum falcatum* (bamboo) sawdust. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2018.
- NASCIMENTO, R. F., et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NASUHA N, HAMEED BH, DIN ATM (2010) Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *J Hazard Mater* 175:126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.138>
- NETHAJI, S., SIVASAMY, A., THENNARASU, G., SARAVANAN, S., 2010. Adsorption of malachite green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flower biomass. *J. Hazard. Mater.* 181, 271–280.
- N. GAO, J. LI, B. QI, A. LI, Y. DUAN, Z. WANG, Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105 (2014)43–48.
- NEYENS E, BAEYENS J (2003) A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater* 98:33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- N. KANNAN, M.M. SUNDARAM, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes Pigments* 51 (2001) 25–40.
- NUNES, A.A., FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S., 2009. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresour. Technol.* 100, 1786e1792.

- OEI BC, IBRAHIM S, WANG S, ANG HM (2009) Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution. **Bioresour Technol** 100:4292–4295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.063>
- OLIVEIRA, L.S., FRANCA, A.S., ALVES, T.M., ROCHA, S.D., 2008. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **J. Hazard. Mater.** 155, 507e512.
- OPAS - Organização Pan-Americana da Saúde. Disponível em http://bvs.panalimentos.org/local/File/Guias_para_gerenciamento_riscos_sanitarios_em_alimentos.pdf. Acessado em 08/10/2015.
- OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Weinheim: **Wiley-VCH**, 2003.
- OTURAN, M. A. et al. Regeneration of Activated Carbon Fiber by the Electro-Fenton Process. **Environmental Science Technology**, v. 52, p.7450–7457, 2018.
- PAIVA, T. M. N. **Estudo de remoção de corantes aniônicos em conchas de moluscos bivalves**. 2015. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- PARK, W. H.; POLPRASERT, C. Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal. **Ecological Engineering**, v. 34, p. 50–56, 2008.
- PAZ DS, BAIOTTO A, SCHWAAB M, et al (2013) Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. **Water Sci Technol** 68:441–447. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.185>
- PEDROSA, L. F. C.; COZZOLINO, S. M. F., Composição centesimal e de minerais de mariscos crus e cozidos da cidade de Natal/RN, **Ciênc. Tecnol. Alime**, Campinas, 21, (2001) 154.
- PEÑA-RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; NÓVOA-MUÑOZA, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZA, M.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 622-627, 2010.
- PEREIRA, L., ALVES, M., 2012. IN: MALIK, A., G., E. (Eds.), Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. **Springer, Dordrecht, Netherlands**, pp. 111–162. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4.
- PEREIRA, V., et al. UV Degradation Kinetics and Modeling of Pharmaceutical Compounds in Laboratory Grade and Surface Water via Direct and Indirect Photolysis at 254 nm. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 1682, 2007.

PETER A, MIHALY-COZMUTA A, NICULA C, et al (2017) UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis Versus Photocatalysis. **Water Air Soil Pollut** 228:. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3226-z>

P. SAHA, S. CHOWDHURY, S. GUPTA, I. KUMAR, Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite green onto clayey soil of Indian origin, **Chem. Eng. J.** 165 (2010) 874–882.

PETRIELLI, F. A. S. **Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina.** 2008, 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PICCIN, J. S., CADAVAL, T. R. S., DE PINTO, L. A. A., & DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. Adsorption Processes for Water **Treatment and Purification**, 19–51, 2017. doi:10.1007/978-3-319-58136-1_2.

QUINTELA, D. U. **Utilização da concha de sururu (*mytella falcata*) na remoção de corantes de solução aquosa.** 2020. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

QIU, Y., ZHENG, Z., ZHOU, Z., SHENG, G.D., 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. **Bioresour. Technol.** 100, 5348–5351.

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.

RAMANATH, R., 2005. Color chemistry: synthesis, properties, and applications of organic dyes pigm. **Color Res. Appl.** 30, 312e313.

RAMAN, C. D.; KANMAN. S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v.177, p. 341-355, 2016.

REBECCA V. et al. Mumford The Electrochemical Regeneration of Granular Activated Carbons: A Review. **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

RIBEIRO, G. A. C.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; VIEIRA, A. P. Casca de arroz in natura e tratada com ácido nítrico como adsorventes para remoção do corante têxtil violeta brilhante remazol. In: Congresso Brasileiro de Química, 51., 2011. São Luís. Anais... São Luís, 2011.

RIMAR, K. K. P. P. **Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas.** 2013. 96f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal Phys. Chem**, 1959. v. 63, p. 1024.

R.K. GAUTAM, A. MUDHOO, M.C. CHATTOPADHYAYA, Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and spectroscopic analysis of Alizarin Red S removal by mustard husk, **J. Environ. Chem. Eng.** 1 (2013) 1283–1291, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.021>.

R.L. TSENG, S.K. TSENG, F.C. WU, Preparation of high surface area carbons from corncob using KOH combined with CO₂ gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, **Colloids Surf. A** 279 (2006) 69–78.

ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., 2002. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresour. Technol.** 85, 119e124. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00099-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00099-8).

ROBINSON T, MCMULLAN G, MARCHANT R, NIGAM P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour Technol** 2001;77:247–55.

RODRIGUES, E. et al. Novel rare earth (Ce and La) hydrotalcite like material: Synthesis and characterization. 2012.

ROMÁN, S. et al. Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steamgasification of effluents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.103, p.201- 206, 2013.

Russo, V. et al. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. Molecular sieves, science and technology - Adsorption and Diffusion, Berlin, Springer, v. 7, 2008.

SAIKIA, J.; DAS. G. Framboidal vaterite for selective adsorption of anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1165-1173, 2014.

SAECHIAM S, SRIPONGPUN G (2019) Adsorption of malachite green from synthetic wastewater using banana peel adsorbents. Songklanakarin **J Sci Technol** 41:21–29. <https://doi.org/10.14456/sjst-psu.2019.3>

SAJAB, M.S., CHIA, C.H., ZAKARIA, S., JANI, S.M., AYOB, M.K., CHEE, K.L., KHIEW, P.S., CHIU, W.S., 2011. Citric acid modified kenaf core fibres for removal of methylene blue from aqueous solution. **Bioresour. Technol.** 102 (15), 7237–7243.

S. ALTENOR, B. CARENE, E. EMMANUEL, J. LAMBERT, J.J. EHRHARDT, S. GASPARD, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbono prepared by chemical activation, **J. Hazard. Mater.** 165 (2009) 1029–1039.

SALVADOR, F. et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 277-296, 2015.

SANTANNA, F. S. P. A. et al. Projeto valorização dos resíduos da maricultura. Subprojeto 3: soluções tecnológicas para o aproveitamento de conchas de ostras. 2007.

SANTOS DHS, DUARTE JLS, TONHOLO J, et al (2020) Saturated activated carbon regeneration by UV-light, H₂O₂ and Fenton reaction. **Sep Purif Technol** 250:117112. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117112>

SANTOS, M.; MOURA, E. Potencialidades e impactos ambientais dos resíduos oriundos da malacocultura. **Acta of Fisheries and Aquatic Resources**, v. 05, n. 03, p. 147–152, 2017.

SCHNEIDER CD, DE OLIVEIRA AR (2004) Oxygen free radicals and exercise: Mechanisms of synthesis and adaptation to the physical training. **Rev Bras Med do Esporte** 10:314–318.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 p. Dissertação em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

S.E. BAILEY, T.J. OLIN, M. BRICKA, D.D. ADRIAN, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, **Water Res.** 33 (1999) 2469–2479.

SELLAOUI, L., LIMA, E.C., DOTTO, G.L., et al., 2017b. Physicochemical modeling of reactive violet 5 dye adsorption on home-made cocoa shell and commercial activated carbons using the statistical physics theory. **Results Phys** 7, 233e237. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.014>.

SILVA, D. Universidade federal de santa catarina programa de pós-graduação em engenharia ambiental departamento de engenharia sanitária e ambiental. v. 80, 2007.

SILVA D, DEBACHER NA, JUNIOR ABC, et al (2010) Physical chemistry and micro structural characterization of shells of bivalve mollusks from sea farmer around the santa catarina island. **Quim Nova** 33:1053–1058. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500009>

SILVA, J.M., FARIAS, B.S., GRÜNDMANN, D.D.R., et al., 2017. Development of chitosan/ Spirulina bio-blend films and its biosorption potential for dyes. **J. Appl. Polym. Sci.** 134, 1e8. <https://doi.org/10.1002/app.44580>.

SILVA, M. V. R. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS)**. 2012. 80f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

SILVA, TÁRSILA 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.

- SILVA, T. S. **Estudo do potencial da casca da *Mytella falcata* na remoção de corante têxtil.** 2016, 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Alagoas, 2016.
- SOUZA, B.M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo.** 2010. 179 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio
- S. RANGABHASHIYAM, N. ANU, N. SELVARAJU, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, **J. Environ. Chem. Eng.** **1** (2013) 629–641.
- S. ROMÁN, B. LEDESMA, J.F. GONZÁLEZ, A. AL-KASSIR, G. ENGO, A. ÁLVAREZ-MURILLO, Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steam gasification of effluents, **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** 103 (2013) 201–206, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.017>.
- S. SENTHILKUMAAR, P.R. VARADARAJAN, K. PORKODI, C.V. SUBBHURAAM, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, **J. Colloid Interface Sci.** 284 (2005) 78–82.
- TAN, C.; LI, M.; LIN, Y.-M.; LU, X.-Q.; CHEN, Z.-L. Biosorption of basic orange from aqueous solution onto dried *A. filiculoides* biomass: Equilibrium, kinetic and FTIR studies. **Desalination**, vol. 266, p. 56-62, 2011.
- T.C. CHANDRA, M.M. MIRNA, Y. SUDARYANTO, S. ISMADJI, Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics, **Chem. Eng. J.** 127 (2007) 121–129.
- TSAI, W.T., HSIEN, K.J., HSU, H.C., 2009. Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite. **J. Hazard Mater.** 166, 635e641. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.071>.
- TSAI WT, HSIEN KJ, HSU HC, et al (2008) Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. **Bioresour Technol** 99:1623–1629. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.010>.
- VASSILIKOGIANNAKIS, G. et al. Methylene Blue as a Photosensitizer and Redox Agent: Synthesis of 5-Hydroxy-1H-pyrrol-2 (5H) -ones from Furans. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, p.6283- 6287, 2015.
- VIRIYA-EMPIKUL, N., KRASAE, P., PUTTASAWAT, B., YOOSUK, B., CHOLLACOO, N., & FAUNGNAWAKIJ, K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresour Technol**, 101(10), 3765–3767, 2010. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.079.
- VUCUROVIC, V. M.; RAZMOVSKI, R. N.; MILJIC, U. D.; PUSKAS, V. S. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1700-1708, 2014.

- WANG X, JU X, JIA TZ, et al (2018) New surface cross-linking method to fabricate positively charged nanofiltration membranes for dye removal. **J Chem Technol Biotechnol** 93:2281–2291. <https://doi.org/10.1002/jctb.5571>
- WANG, Y.; LIN, S.; JUANG, R. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. B (102), p. 291-302, 2013.
- WANG, Y., RODDICK, F. A., FAN, L. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, v. 185, p.297-308, 2017.
- WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M. Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies. **Energy Procedia**, v. 50, p. 862 – 869, 2014.
- W.-T. TSAI, K.-J. HSIEN, H.-C. HSU, C.-M. LIN, K.-Y. LIN, C.-H. CHIU, Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution, **Bioresour. Technol.** 99 (2008) 1623–1629.
- WU, J., et. al., Solar photolysis of soluble microbial products as precursors of disinfection byproducts in surface water. **Chemosphere**, v.201, p.66-76, 2018.
- XIA, C.; JING, Y.; JIA, Y.; MA, J.; YIN, X. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 265, p. 81-87, 2011.
- XU C, LIU F QIANG, GAO J, et al (2014) Enhancement mechanisms behind exclusive removal and selective recovery of copper from salt solutions with an aminothiazole-functionalized adsorbent. **J Hazard Mater** 280:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.028>
- XU, R.-K., XIAO, S.-C., YUAN, J.-H., ZHAO, A.-Z., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. **Bioresour. Technol.** 102 (22), 10293–10298.
- YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.
- YAN J, CHEN Y, GAO W, et al (2019) Catalysis of hydrogen peroxide with Cu layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. **Chemosphere** 225:157–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.180>.
- YANG, Y., LIN, X., WEI, B., ZHAO, Y., WANG, J., 2013. Evaluation of adsorption potential of bamboo biochar for metal-complex dye: equilibrium, kinetics and artificial neural network modeling. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-013-0306-0>.

Y. LIN, H. TENG, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, **Microporous Mesoporous Mater.** 54 (2002) 167–174.

YOON, G.; KIM, B.; KIM, B.; HAN, S. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**, v. 23, p. 825–834, 2003.

Y.S. HO, G. MCKAY, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, **Process Saf. Environ. Prot.**, 76 (1998) 183–191.

ZANELLA, O.; TESSARO, I. C.; FÉRIS, L. A. Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon. **Chemical Engineering Technology**, v. 37, p. 1447-1459, 2014.

ZANELLA, O. et al. Electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon – proposal of a reactor. **Environmental Technology**, v. 38, 2017.

ZHAO, B.; XIAO, W.; SHANG, Y.; ZHU, H.; HAN, R. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. **Arabian Journal of Chemistry**. In press, 2014.

ZHOU, W. et al. “Self-cleaning” electrochemical regeneration of dye-loaded activated carbon. **Electrochemistry Communications**, v. 100, p. 85-89, 2019.