

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

RODRIGO DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE CONCHA DE SURURU (*MYTELLA FALCATA*) COMO AGENTE
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO**

Maceió
2021

RODRIGO DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE CONCHA DE SURURU (*MYTELLA FALCATA*) COMO AGENTE
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Coorientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió
2021

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

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

S237a Santos, Rodrigo dos.
Aplicação da concha de sururu (*Mytella falcata*) como agente adsorvente
para remoção de corante azul de metileno / Rodrigo dos Santos. – 2021.
29 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientador: Lucas Meili.

Co-orientador: João Inácio Soletti.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 28-29.

1. Adsorção. 2. Azul de metileno. 3. *Mytella falcata*. I. Título.

CDU: 547.869

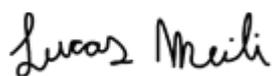
Folha de Aprovação

Rodrigo dos Santos

APLICAÇÃO DA CONCHA DO SURURU (MYTELLA FALCATA) COMO AGENTE ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas e aprovado em 09 de abril de 2021.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador)



Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva



Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, por nunca me deixar desamparado em meio às dificuldades enfrentadas no mar da vida.

A minha mãe, Maria de Fátima, que apesar da ausência, continua sendo minha maior inspiração, modelo de honestidade e bondade.

A minha irmã, Dalley, e meus avós, Lindinalva e José Ferreira, por serem motivo de muita alegria e de tantos sonhos. São também grandes modelos para mim.

A minha tia Amélia e aos meus sobrinhos, João e Lara, por suas existências em minha vida.

Aos tantos amigos que fiz durante a graduação, Breno, Bruno, Cesar, Danilo, Douglas, Eduardo, Eurico, Felipe, Igor, Ithalo, Jailton, Kleber Jean, Lucas, Paulo, Pedro, Thauan, Tiago, Welington, Vitor e tantos outros que só Deus sabe o quanto já me deram forças.

Aos meus orientadores Prof. Lucas Meili e Prof João Inácio, e a Profª Sandra Helena, por toda força que me deram durante os momentos mais difíceis da graduação.

Ao meu grande professor e amigo, José Ginaldo, que deixou um legado nas pessoas que tiveram a honra de conhece-lo.

Ao corpo docente da UFAL que direta ou indiretamente contribuíram com minha formação.

Que Deus os abençoe!

RESUMO

A concha de Sururu (*Mytella Falcata*) é um resíduo abundante na orla lagunar de Maceió, por ser esse um molusco muito apreciado na região. Por não ter nenhum valor comercial, a concha desse molusco acaba sendo descartada incorretamente, causando um impacto ambiental na região lagunar da cidade. Outro impacto muito comum a todo o país é a poluição de corpos d'água, muitas vezes causados por indústrias têxteis que lançam seus efluentes sem o tratamento devido. O processo de adsorção é um dos procedimentos mais utilizados para a remoção de corantes, mas os agentes adsorventes têm um custo muito considerável, o que faz necessário o desenvolvimento de novos adsorventes produzidos a partir de resíduos sem valor econômico. Diante disso, o presente trabalho busca avaliar o potencial de adsorção da concha de sururu em soluções contendo corante azul de metileno em banho finito. Para essa avaliação a concha de *Mytella Falcata* foi limpa para retirada de matéria orgânica residual, depois secada e fragmentada entre 50 e 30 mesh. Avaliou-se a interferência na dosagem do adsorvente, onde a porcentagem de remoção em função da massa de adsorvente apresentou comportamento linear. O valor encontrado para o ponto de carga zero do material foi 7. O pH não mostrou grande interferência na remoção do corante azul de metileno por parte do adsorvente. O modelo cinético que melhor representou o processo de adsorção foi o pseudo-segunda ordem. O modelo de isotermas de Sips foi o que melhor representou o material estudado em adsorção de azul de metileno. A análise termodinâmica indica que o processo de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente produzido tem natureza física (fisissorção) e é não espontâneo, como verificado pelos valores positivos de ΔG e ΔH .

Palavras-Chave: Adsorção, Azul de Metileno, Sururu, *Mytella falcata*

ABSTRACT

The Sururu shell (*Mytella Falcata*) is an abundant residue on the lagoon shore of Maceió, since this is a very popular mollusc in the region. As it has no commercial value the shell of this mollusk ends up being discarded, causing an environmental impact in the lagoon region of the city. Another very common impact across the country is the pollution of water bodies, often caused by textile industries that discharge their effluents without proper treatment. The adsorption process is one of the most used procedures for the removal of dyes, but adsorbent agents have a very considerable cost, which makes it necessary to develop new adsorbents produced from waste with no economic value. Therefore, the purpose of this study is to evaluate the potential for adsorption of the sururu shell in a solution containing methylene blue dye in a finite bath. For this evaluation, the *Mytella Falcata* shell was cleaned to remove spare organic matter, then dried and fragmented between 50 and 30 mesh. The interference in the adsorbent dosage was evaluated, where the percentage of removal as a function of the adsorbent mass showed linear behavior. The value found for the zero load point of the material was 7. The pH did not show much interference in the removal of the methylene blue dye by the adsorbent. The kinetic model that best represented the adsorption process was the pseudo-second order. The Sips isotherm model was the one that best represented the material studied in methylene blue adsorption. Thermodynamic analysis indicates that the process of adsorption of methylene blue dye by the sururu's shell has a physical nature (physisorption) and is non-spontaneous, as verified by the positive values of ΔG and ΔH .

Key words: Adsorption, Methylene Blue, Sururu, *Mytella falcata*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de mecanismo de adsorção.	8
Figura 2 - Concha do sururu (<i>Mytella falcata</i>).	9
Figura 3 - Principais municípios geradores de resíduo de concha do sururu em função da prática extrativista	9
Figura 4 - Fluxograma do trabalho desenvolvido.....	14
Figura 5 - Curva espectrofotométrica para o azul de metileno.....	17
Figura 6 - Influência da massa de adsorvente na remoção de corante.	18
Figura 7 – Ponto de carga zero.	19
Figura 8 – Influência do pH na adsorção.....	20
Figura 9 - Pseudo-Primeira Ordem (Azul) e Pseudo-Segunda Ordem (Vermelha).	21
Figura 10 - Isotermas a 30 °C, Langmuir (Verde); Freundlich (Roxo); Redlich-Peterson (Azul); Sips (Vermelho).....	22
Figura 11 - Isotermas a 40 °C, Langmuir (Verde); Freundlich (Roxo); Redlich-Peterson (Azul); Sips (Vermelho).....	22
Figura 12 - Isotermas a 50 °C, Langmuir (Verde); Freundlich (Roxo); Redlich-Peterson (Azul); Sips (Vermelho).....	23
Figura 13 - Isotermas a 60 °C, Langmuir (Verde); Freundlich (Roxo); Redlich-Peterson (Azul); Sips (Vermelho).....	23
Figura 14 Gráfico de $\ln(K_e) \times 1/T$ para determinação de parâmetros termodinâmicos	25

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	4
2. OBJETIVOS.....	5
2.1. Geral.....	5
2.2. Específicos.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Indústria Têxtil e Seus Efluentes.....	6
3.2. Corante Azul de Metileno.....	7
3.3. Adsorção.....	7
3.4. Material Adsorvente.....	8
3.5. Cinética de Adsorção.....	10
3.6. Isotermas de Adsorção.....	10
3.6.1. Modelo de Isoterma de Langmuir.....	11
3.6.2. Modelo de isoterma de Freundlich.....	12
3.6.3. Modelo de isoterma de Redlich-Peterson.....	13
3.6.4. Modelo de isoterma de Sips.....	13
3.7. Ponto de carga zero.....	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4.1. Materiais.....	14
4.2. Métodos.....	15
4.2.1. Preparo do Material Adsorvente.....	15
4.2.2. Preparo de Solução de Azul de Metileno e Curva de Calibração.....	15
4.2.3. Avaliação da Dosagem do Adsorvente.....	15
4.2.4. Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	16
4.2.5. Avaliação da Influência do pH na Adsorção.....	16
4.2.6. Cinética de Adsorção.....	16
4.2.7. Isotermas de Adsorção.....	16

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
5.1. Curva espectrofotométrica para azul de metileno	17
5.2. Avaliação da dosagem do adsorvente.....	18
5.3. Avaliação do ponto de carga zero (PCZ).....	18
5.4. Avaliação da influência do pH na adsorção	19
5.5. Cinética de adsorção.....	20
5.6. Isotermas de adsorção.....	21
6. CONCLUSÃO.....	27
7. REFERÊNCIAS	28

1. INTRODUÇÃO

Constantemente ouvimos falar sobre a necessidade de preservação dos recursos hídricos em função da constante industrialização e seus impactos ambientais associados. Com o aumento do consumo por parte da numerosa população mundial, as indústrias são impulsionadas para atender a demanda e isso acarreta diversos impactos ambientais.

A indústria têxtil no Brasil tem grande participação na economia, com geração de mais de 1,5 milhões de empregos diretos, chegando a 8 milhões de empregos considerando os indiretos, e faturamento que ultrapassa os R\$ 185 bilhões por ano (ABIT, 2020). Apesar da importância econômica desse setor industrial, não se pode deixar de lado os impactos gerados por ele. As indústrias têxteis estão entre as que mais consomem água em seus processos, com uma retirada média de água de 5,2 m³/s, atrás apenas das indústrias de alimentos e bebidas. Desse volume de água retirado para abastecer a necessidade das indústrias, mais de 70% se tornará efluente (Agência Nacional de Águas, 2017).

Dos contaminantes mais presentes nos efluentes têxteis encontram-se os corantes que apresentam elevada solubilidade em água e que causam impactos que vão desde intoxicação de seres vivos até a turbidez nos meios aquáticos, prejudicando a absorção de energia solar por seres marinhos. Com o intuito de minimizar os impactos gerados pelas indústrias têxteis e ao mesmo tempo não impedir o desenvolvimento desse importante setor, surge a necessidade constante do desenvolvimento de tecnologias que possam auxiliar no tratamento dos efluentes gerados. A adsorção é um importante processo de remoção de corantes, onde um sólido (adsorvente) retém soluto (adsorvato) presentes em meio fluido (CEMIN, 2019).

Este trabalho visa estudar a eficiência da concha do sururu (*Mytella falcata*) como agente adsorvente para remoção de corante azul de metileno de efluente têxtil. O sururu é um molusco bastante apreciado no estado de Alagoas, gerando mais de 200 toneladas de conchas como resíduo potencial (COUTINHO *et al.*, 2014). Os experimentos foram conduzidos em banho finito e a avaliação da quantidade de corante removida se deu pela curva de absorvância, que se relaciona com a concentração de corante no meio. O preparo do material adsorvente se deu a partir de sua limpeza e fragmentação à granulometria de 50 a 30 mesh. Posteriormente avaliou-se a dosagem do adsorvente para condução das análises, ponto de carga zero, a influência do pH no processo, cinética e isotermas de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência da concha do sururu (*Mytella Falcata*) como agente adsorvente à remoção do corante azul de metileno em banho finito.

2.2. Específicos

- Avaliar a interferência na dosagem do adsorvente;
- Avaliar o ponto de carga zero do material;
- Avaliar a influência do pH;
- Avaliar a cinética de adsorção do processo adsorptivo com aplicação dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem;
- Avaliar as isotermas de adsorção a partir da aplicação de diferentes modelos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Buscar-se-á apresentar a teoria necessária para entendimento do presente trabalho, tais como conceitos de adsorção, modelos matemáticos, material adsorvente e adsorvato.

3.1. Indústria Têxtil e Seus Efluentes

A indústria têxtil brasileira, composta por mais 25 mil empresas formais, é a maior cadeia têxtil do ocidente. Em 2020 as indústrias têxteis tiveram um faturamento que ultrapassou os R\$ 185 bilhões e empregam 1,5 milhões de trabalhadores diretos e 8 milhões indiretos (ABIT, 2020).

O setor industrial têxtil brasileiro tem lugar relevante no que se refere ao uso de recursos hídricos (média de consumo de água de 5,2 m³/s) e a emissão de efluentes. Segundo informações da Confederação Nacional das Indústrias (CNI), a fabricação de produtos têxteis está entre os seguimentos que mais utilizam água em seus processos industriais e com consequente emissão de efluentes.

Tabela 1: Uso de Recursos Hídricos Por Parte das Indústrias Têxteis no Brasil

Fabricação de Produtos Têxteis	Retirada (m³/ton)	Consumo (m³/ton)	Efluentes (m³/ton)
Preparação e fiação de fibras têxteis	115-118	22-23	93-96
Tecelagem	42-48	7-8	35-40
Fabricação de tecidos de malha	36	6	30
Acabamento em fios, tecidos e artefatos têxteis	19-104	3,5-20	15-83
Fabricação de artefatos têxteis, exceto vestuário	2,1-8,2	1,8-6,9	0,3-1,3

Fonte: CNI, 2013

Segundo resolução CONAMA, artigo 1º, impacto ambiental é “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: a saúde a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais” (CONAMA, 1986). Logo, a indústria têxtil tem grande participação no que se refere aos impactos ambientais causados aos corpos hídricos, em função de diversos contaminantes físicos e químicos, entre eles corantes, pois afetam a cor e são tóxicos aos seres vivos (TONIOLLO, 2015).

Diante da crescente preocupação pela preservação dos recursos hídricos e sabendo dos impactos gerados pela indústria têxtil, torna-se importante o constante desenvolvimento de tecnologias acessíveis para o tratamento desses efluentes.

3.2. Corante Azul de Metileno

Diversos corantes são utilizados nos processos têxteis e quando lançados em corpos d'água resultam em impactos ambientais que vão desde a alteração de cor, impedindo passagem de radiação solar com suas consequências à biota aquática até a intoxicação de seres vivos (TONIOLLO, 2015).

O corante azul de metileno é um corante largamente empregado na indústria têxtil para tingimento de algodão e lãs. Nos processos de tingimento da indústria têxtil aproximadamente 30% dos corantes utilizados podem ter como destino os efluentes (PESSÔA, 2019). O azul de metileno, ou cloreto de metiltionínio, tem fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \times H_2O$, apresenta cor azul escura, é tóxico para os seres vivos e é bioacumulativo (FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS, 2020). Esse corante em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions “azul de metileno”.

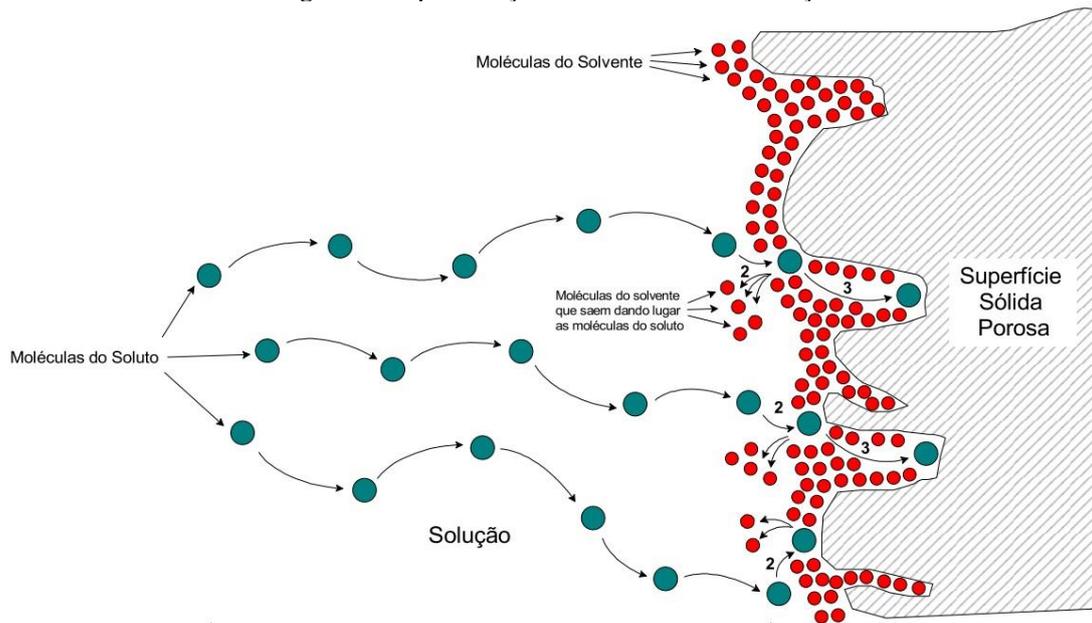
3.3. Adsorção

Adsorção é o processo de transferência de massa de um fluido (líquido ou gasoso) para uma superfície sólida. Esse processo vem ganhando grande espaço em pesquisas nas últimas décadas, pois há necessidade crescente do desenvolvimento de tecnologias acessíveis para o tratamento de efluentes, em especial industriais.

No processo de adsorção um material sólido tem a propriedade de atrair para sua superfície uma ou mais substâncias dispersas em um fluido. Ao material que atrai a substância dispersa dá-se o nome de adsorvente e à substância atraída adsorvato.

A figura 1 ilustra o mecanismo de adsorção, onde as moléculas do soluto aderem à superfície sólida após se difundir pela camada de solvente (MIRANDA, 2010). Quanto maior a superfície externa do adsorvente em relação a sua massa, mais favorável será a adsorção, pois tão maior será a exposição da superfície ao adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 1: Representação de mecanismo de adsorção



Fonte: MIRANDA, 2010

A depender das forças envolvidas no processo de adsorção, essa pode ser classificada como adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). Na fisissorção as interações que se dão entre a superfície do adsorvente e o adsorvato são relativamente fracas, atribuídas às forças de Van der Waalls. Na quimissorção, porém, há troca de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, implicando em ligações mais estáveis (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.4. Material Adsorvente

O material adsorvente estudado é um molusco muito apreciado no estado de Alagoas. Conhecido como sururu, *Mytella falcata* apresenta uma concha escura (figura 2) sem valor comercial que é descartada. Em 2006 o sururu gerou uma receita de aproximadamente R\$ 1.200.000,00 para a comunidade alagoana. Essa produção de 2006 acarretou 218 toneladas de resíduo de concha desse molusco (AECID, 2008).

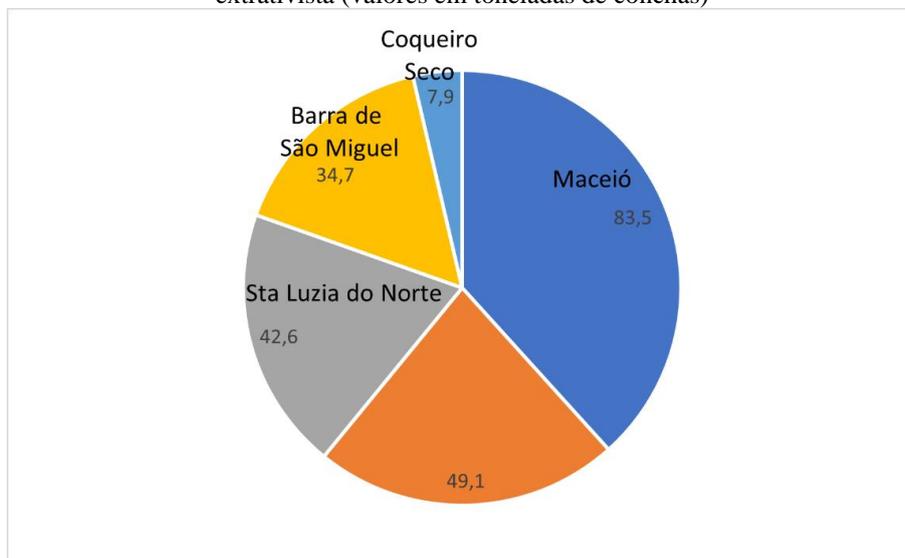
Figura 2: Concha do sururu (*Mytella falcata*)



Fonte: Autor

O sururu ocupa o segundo lugar no consumo de moluscos do estado, abaixo apenas do consumo de maçunim. A captura do sururu é feita de forma manual, assim como a separação da parte proteica da concha. Em Alagoas os principais municípios produtores desse molusco são Maceió, Roteiro, Santa Luzia do Norte, Barra de São Miguel e Coqueiro Seco. A figura 3 apresenta a geração de concha, em toneladas, por município.

Figura 3: Principais municípios geradores de resíduo de concha do sururu em função da prática extrativista (valores em toneladas de conchas)



Fonte: AECID, 2008

3.5. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção expressa a taxa de remoção do adsorvato pelo adsorvente em função do tempo. Essa transferência de massa pode ser conduzida por diferentes processos, tais como transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A transferência de massa externa corresponde a difusão das moléculas do adsorvato por meio fluido à superfície do adsorvente. A difusão no poro corresponde ao transporte de massa para o interior dos poros. E a difusão na superfície se dá pelo processo de adsorção das moléculas ao longo da superfície do poro.

Entre os modelos cinéticos lineares que descrevem o mecanismo controlador do processo de adsorção destacamos, neste trabalho, o modelo de pseudo-primeira ordem, Equação 1, e pseudo-segunda ordem, Equação 2.

As equações a serem utilizadas para determinação do modelo cinético serão pseudo-primeira ordem (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (\text{Equação 1})$$

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t .

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

Os valores de q_e e k_2 podem ser encontrados a partir da intercepto e da inclinação da curva $\left(\frac{t}{q_t}\right)$ *versus* t . Se o modelo de pseudo-segunda ordem for favorável, a plotagem do gráfico deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.6. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são diagramas que descrevem a variação da concentração de equilíbrio de determinado adsorvato no sólido adsorvente, em determinada temperatura. Os

diagramas de adsorção podem apresentar informações importantes quanto ao mecanismo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Para construção das isotermas de adsorção o adsorvato é colocado em meio ao adsorvente com diferentes concentrações e esse contato é mantido até que atinja o equilíbrio, quando a concentração do soluto (C_e) no meio permanece constante. Quando isso ocorre diz-se que o sistema atingiu o equilíbrio, e com isso é determinada a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e).

Tomando um volume (V) com concentração inicial de adsorvato (C_0) e adicionando nesse uma massa de adsorvente (m), conduzimos o experimento até que seja atingido o equilíbrio quando obteremos a concentração final do soluto na solução em meio ao equilíbrio (C_e), e com esses valores calculamos por balanço de massa, Equação 3, a capacidade de adsorção do adsorvente (q). Variando a concentração inicial do adsorvato e fixando a temperatura obtém-se uma isoterma de adsorção.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde q é a capacidade de adsorção, C_0 é a concentração inicial do adsorvente, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio, V é o volume da solução e m é a massa do adsorvente;

Repetindo o procedimento para diferentes temperaturas são obtidas mais isotermas, que dirão a respeito da influência da temperatura no processo de adsorção.

3.6.1. Modelo de Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais utilizados para representação de processos adsorptivos. Esse parte dos seguintes pressupostos:

- O número sítios é finito.
- As energias dos sítios são equivalentes e não há interação entre as moléculas adsorvidas.
- A adsorção ocorre em monocamada.
- Cada sítio comporta apenas uma molécula.

A Equação 4 representa a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde q é a quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio em mg/g, q_{max} é a capacidade máxima de adsorvato/adsorvente em L/mg, K_L é a constante de interação do adsorvato/adsorvente em L/mg e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg/L (LANGMUIR, 1918).

A constante adimensional RL, denominada fator de separação, permite avaliar se a adsorção é ou não favorável (HALL, et al, 1966). Essa pode ser obtida a partir da Equação 5.

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (\text{Equação 5})$$

$R_L > 1$ indica processo de adsorção desfavorável; $R_L = 1$ indica isoterma linear; $0 < R_L < 1$ indica que é favorável e $R_L = 0$ indica processo irreversível.

3.6.2. Modelo de isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é um modelo empírico que pode ser aplicado para sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. Esse modelo considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção (EL HADDAD et al, 2014).

A Equação 6 representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde q é a quantidade de soluto adsorvido em (mg/g), K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich em $(\text{mg}^{1-(1/n)}\text{g}^{-1}\text{L}^{1/n})$, C_e é a concentração de equilíbrio em solução em (mg/L) e $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

3.6.3. Modelo de isoterma de Redlich-Peterson

O modelo empírico de Redlich-Peterson se aplica em amplas faixas de concentração. O modelo dispõe de uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos.

A Equação 7 representa a isoterma de Redlich-Peterson:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^b} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde q é a quantidade de soluto adsorvido em (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio em solução em (mg/L), K_R , a_R e b são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH E PETERSON, 1959).

3.6.4. Modelo de isoterma de Sips

O modelo da isoterma de Sips, representado pela Equação 8, é uma combinação da isoterma de Langmuir com a isoterma de Freundlich, o que retira a limitação do modelo de Freundlich quanto ao aumento da concentração (FOO et al, 2010).

$$q_e = \frac{q_{max} K_s C_e^m}{1 + K_s C_e^m} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde q_{max} é a quantidade máxima de adsorção em (mg/g), K_s é a constante de equilíbrio em (L/mg), m é o expoente desse modelo, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em (mg/g) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em (mg/L).

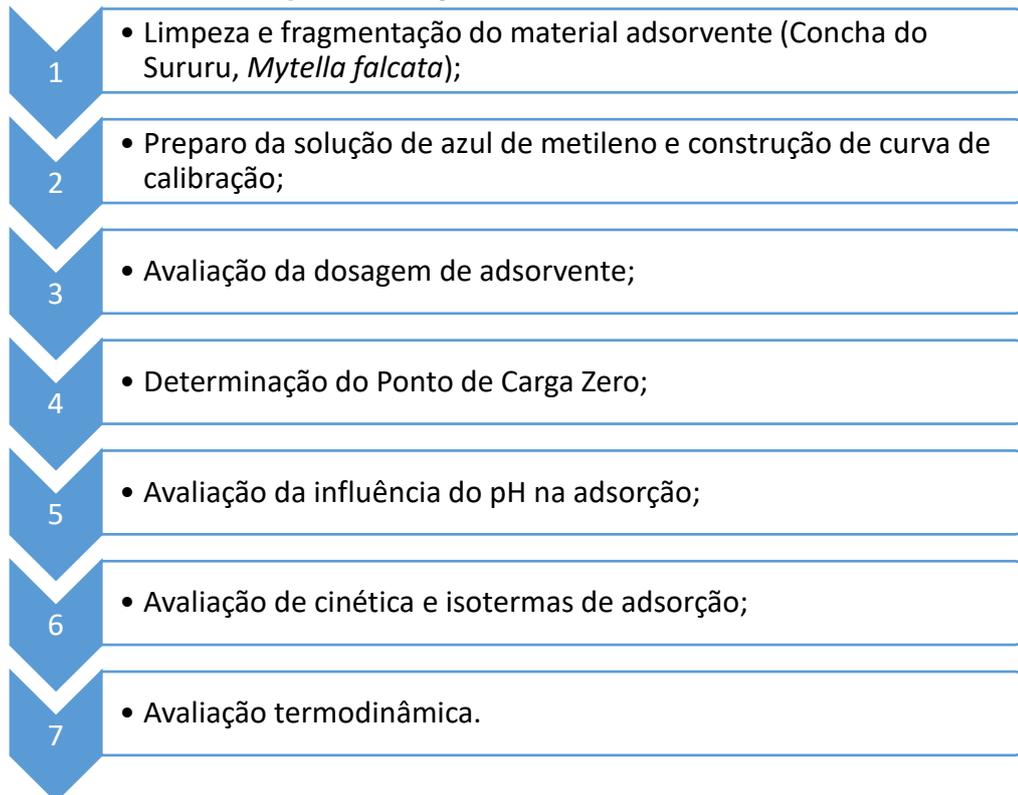
3.7. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero é o índice que indica a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativa em função do pH. Para valores de pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ) a carga superficial do adsorvente é positiva favorecendo a adsorção de ânions, enquanto que para valores acima do ponto de carga zero a superfície é negativa, favorecendo a adsorção de cátions (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) e no Laboratório de Processos (LAPRO), localizados no Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Figura 4: Fluxograma do trabalho desenvolvido



Fonte: Autor, 2021.

4.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado o corante azul de metileno como adsorvato. O material adsorvente foi a concha do sururu (*Mytella falcata*), obtido na comunidade Sururu de capote, localizada no bairro Vergel do Lago- Maceió/AL.

4.2.Métodos

4.2.1. Preparo do Material Adsorvente

A concha do sururu foi limpa para retirada de matéria orgânica e resquícios de organismo calcário fixado à mesma. Essas foram lavadas e deixadas em água destilada por 24 horas, sendo lavadas novamente em seguida. Posteriormente as conchas secaram em estufa a 90 °C por 24 h.

O material adsorvente foi fragmentado em almofariz e selecionado por peneiras para obtenção de granulometrias entre 50 e 30 mesh.

4.2.2. Preparo de Solução de Azul de Metileno e Curva de Calibração

Foi preparada uma solução padrão à concentração de 1000ppm em água destilada. A partir dessa solução fez-se diluições e as leituras de absorbância das mesmas. A leitura de absorbância obteve-se por espectrofotômetro UV PHOX modelo SP-V3210. Com os resultados construiu-se o gráfico de absorbância *versus* concentração, resultando numa equação que relacionará esses dois fatores. As leituras no espectrofotômetro foram realizadas no comprimento de onda de máxima absorção para o azul de metileno, 665 nm.

4.2.3. Avaliação da Dosagem do Adsorvente

Tomando quatro massas distintas (0,5 g, 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g) do adsorvente, utilizando balança analítica BEL modelo M214Ai, essas foram postas em banho finito em 50mL de solução de azul de metileno à concentração de 100 ppm, com réplica. O experimento conduziu-se a 25 °C e 100rpm por 24 h, em incubadora SOLAB modelo shaker SL 222 com controle de agitação e temperatura. Após o tempo do experimento fez-se as leituras de absorbância das soluções finais. Com os resultados obtidos determinou-se a massa de adsorvente para os demais experimentos.

4.2.4. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Foi utilizada solução de NaCl 0,01 M como fundo eletrólito. Adicionaram-se 40 mL dessa solução em 11 frascos e o pH foi ajustado para diferentes valores (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) utilizando para isso solução de NaOH 0,1 M ou HCl 0,1 M, quando apropriado. Em seguida foi adicionado 0,5 g da amostra a todos os frascos e deixados sob agitação de 100 rpm por 24 h a 25 °C, em incubadora SOLAB modelo shaker SL 222 com controle de agitação e temperatura. Tomou-se os valores de pH finais. O ponto de carga zero foi, portanto, determinado pela diferença do pH inicial e final.

4.2.5. Avaliação da Influência do pH na Adsorção

Tomando uma diluição da solução padrão do corante para 100 ppm, foram dispostos 40mL em cinco erlenmeyers. Em cada recipiente colocou-se a massa determinada a partir da avaliação da dosagem do adsorvente. Em seguida os pH's das soluções nos frascos foram ajustados para valores ácidos, neutro e alcalino, utilizando NaOH e HCl a 0,1 molar. Por fim avaliou-se a remoção do corante em função do pH.

4.2.6. Cinética de Adsorção

Dispondo o adsorvente em 40 mL de solução de azul de metileno a 100 ppm sob agitação de 100 rpm, foram feitas as análises de concentração em função do tempo (5, 10, 20, 30, 180 e 240 min). Avaliou-se os resultados em ferramenta de cálculo Estatística para determinação do modelo cinético que melhor representa o fenômeno de adsorção do material.

4.2.7. Isotermas de Adsorção

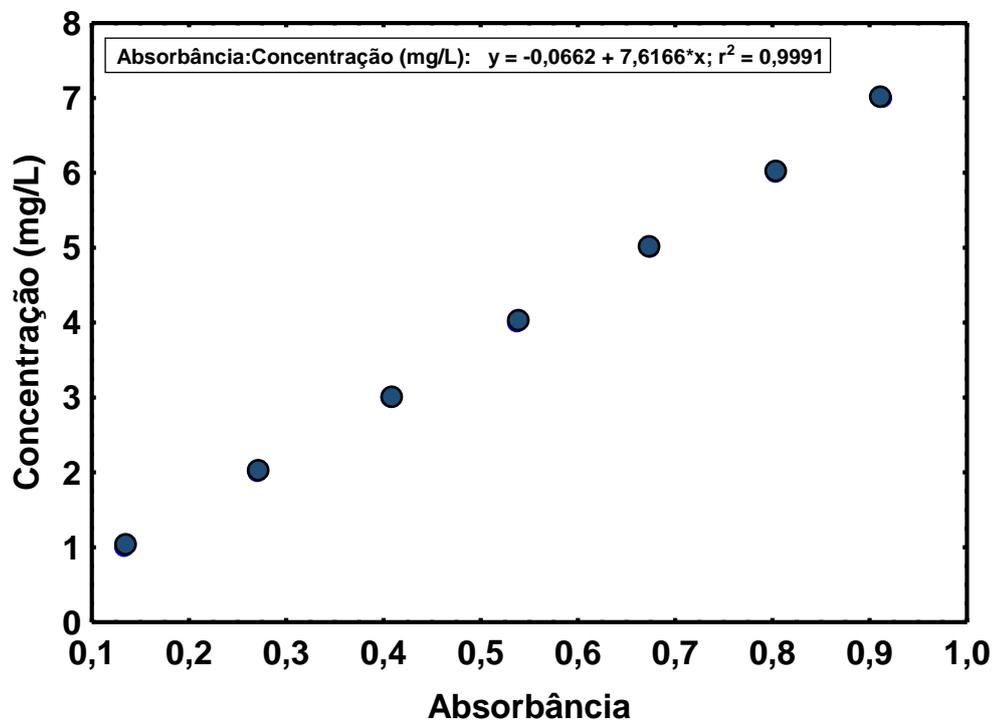
Para determinação das isotermas de adsorção foram rodados experimentos em banho finito com concentrações de adsorvato de 10, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm. Para cada concentração colocou-se 25 mL da solução em contato com o adsorvente em agitador *shaker* em diferentes temperaturas, 30, 40, 50 e 60 °C. Após cada rodada retirou-se alíquotas sem a presença de adsorvente e realizadas as leituras de absorvância em espectrofotômetro. Com o resultado da concentração do adsorvato no equilíbrio obteve-se a quantidade de azul de metileno adsorvida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Curva espectrofotométrica para azul de metileno

A curva de absorvância mede a concentração em função da absorvância, e foi obtida analisando a absorvância das diluições feitas a partir da solução primária a 1000 ppm de azul de metileno. Os resultados são apresentados de forma gráfica na Figura 5.

Figura 5: Curva espectrofotométrica para o azul de metileno



Fonte: Autor, 2021.

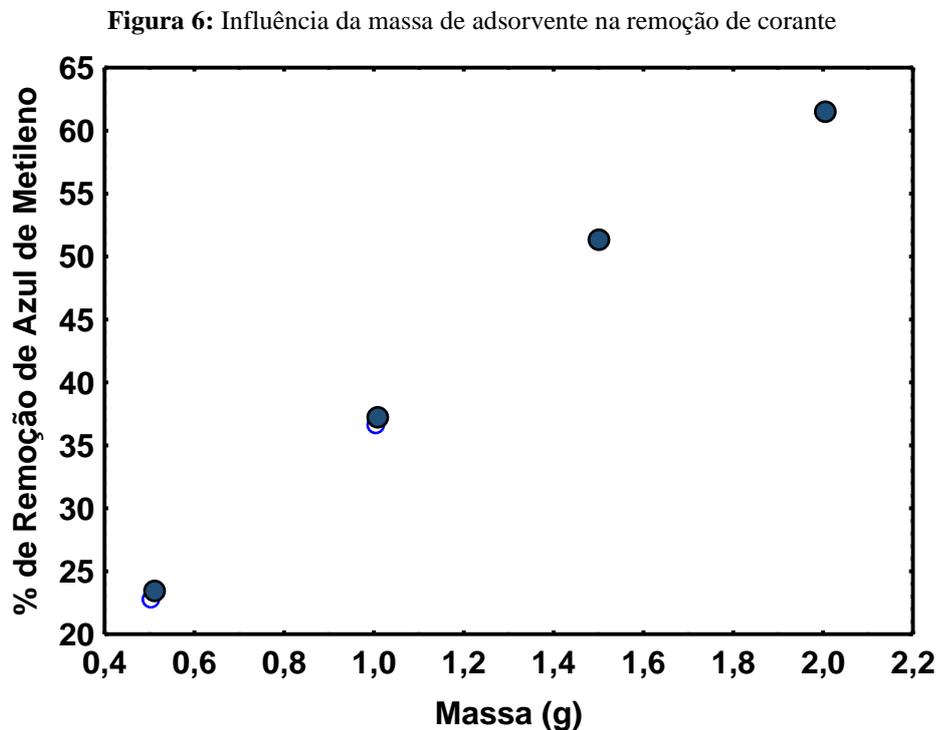
Logo, a concentração de azul de metileno pode ser obtida a partir da Equação 9:

$$C = 7,6166 * (abs) - 0,0662 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde C é a concentração em mg/L e abs é a absorvância.

5.2. Avaliação da dosagem do adsorvente

Com a avaliação da dosagem do adsorvente foi possível decidir qual massa seria mais conveniente para execução dos experimentos. A Figura 6 mostra um comportamento linear, entre a massa utilizada e a quantidade de adsorvato removida. Logo, a melhor escolha é a menor massa, vez que representa bem o material e ao mesmo tempo diminui os resíduos dos experimentos.



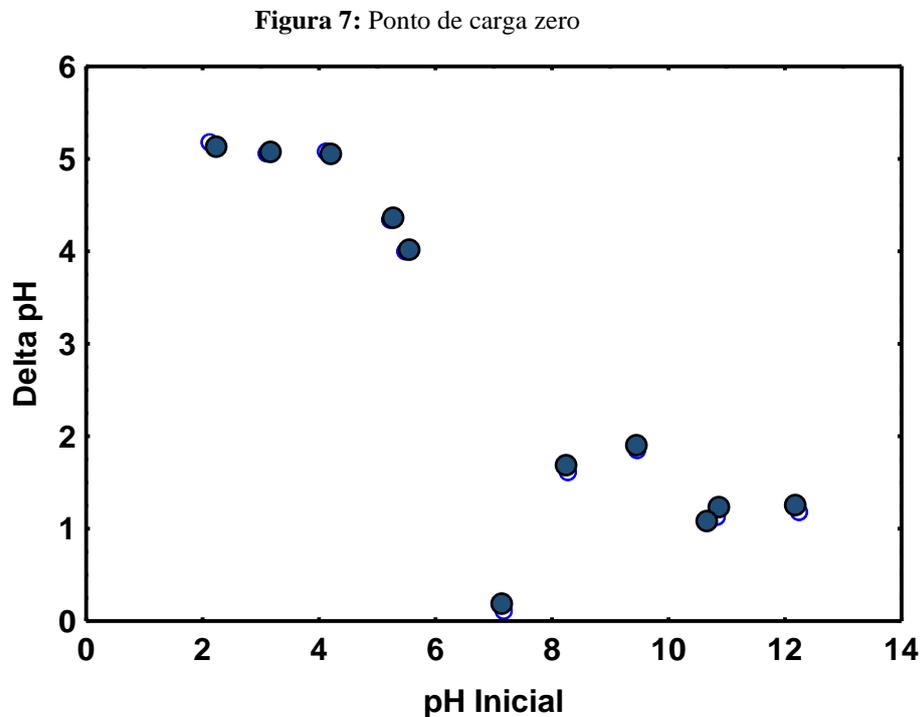
Fonte: Autor, 2021.

O aumento da porcentagem adsorvida de corante em função da elevação da massa de adsorvente empregada, se deve a maior exposição de área superficial e sítios disponíveis ao processo de remoção do corante.

5.3. Avaliação do ponto de carga zero (PCZ)

Tomando a diferença entre o pH inicial e final de cada amostra, obtém-se o ponto de carga zero (PCZ). No ponto de carga zero o delta pH é próximo de zero, fornecendo o potencial hidrogeniônico da superfície. Na Figura 7 a diferença entre os pH iniciais e finais foi traçada

contra os valores de pH iniciais, facilitando a identificação do PCZ. Vê-se que o delta pH se aproxima de zero para o pH de 7, indicando esse como sendo o ponto de carga zero do material estudado.

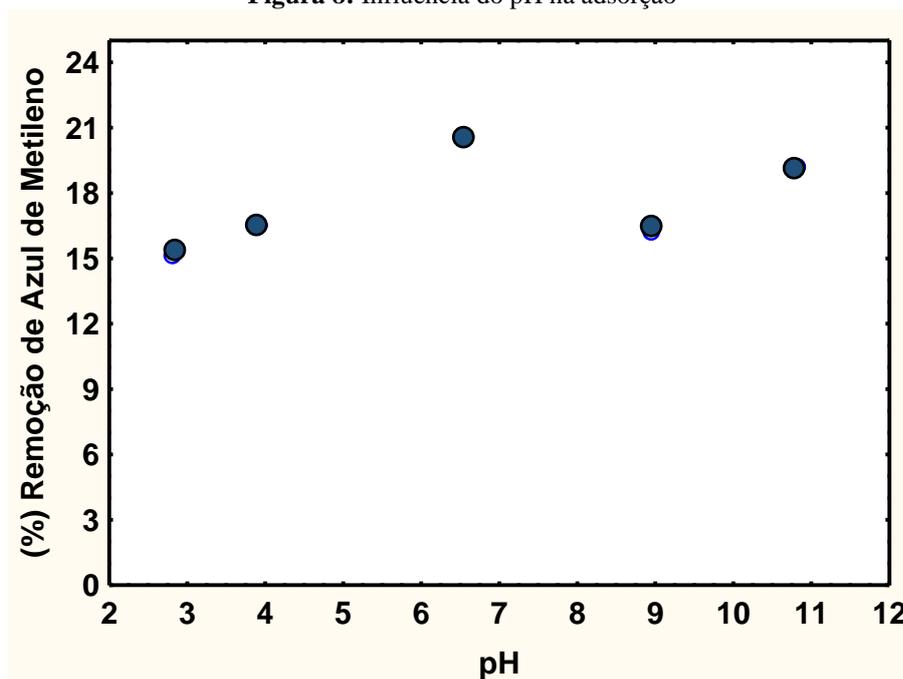


Fonte: Autor, 2021.

Com esse resultado espera-se que a adsorção do azul de metileno seja favorecida para valores de pH alcalinos, onde a superfície do adsorvente teria tendência de adsorver cátions, como é o caso dos “íons azul de metileno”.

5.4. Avaliação da influência do pH na adsorção

Decorrido o experimento, foi avaliada a remoção de corante pelo adsorvente em função dos valores de pH. Foi, então, traçado o gráfico da porcentagem removida em função do pH do meio. Na Figura 8 nota-se que não há grande variação de remoção pela alteração do pH.

Figura 8: Influência do pH na adsorção

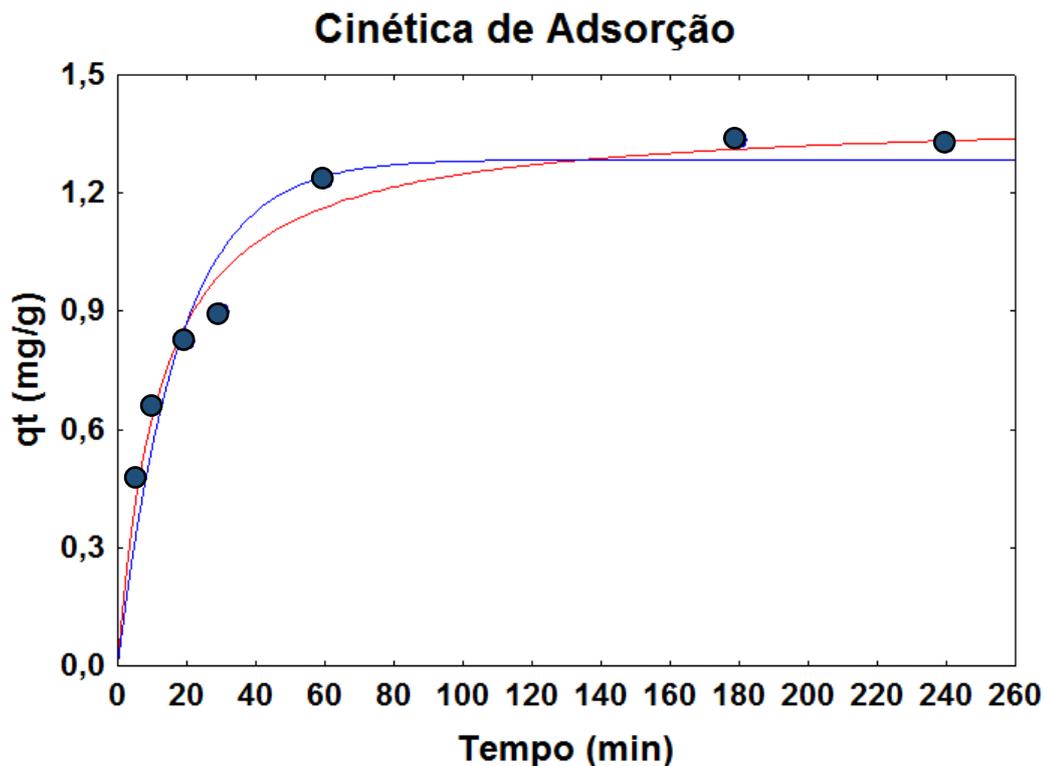
Fonte: Autor, 2021.

Os resultados obtidos a partir do estudo do ponto de carga zero indicam uma tendência do material de adsorver espécies catiônicas preferencialmente em valores de pH superiores a 7. Esse comportamento não foi observado de forma considerável, talvez pela falta de mais pontos em pH alcalino, de modo a representar melhor o material nessas condições. Logo, o estudo não foi conclusivo quanto a influência do pH.

5.5. Cinética de adsorção

Com o teste de cinética de adsorção objetivou-se determinar o tempo de equilíbrio do processo adsorptivo, ou seja, o tempo em que as moléculas em adsorção e dessorção estão em equilíbrio cinético. Pode-se notar por meio da Figura 9 que o processo de adsorção do corante azul de metileno por meio da concha do sururu, ocorre de forma relativamente rápida, chegando ao equilíbrio próximo dos 60 min. Logo, 60 min é o tempo de equilíbrio desse processo.

Figura 9: Pseudo-Primeira Ordem (Azul) e Pseudo-Segunda Ordem (Vermelha)



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos de adsorção

Conc. (mg/L)	$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
		$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	Erro	$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	Erro
100	1,22	1,29	0,057	0,906	7,78	1,40	0,058	0,967	1,85

Fonte: Autor, 2021.

Observando a Figura 9 e as informações contidas na Tabela 2, nota-se que o processo de adsorção estudado é melhor representado pelo modelo cinético de Pseudo-segunda Ordem, portanto a adsorção do azul de metileno pela concha do sururu ocorre em mais de uma etapa.

5.6. Isotermas de adsorção

Com o objetivo de determinar a interação entre o adsorvato e o adsorvente em diferentes temperaturas, foram determinadas as isotermas à 30, 40, 50 e 60 °C. O mecanismo e as

características da adsorção são estudados a partir das isotermas de adsorção e seus respectivos ajustes a diferentes modelos. Os modelos utilizados foram: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, aplicados para todas temperaturas. Os resultados são observados nas figuras 10, 11, 12 e 13, para 30, 40, 50 e 60 °C, respectivamente.

Figura 10: Isotermas a 30 °C, Langmuir (Verde); Freundlich (Roxo); Redlich-Peterson (Azul); Sips (Vermelho)

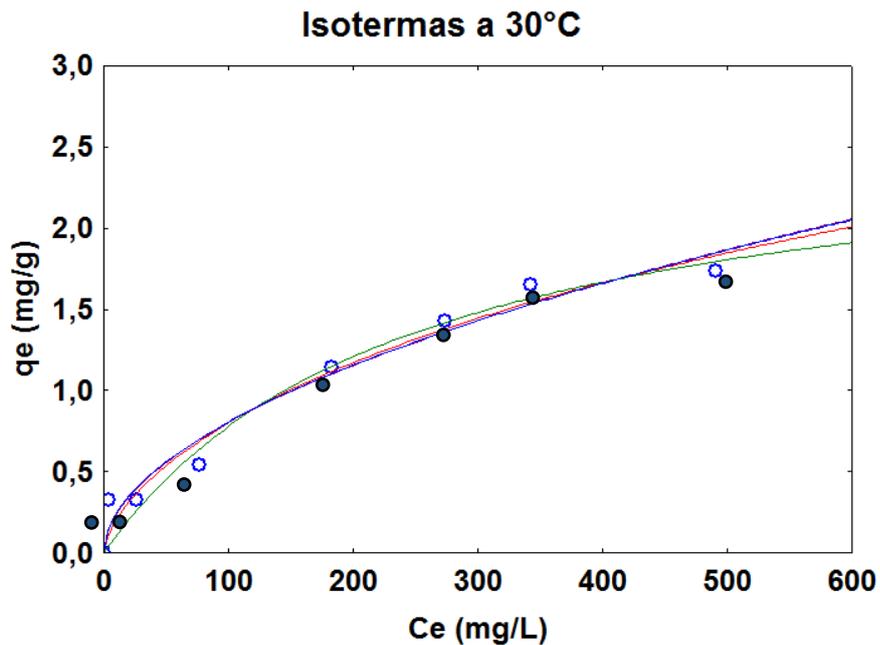


Figura 11: Isotermas a 40 °C, Langmuir (Verde); Freundlich (Roxo); Redlich-Peterson (Azul); Sips (Vermelho)

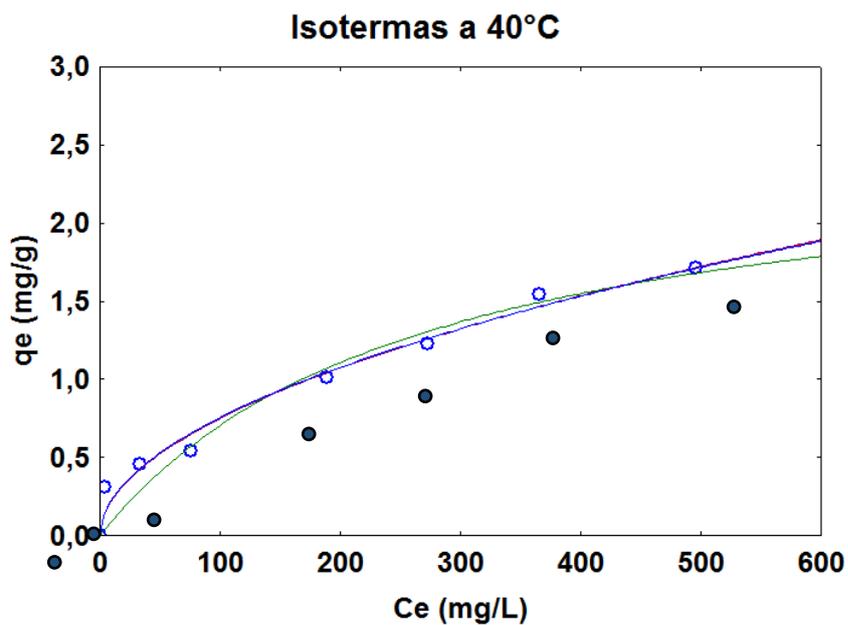


Figura 12: Isotermas a 50 °C, Langmuir (Verde); Freundlich (Roxo); Redlich-Peterson (Azul); Sips (Vermelho)

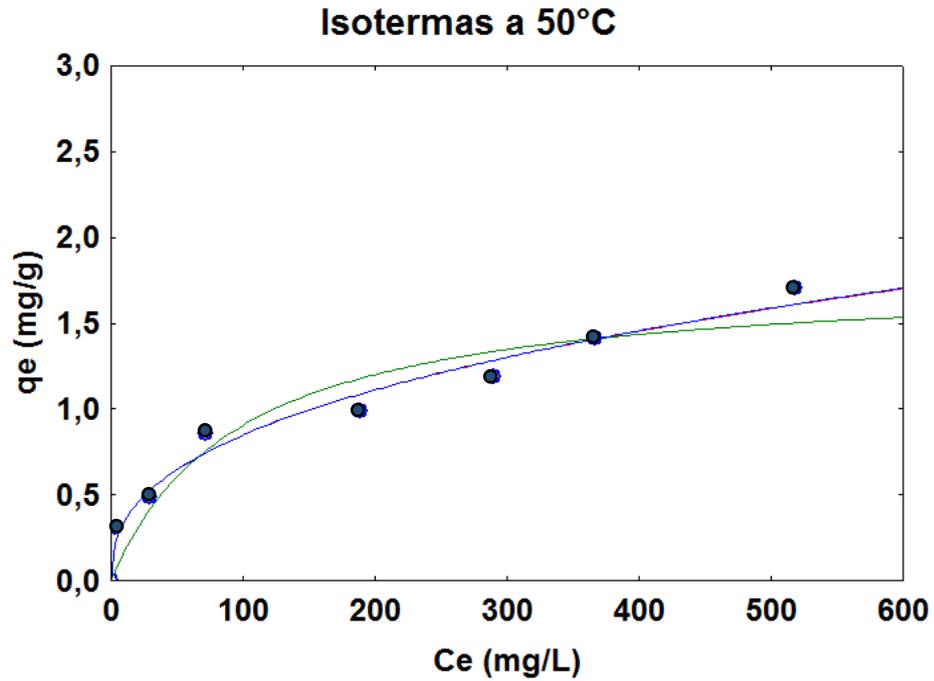
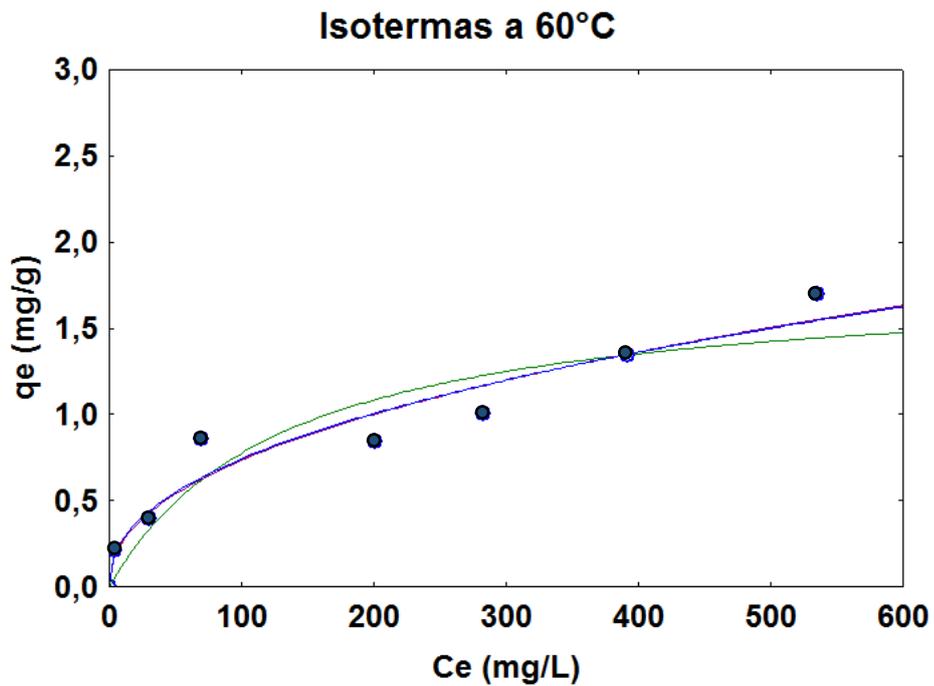


Figura 13: Isotermas a 60 °C, Langmuir (Verde); Freundlich (Roxo); Redlich-Peterson (Azul); Sips (Vermelho)



Na Tabela 3 pode-se ver os parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos matemáticos utilizados para determinação das isotermas de adsorção.

Tabela 3: Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção.

Modelo	Parâmetro	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	2,69	2,58	1,78	1,80
	K_L (L/mg)	0,004	0,003	0,010	0,008
	R^2	0,966	0,956	0,924	0,887
	Erro	99,63	120,96	59,64	48,17
Freundlich	n	1,904	1,932	2,569	2,242
	K_F [(mg/L)(L/g) ^{1/n}]	0,701	0,069	0,141	0,094
	R^2	0,970	0,981	0,978	0,943
	Erro	13,57	17,18	4,26	4,11
Redlich-Peterson	K_R	35594,65	27442,97	27151,53	18332,58
	a_R (L/mg) ^b	484444,7	377821,5	191843,4	183972,6
	b	0,480	0,491	0,610	0,564
	R^2	0,970	0,981	0,978	0,943
	Erro	12,66	15,47	4,23	2,80
Sips	q_{\max} (mg/g)	6,70	71,47	122,34	113,12
	K_S (L/mg)	0,007	0,001	0,001	0,001
	m	0,639	0,524	0,392	0,449
	R^2	0,970	0,981	0,978	0,943
	Erro	23,95	17,66	4,35	4,13

Fonte: Autor, 2021.

Observa-se que o modelo que menos representa o processo adsorptivo é o modelo de Langmuir, com erros médios relativos elevados e coeficientes de determinação baixos. Por outro lado, o modelo de Sips teve os melhores ajustes, sendo, portanto, o que melhor representa esse processo adsorptivo. Os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson são respectivamente os que mais se aproximaram da representação do processo, só abaixo do modelo de Sips.

5.7. Termodinâmica da Adsorção

Com os dados obtidos a partir das isotermas de adsorção, torna-se possível determinar os parâmetros termodinâmicos, como energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), esses que fornecem informações importantes sobre o processo de adsorção (W.L.L. da Silva et al). Partindo da determinação da constante de equilíbrio termodinâmico, K_e , por meio da Equação 10, conseguimos obter os demais parâmetros termodinâmicos, como ΔG° , ΔH° e ΔS° .

Utilizando a equação de Van't Hoff, Equação 11, observa-se que podemos plotar o gráfico de $\ln K_e$ versus $1/T$, Figura 14, para obtermos ΔH° e ΔS° . Onde, $-\Delta H^\circ/R$ e $\Delta S^\circ/R$ são os coeficientes angular e linear, respectivamente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

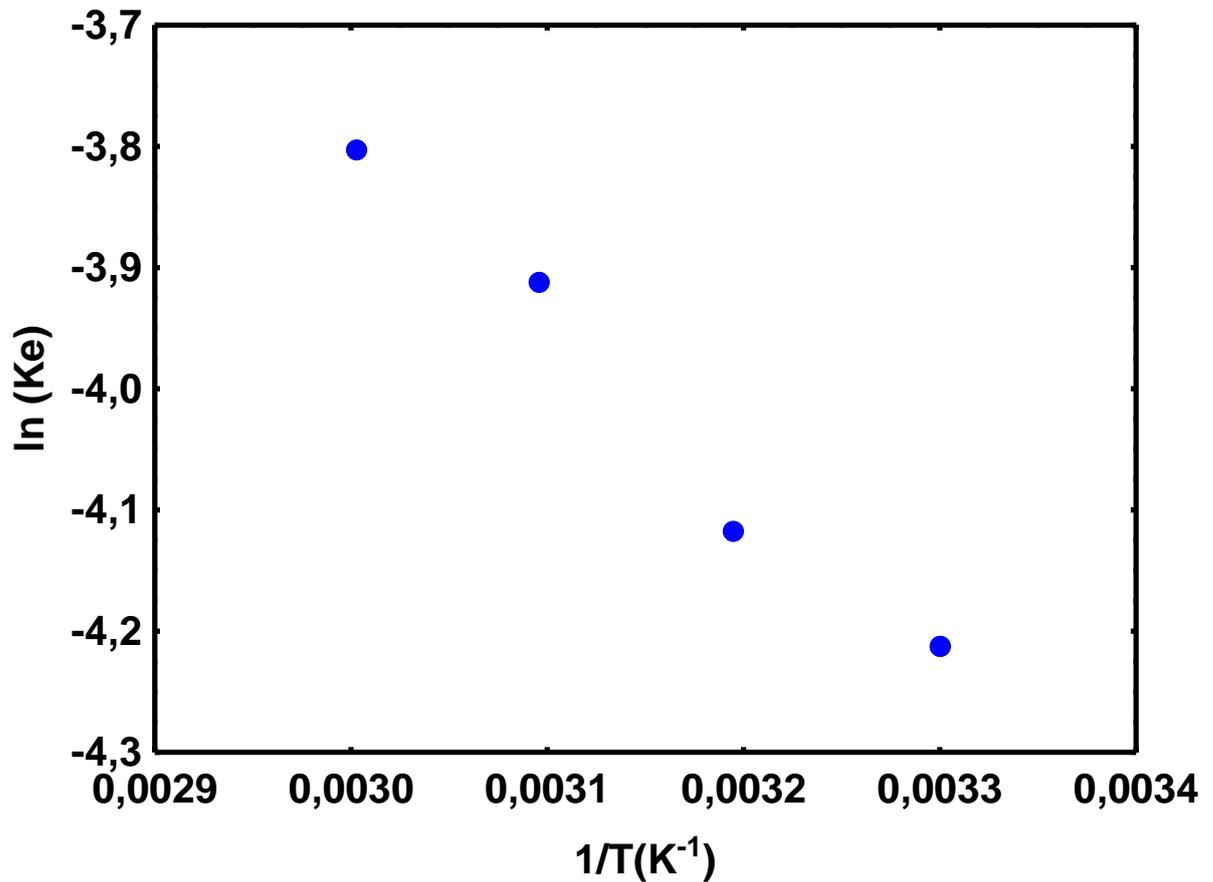
Obtidos ΔH° e ΔS° , utiliza-se a Equação 12 para determinar os valores de ΔG° para cada isoterma. Na Tabela 4 estão dispostos os resultados.

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Equação 10})$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} * \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (\text{Equação 12})$$

Figura 14: Gráfico de $\ln(K_e) \times 1/T$ para determinação de parâmetros termodinâmicos



Fonte: Autor, 2021

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos

ΔG° (KJ/mol)				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
303 K	313 K	323 K	333 K		
10,64	10,60	10,56	10,52	12,01	$4,49 \times 10^{-3}$

Fonte: Autor, 2021

Os valores positivos da energia livre de Gibbs (ΔG) para todas as temperaturas são indicadores de que o processo de adsorção não é espontâneo. Isso se confirma com o valor obtido para a variação de entalpia (ΔH), positivo, logo um processo endotérmico. A variação de entalpia menor que 40 KJ/mol indica que o processo de adsorção do azul de metileno pela concha do sururu é de natureza física (fisissorção).

O valor da variação de entropia (ΔS), referência do grau de desordem do sistema, próximo de zero indica que o processo é reversível.

6. CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados, verifica-se que a concha do Sururu (*Mytella falcata*) é um potencial agente adsorvente, com o grande benefício de ser um resíduo sem valor comercial.

O fato de não haver grande variação do potencial de remoção em função do pH é uma vantagem de um potencial adsorvente, pois esse pode ser utilizado independentemente do pH do efluente, porém o estudo não foi conclusivo nesse ponto.

Em relação aos modelos cinéticos, conclui-se que o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais, com coeficiente de determinação maior que 0,96, indicando que o processo adsorptivo ocorre em duas etapas.

Quanto as isotermas de adsorção, o modelo que melhor representa o processo é o modelo de Sips, indicando que a adsorção ocorre em monocamada.

A termodinâmica do processo adsorptivo apresentou não espontaneidade o que não descarta o material adsorvente, mas pode mudar a partir da modificação do mesmo e avaliando esse para as novas condições.

Portanto, a concha do sururu pode ter aplicação no tratamento de efluentes, diminuindo o impacto ambiental provocado por seu descarte e melhorando a situação socioeconômica daqueles que vivem da pesca desse molusco.

Logo, faz-se necessário um trabalho que considere outras condições experimentais, inclusive com a utilização da concha do sururu modificada.

7. REFERÊNCIAS

AECID (Alagoas). Secretaria do Estado da Agricultura e Desenvolvimento Agrário - Seagri. PROJETO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DA PESCA E AQUICULTURA ALAGOANA. Maceió: Governo do Estado de Alagoas, 2008. Disponível em: <http://www.pesca.al.gov.br/search?SearchableText=sururu>. Acesso em: 5 out. 2020.

Agência Nacional das Águas. Água na indústria: uso e coeficientes técnicos. Brasília: Ana, 2017. 37 p. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/noticias/estudo-da-agencia-nacional-de-aguas-aborda-uso-da-agua-no-setor-industrial/agua-na-industria-uso-e-coeficientes-tecnicos-versao-final.pdf/view>. Acesso em: 21 mar. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDUSTRIAS TÊXTEIS, ABIT. Dados gerais do setor têxtil. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 21 mar. 2021.

CEMIN, Alexandra. Extração, caracterização e utilização de lignina na remoção do corante azul de metileno. 2019. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.

CNI. USO DA ÁGUA NO SETOR INDUSTRIAL BRASILEIRO. Brasília: Conselho Nacional da Indústria, 2013.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. CONAMA 001: Resolução. Distrito Federal: Ibama, 1986. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>. Acesso em: 5 out. 2020.

COUTINHO, Mauro Knupfer *et al.* A Extração do Sururu na Lagoa Mundaú. Brasília: Iabs, 2014.

EL HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; SILMANI, R.; MAMOUNI, R.; EL ANTRI, S.; LAZAR, S. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly to remove textile dyes from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol 45, p. 533-540, 2014.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS. Disponível em: <https://www.ict.unesp.br/Home/sobreict/departamentosdeensino/odontologiestauradora/lipq-laboratoriointegradodepesquisa/azul-de-metileno-ilovepdf-compressed.pdf>. Acesso em: 10 out. 2020.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, p. 2-10, 2010.

HALL, K. R.; EAFLETON, L. C; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid-difusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals*, vol. 5, p. 212-219, 1966.

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.

MIRANDA, PAULO ROGÉRIO BARBOSA. Interações de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada. 2010. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária Ufc, 2020. 309 p.

PESSÔA, THIAGO SABINO. Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis. 2019. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

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

Silva W. L. L.; Simoni J. A. Estudo termodinâmico da adsorção de cobre (II) em montmorilonita organicamente modificada, Universidade de Campinas, Campinas, 2018.

TONIOLLO, MICHELE. Indústria têxtil: sustentabilidade, impactos e minimização. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 6., 2015, Porto Alegre. INDÚSTRIA TÊXTIL: SUSTENTABILIDADE, IMPACTOS E MINIMIZAÇÃO. Porto Alegre: Ibeas, 2015. p. 1-5.