

MEXILHÃO DOURADO (*Limnoperna fortunei*) COMO ADSORVENTE DO CORANTE LARANJA SAFRANINA PRESENTE EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Jean Paulo Silva Natal¹, Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto², Luís Fernando Cusioli³;
Daniel Mantovani⁴; Raquel Gutierrez Gomes⁵, Rosângela Bergamasco⁶

¹ Doutorando do Programa de Biotecnologia Ambiental da Universidade Estadual de Maringá-UEM. Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq. jeanpsnatal@gmail.com

² Doutoranda do Programa de Biotecnologia Ambiental da Universidade Estadual de Maringá-UEM. Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq. gvieiramagalhaes@gmail.com

³ Doutorando do Programa de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá-UEM. Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq. luiscusioli@gmail.com

⁴ Pós Doutorando da Universidade Estadual de Maringá-UEM. daniel26mantovani@gmail.com

⁵ Pós Doutora, Professora do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Maringá-UEM. rrgomes@uem.br

⁶ Orientadora, Pós Doutora, Professora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá-UEM. rbergamasco@uem.br

RESUMO

O corante laranja safranina possui grande aplicação na indústria farmacológica. Este corante possui elevada capacidade de causar impactos ambientais negativos e sérios danos à saúde. Desta forma, a remoção deste corante presente em efluentes industriais tem extrema importância. Em países da América do Sul, especialmente o Brasil a presença do molusco não nativo *Limnoperna fortunei*, conhecido popularmente como Mexilhão dourado se tornou um problema ambiental, visto que sua presença em lagos e rios resultam em diversos problemas ambientais e econômicos. Desta forma, a presente investigação teve como objetivo realizar um estudo preliminar sobre a utilização das cascas de mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) como material adsorvente na remoção do corante laranja safranina. O estudo apontou as melhores condições experimentais referente a capacidade adsorviva de 19 mg g⁻¹ e porcentagem de remoção 19,12 % em temperatura ambiente, pH natural, pelo período de 5 horas sob agitação de 150 RPM. O estudo apontou que quando comparado com outros adsorventes de origem natural ou na adsorção de outros contaminantes o material se mostrou eficiente e promissor, visto que o adsorvente é de fácil obtenção e não sofreu nenhum tratamento físico-químico. O estudo preliminar também apontou a necessidade de estudos mais aprofundados a fim de investigar as melhores condições de adsorção e a influência dos grupos funcionais envolvidos no processo adsorvivo

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Biossorvente; Contaminação ambiental

1 INTRODUÇÃO

Os processos industriais são responsáveis por grande parte do consumo e contaminação dos corpos hídricos por vezes responsáveis pela extrema utilização de corantes utilizados nas indústrias têxteis, cosmética, alimentícia, veterinária e farmacológica (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Os corantes possuem elevada solubilidade e grande potencial poluidor, visto que mesmo em baixas concentrações são capazes de causar impactos negativos a saúde e ao meio ambiente (VESCOVO *et al.*, 2016).

O corante laranja safranina (C₂₀H₁₉ClN₄) possui peso molecular de 350,84 g/ mol e é amplamente utilizado na indústria farmacêutica (SHARIATI *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2016). Os efeitos negativos causados nos seres humanos pelo contato com este corante podem ser desde leves dermatites até mesmo sérios danos ao sistema nervoso central (ALI; ASIM; KHAN, 2012).

Desta forma estudos relacionados à remoção destes contaminantes estão cada vez mais sendo desenvolvidos, principalmente os focados no processo de adsorção utilizando materiais de origem natural como casca de soja (CUSIOLI *et al.*, 2020), fibras de coco (ETIM; UMOREN; EDUOK, 2016), cascas de café (OLIVEIRA *et al.*, 2008), cascas de abacaxi (MOHAMED; ABUKHADRA; SHABAN, 2018), resíduos de indústrias de chá (FAN

et al., 2016a), cascas de arroz (VASANTH KUMAR; SIVANESAN, 2007), cascas madeira (LONAPPAN *et al.*, 2016), cascas de mariscos (MANTOVANI *et al.*, 2020), dentre outros materiais.

Em países da América do Sul, especialmente o Brasil a presença do molusco não nativo *Limnoperna fortunei*, conhecido popularmente como Mexilhão dourado se tornou um problema ambiental, visto que sua presença em lagos e rios resultam em diversos problemas ambientais e econômicos (BARBOSA *et al.*, 2018; VILLELA *et al.*, 2007) apesar de seu pequeno tamanho, cerca de 3-5 cm esta espécie foi inicialmente introduzida em meados dos anos 90 nos rios argentinos por meio da água de lastro de navios Asiáticos e poucos anos depois sua presença já foi notada até mesmo nas tubulações e no reservatório da usina hidroelétrica de Itaipu (PARESCHI *et al.*, 2008; PESTANA *et al.*, 2010).

Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a possível capacidade de remoção do corante laranja safranina contida em efluentes industriais por meio da utilização da casca do mexilhão dourado, pois o mesmo apresenta características favoráveis a adsorção de determinados contaminantes, é de fácil obtenção e baixo custo.

2 METODOLOGIA

O material foi lavado em água em temperatura ambiente por seis vezes, em seguida as cascas do mexilhão dourado foram secas por 24 horas em temperatura de 80° C. Em seguida o material já seco foi triturado e peneirado a fim de se obter uma maior homogeneidade, foi utilizada uma peneira com granulometria de 28 mesh. As caracterizações do material foram realizadas duas diferentes análises, sendo elas: Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração por Raios-X (DRX) com varreduras cobrindo o intervalo de 20-80°θ.

O preparo da solução de Laranja safranina foi utilizado em concentração 50mg L⁻¹. Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata e em sistema de batelada, com a utilização de mesa agitadora orbital (Tecnal TE-4200) sob uma agitação de 150 rpm a 25 °C por 5 horas. A massa do adsorvente foi estabelecida em três grupos diferentes G1 10 mg, G2 30 mg e G3 50 mg. O volume da solução contendo o corante foi de 30 ml. Após 5 horas de contato, alíquotas foram retiradas, filtradas em membranas de acetato de celulose 0,45 µm (Unifil) e lidas em espectrofotômetro (Hach DR 5000) no comprimento de onda 252 nm. Foram determinadas a capacidade de adsorção q_e (mg g⁻¹), e a eficiência de remoção (%R) descritas nas equações 01 e 02 respectivamente.

A eficiência de remoção:

$$\% \text{ Eficiência de Remoção} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (01)$$

sendo C_i e C_f relacionados a concentração inicial e final, respectivamente.

A capacidade de adsorção (q_e):

$$q_e = C_i - C_f \times \frac{V}{W} \quad (02)$$

sendo C_i (mg L⁻¹) e C_f (mg L⁻¹) os valores de concentração inicial e final, em tempo específico, V (L) o volume da solução e W (g) é a massa do adsorvente utilizado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura o adsorvente foi expresso nas magnitudes 2000 e 5000X, conforme apresentado na figura 1.

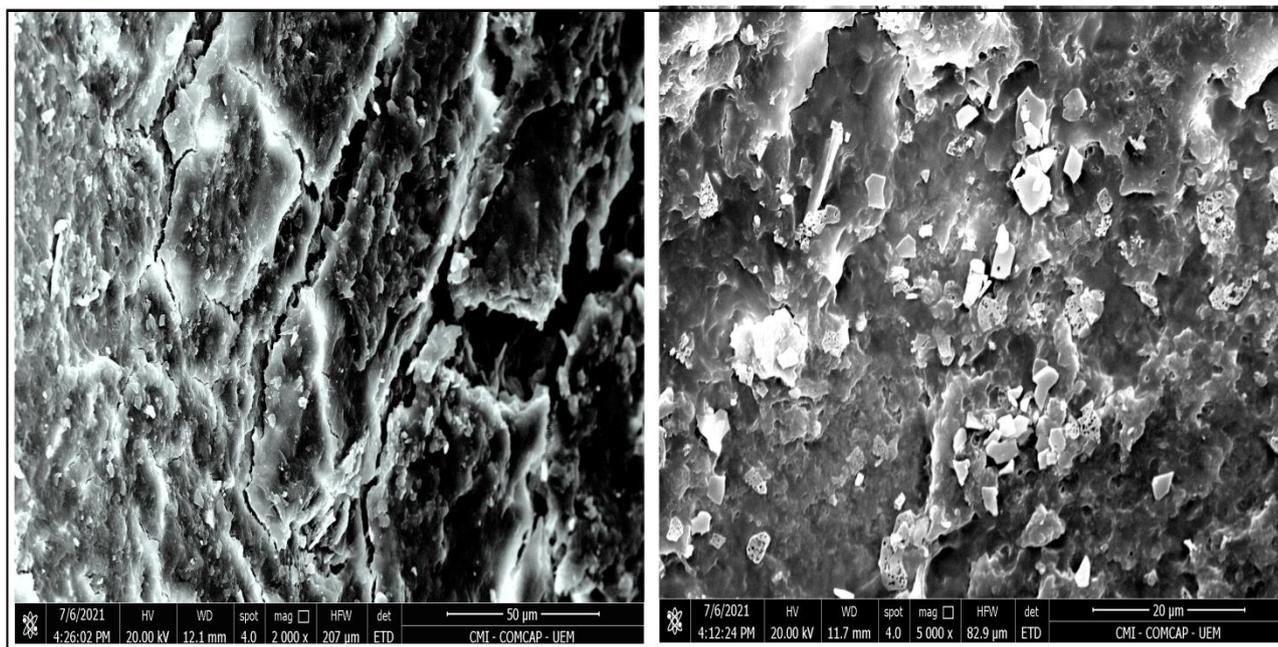


Figura 1: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) adsorvente casca de mexilhão dourado
Fonte: Dados da pesquisa

Por meio da imagem apresentada nota-se uma estrutura morfológica irregular, com poucos poros e de disposição heterogênea. Estas características foram descritas anteriormente por (MANTOVANI *et al.*, 2020) ao estudarem a capacidade adsorptiva do mexilhão dourado na remoção do corante azul de metileno. (CASTRO *et al.*, 2019), em seus estudos apontaram que as análises obtidas no MEV demonstram a presença de partículas abrasivas, altamente irregulares e angulares. Características semelhantes também foram descritas por (PEÑA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2010) que avaliaram a capacidade de remoção de água contaminada com mercúrio utilizando as cascas de mexilhões calcinadas.

Também foi realizada a caracterização estrutural do adsorvente natural de casca de mexilhão dourado por meio da análise DRX conforme ilustrado na Figura 2.

Casca de Mexilhão dourado

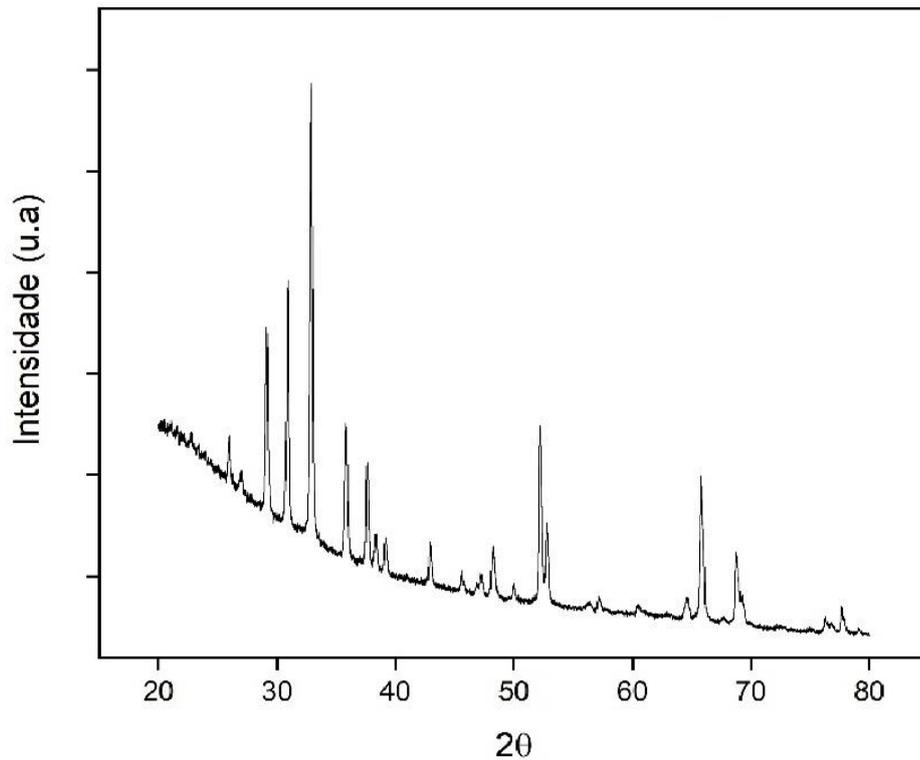


Figura 2: Difração de raio-X (DRX) da casca do Mexilhão Dourado.
Fonte: Dados da pesquisa

Nota-se na Figura 2 que a amostra de mexilhão dourado apresenta grande região cristalina evidenciada pelo grande número de picos por toda a amplitude de leitura. A análise também evidencia a existência de poucas regiões amorfas. Estas características representam a presença de propriedades minerais, como a presença de aragonita, calcita e dolomita, minerais estes derivados do carbonato de cálcio muito presente nas cascas dos mexilhões dourados e descritos por (MANTOVANI *et al.*, 2020). (GIRARDELLO *et al.*, 2016) encontraram características semelhantes ao analisarem a estrutura morfológica da casca dos mexilhões dourados, os autores observaram a presença de picos evidentes na fase cristalina evidenciando assim a presença destes minerais.

O efeito da concentração do adsorvente na capacidade de adsorção e remoção do corante laranja safranina é apresentado na Figura 3.

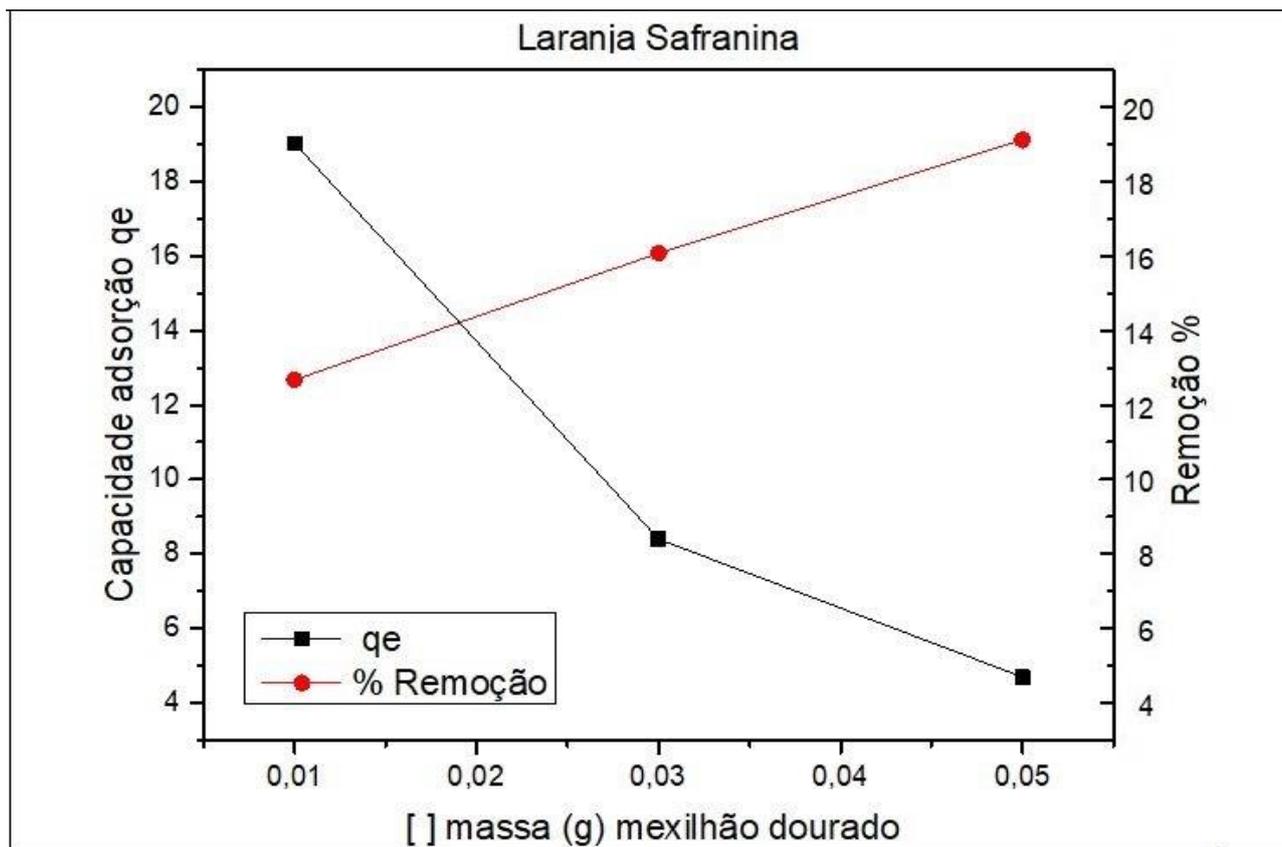


Figura 3: Efeito da concentração do adsorvente de mexilhão dourado na adsorção de laranja safranina

Fonte: Dados da pesquisa

Podemos observar na Figura 3 que a remoção de laranja safranina foi a torno de 19 % quando utilizado 0,05 g L⁻¹ de adsorvente. Já a capacidade de adsorção do corante alcançou 19 mg g⁻¹ com a utilização de 0,01 g L⁻¹ do bioadsorvente. (MANTOVANI *et al.*, 2020) avaliaram a eficiência de remoção do corante azul de metileno e obtiveram uma capacidade de adsorção de 26,4 mg g⁻¹ ao utilizarem 0,03 g L⁻¹ da casca de mexilhão dourado. Outros autores avaliaram diferentes adsorventes na remoção de corantes e obtiveram capacidades de adsorção inferiores ao presente estudo, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1: Adsorventes na remoção de corantes.

Adsorvente	(q _e Máximo)	Corante	Referência
Casca de Mexilhão dourado	19 mg g ⁻¹	Laranja safranina	Presente Estudo
Madeira de Pinho	1,32 mg g ⁻¹ ,	Azul de Metileno	(LONAPPAN <i>et al.</i> , 2016)
Esterco de Porco	4,47 mg g ⁻¹	Azul de Metileno	(LONAPPAN <i>et al.</i> , 2016)
Papelão	5,01 mg g ⁻¹	Azul de Metileno	(LONAPPAN <i>et al.</i> , 2016)
Cascas de Abacaxi	21,7 mg g ⁻¹	Laranja Safranina	(MOHAMED; ABUKHADRA; SHABAN, 2018)
Cascas de Arroz	22,59 mg g ⁻¹	Azul de Metileno	(CHEN <i>et al.</i> , 2019)
Casca de Mexilhão dourado	26,4 mg g ⁻¹	Azul de Metileno	(MANTOVANI <i>et al.</i> , 2020)
Lodo de esgoto e resíduos de chá	12,58 mg g ⁻¹	Azul de Metileno	(FAN <i>et al.</i> , 2016b)
Fibra de Kenaf	18,18 mg g ⁻¹	Azul de Metileno	(MAHMOUD <i>et al.</i> , 2012)

Fonte: Dados da pesquisa

Nota-se ao analisar a Tabela 01 que o adsorvente a base de cascas de mexilhão dourado obteve excelentes resultados quando comparado aos demais adsorventes. Vale ressaltar que o processo de preparo do adsorvente a base de mexilhão dourado não sofreu nenhum tratamento físico-químico para aumentar a capacidade de adsorção.

4 CONCLUSÃO

No estudo sobre a utilização do mexilhão dourado como adsorvente na remoção do corante laranja safranina foi conduzido em temperatura ambiente, pH natural e tempo de contato de 5 horas. A capacidade máxima de adsorção foi de 19,02 mg g⁻¹ e porcentagem de remoção do corante foi de 19%. As análises apontaram que o material possui uma estrutura morfológica irregular, com poucos poros e de disposição heterogênea. O estudo demonstrou que quando comparado a outros adsorventes ou na remoção de corantes o mexilhão dourado apresentou uma boa eficiência, visto que o material foi utilizado in natura, não passou por nenhum tratamento térmico ou químico. Estudos posteriores mais aprofundados são de extrema importância para melhor investigação sobre a aplicabilidade deste material na adsorção do corante laranja safranina. Ensaios de equilíbrio cinético, influência da temperatura e variação do pH podem ser desenvolvidos para melhor entendimento sobre o mecanismo de adsorção envolvidos no processo.

REFERÊNCIAS

- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170–183, 30 dez. 2012.
- BARBOSA, N. P. U. *et al.* Prediction of future risk of invasion by *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Mollusca, Bivalvia, Mytilidae) in Brazil with cellular automata. **Ecological Indicators**, v. 92, p. 30–39, 1 set. 2018.
- CASTRO, A. L. P. DE *et al.* Case study: Abrasive capacity of *Limnoperna fortunei* (golden mussel) shells on the wear of 3 different steel types. **Wear**, v. 438–439, p. 202999, 15 nov. 2019.
- CHEN, S. *et al.* Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62–74, 1 jul. 2019.
- CUSIOLI, L. F. *et al.* Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue contaminant. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 39, n. 2, p. e13328, 1 mar. 2020.
- ETIM, U. J.; UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S67–S76, 1 set. 2016.
- FAN, S. *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 432–441, 1 ago. 2016a.
- FAN, S. *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 432–441, 1

ago. 2016b.

- GIRARDELLO, F. *et al.* Titanium dioxide nanoparticles induce genotoxicity but not mutagenicity in golden mussel *Limnoperna fortunei*. **Aquatic Toxicology**, v. 170, p. 223–228, 1 jan. 2016.
- LONAPPAN, L. *et al.* Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. **Waste Management**, v. 49, p. 537–544, 1 mar. 2016.
- MAHMOUD, D. K. *et al.* Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 449–457, 1 fev. 2012.
- MANTOVANI, D. *et al.* Adsorption of methylene blue from effluent using golden mussel (*Limnoperna fortunei*) shell as a low-cost material. 2020.
- MOHAMED, F.; ABUKHADRA, M. R.; SHABAN, M. Removal of safranin dye from water using polypyrrole nanofiber/Zn-Fe layered double hydroxide nanocomposite (Ppy NF/Zn-Fe LDH) of enhanced adsorption and photocatalytic properties. **Science of The Total Environment**, v. 640–641, p. 352–363, 1 nov. 2018.
- OLIVEIRA, L. S. *et al.* Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 507–512, 15 jul. 2008.
- PARESCHI, D. *et al.* First occurrence of *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) in the Rio Tietê watershed (São Paulo State, Brazil). **Brazilian Journal of Biology**, v. 68, n. 4 SUPPL., p. 1107–1114, nov. 2008.
- PEÑA-RODRÍGUEZ, S. *et al.* Kinetics of Hg(II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 622–627, 15 ago. 2010.
- PESTANA, D. *et al.* Prospecção do molusco invasor *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) nos principais corpos hídricos do estado do Paraná, Brasil. **Papéis Avulsos de Zoologia**, v. 50, n. 34, p. 553–559, 2010.
- SHARIATI, S. *et al.* Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions. **Desalination**, v. 270, n. 1–3, p. 160–165, 1 abr. 2011.
- TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137222, 15 maio 2020.
- VASANTH KUMAR, K.; SIVANESAN, S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 1, p. 130–133, 1 jan. 2007.
- VESCOVO, L. *et al.* Hail defoliation assessment in corn (*Zea mays* L.) using airborne LiDAR. **Field Crops Research**, v. 196, p. 426–437, 1 set. 2016.
- VILLELA, I. V. *et al.* Assessment of environmental stress by the micronucleus and comet assays on *Limnoperna fortunei* exposed to Guaíba hydrographic region samples (Brazil) under laboratory conditions. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 628, n. 2, p. 76–86, 2 abr. 2007.
- YAO, Y. *et al.* Development of a positively charged nanofiltration membrane for use in

organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 832–839, 15 dez. 2016.