

# ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO DE EFLUENTE USANDO A CONCHA DO MEXILHÃO DOURADO (*Limnoperna fortunei*) COMO UM MATERIAL DE BAIXO CUSTO

Daniel Mantovani<sup>1</sup>, Luís Fernando Cusioli<sup>2</sup>, Gabriel Xavier Jorge<sup>3</sup>, Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto<sup>4</sup>, Rosângela Bergamasco<sup>5</sup> Marcelo Fernandes Viera<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Professor da Faculdade de Engenharia e Inovação Técnico Profissional - FEITEP. daniel26mantovani@gmail.com

<sup>2</sup>Aluno de doutorado da Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. luiscusioli@gmail.com

<sup>3</sup>Professor da Faculdade de Engenharia e Inovação Técnico Profissional – FEITEP. gabrielxavierjorge@gmail.com

<sup>4</sup>Aluna de doutorado da Pós-Graduação em Biotecnologia Ambiental da Universidade Estadual de Maringá.  
gvieiramagalhaes@gmail.com

<sup>5</sup>Professora do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Maringá. ro.bergamasco@hotmail.com

<sup>6</sup>Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. marcelofviera@hotmail.com

## RESUMO

O mexilhão dourado é uma espécie originária da China, que se espalhou pela Ásia e América, causando vários impactos econômicos, bem como um desequilíbrio ecológico. Globalmente, a aplicação das espécies invasoras foi investigado para mitigar os problemas causados, e o presente trabalho avalia o uso da casca de mexilhão dourado na remoção do azul de metileno de águas contaminadas. O material era caracterizado pela análise de microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X, transformada de Fourier espectroscopia de infravermelho e potencial zeta, indicando características favoráveis para a adsorção de poluentes. Quanto aos estudos de adsorção, foi verificado o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem, resultando em capacidade de adsorção de 26,4 mg g<sup>-1</sup> no tempo de equilíbrio de 300 min e 0,03 g de adsorvente. O modelo de Henry foi aplicado a 25 ° C, 35 ° C e 45 ° C, indicando o efeito favorável de aumento da temperatura. Assim, observa-se o potencial da utilização deste material como adsorvente de águas contaminadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mexilhão dourado; *Fortuna Limnoperna*; Adsorção; Azul de metileno; Efluente.

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição da água ocorre quando produtos químicos, como fertilizantes, corantes, pesticidas e derivados de petróleo atingem a água corpos. Essas substâncias são encontradas em efluentes, devido à inadequação tratamento, e são produzidos em atividades antrópicas tais como agricultura e atividades industriais e domésticas (CRINI, 2008). As atividades industriais são as maiores consumidoras de água e, conseqüentemente, produz uma quantidade considerável de efluente que precisa de tratamento adequado antes de ser lançado no meio ambiente. Os têxteis, papel e celulose e polímero indústrias usam diversos tipos de corantes em seus produtos (CRINI, 2001), o lançamento desses efluentes não afetam apenas o estética do ambiente, mas também a infiltração da luz solar em a superfície da água, o que leva a uma redução da fotossíntese atividade. Desta forma, este processo causa vários impactos aos organismos aquáticos devido à insuficiência de oxigênio (NAMASIVAYAM, 2001).

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico amplamente utilizado em atividades antrópicas nas indústrias têxteis. Quando ingerido, AM produz uma sensação de queimação e pode causar náuseas, vômito, diarreia e gastrite. No ambiente, AM tem vários efeitos prejudiciais quando presente na água corpos (MA, 2004)]. Desta forma, é possível enfatizar a importância de realizar o tratamento de efluentes industriais para remoção AM e outros corantes. O tratamento visa prevenir que os poluentes do efluente chegam aos corpos d'água e, portanto, prevenir a deterioração ambiental e a saúde humana danos. As metodologias de remoção que visavam o tratamento de efluentes contaminados por AM são coagulação / floculação, fotocatalise, foto-Fenton, eletro-Fenton e adsorção (SUMALINOG, 2019).

A adsorção é considerada um processo de tratamento promissor devido ao seu baixo custo, design simples e fácil operação. No entanto, para o tratamento de efluentes, o material adsorvente deve apresentar características de alta térmica e resistência física, bem como afinidade com a substância a ser adsorvido, escolhendo assim o adsorvente dependente de uma série de fatores. Portanto, o material deve ter alta disponibilidade de sites de adsorção e uma grande quantidade de carbono e oxigênio. A diversidade de matérias-primas que podem ser usados no desenvolvimento de adsorventes torna-o interessante para explorar a biomassa residual, e este conceito levou ao popularidade do termo 'adsorventes de baixo custo' (AZZAZ, 2017).

Neste estudo, optamos por produzir um adsorvente de baixo custo da casca do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*). O mexilhão dourado é um invasor de água doce generalizado mexilhão da China e se espalhando de forma invasiva para muitos asiáticos e países da América do Sul pela descarga de lastro de navios água contendo altas concentrações de larvas de mexilhão (OLIVEIRA, 2011). Invade facilmente as instalações de transferência de água e anexa em paredes de concreto e estruturas com estruturas extremamente densidade, resultando em incrustação biológica, corrosão da estrutura, tubo entupimento, diminuição da eficiência de transferência de água, poluição da água, e outras desvantagens, e se tornou um prevalente problema que está causando preocupação global (YAO, 2017). Este mexilhão vem causando muitos prejuízos devido à sua incrustação no vaso cascos, tanques e redes de pesca. Várias tentativas de eliminar os mexilhões dourados ficaram frustrados, então a melhor proposta em a visão do pesquisador é encontrar usos possíveis para esta invasão molusco às atividades produtivas (WACHHOLZ, 2017).

Atualmente, conchas de diferentes espécies de mexilhões são sendo usado para remover metais pesados e corantes têxteis de água contaminada (HADDAD, 2014). No entanto, não se sabe de relatos que usam na biomassa natural do mexilhão dourado concha (*Limnoperna fortunei*) como material adsorvente de água poluente. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção do corante AM do aquoso amostras usando a biomassa de *Limnoperna fortunei* como um baixo custo adsorvente.

## 2 MATERIAS E MÉTODOS

### 2.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE DA CASCA DO MEXILHÃO DOURADO

A casca do mexilhão dourado foi obtida na Usina Hidrelétrica de Rosana, São Paulo, Brasil. O geográfico as coordenadas da usina hidrelétrica são 22 ° 36'07 " S e 52 ° 52 20 " W. Em primeiro lugar, as cascas foram lavadas manualmente com água da torneira por 30 min em temperatura ambiente. O processo de lavagem foi repetido 6 vezes para remover impurezas solúveis em água. Então, as cascas foram secas em uma incubadora com circulação de ar (SXCR 42, Sterilifer ©, Brasil) a 80 ° C por 24 h. Depois disso, as conchas foram moídas usando um liquidificador e peneirado em diferentes tamanhos de malha em um tipo de agitador (Bertel). Para os experimentos, a partícula média tamanho de 600 µm foi escolhido como o tamanho de partícula no qual a maioria das partículas foi retida.

### 2.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

As características morfológicas da superfície do adsorvente de casca de mexilhão dourado (GMA) foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o auxílio de um Quanta Microscópio FEI, modelo 250, operando a 25 kV. Por esta análise, as amostras foram cobertas com ouro em uma espessura de aproximadamente 30 nm. O potencial zeta foi medido usando uma amostra com 0,05 g de adsorvente em 50 mL de

água usando um Delsa™ NanoC por equipamento Beckman Coulter (TM). O pH foi medido usando um medidor de pH (medidor de bancada Orion™ Versa Star, Thermo Scientific™, EUA). O pH foi ajustado de 3 a 12, com HCl 0,1 M e / ou NaOH 0,1 M. Para caracterizar os grupos funcionais presentes na casca de mexilhão dourado, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) espectrômetro (PerkinElmer Spectrum100, EUA). Os comprimidos foram preparados misturando amostras de pó com KBr (Sigma-Aldrich) na proporção de 1: 100 (p / p). O espectral a faixa variou de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>. A análise de fluorescência de raios-X (FRX) do ouro casca de mexilhão empregou um espectrômetro modelo Bruker S8 Tiger 4 kW. Para esta análise, 1,0 g das amostras de solo foram misturados com 20 g de ácido bórico em um almofariz de ágata e, após homogeneização, 7,0 g da mistura foi comprimida em uma pelota antes da análise.

### 2.3 ADSORÇÃO DE AM

A adsorção de AM usando casca de mexilhão dourado foi conduzida em um sistema fechado e em lote. Os experimentos foram realizados com 25 mL de amostras de solução AM preparadas em uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> em água destilada em Erlenmeyer frasco com rolha. Os frascos foram agitados em um shaker (QUIMIS® 0022MI, Brasil) a 150 rpm, em temperatura ambiente, por 24 h. Os ensaios de adsorção foram realizados com diferente massa adsorvente: 0,03, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,4 g. As amostras foram coletadas após 24 h e, em seguida, filtradas através de um filtro de acetato de celulose (poro de 0,45 µm de diâmetro) para remove o adsorvente. Após a filtragem, a amostra foi então medida por um espectrofotômetro UV-Vis (HACH DR 5000) em um comprimento de onda de 665 nm. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas. A capacidade de adsorção de AM (mg g<sup>-1</sup>) foi calculada usando a Eq. (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Na Eq. (1), C<sub>0</sub> é a concentração inicial de AM (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>t</sub> é a concentração de equilíbrio na solução (mg L<sup>-1</sup>) no tempo t, V é o volume da solução (L), e m é sorvente massa (g). O estudo cinético foi realizado em lote com o adsorvente massa que resultou no melhor q<sub>e</sub>, em contato com 25 mL de solução de 50 mg L<sup>-1</sup> AM, mantida em velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura controlada de 25 ° C. A Hora intervalos para retirada das alíquotas do analisado as amostras duraram 1-720 min, os frascos foram agitados com o auxílio de uma mesa agitadora orbital após o tempo de contato, o AM final as leituras de concentração foram realizadas conforme descrito acima, usando um espectrofotômetro a 665 nm, e os testes foram realizado em duplicatas. Para explicar o mecanismo cinético, os dois mais conhecidos modelos foram aplicados aos dados experimentais: o pseudo-primeiro, ordem proposta por Lagergren (HO, 2004), e pseudo-segunda ordem de pedido, proposto por Ho e McKay (HO, 1999), que são apresentados pelas Eqs. (2) e (3), respectivamente.

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (2)$$

Onde k<sub>1</sub> é a constante da taxa de adsorção de primeira ordem (min<sup>-1</sup>) e q<sub>e</sub> e q<sub>t</sub> são as quantidades adsorvidas por g de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g<sup>-1</sup>).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e^2} \quad (3)$$

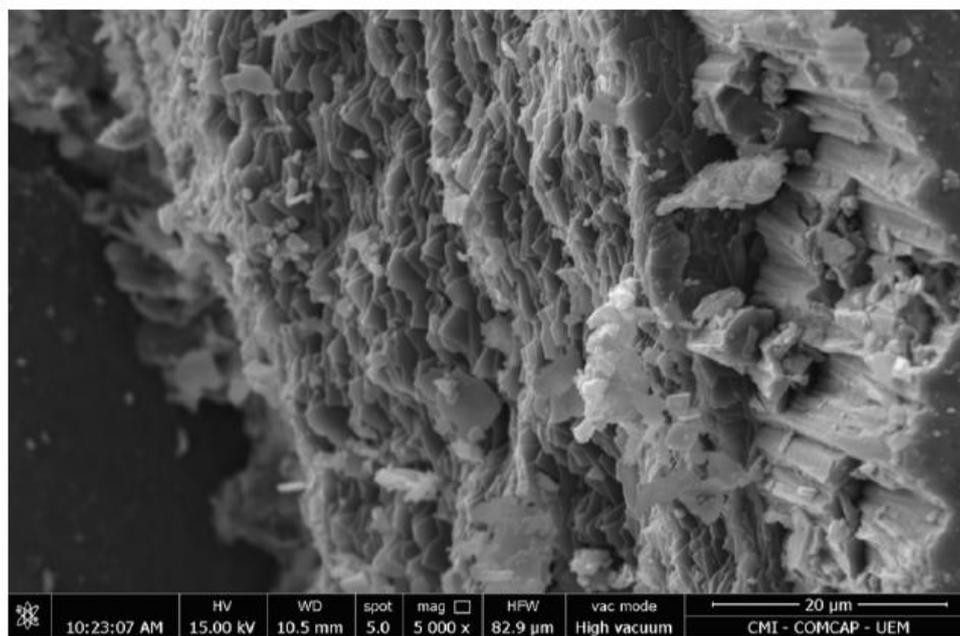
Onde k<sub>2</sub> é a constante da pseudo-segunda ordem taxa de adsorção (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). As isotermas de equilíbrio foram obtidas em temperaturas de 25 ° C, 35 ° C e 45 ° C. Os

testes foram realizados com Concentração de AM de 5 a 200 mg L<sup>-1</sup> que variou em um volume de solução de 25 ml. As amostras foram agitadas em um tremor incubadora (modelo TE-4200 TECNAL) a 150 rpm e o tempo de contato foi de 720 min. Uma aplicação da constante de Henry foi realizada. A isotérmica de Henry é um modelo de isotérmica adsorvente linear em que a quantidade de adsorvato de superfície é proporcional à concentração de adsorbato no fluido em equilíbrio condições (AYAWEI, 2017).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

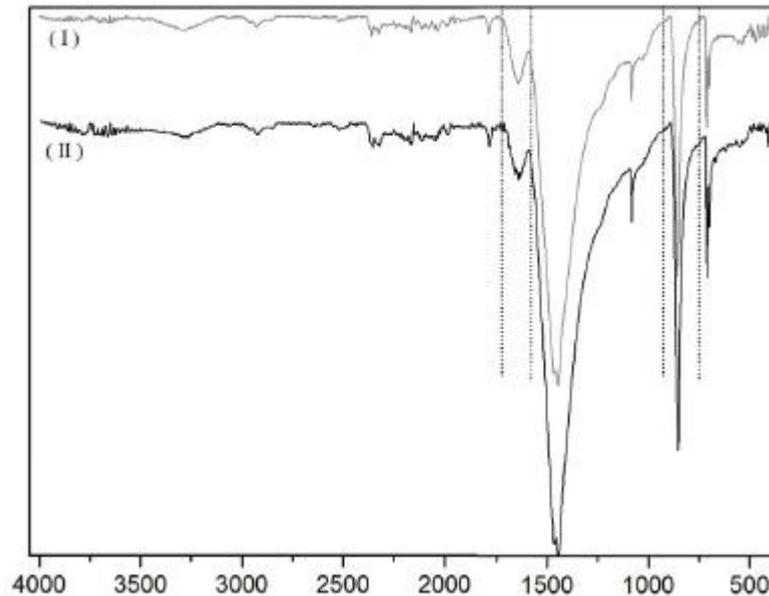
A Figura 1 mostra as imagens MEV da concha do mexilhão dourado com ampliação de 5.000 x. O MEV da amostra mostrou que a morfologia não tinha forma regular e tamanho e heterogeneidade de poros apresentada.



**Figura 1:** Estrutura morfológica da concha do mexilhão dourado.  
**Fonte:** Autor 2020

As amostras apresentava superfície irregular com poros abertos, sendo favorável à capacidade de adsorção do adsorvente.

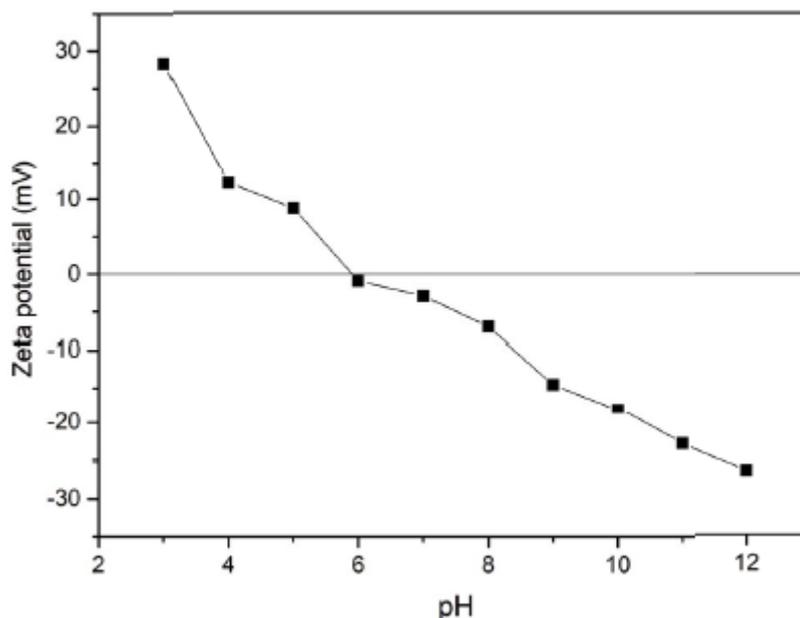
A figura 2 mostra a análise de FTIR onde os grupos funcionais presentes na casca do mexilhão dourado foram determinados antes e depois da adsorção de AM.



**Figura 2:** Espectros FTIR da casca do mexilhão dourado antes e depois da adsorção de AM.

**Fonte:** Autor 2020

É visto que o espectro da casca do mexilhão dourado mostrou uma banda de transformação de Fourier característica em  $1.483\text{ cm}^{-1}$ , que foram atribuídas à ligação C–O dos grupos carbonato presentes em abundância na casca. A banda larga em  $3.279\text{ cm}^{-1}$  indicou a presença de ligações de hidrogênio (OH) devido às moléculas de água adsorvidas na superfície da casca do mexilhão dourado. O pico presente na região de  $2.923\text{ cm}^{-1}$  indicou a presença de uma ligação C–H devido à composição proteica do adsorvente [26]. Vibrações observadas na faixa de  $1.647$ ,  $1.448$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  referem-se a ligações de CO carbonato fora do plano e em  $713\text{ cm}^{-1}$  de flexão plana, bem como as vibrações detectadas em  $1.780$  e  $1.082\text{ cm}^{-1}$  relacionado às ligações CO do carbonato íons. Finalmente, as vibrações encontradas no comprimento de onda de  $536\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à ligação Ca–O também presente na estrutura da casca do mexilhão (ARAUJO, 2018). Em relação às vibrações detectadas na casca do mexilhão adsorvido com AM, foi possível afirmar que não houve mudança significativa em relação à casca do mexilhão não adsorvido, no entanto, é possível detectar menos mudanças na faixa de comprimento de onda de  $1.729$  a  $1.585\text{ cm}^{-1}$  e um deslocamento da banda de vibração entre a faixa de  $890$  a  $750\text{ cm}^{-1}$  que são vibrações relacionadas ao C–O, ligação de carbonatos. A partir da análise do FRX, foi possível afirmar que havia uma quantidade significativa de compostos inorgânicos presentes na estrutura da casca do mexilhão. Isto foi confirmado com a análise FRX que detectou uma grande proporção de óxidos e outros materiais inorgânicos no material. Os resultados indicaram óxidos de cálcio e sílica como sendo a maioria das substâncias na estrutura da casca do mexilhão, respectivamente,  $68,6\%$  e  $12,5\%$ . Outros compostos foram encontrados em concentrações de traços ou não eram relevantes para este pesquisador. A análise do potencial zeta da casca do mexilhão dourado é demonstrado na figura 3.



**Figura 3:** Potencial zeta da casca do mexilhão dourado para diferentes pH valores.

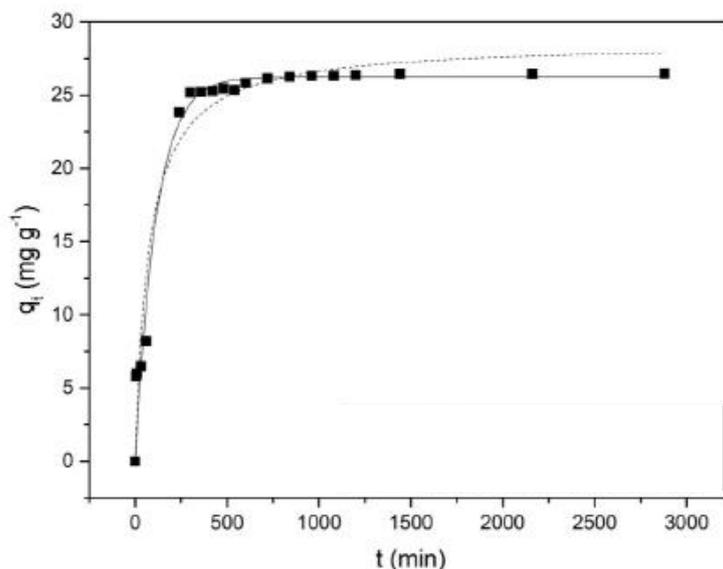
**Fonte:** Autor 2020

Os valores referentes à carga superficial vindo do potencial Zeta para o mexilhão dourado esmagado foram: 28,3, 12,2, 8,8, -0,9, -2,89, -6,97, -14,57, -17,57, -22,8 e -26,43 (mV) em pH variando de 3 a 12, respectivamente. a característica encontrada é principalmente devido à presença de grupos carbonato presente nas conchas.

Como AM é um corante catiônico, um adsorvente eletronegativo seria mais eficaz para remover AM do aquoso solução, desta forma o pH 6,03, que é o pH natural do A solução AM foi usada nos experimentos de adsorção. Nisso pH, a casca do mexilhão dourado é eletronegativamente carregada e não é necessário controlar o pH da adsorção processar.

### 3.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

A figura 4 exhibe os resultados da cinética de adsorção experimentos e os ajustes da pseudo-primeira ordem e modelos de pseudo-segunda ordem para os dados obtidos para AM adsorção. O tempo de agitação variou de 1 a 3.000 min e 50 mg L<sup>-1</sup> da solução AM foi usado em pH 6,03, como previamente estabelecido. Os parâmetros do modelo cinético ajustados aos dados experimentais são mostrados na Tabela 1.



**Figura 4:** Dados cinéticos experimentais e ajuste da capacidade de adsorção de AM pela cocha do mexilhão dourado.

**Fonte:** Autor 2020

Pode ser visto na figura 4 que a adsorção AM não muda após 300 min, alcançando assim o estado de equilíbrio com concentração constante em, aproximadamente, 26,4 mg g<sup>-1</sup>. De acordo com Lonappan et al. 2016, estudou a adsorção AM usando carvão ativado sintetizado a partir de três resíduos diferentes (Tronco de pinus, esterco de porco e papel). Os autores determinaram a capacidade de adsorção de AM nestes carbonos como 1,32, 4,87 e 5,01 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, mostrando que o ouro a casca do mexilhão teve uma capacidade maior quando comparada. Vale destacar que, neste trabalho, o mexilhão dourado as conchas não sofreram modificações antes do processo de adsorção.

**Tabela 1:** Modelos cinéticos para adsorção de AM

Modelos	Parâmetros	MOM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Pseudo-primeira ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	26,261
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,009
	R <sup>2</sup>	0,970
	χ <sup>2</sup>	2,503
Pseudo-segunda ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	28,620
	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	4,721
	R <sup>2</sup>	0,958
	χ <sup>2</sup>	3,553

**Fonte:** Autor 2020

Em relação aos parâmetros dos modelos cinéticos mostrados em Tabela 1, modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentou valores de R<sup>2</sup> maiores que 0,950. No entanto, analisando a capacidade de adsorção calculada e a estatística χ<sup>2</sup>, verificou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem melhor ajustou os dados experimentais. Este modelo indica que a adsorção de AM ao longo do tempo é diretamente proporcional a diferença na concentração de saturação de AM e o locais ativados disponíveis na superfície da concha do mexilhão.

## 4 CONCLUSÃO

A presença de contaminantes como o AM em efluentes descarregado no meio ambiente é uma grande preocupação devido a problemas ambientais e de saúde. Nesse

sentido, este artigo teve como objetivo produzir um adsorvente de baixo custo a partir de mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) concha, um espécime invasivo, para remover o AM de soluções aquosas. Dos resultados coletados de FTIR, espectroscopia de raios-X de dispersão de energia e FRX, não foi possível afirmar que a casca do mexilhão dourado composição predominante de óxidos, característica deste ser vivo. Em relação à adsorção do processo AM, foi possível remover grandes quantidades de AM com uma massa baixa de biossorvente.

## REFERÊNCIAS

- ARAUJO, L.A. Bezerra, C.O. Cusioli, L.F. M.F. Silva, L. Nishi, R.G. Gomes, R. Bergamasco, **Moringa oleifera biomass residue for the removal of pharmaceuticals from water**, J. Environ. Chem. Eng., 6 (2018) 7192–7199.
- AYAWEI, N. A.N. Ebelegi, D. Wankasi, **Modelling and interpretation of adsorption isotherms**, J. Chem., 2017 (2017) 1–11.
- AZZAZ, A.A. Jellali, S. Akrouf, Assadi, H, **Optimization of a cationic dye removal by a chemically modified agriculture by-product using response surface methodology: biomasses characterization and adsorption properties**, Environ. Sci. Pollut. Res., 24 (2017) 9831–9846.
- CRINI, G, BADOT P.M, **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 (2008) 399–447.
- CRINI, G, **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review**, Bioresour. Technol., 97 (2006) 1061–1085.
- HADDAD, M. El A. Regti, M.R. Laamari, R. Slimani, R. Mamouni, S. El Antri, S. Lazar, **Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions**, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 45 (2014) 533–540.
- HO, Y.S. G. McKay, **Pseudo-second-order model for sorption processes**, Process Biochem., 34 (1999) 451–465.
- HO, Y.S. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions**, Scientometrics, 59 (2004) 171–177.
- LONAPPAN, L. T. Rouissi, R. Kumar, S.K. Brar, A. Avalos, M. Verma, R.Y. Surampalli, J.R. Valero, **Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials**, Waste Manage., 49 (2016) 537–544.
- MA, Y.L. Z.R. Xu, T. Guo, P. You, **Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite**, J. Colloid Interface Sci., 280 (2004) 283–288.
- NAMASIVAYAM, C. R. Radhika, S. Suba, **Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith**, Waste Manage., 21 (2001) 381–387.

OLIVEIRA, M.D. D.F. Calheiros, C.M. Jacobi, S.K. Hamilton, **Abiotic factors controlling the establishment and abundance of the invasive golden mussel *Limnoperna fortunei***, Biol. Invasions, 13 (2011) 717–729.

SUMALINOG, D.A.G. S.C. Capareda, M.D.G. de Luna, **Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes**, J. Environ. Manage., 210 (2018) 255–262.

YAO, G.Y. M.Z. Xu, X.H. An, **Concrete deterioration caused by freshwater mussel *Limnoperna fortunei* fouling**, Int. Biodeterior. Biodegrad., 121 (2017) 55–65.

WACHHOLZ, L. R.V. Nunes, J. Broch, C. De Souza, **Possibilidade do uso de Mexilhão Dourado contaminado com metais tóxicos em dietas para frangos de corte**, Rev. ColoAM. Ciência Anim., 9 (2017) 227–235.