

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

DANIELY CARLOS HENRIQUE

CONCHAS DE *Mytella falcata* CALCINADAS COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO
PARA REMOÇÃO EFICIENTE DO ANTIBIÓTICO RIFAMPICINA DE SOLUÇÕES
AQUOSAS

Maceió – AL

2020

DANIELY CARLOS HENRIQUE

CONCHAS DE *Mytella falcata* CALCINADAS COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO
PARA REMOÇÃO EFICIENTE DO ANTIBIÓTICO RIFAMPICINA DE SOLUÇÕES
AQUOSAS

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Alagoas, como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química

Orientador: **Lucas Meili**

Coorientadora: **Alessandra Honjo Ide**

Maceió – AL

2020

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

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

H519c Henrique, Daniely Carlos.

Conchas de *Mytella falcata* calcinadas como adsorvente alternativo para remoção eficiente do antibiótico rifampicina de soluções aquosas / Daniely Carlos Henrique. – 2020.

72 f. : il. color.

Orientador: Lucas Meili.

Coorientadora: Alessandra Honjo Ide.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 59-72.

1. Biossorventes. 2. Antibacterianos. 3. Adsorção. 4. Poluentes químicos. 5. Rifampina. 6. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico. I. Título.

CDU: 543.544-414.5/.7:616.281.9

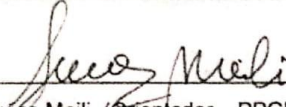
Daniely Carlos Henrique

**Conchas de Mytella falcata calcinadas como adsorvente
alternativo para a remoção eficiente do antibiótico rifampicina
de soluções aquosas**

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

Aprovada em: Maceió, 19 de Fevereiro de 2020.

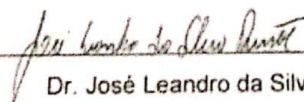
BANCA EXAMINADORA



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



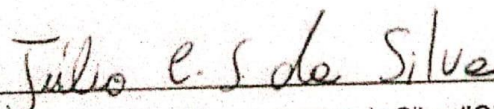
Dr^a. Alessandra Honjo Ide (Coorientadora – PPGMat/UFAL)



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



Prof^a. Dr^a. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL)



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

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus.

À Universidade Federal de Alagoas e ao Laboratório de Processos (LAPRO/UFAL). Aos meus amigos (Daniel Quitella, Pollyana Lins, Ana Amália Ferreira, Luana Tássia, Társila Santos, Kleber Santos, Rafaela Gabriel, Rafael Holanda, Erica Porto, Douglas Rezende, Mateus Ferreira, Brunna Lustosa, Melquisedeque Quitino, Flávio Junior, Danilo Henrique e João Tenório) tenho um carinho imenso por cada um. Ao Dr. José Leandro Duarte pelos ensinamentos e orientações.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Lucas Meili, pela paciência, dedicação e por me acolher na iniciação científica durante os últimos quase 5 anos e no mestrado, de onde tirei muitos aprendizados e descobri afinidade pela área. À minha coorientadora e grande amiga Dra. Alessandra Ide pela paciência, pelo carinho e ensinamentos, muito obrigada por tudo.

À minha família, aos meus pais que são tudo para mim, minha inspiração, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim. Aos meus irmãos (Diogo, Diego, Danilo, Dayse, Deijna e Douglas). Em especial ao meu irmão Diogo que foi em quem me espelhei, que me guiou em todos os momentos da minha vida, agradeço por tudo que fez e ainda faz por mim e pelo amor recebido. As minhas irmãs Dayse e Deijna e meu irmão Douglas pelo amor que tem por mim. À minha cunhada Nathaly que é um anjo de bondade e que me ajudou e me ajuda em muitos momentos e pelo amor que senti por mim. Também não poderia deixar de agradecer aos meus tios e tias: Biza, Antônio, Eunice e a minha prima Elândia pelo carinho e por sempre acreditarem em mim. Ao meu namorado Guglielmo, pelo amor e compreensão. À minha psicóloga Ekatiene.

À Margarete pelo carinho e grande ajuda e ao Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA/CTEC). Agradeço à Profa. Carmem Zanta e ao Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp/IQB). Agradeço, também, à Profa. Simoni Meneghetti e ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR/IQB).

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/ Brasil), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES / Brasil) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL / Brasil).

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para o meu sucesso acadêmico e profissional.

RESUMO

O presente trabalho estudou a viabilidade do uso de conchas de *Mytella falcata* (sururu, um molusco bivalve) como bioissorvente inovador para a remoção do antibiótico rifampicina de soluções aquosas. O material alternativo foi testado nas formas *in natura* e após pirólise e calcinação. Os ensaios preliminares de adsorção permitiram determinar a fração calcinada como a que apresentava melhor seletividade frente ao antibiótico. As análises de 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 (EDS) foram utilizadas para caracterização do adsorvente, mostrando a presença de CaCO_3 residual, principalmente na forma de aragonita e calcita, e uma estrutura porosa com superfície heterogênea caracterizada por partículas arredondadas. Foram realizados diversos ensaios para estudar a influência dos principais parâmetros como que poderiam influenciar o processo adsorvivo, como a dosagem da concha calcinada (0,1; 0,2; 0,3 e 0,5 g) e o pH da solução (3, 7 e 13). O melhor resultado de adsorção foi obtido para 0,2 g e pH 13. Os parâmetros fixos utilizados nos experimentos cinéticos, força iônica e regeneração foram 0,2 g de concha de sururu calcinada, pH da solução 13, velocidade de agitação de 140 rpm e volume de adsorbato de 0,01L e temperatura de 30°C. Os parâmetros utilizados para as isotermas foram os mesmos citados anteriormente, considerando as temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C e tempo de equilíbrio de 30 minutos. Os testes cinéticos mostraram fenômenos de adsorção rápida, que atingiram o equilíbrio entre 30 a 45 minutos. Os dados experimentais obtidos apresentaram o melhor ajuste com o modelo de pseudo-primeira ordem, fornecendo capacidades de adsorção no equilíbrio de 3,05, 4,58 e 7,00 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e percentuais de remoção de $72,37 \pm 0,97$; $82,28 \pm 0,19$ e $82,26 \pm 1,38$ para concentrações iniciais de adsorbato de 50,0; 100,0 e 200,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Dados de equilíbrio mostraram que a capacidade de adsorção da rifampicina dependia levemente da temperatura, provavelmente pelo aumento simultâneo da dessorção da água associada ao aumento da temperatura. As isotermas mostraram um comportamento similar ao modelo de Redlich-Peterson, indicando uma adsorção de multicamada. A análise dos parâmetros termodinâmicos mostrou que a adsorção foi espontânea e levemente endotérmica. Testes experimentais adicionais indicaram que o aumento da força iônica poderia elevar a adsorção de rifampicina no adsorvente selecionado. Finalmente, a regeneração por adsorvente por ultrassom mostrou uma diminuição significativa no desempenho após 5 ciclos de adsorção/dessorção.

Palavras-Chave: Bioissorvente. Remoção de antibióticos. Adsorção. Contaminantes emergentes. Tratamento de água.

ABSTRACT

The present work studied the viability of using *Mytella falcata* shells (*sururu*, a bivalve mollusk) as an innovative biosorbent for the removal of rifampicin antibiotic from aqueous solutions. The alternative material was tested *in natura* and after pyrolysis and calcination. Preliminary adsorption tests allowed to choose the calcined form as the most selective for the antibiotic removal. Scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray-dispersive energy spectroscopy (EDS) were performed in order to characterize the proposed adsorbent, showing the presence of residual CaCO₃, mainly in aragonite and calcite forms, as well as a porous structure with heterogeneous surface characterized by rounded particles. Several assays were carried out to study the influence of the main parameters that could influence the adsorption process, like adsorbent dosage (0.1, 0.2, 0.3 and 0.5 g) and matrix pH (3.0, 7.0 and 13.0). The best adsorption results were obtained for 0.2 g of adsorbent and pH 13.0. Fixed parameters were used in the kinetic, ionic strength and regenerations tests, such as 0.2 g of calcined *sururu* shells, solution pH 13.0, agitation speed of 140 rpm, adsorbate volume of 0.01 L and temperature of 30°C. The parameters employed in the equilibrium studies were the same mentioned before, but also considering the temperatures of 30°C, 40°C, 50°C e 60°C and equilibrium time of 30 min. Kinetic studies evidenced fast adsorption phenomena, attaining the equilibrium between 30 and 45 min. The experimental data obtained presented the best fit with the pseudo-first order kinetic model, providing adsorption capacities in equilibrium of 3.05, 4.58 and 7.00 mg.g⁻¹ and rifampicin removal of 72.37 ± 0.97, 82.28 ± 0.19 and 82.26 ± 1.38 for adsorbate initial concentrations of 50.0, 100.0 and 200.0 mg.L⁻¹, respectively. Equilibrium data showed that the rifampicin adsorption capacity was slightly dependent on the temperature, probably due to the simultaneously increment of water desorption, associated with the temperature increase. The isotherms showed a Redlich-Peterson model behavior, indicating a multilayer adsorption. The analysis of thermodynamic parameters showed that adsorption was spontaneous and lightly endothermic. Additional experimental tests indicated that increasing the ionic strength of the adsorbate solution can help the rifampicin adsorption onto the selected adsorbent. Finally, adsorbent regeneration by sonication revealed a significant decrease in the performance after 5 adsorption/desorption cycles.

Keywords: Biosorbent; Antibiotic Removal; Adsorption; Emerging contaminants; Water Treatment.

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Rendimento de acordo com o processo de pirólise	20
Tabela 2 – Diferença entre a quimissorção e fisissorção.....	21
Tabela 3 – Etapas referentes ao processo de adsorção	22
Tabela 4-Relação entre o fator de separação e os tipos de isothermas.....	26
Tabela 5 - Espectroscopia de energia dispersiva por raios X de conchas de <i>Mytella falcata</i> calcinadas.....	45
Tabela 6-Parâmetros cinéticos obtidos dos ajustes dos dados experimentais da adsorção de rifampicina em concha de <i>Mytella falcata</i> calcinada aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	49
Tabela 7 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das isothermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips	51
Tabela 8 – Comparação da eficiência de remoção de rifampicina por diferentes tecnologias; capacidade de adsorção da rifampicina por diferentes adsorventes e desempenhos de adsorventes à base de carbonato de cálcio.....	52
Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de rifampicina por conchas de <i>Mytella falcata</i> calcinadas.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sururu (<i>Mytella falcata</i>).....	18
Figura 2 – Descarte inadequado da concha de sururu no bairro do Vergel do Lago – Maceió/AL	19
Figura 3 – Tipos de isotermas de adsorção.....	25
Figura 4 – Estrutura molecular da rifampicina.....	31
Figura 5 - Espectro de UV-Vis da rifampicina.....	33
Figura 6 - Esquema da planta piloto utilizada no processo de pirólise da concha de sururu ...	34
Figura 7 – Resumo gráfico dos testes de afinidade da concha calcinada, in natura e pirolisada	39
Figura 8 – Resultados obtidos nas análises de caracterização da concha de <i>Mytella falcata</i> . - A - Análise termogravimétrica. B - Difração de raios X (XRD). C- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). D - Carga no ponto de zero (pH _{PZC}).....	43
Figura 9 – Micrografias obtidas da análise das conchas de sururu in natura, pirolisadas e calcinadas.....	44
Figura 10 – Figura 10 - Efeito do tipo de adsorvente (A), dosagem de adsorvente (amostra calcinada) (B) e pH da matriz (usando amostra calcinada) (C) na adsorção de rifampicina nas conchas de <i>Mytella falcata</i>	47
Figura 11-Quantidade de rifampicina adsorvida em conchas de <i>Mytella falcata</i> calcinadas em função do tempo e ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (C ₀ = 50.100 e 200 mg.L ⁻¹).....	48
Figura 12 – Ajuste dos dados experimentais da adsorção de rifampicina em concha de <i>Mytella</i> <i>falcata</i> calcinada ao modelo de difusão intrapartícula (C ₀ = 50.100 e 200 mg.L ⁻¹).....	49
Figura 13 – Concentração de rifampicina adsorvida por conchas de <i>Mytella falcata</i> calcinadas no equilíbrio em função da concentração inicial (C ₀ = 10 a 200 mg.L ⁻¹) sob diferentes temperaturas, 30°C (A), 40 C (B), 50°C (C) e 60°C (D), e ajuste dos dados experimentais ...	53
Figura 14 – Efeito da força iônica na remoção da rifampicina da água por conchas calcinada de <i>Mytella falcata</i>	55
Figura 15 – Eficiência de remoção de rifampicina após ciclos de adsorção/dessorção em conchas de <i>Mytella falcata</i> calcinadas.....	56

LISTA DE SIGLAS

RNA	Ácido Ribonucleico
ETARs	Estações de tratamento de águas residuais urbanas convencionais
MPA	Ministério da Pesca e Aquicultura
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
XRD	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X
TGA DrTGA	Ánálises termogravimétricas
pH _{PCZ}	Ánálise do ponto de carga zero
CEC	Concelho Estadual de Cultura de Alagoas
CELMN	Complexo estuarino lagunar mundaú-manguaba
PEs	Poluentes emergentes
UV-Vis	Ultravioleta visível
LASSOP	Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos
TECNANO	Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de substância Ativas
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
LTBA	Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos
LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores

LISTA SIMBOLOS

H ₂	Gás hidrogênio
CO ₂	Gás dióxido de carbono
CH ₄	Gás metano
kJ.mol	unidade da variação de Gibbs
C ₀	Concentração inicial
C _f	Concentração final
m	Massa
V	Volume
L	Litro
q _e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
k ₁	Constante de velocidade da equação pseudo-primeira ordem
k ₂	Constante de velocidade para o modelo de pseudosegunda ordem
k _i	Constante da velocidade de difusão intrapartícula
C	Constante que fornece informações sobre a espessura da camada limite.
C _e	Concentração do adsorbato no equilíbrio
g	Gramas
KL	Constante da isoterma de Langmuir
RL	Parâmetro de equilíbrio
KF	Constante da isoterma de Freundlich
(L.g ⁻¹) ^{1/n}	unidade da constante da isoterma de Freundlich
q _{máx}	Quantidade máxima de adsorção
KS	Constante de equilíbrio do modelo da isoterma de Sips
L.mg ⁻¹	unidade da constante da isoterma de Langmuir
ms	Expoente do modelo da isoterma de Sips.
KR	Constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson
aR	Constante da isoterma de Redlich-Peterson
β	Expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson
R ²	Coefficiente de determinação
ARE	Erro relativo médio
y _{exp}	Valor experimental
y _{mod}	Valor previsto pelo modelo
np	Número de parâmetros do modelo
n	Número de pontos experimentais
ΔG°	Energia livre de Gibbs
ΔH°	Variação de entalpia
ΔS°	Entropia
K	Kelvin
R	Constante universal de gás
mA	Miliampere
kV	Quilovolt
KBr	Brometo de potássio
HCl	Cloreto de hidrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
CaO	Oxido de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CO ₃	Trióxido de carbono

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.1.1 Objetivos Específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Sururu	18
3.2 Pirólise.....	19
3.3 Calcinação	20
3.4 Adsorção.....	20
3.4.1 Cinética de adsorção	22
3.4.2 Isoterma de adsorção	24
3.5 Avaliações estatísticas	28
3.6 Parâmetros Termodinâmicos	28
3.7 Poluentes emergentes	29
3.7.1 Rifampicina.....	30
4 MATERIAS E MÉTODOS	33
4.1 Materiais	33
4.1.1 Adsorbato.....	33
4.1.2 Adsorvente.....	33
4.2 Caracterização do adsorvente	35
4.2.1 Difração de raios X (XRD).....	35
4.2.2 Análises termogravimétricas (TGA e DrTGA)	35
4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	36
4.2.4 Microscopia de varredura (SEM)	36
4.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS).....	36
4.2.6 Ponto de carga zero (pHPZC).....	36
4.3 Ensaio de adsorção.....	37
4.3.1 Ensaio de afinidade e avaliação de alguns parâmetros que influenciam a adsorção	37

4.3.2	Cinética de Adsorção	37
4.3.3	Isotermas de Adsorção.....	38
4.4	Parâmetros termodinâmicos	40
4.5	Estudo da força iônica	40
4.6	Regeneração do adsorvente	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES		41
5.1	Caracterização do adsorvente	41
5.2	Ensaio de adsorção.....	45
5.2.1	Ensaio de afinidade e avaliação de alguns parâmetros que influenciam a adsorção...	45
5.3	Cinética de adsorção.....	47
5.4	Isotermas de adsorção.....	50
4.1	Parâmetros termodinâmicos	54
4.2	Estudo da força iônica	54
4.3	Regeneração do adsorvente	55
6 CONCLUSÕES.....		57
REFERÊNCIAS		60
TRABALHOS PUBLICADOS.....		73

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias e produtos é responsável pela melhora da qualidade de vida da população. Entretanto, o descarte final dos efluentes gerados pelas indústrias e os esgotos domésticos quando não é devidamente tratado, pode causar contaminação ao ambiente, causando danos à saúde humana e à biota. Nas últimas décadas, a preocupação relacionada aos impactos ambientais causados pela presença de novos compostos com efeitos desconhecidos (poluentes emergentes) nas águas residuais, subterrâneas e superficiais tem sido um assunto de grande relevância (OLIVEIRA, 2015).

Os poluentes emergentes referem-se a compostos químicos encontrados em efluentes urbanos e industriais, e estão presentes numa variedade de produtos comerciais como de higiene pessoal, hormônios sintéticos, agrotóxicos, fármacos, entre outros compostos (SILVA e COLLINS, 2011).

Os sistemas convencionais de tratamento não são tão eficientes para promover a remoção completa destes compostos, sendo necessário o desenvolvimento de outros processos que possibilitem esta remoção (MEILI, et al., 2017). Dentre os métodos de tratamento, a adsorção é um processo que vem sendo bastante estudado e utilizado no tratamento de efluentes contendo poluentes emergente, por apresentar alta seletividade, a nível molecular, demonstrando, assim, uma ótima eficiência do tratamento desses resíduos (LINS et al., 2020).

A adsorção possui muitas aplicações tecnológicas e é uma técnica bem conhecida por diversos estudos, principalmente focados na compreensão fenomenológica do efeito dos parâmetros do processo. O mecanismo de separação de um poluente da matriz da água por adsorção é baseado em uma série de fenômenos de transferência de massa, nos quais inicialmente o soluto se move dentro da solução, depois difunde-se no líquido ao redor da partícula adsorvente, logo após difunde-se no líquido da solução entra dentro dos poros e, finalmente, atinge uma condição de equilíbrio na superfície do adsorvente (isto é, adsorção / dessorção) (SANGHI, et al., 2002, PLAZINSKI, et al., 2009).

O projeto e a otimização de uma intervenção de adsorção requerem um conhecimento preciso do efeito dos principais parâmetros operacionais, bem como do mecanismo de adsorção, que envolve a interação entre as propriedades do adsorvente e do adsorbato. Além disso, os processos de adsorção ainda têm alguns problemas a serem resolvidos, principalmente em termos de eficiência e sustentabilidade. Por exemplo, a busca de materiais adsorventes de fontes novas e inexploradas, as sínteses de adsorventes de baixo custo e materiais capazes de remover contaminantes perigosos específicos com alta eficiência representam alguns dos alvos mais

desafiadores do cenário científico atual, para viabilizar custos e tratamentos eficazes de água (MEILI, et al., 2018).

Ouricuri (*Syagrus coronata*) (MEILI, et al., 2017 e SILVA, et al., 2019), palmeira *foxtail* (*Syagrus oleracea*) (SANTOS, et al., 2019), palmito *foxtale* (*Wodyetia bifurcata*) (SANTOS, et al., 2019), sementes de mamão (PAZ, et al., 2013, Weber, et al., 2013), casca de *Cedrella fissilis* (GEORGIN, et al., 2019), bioissorventes à base de sericina e alginato (SANTOS, et al., 2018), casca de tamarindo (SAHA, et al., 2010), cacto de pera espinhosa (*Opuntia ficus indica*) (BARKA, et al., 2013), biomassa de *Arthrospira platensis* (MITROGIANNIS, et al., 2015), casca de jujuba (EL MESSAOUDI, et al., 2016), biocompósito quitosana-lisozima (RATHINAM, et al., 2018), cascas de nozes pecan (TORRES-PÉREZ, et al., 2018) são exemplos de fontes naturais a partir das quais materiais adsorventes podem ser obtidos ou produzidos. Além disso, vários adsorventes derivados de moluscos também foram propostos para os mesmos fins (HOSSAIN, et al., 2013, OTERO, et al., 2015, HOSSAIN, et al., 2015, YOUSEFI, et al., 2015, GARRIDO-RODRIGUEZ, et al., 2014 e EL HADDAD, et al., 2014).

Em particular, a espécie *Mytella falcata* atrai a atenção de pesquisadores brasileiros devido à elevada disponibilidade e ao potencial poluidor que sua exploração e posterior descarte apresentam. A coleta desse molusco para uso na gastronomia gera grandes quantidades de resíduos sólidos, quase todos formados pelas conchas, que são descartadas inapropriadamente, causando sérios problemas ambientais (SILVA, et al., 2017). De acordo com o Ministério da Pesca e Aquicultura (Brasil), a pesca de *Mytella falcata* atingiu 2.133,3 t em 2011 e 217,9 t foram produzidas no estado de Alagoas (MPA, et al., 2015).

Em um trabalho anterior, as conchas de *Mytella falcata in natura*, moídas e secas a 60°C por 8 h foram usadas como agente adsorvente para remover o corante azul de metileno da água, permitindo obter resultados promissores (SILVA, et al., 2017). No entanto, a caracterização do adsorvente e a análise dos dados de adsorção destacaram que uma ativação adicional do material poderia melhorar significativamente as propriedades físico-químicas do adsorvente e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção e de remoção de poluentes.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade das conchas de *Mytella falcata*, tanto na forma *in natura* quanto após o tratamento de ativação, realizado por pirólise ou calcinação, para a remoção do antibiótico rifampicina. Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (XRD) e espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS). Foram ainda realizados ensaios para

avaliar a cinética e as isotermas de adsorção e calcular os parâmetros termodinâmicos associados ao processo. Além disso, a influência da força iônica do meio na adsorção de rifampicina também foi investigada, bem como a regeneração *in situ* do adsorvente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade do uso da concha de sururu (*Mytella falcata*) na remoção de rifampicina de soluções aquosas, via adsorção.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Realizar testes de afinidade utilizando a concha de sururu após diferentes tratamentos (*in natura*, pirolisada e calcinada) em solução de rifampicina;
- Avaliar a influência dos principais parâmetros que podem afetar o processo de adsorção, como dosagem, pH do meio e concentração do adsorbato;
- Estudar a cinética de adsorção, verificando qual modelo cinético melhor representa o fenômeno (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber - Morris);
- Analisar o equilíbrio de adsorção e ajustar os dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freudlich, Sips e Redlich-Peterson;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos (energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°));
- Investigar a influência da força iônica no processo de adsorção;
- Estudar a regeneração em batelada do agente adsorvente utilizando banho ultrassom.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção serão abordados os aspectos teóricos relevantes ao entendimento do trabalho.

3.1 Sururu

A produção do sururu (*Mytella falcata*) (Figura 1) no estado de Alagoas envolve a extração proveniente do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMN). Sua importância econômica e cultural para a população é tamanha, que o Concelho Estadual de Cultura de Alagoas (CEC) transformou o sururu em patrimônio material do estado de Alagoas em 2014 (CEC,2014).

Figura 1 – Sururu (*Mytella falcata*)



Fonte: Autor, 2020

Dessa forma, a produção gera grandes quantidades de resíduos que normalmente são descartados no próprio local de coleta, criando ambientes propícios para o desenvolvimento de doenças, além de contribuir para a poluição visual no local, prejudicando o turismo e o comércio da região (RIMAR e LIMA, 2013). A Figura 2 mostra o descarte inadequado das conchas de sururu no bairro do Vergel do Lago-Maceió/AL.

Segundo Coutinho et al. (2014), em Alagoas são produzidos em média 21 toneladas de molusco por dia, sendo destas, 2,5 toneladas de filé e o restante de concha. Dependendo do

tamanho do molusco, para cada quilo de filé são necessários entre 8 a 20 quilos de sururu com concha.

Figura 2 – Descarte inadequado da concha de sururu no bairro do Vergel do Lago – Maceió/AL



Fonte: Autor, 2020

De acordo com Petrielli (2008), em alguns países, os resíduos da maricultura têm um destino mais adequado, como no uso de materiais de construção (argamassas), aplicação na indústria farmacêutica (suplemento alimentar para reposição de cálcio) e na remoção de fosfato em águas residuais.

3.2 Pirólise

A pirólise é um processo endotérmico de decomposição térmica sem a presença de oxigênio. Esse processo é classificado como de óxido-redução que produz carvão devido à redução de componentes da biomassa, em que parte do material é reduzida a carbono enquanto outros são oxidados e hidrolisados dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (ISAHAK et al, 2012 e LABEGALINI et al, 2013).

Segundo Castro (2013), na pirólise de biomassa, os produtos gasosos formados são gases não condensáveis, como H_2 , CO_2 , CH_4 ; os de natureza líquida são o bioóleo ou alcatrão e os sólidos, os biocarvões, sendo que o rendimento desses produtos depende das condições de pirólise, como tempo de residência e temperatura (Tabela 1).

Tabela 1 – Rendimento de acordo com o processo de pirólise

TIPO DE PIRÓLISE	PARÂMETROS DE SÍNTESES	DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS		
		Sólido	Líquido	Gás
	Temp(°C)/Tempo/Taxa(°C/min)			
Pirólise Lenta	400/ horas-dias/ muito baixa	35	30	35
Pirólise Intermediária	500/ 10-20s/ -	20	50	30
Pirólise Rápida	500/ 1s/ muito alta	12	75	13
Pirólise tipo Gaseificação	800/ longo/ alta	10	5	85
Pirólise Convencional	600/ 5-30 min/baixa	-	-	-

Fonte: Adaptado de Brigwater, 2012

3.3 Calcinação

A calcinação é um processo endotérmico que envolve a reação de decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3) em cal ou óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (MIKULČIĆ, 2011), como na reação 1. Esta reação, quimicamente bem estabelecida e irreversível.



A reação de calcinação em fornos calcinadores pode ser dividida em três fases: de acordo com Mikulčić (2011), a primeira fase está relacionada a troca térmica de calor entre gases do calcinador e a partícula de calcário, que ocorre por radiação e convecção, elevando a temperatura de calcinação entre 600°C à 900°C. A segunda fase ocorre quando a temperatura de calcinação é atingida, nesse caso a pressão de dióxido de carbono produzido pela decomposição do calcário na superfície da partícula é maior que a pressão parcial do dióxido de carbono no gás liberado, formando uma camada de CaO ao redor do núcleo do calcário. E na terceira fase, por condução, o calor passa pela camada porosa, aumentando assim a temperatura interna das partículas, o que causa uma contínua calcinação. O gás carbônico gerado difunde pela camada porosa e chega à superfície da partícula e é liberada por convecção para o calcinador.

3.4 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária na qual ocorre a transferência de massa de determinadas substâncias presentes na fase fluida (adsorvato) para a superfície de sólido (adsorvente), possibilitando a separação dos componentes da fase fluida. (YAGUB et al., 2014).

A classificação da adsorção vai depender do tipo de força de interação entre o adsorvente e o adsorvato, sendo denominada quimissorção se o processo for seletivo e irreversível. Neste

caso, as ligações entre a molécula e o sólido são fortes, com transferência de elétrons. Já a fisissorção é baseada em uma interação eletrostática fraca, normalmente do tipo Van der Waals que pode ser reversível de acordo com as condições de pressão e temperatura do sistema (YAGUB et al., 2014).

Além das forças de Van der Waals, outras forças capazes de promover a remoção do adsorvato do fluido são as ligações de hidrogênio e as interações dipolo-dipolo (YAGUB et al., 2014). A Tabela 2 mostra a diferença entre a fisissorção e quimissorção.

Tabela 2 – Diferença entre a quimissorção e fisissorção

PROPRIEDADES	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Forças entre adsorbato e adsorvente	Fracas- tipo Van der Waals	Fortes-de natureza química
Temperatura de ocorrência	Predomina em baixa temperatura	Ocorre em geral em temperaturas elevadas
Natureza do adsorbato (gás)	Não seletiva	Seletiva
Calor de adsorção	Valor pequeno em torno de 20 kJ.mol	Apresenta valores elevados
Velocidade do processo	Alcança rápido o equilíbrio	A adsorção é um processo mais lento
Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível
Energia de ativação	Tem valor pequeno	Valores da ordem de grandeza da energia das reações químicas
Número de camadas	Várias camadas-multicamadas	Uma camada- monocamadas

Fonte: Ruthven, 2008.

Segundo Nascimento et al. (2014), a intensidade e a facilidade da adsorção dependem de três fatores: a natureza química do adsorvato, a natureza sólida do adsorvente e a natureza do ambiente. A adsorção pode ser afetada se pelo menos um desses fatores sofrer alguma mudança. Além disso, o processo adsorvativo pode ser representado por cinco etapas, das quais uma ou mais etapas permitem controlar quando as moléculas do solvente são adsorvidas e a sua quantidade sobre a superfície do soluto. Os passos estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 – Etapas referentes ao processo de adsorção

ESTÁGIOS DA ADSORÇÃO	DESCRIÇÃO
1	Transferência do soluto a partir da solução para uma superfície
2	Transporte do soluto pela superfície do adsorvente
3	Transferência do soluto a partir da superfície do adsorvente para os sítios ativos intrapartículas
4	Interação da molécula do soluto com os sítios ativos do adsorvente
5	Estágio de dessorção

Fonte: Cochrane et al., 2006

A quantidade adsorvida (q_t) em mg.g^{-1} e o percentual de remoção podem ser calculados utilizando as Equações (1) e (2).

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

$$\% R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Sendo: q_t a quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}); C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}); C_f a concentração final do adsorvato (mg.L^{-1}); m a massa de adsorvente (mg) e V o volume da solução (L).

3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção determina a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, e o tempo de equilíbrio no processo adsorvativo. De acordo com Schimmel (2008), a velocidade de adsorção depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração).

Para sistemas de tratamento de efluentes em batelada, o estudo cinético é muito importante, podendo-se definir o tempo de equilíbrio e a velocidade com que ocorre a operação de adsorção, prevendo o comportamento do processo estudado. Para isso, é importante ajustar os dados experimentais aos modelos cinéticos, sendo os mais utilizados para estudar esse comportamento os de pseudo primeira-ordem (S. LAGERGREN, 1898) (MATOUQ et al., 2015; RUSSO et al.,

.2015), pseudo segunda-ordem (HO et al., 1998 e HO et al., 1999) e de Weber-Morris (WEBER - MORRIS et al., 1963).

3.4.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem determina que a velocidade de adsorção é proporcional aos números livres de sítios ativos do adsorvente (RUSSO et al., 2015). Esse modelo define também que apenas uma etapa é determinante para a velocidade de adsorção (LAGERGREN, 1898). A expressão que define o modelo pseudo - primeira ordem é representada pela Equação 4

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (3)$$

Sendo, q_t é a quantidade adsorvida no tempo (mg.g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_1 é a constante de velocidade da equação pseudo-primeira ordem ($\text{g}^{-1}\text{mg.min}^{-1}$) e t o tempo (minutos).

3.4.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem propõe que a adsorção ocorre em duas etapas: uma difusão externa e a difusão entre os poros do adsorvente A expressão desse modelo na forma não linear é representada pela Equação 5.

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

Onde, q_t é a quantidade adsorvida no tempo (mg.g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade para o modelo de pseudo segunda ordem ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$).

3.4.1.3 Modelo de Weber e Morris

Segundo Miranda (2010), a difusão intrapartícula é um processo que normalmente ocorre em adsorventes que apresentam uma superfície de elevada porosidade, fazendo com que o adsorvato penetre no interior desses poros. O modelo de difusão intrapartícula pode ser representado pela seguinte expressão (equação de Weber-Morris, Equação 5).

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

Onde: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}); k_i é a constante da velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$); t = tempo (min) e C (mg.g^{-1}): uma constante que fornece informações sobre a espessura da camada limite.

O valor de k_i pode ser obtido pela inclinação da reta e o valor de C pela intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{\frac{1}{2}}$. O processo de difusão envolve vários seguimentos de retas em que cada equação da reta corresponde a uma fase da adsorção. O equilíbrio é alcançado quando a quantidade adsorvida q_t (mg.g^{-1}) forma uma linha horizontal e não sofre mudanças com o tempo. O modelo intrapartícula sugere que se o primeiro estágio de reta possuir coeficiente linear (C) igual a zero, ou seja, a reta passar pela origem, então a adsorção é controlada pela difusão intraporo. Porém, a adsorção pode ser controlada pela difusão intrafilme, caso o coeficiente seja diferente de zero (WEBER;1963).

Quando C é igual a zero e a linha reta passa pela origem, a difusão intrapartículas é a etapa limitante da adsorção. Quando o valor de C é positivo, isso indica que uma ou mais etapas influenciam a adsorção, por exemplo a difusão no filme líquido e dentro da partícula (SANTOS et al., 2019, ÖZER et al., 2006, YANG et al., 2014).

3.4.2 Isoterma de adsorção

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de moléculas adsorvidas (q_e) e a concentração das moléculas em solução (c_e), no equilíbrio. O (q_e) pode ser calculado pela Equação 6.

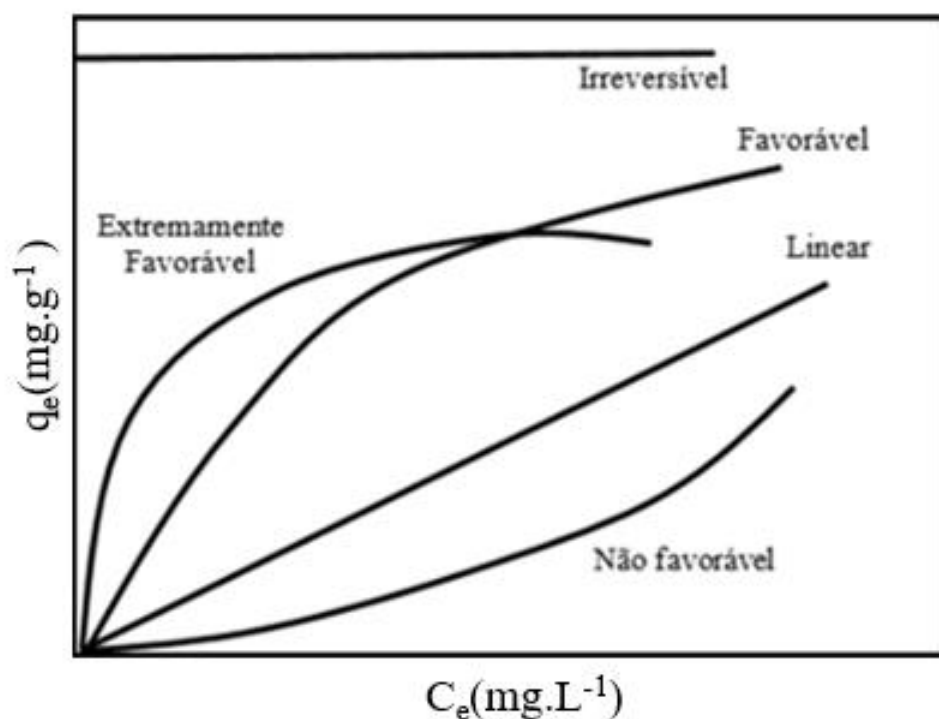
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (6)$$

Onde, C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}), V é o volume da solução (L), m é a massa de adsorvente (g) e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}).

A determinação das isotermas é de fundamental importância, pois sua forma explica o comportamento e a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Na Figura 3 estão representados os tipos mais comuns de isotermas. Sendo a concentração de equilíbrio em solução (C_e), dada em mg.L^{-1} , e a quantidade de soluto retido no adsorvente (q_e), apresentada em mg.g^{-1} .

Conforme a Figura 3, a isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvente. As isotermas côncavas são as ditas favoráveis, pois grandes quantidades de substâncias podem ser adsorvidas em baixas concentrações da solução. As isotermas convexas são as desfavoráveis, ocasionada pela baixa capacidade de remoção em concentrações baixas. No entanto, as isotermas desfavoráveis são importantes para entender o processo de dessorção (McCABE et al., 1993).

Figura 3 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe et.al, 1993

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi a primeira a propor que no processo de adsorção ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea e admite algumas hipóteses: todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente; cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula; a energia de adsorção de cada sítio é igual; quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas (LANGMUIR, 1918; CUSSLER E.L, 1997).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 8 (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Onde, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $q_{\text{máx}}$ a quantidade máxima de cobertura em monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L a constante da isoterma de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

De acordo com Erdogan et al, (2005), utilizando o parâmetro de equilíbrio (R_L), é possível prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se o processo é favorável ou desfavorável. O parâmetro de equilíbrio é calculado pela Equação 8.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (8)$$

A relação entre o parâmetro R_L e as características do processo de adsorção estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 – Relação entre o fator de separação e os tipos de isotermas

FATOR DE SEPARAÇÃO	TIPO DE ISOTERMA
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de Erdogan et al, 2005

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é baseado numa equação empírica, apresentada na Equação 9 (FREUNDLICH, 1907), em que a adsorção ocorre em multicamada, com distribuição não uniforme de calor (EL HADDAD et al., 2014).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

Na qual, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_F é a constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). $(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{1/n}$, C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade. K_F e $1/n$ indicam a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente, valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (RIMAR, 2013). Valores de n maiores (menores valores da relação $1/n$) implicam em uma interação mais forte entre o adsorvente e o adsorbato, já para n igual a 1 indica que a adsorção

é linear, implicando que a energia de adsorção é idêntica para todos os sítios (FEBRIANTO et al., 2009). A expressão 10, representa a forma linearizada de Freundlich

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

3.4.2.3 Isoterma de Sips

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich (FOO et al., 2010), contornando a limitação do aumento da concentração do adsorvato associado ao modelo de Freundlich.

Em baixas concentrações de adsorbato, o modelo de Sips reduz-se a isoterma de Freundlich, enquanto em altas concentrações, reduz-se a isoterma de Langmuir, caracterizando adsorção em monocamada (HAMDAOUI et al., 2007). A expressão 11 representa a equação de Sips (YANG, 1987):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^{m_s}}{1 + K_S C_e^{m_s}} \quad (11)$$

Sendo, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_S é a constante de equilíbrio do modelo da isoterma de Sips ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), m_s é o expoente do modelo da isoterma de Sips.

3.4.2.4 Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é formado por uma equação empírica com três parâmetros e representa o equilíbrio de adsorção em uma elevada faixa de concentrações podendo ser utilizada em sistemas homogêneos e heterogêneos (PICCIN et al., 2009). A adsorção das moléculas do adsorbato ocorre em monocamada não ideal do adsorvente (HAMDAOUI et al., 2007). A expressão 12 representa a Equação da isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959):

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (12)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}), K_R é a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson (L.mg^{-1}), a_R é a constante da isoterma de Redlich-Peterson ($(\text{L.mg}^{-1})^\beta$) e β é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson.

3.5 Avaliações estatísticas

A qualidade do ajuste dos dados pode ser verificada por ferramentas estatísticas como o coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo médio (ARE), representado nas equações 13 e 14, respectivamente (PICCIN et al., 2017).

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

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

onde y_{exp} é o valor experimental, y_{mod} é o valor previsto pelo modelo, n_p é o número de parâmetros do modelo e n é o número de pontos experimentais.

3.6 Parâmetros Termodinâmicos

A obtenção dos parâmetros termodinâmicos é importante por apresentarem informações valiosas sobre o processo adsorvivo, tais como energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°).

A energia livre de Gibbs analisa a espontaneidade do processo de adsorção. Quando ΔG° é positivo, o processo não é espontâneo. Por outro lado, quando é negativo, é espontâneo. A variação de entalpia positiva indica que o sistema recebeu calor da vizinhança, sendo o processo endotérmico. Já quando esse valor é negativo, o sistema perdeu calor, ou seja, é exotérmico. A entropia avalia o grau de liberdade da interface sólido-líquido durante o processo (GOMES, K. 2011).

Para avaliar os parâmetros termodinâmicos do processo e investigar o mecanismo de adsorção, os valores de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia foram estimados usando as seguintes equações 15 e 16 e 17. Igualando as equações 15 e 16, obtemos a equação 17. Construindo o gráfico $\ln(K_e)$ versus $1/T$, a variação de ΔH° e ΔS° e determinada por meio da inclinação da reta (coeficiente angular) e pela interseção desta com o eixo das ordenadas

(coeficiente linear), respectivamente (DOTTO et al., 2013, MILONJIĆ et al., 2007, WEI et al., 2018).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (15)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (16)$$

$$\ln(k_e) = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (17)$$

Onde R (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹) é a constante universal de gás, T (K) é a temperatura absoluta e K_e é a constante de equilíbrio do modelo isotérmico que melhor se ajustou aos dados experimentais. Então a constante k_e utilizada foi a do modelo de Redlich-Peterson.

Para construção do gráfico, a constante K_e deve ser adimensional, como K_e é expresso em L.mol⁻¹, L.g⁻¹ ou L.mg⁻¹, deve-se multiplicá-lo por um fator de correção. De acordo com Milonjic (2007), quando o valor de K é expresso em L.mol⁻¹, podemos multiplicá-lo por 55,55 mol.L⁻¹, equivalente ao número de mols da água por litro de solução. No entanto, quando K for expresso em L.g⁻¹, basta multiplicá-lo pela densidade da água (aproximadamente 1000 g.L⁻¹).

3.7 Poluentes emergentes

Poluentes emergentes (PEs) são definidos como substâncias químicas, normalmente não contempladas nos programas de monitoramento de águas tradicionais, mas que apresentam potencial para entrar no meio ambiente e causar efeitos nocivos tanto à biota quanto à saúde humana (EU, 2008).

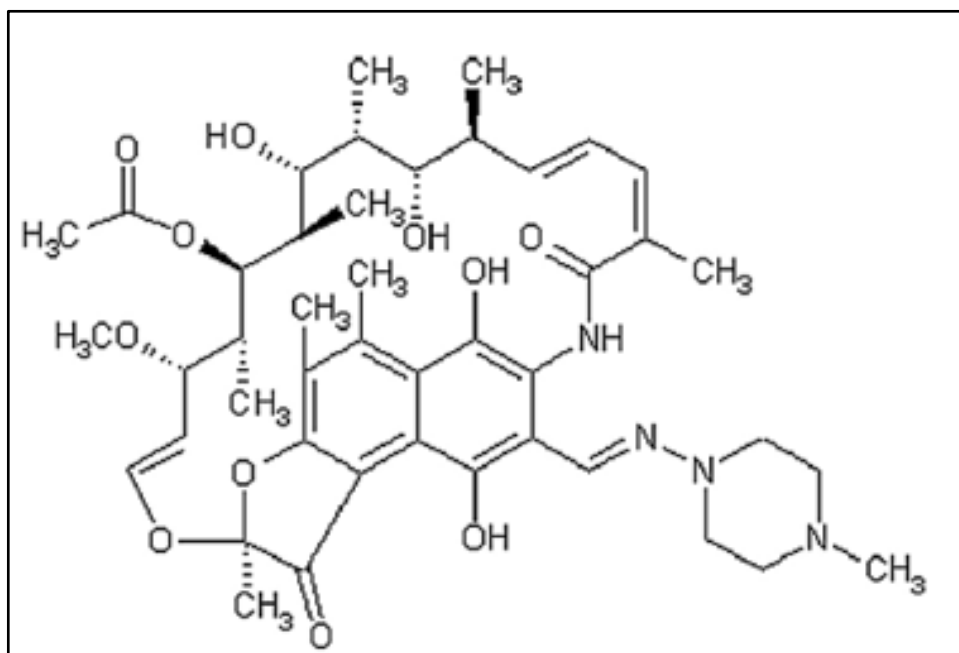
As atividades antrópicas são as responsáveis pela geração desses resíduos, que são oriundos principalmente do lançamento de efluentes domésticos brutos ou que foram ineficientemente tratados e dos produtos das indústrias química, farmacêutica, petroquímica, mineral dentre outras (NÖDLER et al., 2016, PEREIRA et al., 2015). De acordo com Esplugas et al., (2007), umas das principais rotas de entrada de resíduos farmacêuticos em corpos de água seria através do descarte de esgotos domésticos tratados ou não. O tratamento inadequado desses contaminantes pode causar danos à saúde, mesmo quando detectado em quantidades muito pequenas variando de nanogramas a microgramas por litro. (PILLIÈRE, 2008; REIS FILHO et al, 2007).

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas mostrando a presença de contaminantes emergentes de diferentes classes em águas de abastecimento público (STUMPF et al, 1997), tais como hormônios e produtos de higiene pessoal (MACHADO et al, 2016, TORRES et al, 2015, SOLANO et al, 2015, JARDIM et al, 2012, LOPES et al, 2010 e MELO et al, 2010), fármacos (CALDAS et al, 2013), pesticidas e produtos industriais (MACHADO et al, 2016, SOLANO et al, 2015, CALDAS et al, 2013, MONTAGNER et al, 2014 e DELMONICO et al, 2014). Silva e colaboradores estudaram a presença de compostos usados como filtros UV em protetores solares, em amostras de mananciais (DA SILVA, et al, 2015). Schwanz et al., (2016), investigou a ocorrência de 16 compostos perfluorados (PFCs) em água envazada, produtos farmacêuticos, incluindo ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, cetoprofeno, naproxeno, gemfibrozil e fenofibrato; hormonas sexuais femininas, incluindo estradiol, etinilestradiol e estrona; Filtros UV, incluído Cânfora de 4-metilbenzilideno e octilmetoxicinamato; e cafeína (IDE et al, 2017), 35 compostos entre eles organotinas foram detectado em estações de tratamento de águas residuais parisienses (MAILLER et al, 2017).

3.7.1 Rifampicina

A rifampicina (Figura 4) é um antibiótico que possui uma estrutura complexa, composta por uma ponte alifática que conecta duas posições não adjacentes de um núcleo aromático. Esta substância é o principal medicamento para a cura da tuberculose, o que requer um tratamento a longo prazo (6-9 meses) com doses elevadas. Além disso, a rifampicina tem sido utilizada como auxiliar no tratamento de pacientes imunossuprimidos. Assim, é um medicamento essencial nos cuidados básicos da saúde.

Figura 4 – Estrutura molecular da rifampicina



Fonte: Autor, 2020

A rifampicina atua como inibidor da síntese de RNA, ligando firmemente a RNA-polimerase, impedindo a renovação celular e a formação de constituintes vitais, sendo um antibiótico muito potente. Após a ingestão, o excesso dessa droga é eliminado pelo homem através da urina que chega às águas residuais, e pode ser encontrado em efluentes tratados devido à incapacidade das estações de tratamento de águas residuais urbanas convencionais (ETARs) em removê-la com eficiência (DUARTE et al., 2018, LIN et al., 2020, CAI et al., 2019, DEHNAVI et al., 2019, ABBASI et al., 2018, TUPIN et al., 2010, ARPIN et al., 2016 e ZHANG et al., 2017). De acordo com Lin (2019), concentrações de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de rifampicina foram encontradas em estação de tratamento de águas residuais na China.

Portanto, a pesquisa de métodos de remoção novos e eficientes para micropoluentes emergentes, como a rifampicina, atraiu a atenção de muitos pesquisadores em todo o mundo, e diferentes métodos de remoção foram relatados na literatura (DUARTE et al., 2018, ZANTA et al., 2010, ACERO et al., 2016, MARTINEZ, et al., 2016, PAN, et al., 2015, BRILLAS, et al., 2014, MUNOZ, et al., 2012, KIM PHUONG, et al., 2015, WANG, et al., 2016, SANTOS, et al., 2018, GALEDARI, et al., 2019, ZHANG, et al., 2016 e HASSAN, et al., 2016). Entre esses métodos, a adsorção se destaca pelo baixo custo geral, fácil instalação e operação, design simples e grande adaptabilidade a vários tipos de poluentes, permitindo alcançar uma grande eficiência de remoção para uma grande variedade de contaminantes (LIN, et al., 2019 e MEILI, et al., 2017).

Na literatura não foi encontrada nenhuma a aplicação da concha de *Mytella falcata* como adsorvente na remoção de fármacos, sendo esta, uma alternativa para o aproveitamento deste material, proporcionando-lhe valor agregado, além de reduzir o descarte inadequado deste resíduo no ambiente.

4 MATERIAS E MÉTODOS

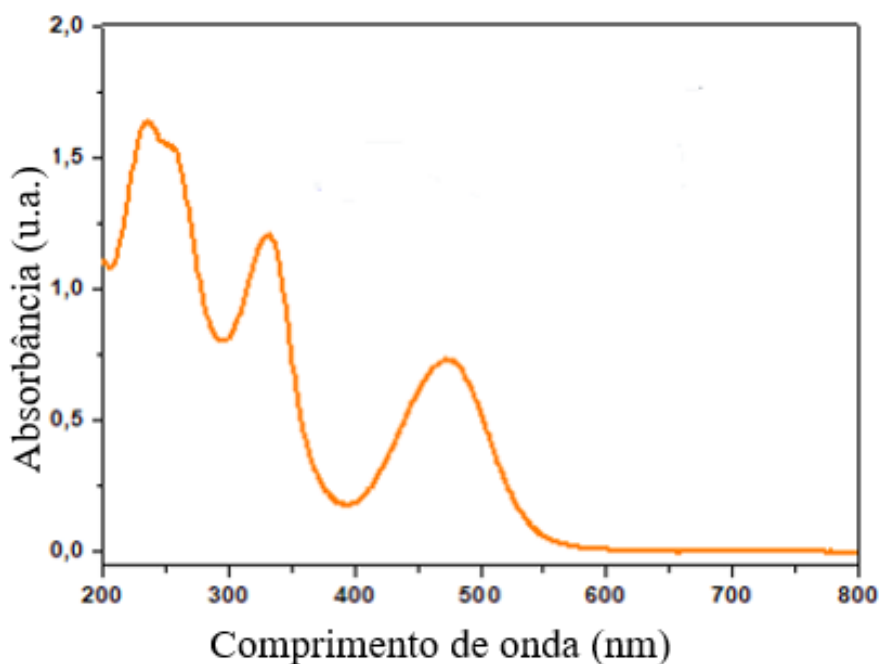
Nesta seção serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas para a caracterização do adsorvente, os ensaios de adsorção, os estudos cinético e de equilíbrio, a avaliação de parâmetros termodinâmicos, a influência da força iônica no processo adsorptivo, bem como a regeneração do adsorvente.

4.1 Materiais

4.1.1 Adsorbato

A rifampicina foi usada como adsorbato neste estudo. Uma solução estoque (200 mg.L^{-1}) foi preparada a partir da dissolução do padrão analítico em água deionizada e diluída adequadamente para obter todas as outras soluções de trabalho utilizadas neste estudo. A concentração de rifampicina foi determinada usando um espectrofotômetro (Shimadzu MultiSpec-1501), com medidas de absorbância a 474 nm (Figura 5).

Figura 5 - Espectro de UV-Vis da rifampicina



Fonte: Autor, 2020

4.1.2 Adsorvente

As conchas de *Mytella falcata* foram obtidas da lagoa Mundaú, no bairro do Vergel em Maceió, Alagoas, Brasil (9.6555° S , $35.7592^{\circ} \text{ W}$). As conchas foram previamente lavadas para

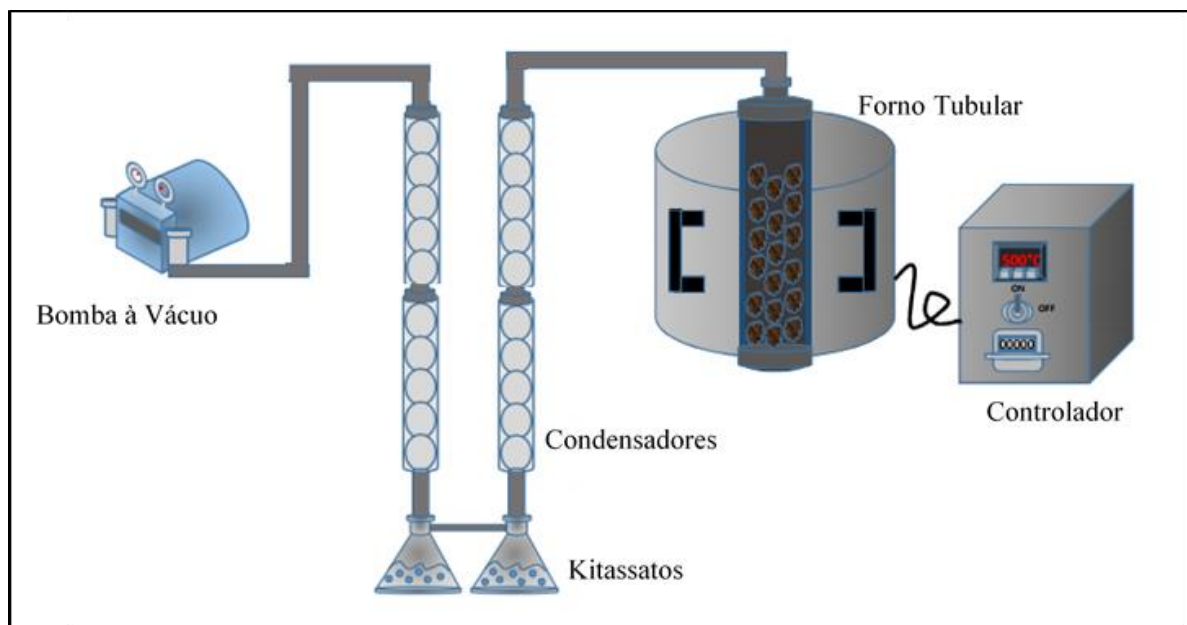
remover a matéria orgânica residual e depois secas em estufa a 60°C por 8 h. As conchas foram utilizadas em três formas diferentes, isto é, *in natura*, pirolisada ou calcinada.

4.1.2.1 Pirólise da concha do sururu

A concha foi submetida ao processo de pirólise, realizada na planta piloto do Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP/UFAL). A planta piloto (Figura 6), constituída por um forno tubular Jung modelo LT6 2010, aquecido por resistência 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 os gases não condensáveis foram transferidos para um recipiente contendo água através de uma bomba a vácuo. Para a refrigeração, foi utilizado um banho termostatzado modelo TE – 184.

O processo de pirólise foi realizado com taxa de aquecimento de 10°C/min, com a temperatura do banho a 3°C e tempo de residência de 120 minutos, (BRIDGWATER, 2012). Foi utilizada a temperatura de pirólise de 700°C, determinada por meio da análise termogravimétrica (TGA) da concha do sururu *in natura*. Após a pirólise o material foi triturado e armazenado em um recipiente.

Figura 6 - Esquema da planta piloto utilizada no processo de pirólise da concha de sururu



Fonte: Silva, 2017

4.1.2.2 Calcinação da concha de sururu

A calcinação foi realizada utilizando uma mufla de marca EDG modelo F3000 do Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA). Foram utilizados 7 cadinhos de 50 mL. Em cada cadinho foi adicionado 1,0 g da concha de sururu *in natura* triturada, na temperatura de 700°C, velocidade de 30°C.min⁻¹ e tempo de permanência de 5 horas (GIMENEZ, 2017). Após a calcinação o material foi armazenado em um recipiente.

4.2 Caracterização do adsorvente

Para caracterização da concha de sururu calcinada foram realizadas as seguintes análises: difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia de varredura (SEM), área superficial específica, análises termogravimétrica (TGA e DrTGA) da concha *in natura* (com objetivo de verificada a temperatura de calcinação), espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS) e análise do ponto de carga zero (pH_{PZC}).

4.2.1 Difração de raios X (XRD)

A análise de XRD foi realizada utilizando o equipamento marca Shimadzu modelo XRD-6000, no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/UFAL). De acordo com o protocolo de análise, 0,1 g da amostra, na forma de pó, foi colocada no porta-amostras e analisados a 40 kV, 30 mA CuK α ($\lambda=0,15406$ nm), em intervalos de 0,02° (2 θ) na faixa de 3 a 50°, com variação de 2°min⁻¹.

4.2.2 Análises termogravimétricas (TGA e DrTGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento TGA 50 acoplado com analisador térmico TA60WS, ambos da Shimadzu, temperatura de 900°C, suporte da amostra de platina contendo 23 mg da amostra. A degradação térmica foi conduzida em um módulo termogravimétrico com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em uma atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL/min, sendo realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/UFAL)

4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A análise foi realizada no laboratório de Óptica e Nanoscopia no Instituto de Física /UFAL, utilizando um espectrofotômetro do modelo FTIR IR PRESTIGE 21 - Shimadzu. A análise foi realizada na faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e utilizando pastilhas de KBr como agente dispersante.

4.2.4 Microscopia de varredura (SEM)

A amostra foi metalizada com ouro em metalizador Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701 para tornar sua superfície condutora. Após este procedimento, a amostra preparada foi analisada em Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. A análise foi realizada no laboratório de Óptica e Nanoscopia no Instituto de Física /UFAL.

4.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) determina de forma qualitativa e quantitativa os elementos que estão presentes no material. A análise foi conduzida no equipamento EDX 800HS, Shimadzu, sendo o material colocado sobre o porta-amostras e analisado em atmosfera à vácuo e colimador de 10mm (SILVA et al., 2019). A análise foi realizada no laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de substâncias Ativas (TECNANO/UFAL).

4.2.6 Ponto de carga zero (pHPZC)

O pH do Ponto de carga Zero (pH_{PCZ}) foi determinado pela metodologia proposta por Haddad et al., (2013), consistindo em determinar o valor de pH em que a superfície da concha de sururu calcinada está eletricamente neutra, ou seja, quando o número de cargas positivas se iguala a número de cargas negativas (DEOLIN et al., 2013). Inicialmente, foram pesadas 0,05 g da concha de sururu em um recipiente de 30 mL. Em seguida foi adicionado 20 mL de solução de NaCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, ajustando o pH para diferentes condições iniciais (2, 3, 5, 6, 7, 8, 10 e 12), fazendo-se uso de soluções de HCl ou NaOH $0,1\text{ mol.L}^{-1}$. As amostras foram colocadas em banho Dubnoff, sob agitação de 140 rpm a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas. Em seguida as amostras foram centrifugadas e o pH dos sobrenadantes foram aferidos.

4.3 Ensaios de adsorção

Inicialmente foi realizado um teste preliminar utilizando as conchas de sururu *in natura*, pirolisadas e calcinadas para verificar qual material teria mais afinidade para adsorção do antibiótico em estudo. Na sequência, utilizando o melhor adsorvente selecionado, foram realizados ensaios para avaliar a influência da dosagem e pH do meio a fim de definir as melhores condições favoráveis à remoção de rifampicina da água. Posteriormente foram realizados os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

4.3.1 Ensaio de afinidade e avaliação de alguns parâmetros que influenciam a adsorção

Os experimentos de afinidade por adsorção foram realizados em triplicata em um banho finito, com o objetivo de identificar o adsorvente com melhor seletividade para a adsorção do antibiótico em estudo. O agente adsorvente foi adicionado a 10 mL da solução de rifampicina em frascos âmbar, que foram mantidos sob agitação a 140 rpm com tempo de contato predeterminado. Após esse período, a amostra foi centrifugada a 2.000 rpm por 10 min e a concentração de rifampicina no sobrenadante foi determinada por espectrofotometria. Os testes de afinidade foram realizados na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ e em temperatura constante (30° C), avaliando a influência do tipo de adsorvente (*in natura*, pirolisado ou calcinado), dosagem do adsorvente (0,1, 0,2, 0,4 e 0,5 g) e pH (3, 7 e 13), Figura 7. A capacidade de adsorção (qt, mg.g⁻¹) e a porcentagem de remoção de rifampicina (%) foram calculadas pelas equações 2 e 3.

4.3.2 Cinética de Adsorção

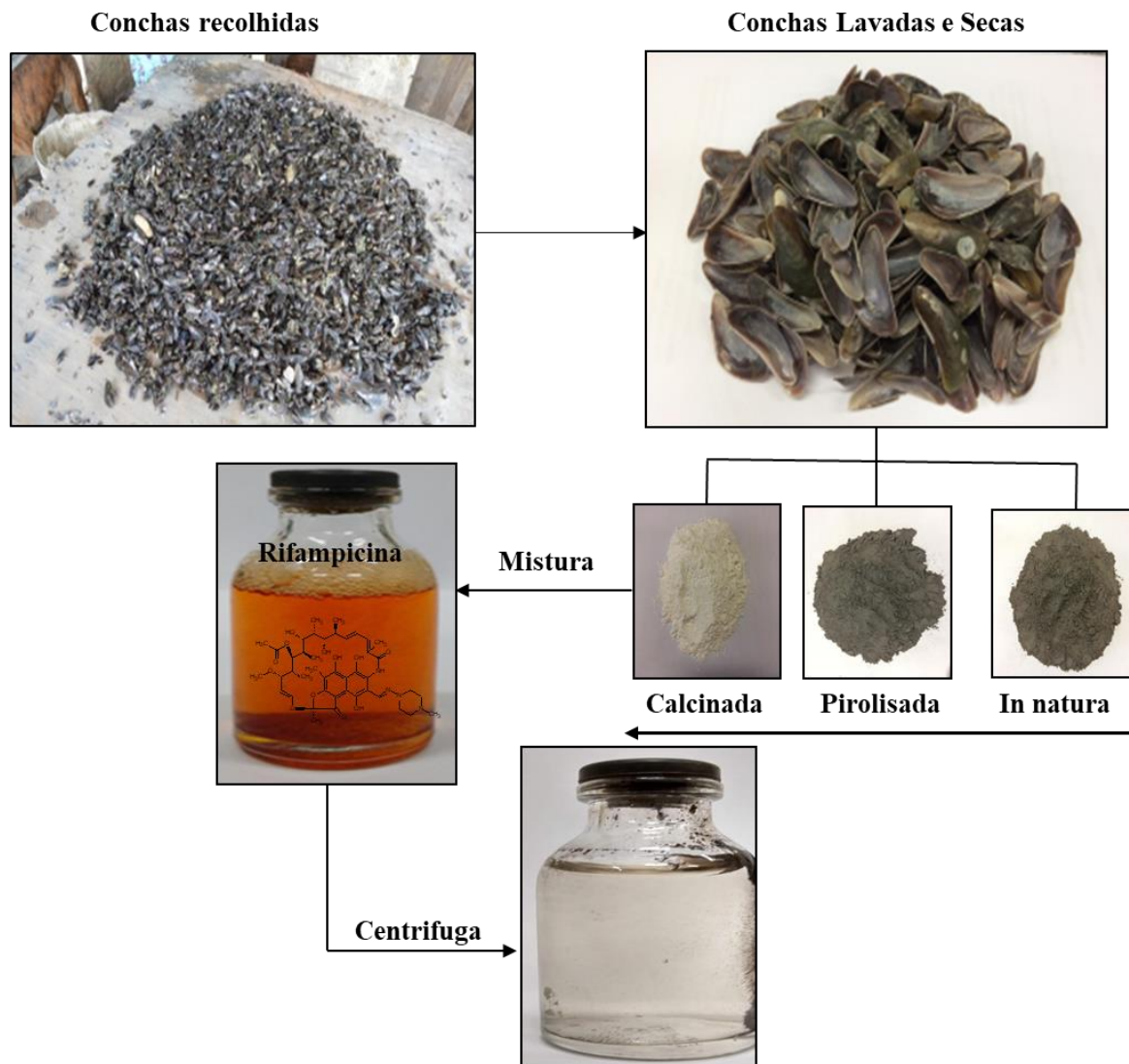
O estudo cinético foi realizado em banho termostático (SPLabor / Dubnoff), utilizando 0,2 g das conchas calcinadas de *Mytella falcata* como adsorvente. Um volume de solução de 10 mL a 30°C e três concentrações iniciais de rifampicina (50, 100 e 200 mg.L⁻¹) foram colocadas em agitação de 140 rpm e analisadas em intervalos de tempo de 5 a 120 min.

Para cada tempo, as amostras foram coletadas e centrifugadas por 10 min a 2.000 rpm, a fim de separar o adsorvato do adsorvente e foi determinada a concentração de rifampicina no sobrenadante. Para avaliar o comportamento cinético dos sistemas de adsorção, os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (S. LAGERGREN, 2013), pseudo-segunda ordem (HO et al., 1998 e HO et al., 1999) e ao modelo de Weber-Morris (SANTOS et al., 2019), apresentados nas Equações 4, 5 e 6, respectivamente.

4.3.3 Isotermas de Adsorção

Os testes de equilíbrio foram conduzidos a 30°C, 40°C, 50°C e 60°C nas conchas calcinadas de *Mytella falcata*, com os seguintes parâmetros operacionais: 0,2 g de adsorvente, agitação de 140 rpm, 10 mL de solução de rifampicina, 30 minutos de tempo de contato e variando as concentrações de 10 a 200 mg.L⁻¹. Após 30 min de contato, as amostras foram centrifugadas por 10 min a 2.000 rpm e a concentração final de rifampicina do sobrenadante foi determinada por espectrofotômetro UV-Vis. Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram ajustados a diferentes modelos teóricos, como Langmuir (I. LANGMUIR et al., 1918), Freundlich (H. FREUNDLICH et al., 1906), Sips (R. SIPS et al., 1948) e Redlich-Peterson (O. REDLICH et al., 1959), de acordo com as Equações 7, 8, 9 e 10, respectivamente.

Figura 7 – Resumo gráfico dos testes de afinidade da concha calcinada, in natura e pirolisada



Fonte: Autor, 2020

4.4 Parâmetros termodinâmicos

O estudo do equilíbrio realizado nas temperaturas (30°C, 40°C, 50°C e 60°C) permitiu a determinação de parâmetros termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°) associados ao processo de adsorção. Estes parâmetros são úteis para avaliar as características finais do sistema. Desta forma, ΔG° foi calculado através da equação 16 utilizando as constantes do modelo isotérmico que apresentou o melhor ajuste (Tabela 7).

Os parâmetros ΔH° e ΔS° , foram determinados por meio do gráfico de $\ln(K_e)$ versus $1/T$, gerado pela equação 18, gráfico conhecido como gráfico de Van't Hoff, resultando numa relação linear entre esses parâmetros. Aplicando regressão linear, foi possível obter os valores tanto para entalpia (coeficiente angular multiplicado pela constante R), quanto para entropia (coeficiente linear multiplicado pela constante R).

4.5 Estudo da força iônica

Ensaio adicionais foram realizados para avaliar a influência da força iônica na capacidade de adsorção da solução de rifampicina da solução, adicionando-se NaCl em três concentrações (0,5; 10 e 15% (m/v)) (IDE, A. H., & NOGUEIRA, J. M. F.; 2019). Os testes foram realizados a 30°C, adicionando 0,2 g da concha de *Mytella falcata* a 10 mL de solução de rifampicina com concentração de 100 mg.L⁻¹, sob agitação de 140 rpm por 30 minutos de contato. Após o experimento, a mistura foi centrifugada a 2.000 rpm por 10 min e o sobrenadante analisado por espectrofotometria para determinar a concentração de rifampicina.

4.6 Regeneração do adsorvente

O estudo de regeneração foi realizado nas conchas com base na metodologia proposta por Hamdaoui et al. (HAMDAOUI et al., 2003). Os testes foram realizados em duas etapas: a adsorção seguida pela dessorção. Para a adsorção, 1,0 g de conchas de *Mytella falcata* foi colocada em contato com 100 mL de solução de rifampicina a 100 mg.L⁻¹ por 1 hora. O sistema foi agitado a 140 rpm a 30 ° C. Em seguida a mistura foi filtrada e o adsorvente foi seco durante 5 horas a 80 ° C. A massa seca foi pesada e adicionada à 100 mL de água destilada para a etapa de dessorção e deixada por 1 hora no banho ultrassônico de potência de 20 W (20 kHz). Foram realizados cinco ciclos de adsorção/dessorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações do adsorvente; o desempenho dos estudos de cinética e de isotermas, avaliando qual modelo cinético e isotérmico os dados experimentais obtiveram melhores ajustes e como a obtenção dos parâmetros termodinâmicos auxiliaram na compreensão do fenômeno de adsorção.

5.1 Caracterização do adsorvente

A Figura 8 (A) mostra análise de TGA e DrTGA das conchas *in natura* de *Mytella falcata*. Essa análise foi necessária para obter a temperatura de calcinação das conchas. Uma grande perda de massa a cerca de 790°C é observada na curva TGA, evidenciada pela curva DrTGA que indica a formação de CaO devido à degradação do CaCO₃. A presença de resíduo de CaCO₃ ocorreu devido a um baixo grau de calcinação, já que a temperatura necessária para converter todo CaCO₃ em CaO seria próxima de 800°C e a usada para calcinação foi de 700°C. A degradação dos cristais de aragonita em calcita ou orgânicos da matéria ainda presente na concha ocorre de 234 a 350°C, com pico a 260 °C (SILVA et al., 2017, SILVA et al., 2010, LI et al., 2012).

A análise de XRD é representada na Figura 8 (B) e mostra a presença de formas cristalinas de carbonato de cálcio (CaCO₃) na concha calcinada. Aragonita (picos A, B, C e F) e calcita (picos D, E e G) foram encontradas, que representam a composição das conchas de *Mytella falcata* e podem variar de acordo com a localização e o tipo de molusco avaliado (SILVA et al., 2010). No trabalho de Silva et al. (2017), foi apresentada análise de XRD de *Mytella falcata* sem tratamento. Observou-se que os picos encontrados neste trabalho também são encontrados na concha calcinada, porém são maiores e mais estreitos, demonstrando a maior cristalinidade da matéria-prima.

A Figura 8 (C) mostra estudo de FT-IR obtido das conchas de *Mytella falcata* calcinadas. A banda de absorção em torno de 1560 cm⁻¹ corresponde à vibração do trecho Ca-O, corroborando a presença da fase CaO na estrutura do material. As bandas em torno de 779 cm⁻¹ e 953 cm⁻¹ atestam a presença de grupos carbonato. No entanto, a 779 cm⁻¹, o pico está relacionado às deformações angulares fora do plano (CO₃). Essas bandas também foram encontradas 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).

O pH_{PZC} foi determinado e está apresentado na Figura 8 (D), sendo o ponto em que a curva de ΔpH (pH final - pH inicial) cruza a linha zero, o pH_{PZC} resultou em 11,80. Portanto, a

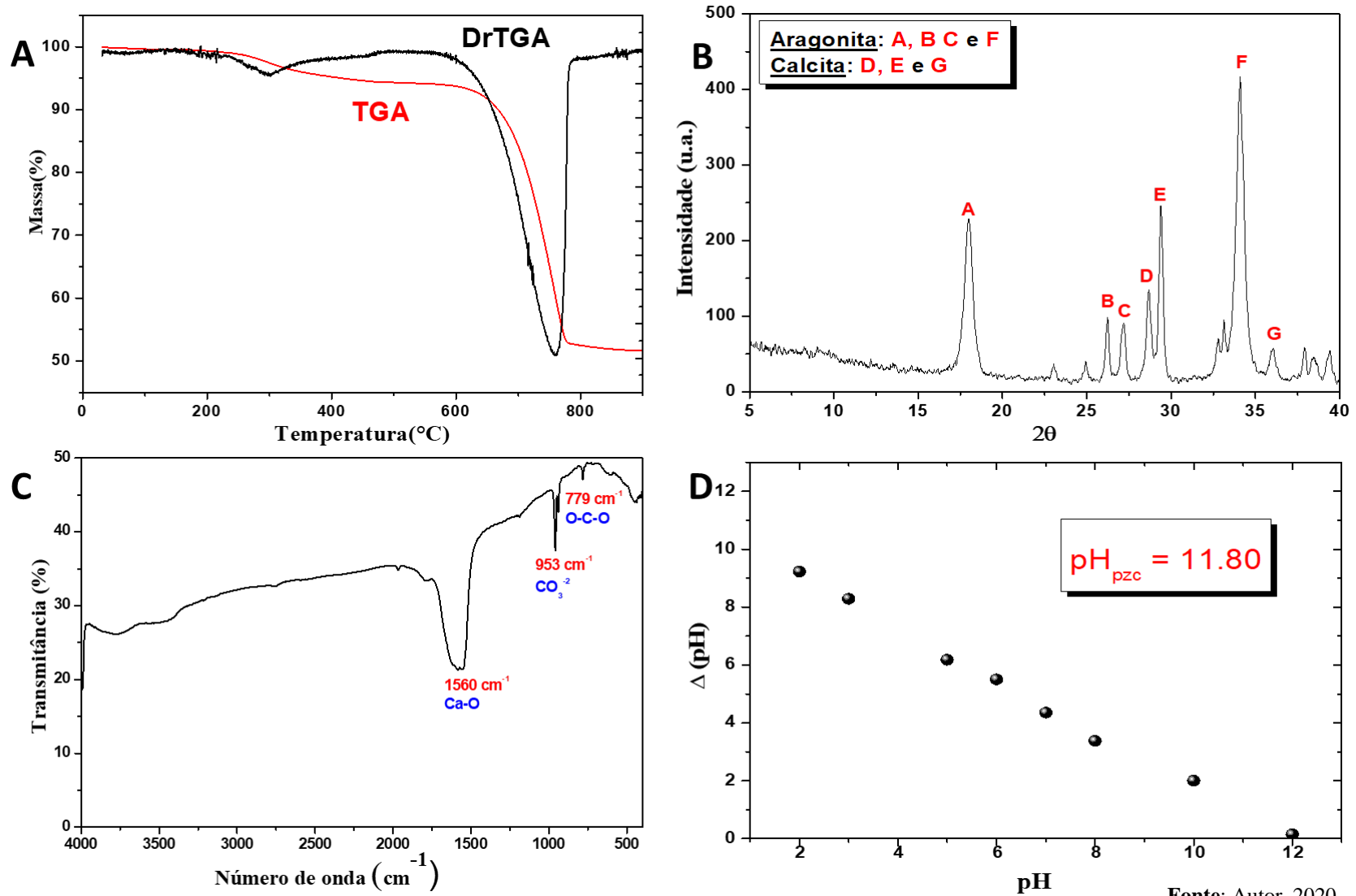
carga superficial adsorvente será positiva se o pH da solução for menor que o pH_{PZC} , favorecendo a adsorção de ânions e será negativa se o pH da solução for maior que o valor de pH_{PZC} , favorecendo a adsorção de cátions (EL HADDAD et al., 2014).

A micrografia obtida por SEM foi muito útil para avaliar a morfologia da superfície das conchas de *Mytella falcata in natura*, pirolisadas e calcinadas (Figura 9). Com uma ampliação de 40x, é possível observar a presença de partículas irregulares com tamanho reduzido no material *in natura*, após o processo de pirólise e, após a calcinação, foi obtida uma forma de tamanho mais regular. Isso demonstra a mudança estrutural do material à medida que ele passa pelos processos de tratamento térmico.

Na matéria-prima, é visível a presença de uma estrutura lamelar porosa, também observada por Silva et al. (SILVA et al., 2017) para *Mytella falcata in natura*. Essa estrutura permanece no material pirolisado, embora seja menos evidente, o que demonstra que este tratamento é incapaz de provocar uma mudança estrutural significativa no invólucro. Isso também pode ser visto comparando as imagens mostradas na Figura 9, que são bastante semelhantes para o material *in natura* e o pirolisado e muito diferentes para o material calcinado. As conchas de *Mytella falcata* decorrentes do processo de calcinação assumem uma estrutura análoga a um “cacho de uvas”, demonstrando a formação de pequenos aglomerados de partículas.

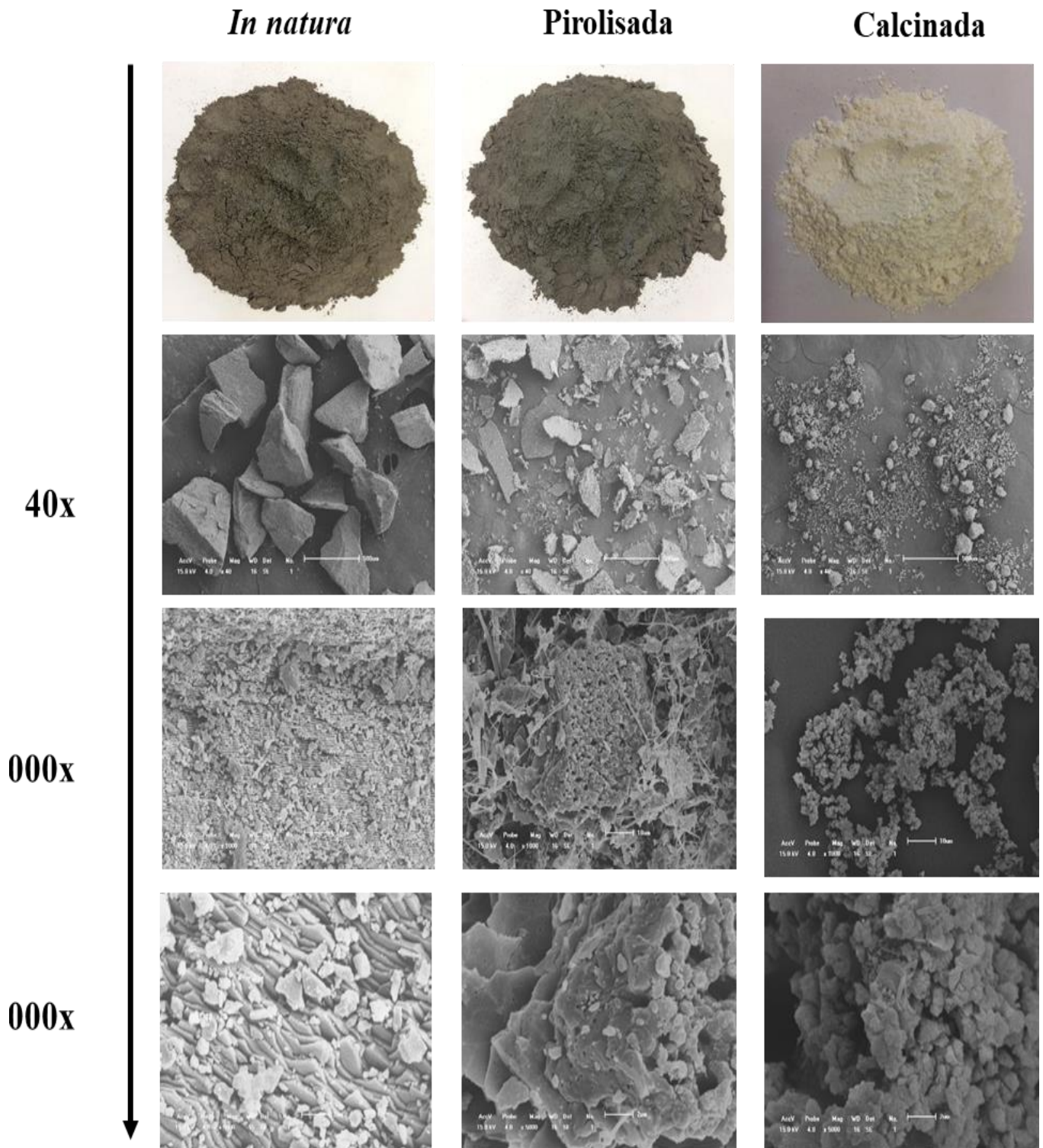
A composição elementar da concha de *Mytella falcata* calcinadas foi determinada por EDX, como mostrado na Tabela 5. O material possui uma alta concentração de cálcio (Ca) e proporções muito menores de Sr, K e Si. Comparando esse resultado com o obtido por Silva et al. (SILVA et al., 2017) para concha *in natura* de *Mytella falcata* coletadas na lagoa Mundaú no bairro vergel em Maceió/AL (Brasil), foi observado que a calcinação favoreceu a presença de Ca na estrutura, provavelmente na forma de CaO. Ocorreu um aumento na proporção desse elemento de 91,8% no trabalho citado para 98,5% neste trabalho. El Haddad et al. (El Haddad et al., 2017), com *Edulis Mytilus* calcinada também obteve uma quantidade significativa de Ca e quantidades menores de Si e Sr. Deve ser considerado que as espécies, local e data da amostragem também podem afetar essa composição. Resultados semelhantes foram obtidos em outros estudos para diferentes conchas de moluscos, nos quais uma grande quantidade de Ca e quantidades muito menores de outros componentes, como Mg, Sr, Fe, Na, Mn, Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Cu e K 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)

Figura 8 – Resultados obtidos nas análises de caracterização da concha de *Mytella falcata*.- A -Análise termogravimétrica. B - Difração de raios X (XRD). C- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). D - Carga no ponto de zero (pH_{PZC})



Fonte: Autor, 2020

Figura 9 – Micrografias obtidas da análise das conchas de sururu in natura, pirolisadas e calcinadas



Fonte: Autor, 2020

Tabela 5 - Espectroscopia de energia dispersiva por raios X de conchas de *Mytella falcata* calcinadas.

Composição	Porcentagem (%)
Ca	98,492
Sr	0,619
K	0,298
Si	0,271
S	0,119
Ni	0,077
Fe	0,049
Cu	0,044
Cr	0,030

Fonte: Autor, 2020

5.2 Ensaios de adsorção

5.2.1 Ensaios de afinidade e avaliação de alguns parâmetros que influenciam a adsorção

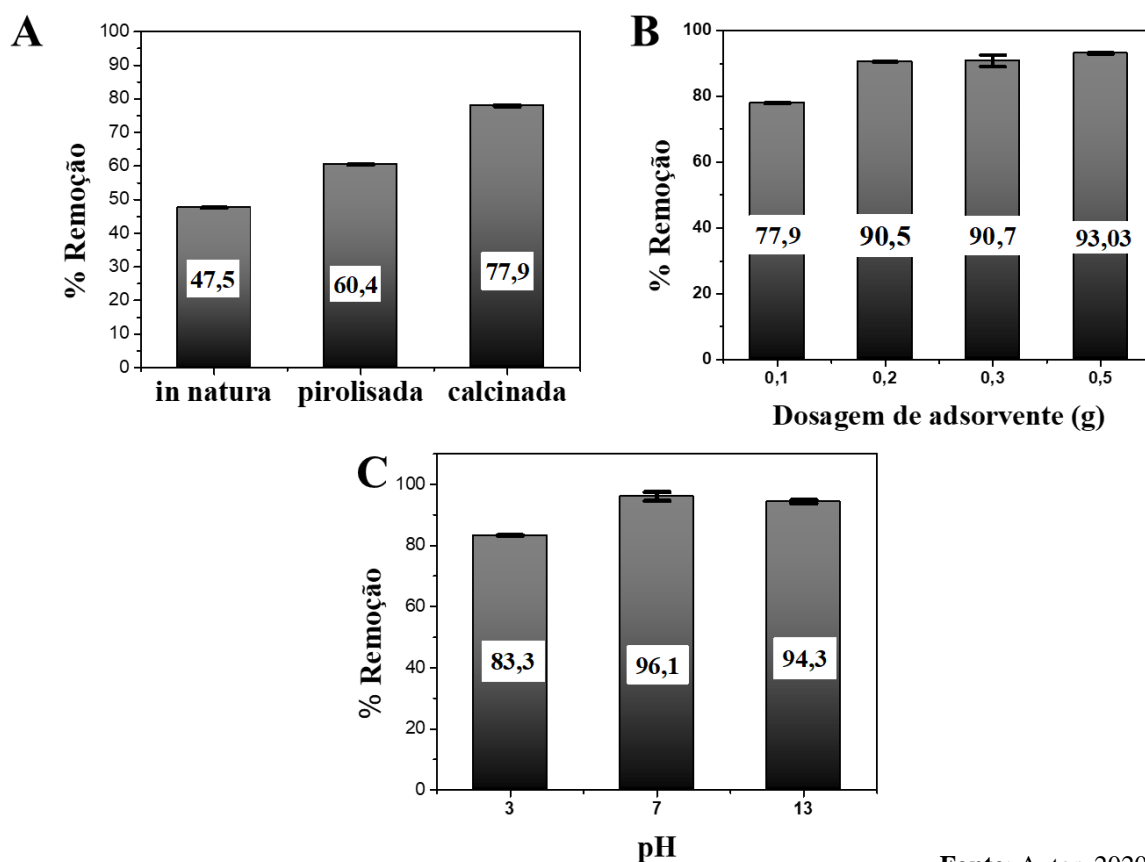
A afinidade das conchas de *Mytella falcata in natura*, pirolisadas ou calcinadas, em relação à rifampicina foi testada preliminarmente para selecionar o melhor adsorvente. Para isso, os três adsorventes foram testados em uma concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ de adsorvato, utilizando 0,1 g de adsorvente, à 30° C e pH natural da solução. Esses resultados são apresentados na Figura 10 (A), na qual observou-se que a concha calcinada apresentou a maior eficiência de remoção, atingindo 78,0 ± 0,2%. Assim, as conchas calcinadas foram selecionadas para todos os ensaios subsequentes. Estes resultados confirmaram as mudanças nas morfologias observadas nas micrografias de MEV, uma vez que a alteração estrutural identificada no material calcinado parece estar envolvida no aumento da capacidade de adsorção da rifampicina, já o tratamento térmico para os materiais *in natura* e pirolisados aparentemente não apresentou tanta influência na estrutura do material, coerentemente com menor percentual de remoção atingido por estes materiais no teste de afinidade realizado.

Em seguida, foi avaliada a influência da massa de adsorvente na eficiência da remoção da rifampicina (Figura 10 B) pelas conchas calcinadas. A remoção aumentou de 77,9 ± 0,19% para 90,5 ± 1,79%. quando se dobrou a massa de adsorvente para 0,2 g. Esse comportamento tem relação direta entre a massa de adsorvente e o número de sítios ativos capazes de interagir com o adsorvato. Um aumento ainda maior na massa de adsorvente não melhorou a capacidade de remoção da rifampicina, que pode ser devido à sobreposição de locais de adsorventes e

descolamento de moléculas adsorvidas (GARG et al., 2003). Resultados semelhantes foram obtidos por Movasaghi et al. (MOVASAGHI et al., 2019) sobre a adsorção de ciprofloxacina em casca de aveia pré-tratada, por Patino et al. (PATINO et al., 2015) na remoção de diclorooctano em diferentes carvões e por Bajpai e Bhowmik (BAJPAI et al., 2010) na remoção de diclofenaco de sódio usando polianilina. Desta forma, os próximos testes foram conduzidos usando 0,2 g de conchas calcinadas.

Sabe-se que o pH tem uma grande influência na adsorção, pois os íons hidrogênio afetam a carga superficial do adsorvente (YOUSEFI et al., 2015, GARRIDO-RODRIGUEZ et al., 2015 e EL HADDAD et al., 2014). Assim, o efeito do pH da solução inicial foi avaliado em valores de pH = 3,0, 7,0 e 13,0 e os resultados são mostrados na Figura 10 (C). Esse resultado é corroborado pelos dados do ponto de carga zero (pH_{PZC}) e é explicado pelas características anfotéricas da rifampicina, que tem um pK_a de 1,7 relacionada ao grupo 4-hidroxil e um pK_a de 7,9 relacionado ao grupo da piperazina; para isso em solução aquosa, seu ponto isoelétrico é 4,8. Portanto, a substância pode interagir com a superfície sólida abaixo e acima do valor de pH igual a 11,8 (pH_{PZC}) (CHANG et al., 2004, YANG et al., 2005). Portanto, optou-se por trabalhar com pH 13,0, pois era o pH da solução após a adição do agente adsorvente.

Figura 10 – Figura 10 - Efeito do tipo de adsorvente (A), dosagem de adsorvente (amostra calcinada) (B) e pH da matriz (usando amostra calcinada) (C) na adsorção de rifampicina nas conchas de *Mytella falcata*.



Fonte: Autor, 2020

5.3 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado adotando as melhores condições operacionais obtidas nos ensaios preliminares e os resultados são apresentados na Figura 11. As curvas mostraram um comportamento típico do tempo 0 ao equilíbrio; a taxa de adsorção foi inicialmente alta, diminuindo com o tempo e o equilíbrio foi alcançado após cerca de 30 min (nas concentrações iniciais de rifampicina de 50 e 100 mg.L⁻¹) e 45 min (concentração inicial de 200 mg.L⁻¹).

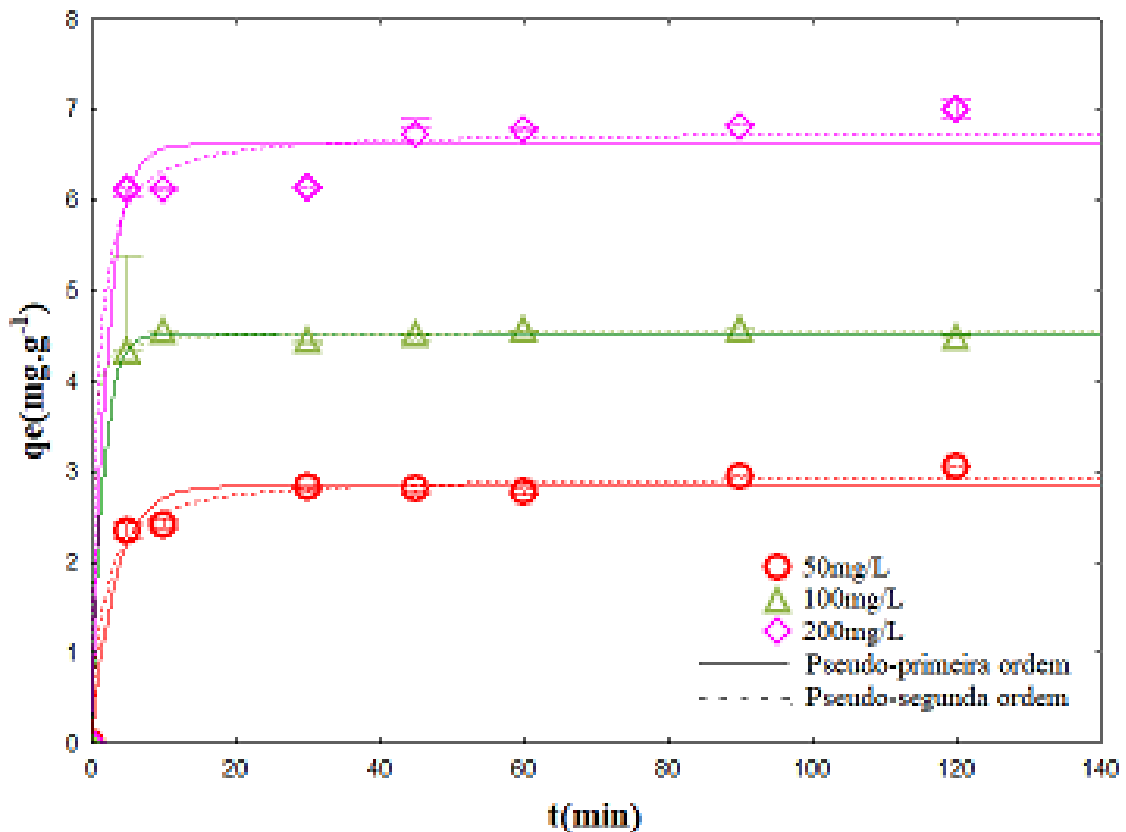
A capacidade de adsorção no equilíbrio resultou em 3,05, 4,58 e 7,00 mg.g⁻¹ para os testes cujas concentrações de adsorvato foram de 50, 100 e 200 mg.L⁻¹, respectivamente. Para melhor interpretar os resultados cinéticos em termos quantitativos, os dados experimentais foram ajustados a diferentes modelos matemáticos. Na Figura 11, estão apresentados os resultados relativos aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os parâmetros relacionados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Os resultados mostraram uma melhor adequação dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para todas as concentrações iniciais de rifampicina investigadas, pois apresentaram maiores coeficientes de determinação (R^2) e menores valores

do erro médio relativo. Além disso, os valores de q_e calculados a partir do modelo (2,85, 4,53 e 6,615 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) foram bastante próximos dos correspondentes q_e experimentais (3,05, 4,58 e 7,00 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), comparado com os dados do modelo de pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem assume que a força motriz para o processo de separação é a diferença entre a concentração média da fase sólida e a correspondente concentração de equilíbrio. Portanto, para o modelo de pseudo-primeira ordem, a taxa de adsorção é proporcional à força motriz (MEILI et al., 2019, CHANG et al., 2004, YANG et al., 2005). Além disso, este modelo geralmente apresenta melhor desempenho quando aplicado em processos de adsorção rápida, atingindo o equilíbrio entre 20 a 30 minutos. Coerentemente, os melhores resultados estatísticos (R^2 e ARE) foram obtidos para o teste realizado nas concentrações mais baixas, que atingiram o equilíbrio em 30 minutos (DOTTO et al., 2017).

Figura 11-Quantidade de rifampicina adsorvida em conchas de Mytella falcata calcinadas em função do tempo e ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ($C_0 = 50, 100$ e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



Fonte: Autor, 2020

Tabela 6-Parâmetros cinéticos obtidos dos ajustes dos dados experimentais da adsorção de rifampicina em concha de *Mytella falcata* calcinada aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

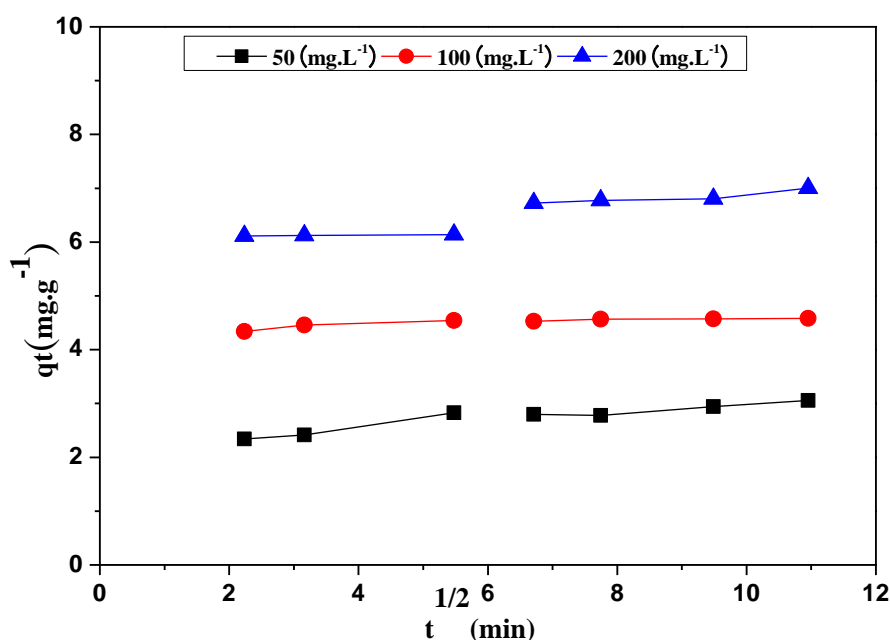
CONCENTRAÇÃO INICIAL (mg.L ⁻¹)	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM				PSEUDO-SEGUNDA ORDEM			
	R ²	q _e (mg.g ⁻¹)	ARE (%)	K _f (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg.g ⁻¹)	ARE (%)	K _f (g.m ⁻¹ .min ⁻¹)
50	0,989	2,846	0,203	0,301	0,918	2,954	2,546	0,216
100	0,999	4,526	0,805	0,639	0,998	4,546	0,950	1,141
200	0,983	6,615	3,912	0,488	0,989	6,768	2,644	0,211

Fonte :Autor, 2020

A Figura 12 mostra o ajuste dos dados experimentais ao modelo de difusão intrapartículas. Neste modelo, a adsorção é considerada um processo de várias etapas, no qual o adsorvato é transportado primeiro da solução para a superfície externa do sólido e subsequentemente por difusão intrapartículas nos poros do adsorvente.

Ao traçar q_t em função de $t^{0,5}$, a adsorção será controlada pela etapa de difusão intrapartículas se a curva gerada for linear e passar pela origem. Se dois estágios podem ser individualizados, a curva inicial é relativa à difusão na camada externa da partícula e a próxima curva refere-se à difusão intrapartículas (YANG et al., 2014, YANG et al., 2005, WANG et al., 2018). Desta forma, a adsorção de rifampicina pelas conchas de *Mytella falcata* calcinadas apresentou um mecanismo de adsorção controlado pelas duas etapas, difusão externa e difusão intrapartículas.

Figura 12 – Ajuste dos dados experimentais da adsorção de rifampicina em concha de *Mytella falcata* calcinada ao modelo de difusão intrapartícula (C0 = 50.100 e 200 mg.L-1).



Fonte :Autor, 2020

5.4 Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção objetivou determinar o mecanismo de interação entre as moléculas de rifampicina e o adsorvente calcinado, bem como as características do processo. As isotermas obtidas neste trabalho, mostradas na Figura 13, podem ser identificadas, segundo a classificação de Giles, como Tipo S. Esse tipo de isoterma apresenta uma forma sigmoideal com um ponto de inflexão, o que pode estar relacionado à presença de dois mecanismos de adsorção opostos. Inicialmente, as moléculas de rifampicina não podem ter boa afinidade com o adsorvente, mas uma vez que a superfície é coberta pelo adsorbato, outras moléculas podem adsorver mais facilmente (LIMOUSIN et al., 2007, GILES et al., 1960, PIGNATELLO et al., 1999, KARIMI-LOTFABAD et al., 1996).

Além disso, vale observar que a capacidade de adsorção da rifampicina parece ser quase independente da temperatura de operação, em toda a faixa investigada. Resultados semelhantes foram obtidos nos trabalhos de Carrales-Alvarado et al. (CARRALES-ALVARADO et al., 2014), que avaliaram a adsorção de metronidazol em diferentes materiais carbonáceos, Loredo-Cancino et al. (LOREDO-CANCINO et al., 2014), para adsorção de fenol em carvão ativado por casca de cevada, Thiebault et al. (THIEBAULT et al., 2015) para a adsorção de tramadol e doxepina em argila mineral, Olu-Owolabi et al. (OLU-OWOLABI et al., 2017) para adsorção de 2,4,6-triclorofenol em compósitos de caulinita calcinada e biomassa, e Rahman et al. (RAHMAN et al., 2016) na remoção de arsênico usando hidróxido duplo em camada de Mg-Al intercalado com íons nitrato.

A fim de avaliar claramente o mecanismo de adsorção, a razão de partição adsorbato/adsorvente e como a superfície do adsorvente se comporta, modelos isotérmicos não lineares foram ajustados aos dados de equilíbrio de adsorção. Para este objetivo, foram testados os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, e os parâmetros obtidos em cada modelo estão apresentados na Tabela 7.

Os resultados mostraram um melhor ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Redlich-Peterson e Freundlich para as temperaturas de (40°C e 50°C) e (30°C e 60°C), respectivamente, uma vez que foram alcançados os maiores valores de R^2 e os menores valores de ARE comparados com os modelos de Langmuir e Sips. O modelo de Redlich-Peterson integra elementos das equações de Langmuir e Freundlich e propõe que a adsorção não segue um mecanismo ideal de monocamada. Para valores da constante β próximo de 1, o modelo de Redlich-Peterson apresenta características Freundlich, já para valores de β próximo de 0 apresenta características de Langmuir. Este modelo pode representar dados de equilíbrio em

uma ampla faixa de concentrações e para processos que ocorrem em sistemas homogêneos e heterogêneos.

No entanto, devido à complexidade da molécula de rifampicina e da estrutura de conchas de *Mytella falcata* calcinadas, outros parâmetros devem ser avaliados a fim de abordar completamente o mecanismo de adsorção, que não pode ser totalmente determinado apenas pela avaliação de modelos cinéticos e de equilíbrio. Portanto, o estudo da termodinâmica de adsorção pode ajudar a entender melhor o fenômeno físico-químico, conforme relatado na próxima seção.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

MODELOS	PARAMENTOS	30°C	40°C	50°C	60°C
Langmuir	$q_{\text{exp(max)}}(\text{mg.g}^{-1})$	9,309	9,576	9,731	9,581
	$q_{\text{calc(max)}}(\text{mg.g}^{-1})$	20,704	23,297	19,89	16,500
	$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	0,0035	0,0021	0,0036	0,0045
	R^2	0,964	0,967	0,963	0,947
	ARE	25,70	24,28	33,75	35,67
Freundlich	n	0,9465	1,0374	1,079	0,9977
	$K_F[(\text{mg.L}^{-1})(\text{L.g}^{-1})^{1/n}]$	0,0322	0,0523	0,066	0,0441
	R^2	0,996	0,991	0,993	0,997
	ARE	10,36	11,11	16,05	8,83
Redlich-Peterson	$K_R(\text{L.mg}^{-1}),$	0,1116	0,0869	0,116	0,1078
	$a(\text{L.mg}^{-1})^\beta$	1,5636	0,9675	1,546	1,4137
	β	0,0002	0,0005	0,000094	0,0002
	R^2	0,995	0,992	0,998	0,996
	ARE	12,02	10,24	10,58	8,71
Sips	$q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$	12,915	23,123	20,435	34,802
	$K_s(\text{L.mg}^{-1})$	0,0004	0,0028	0,000492	0,0007
	m_s	2,0540	1,0019	1,394	1,1732
	R^2	0,973	0,967	0,993	0,994
	ARE	32,64	24,24	11,78	8,52

Fonte: Autor, 2020

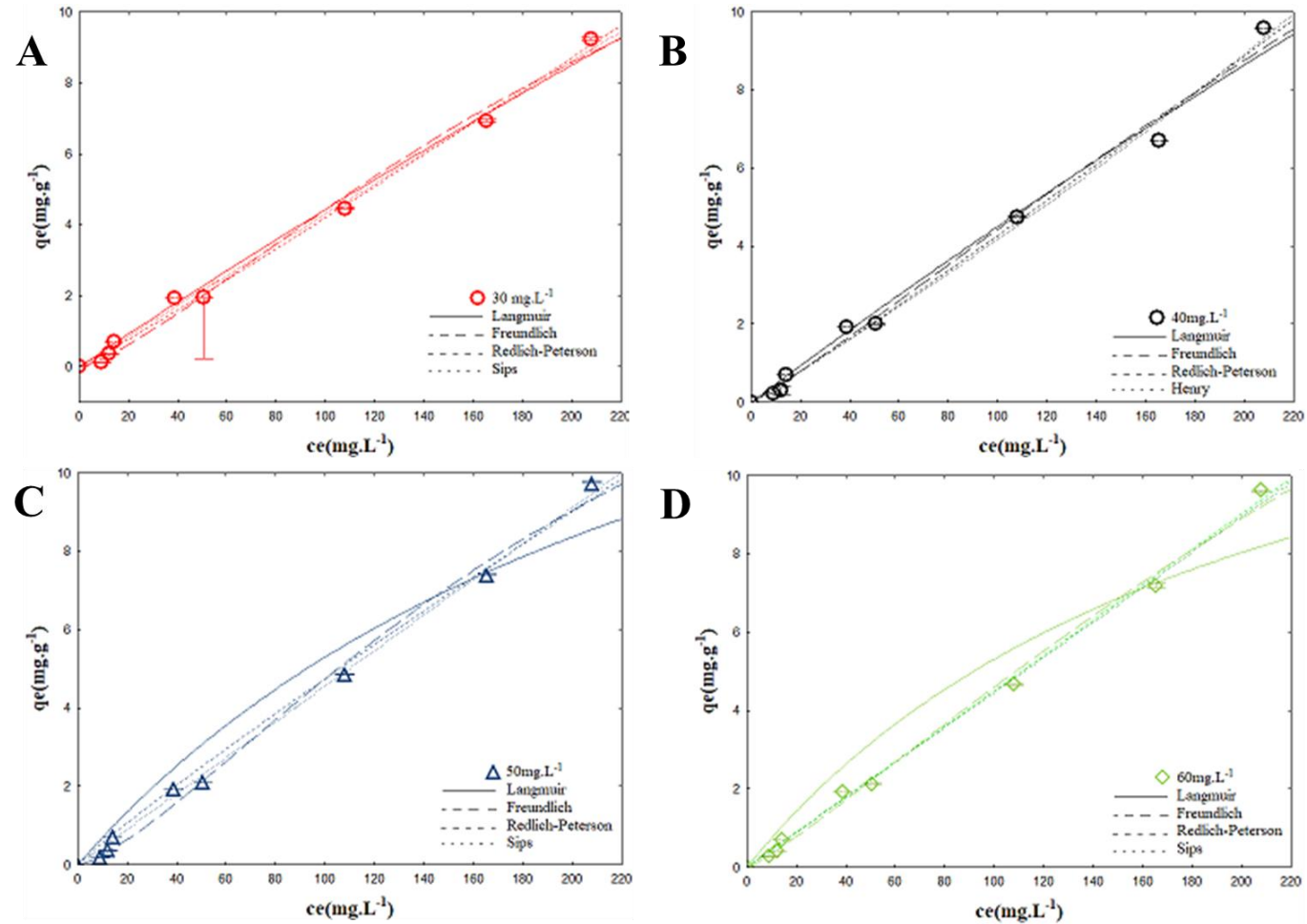
A fim de enquadrar o desempenho do adsorvente investigado na literatura pertinente e ter uma avaliação direta de sua real aplicabilidade, a Tabela 8 mostra uma comparação dos desempenhos alcançados por diferentes tecnologias em termos de % de remoção de rifampicina. Além disso, dados de remoção de rifampicina por adsorção adotando adsorventes alternativos também são relatados. Nos dois casos, é possível observar as boas propriedades de adsorção do adsorvente proposto neste estudo. Finalmente, para estender a futura aplicação deste adsorvente frente a diferentes poluentes, é fornecida uma visão geral dos desempenhos de adsorção de adsorventes alternativos, cuja composição é semelhante às conchas de *Mytella falcata* calcinadas (ou seja, à base de carbonato de cálcio). Observou-se que os desempenhos registrados em termos de capacidade de adsorção são da mesma ordem de magnitude em relação aos alcançados no presente estudo, confirmando ainda mais o promissor resultado obtido.

Tabela 8 – Comparação da eficiência de remoção de rifampicina por diferentes tecnologias; capacidade de adsorção da rifampicina por diferentes adsorventes e desempenhos de adsorventes à base de carbonato de cálcio.

REMOÇÃO DE RIFAMPICINA (%)	METODOLOGIA	REFERÊNCIA	
91	Reação de Fenton	(Duarte et al., 2018)	
95	Eletrólise	(Duarte et al., 2018)	
93	UV-A/TiO ₂	(Sandra et al., 2018)	
ADSORVENTE	REMOÇÃO DE RIFAMPICINA	CAPACIDADE ADSORTIVA (mg.g⁻¹)	REFERÊNCIA
nano-Fe ₃ O ₄	98,4	8,81	(Cai et al., 2019)
nano-Fe	91,6	107,7	(Lin et al., 2020)
Cascas de cacau	80	26,66	(Hiba et al., 2019)
Concha calcinada de <i>Mytella falcata</i>	96	≅10,00	Este trabalho
ADSORVENTE	POLUENTE	CAPACIDADE ADSORTIVA (mg.g⁻¹)	REFERÊNCIA
<i>Conchas de Mytella falcata</i>	Azul de Metileno	8,81	(Silva et al.,2017)
Pó de concha de caracol	Cádmio	16,66	(Hossain et al.,2013)
Conchas de molusco	Crômio	214	(Yousefi et al.,2015)
Conchas de mexilhão calcinadas	Rodamina B; Alizarin Red S; Laranja II	45,67; 39,65; 41,75	(El Haddad et al.,2014)

Fonte: Autor, 2020

Figura 13 – Concentração de rifampicina adsorvida por conchas de *Mytella falcata* calcinadas no equilíbrio em função da concentração inicial ($C_0 = 10$ a 200 mg.L^{-1}) sob diferentes temperaturas, 30°C (A), 40°C (B), 50°C (C) e 60°C (D), e ajuste dos dados experimentais



Fonte :Autor, 2020

4.1 Parâmetros termodinâmicos

Para melhor entender os fenômenos envolvidos na adsorção da rifampicina em conchas de *Mytella falcata* calcinadas, foram determinados os valores de energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) (Tabela 9). A adsorção pode ser considerada espontânea, uma vez que foram obtidos valores negativos de ΔG° . Valores muito semelhantes de ΔG° confirmaram que o fenômeno ocorreu independentemente da temperatura. Além disso, valores positivos e muito baixos de $\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indicaram que a adsorção é levemente endotérmica e com forças de adsorção fracas, por apresentar características de adsorção física (RUTHVEN, 2008). Esse efeito pode estar relacionado à ocorrência simultânea de dessorção endotérmica de água após a adsorção de rifampicina, o que provavelmente poderia explicar também a independência dos dados de equilíbrio sobre a temperatura.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de rifampicina por conchas de *Mytella falcata* calcinadas.

$\Delta G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$				$\Delta H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$
303,15K	313,15K	323,15K	333,15K		
-29,28	-29,59	-31,32	-32,1	1,65	-0,101

Fonte: Autor, 2020

De fato, um aumento na temperatura provavelmente determinou um aumento significativo na dessorção de água, o que deixa mais espaço para as moléculas de rifampicina, mesmo que sua capacidade de adsorção tendesse a diminuir com a temperatura e os dois efeitos fossem contrabalançados. Finalmente, os valores baixos e negativos de ΔS° estão relacionados à redução da mobilidade de adsorção devido à sua interação com a superfície adsorvente (PICCIN et al., 2017, MILONJIC et al., 2007, MEILI et al., 2019, LINS et al., 2019, JODEH et al., 2014, LONAPPAN et al., 2018).

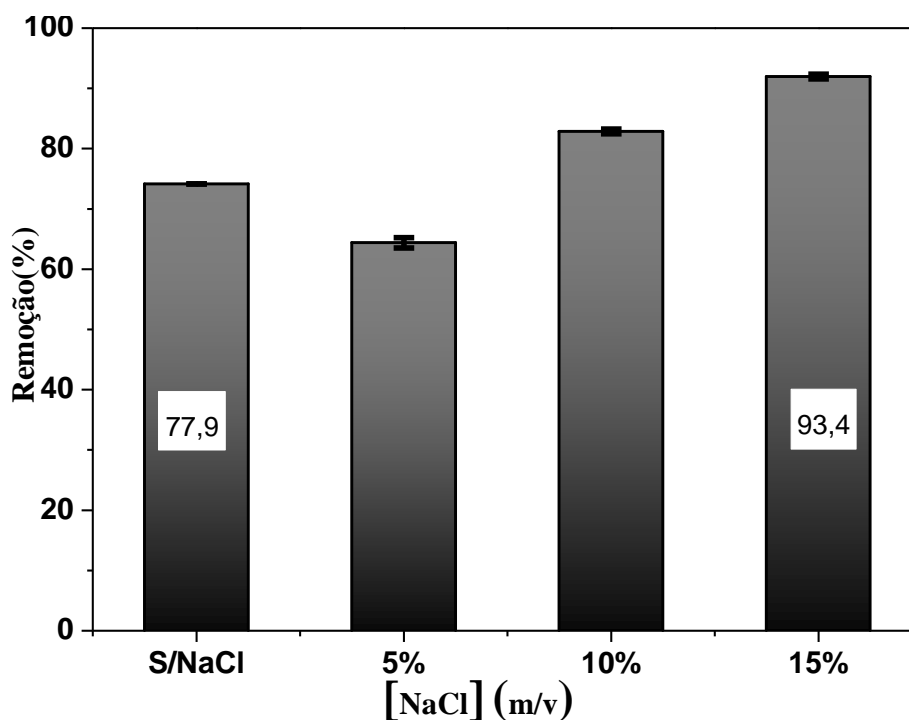
4.2 Estudo da força iônica

A complexidade geral das matrizes aquosas reais, bem como suas características específicas, levou a avaliar o efeito da força iônica na adsorção de ensaios adicionando-se NaCl em concentrações de 5, 10 e 15% (m/v) na solução de rifampicina.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 14. Pode-se observar que um aumento na concentração de sal no meio favoreceu a adsorção de rifampicina. A adição de sal na solução faz com que a presença de mais solutos competindo pela mesma quantidade de água, sendo o

NaCl bastante solúvel, force o outro soluto, no caso as moléculas da rifampicina, a ficarem menos solúvel e com isso, tenderem a ir em direção ao adsorvente, por isso podendo aumentar a remoção da rifampicina da água sobre à superfície sólida (IDE, A. H., & NOGUEIRA, J. M. F.; 2019). Resultados semelhantes foram obtidos na adsorção de diferentes substâncias em diferentes tipos de adsorventes (KONG et al., 2013, GULER et al., 2013, TRAN et al., 2017).

Figura 14 – Efeito da força iônica na remoção da rifampicina da água por conchas calcinada de *Mytella falcata*



Fonte :Autor, 2020

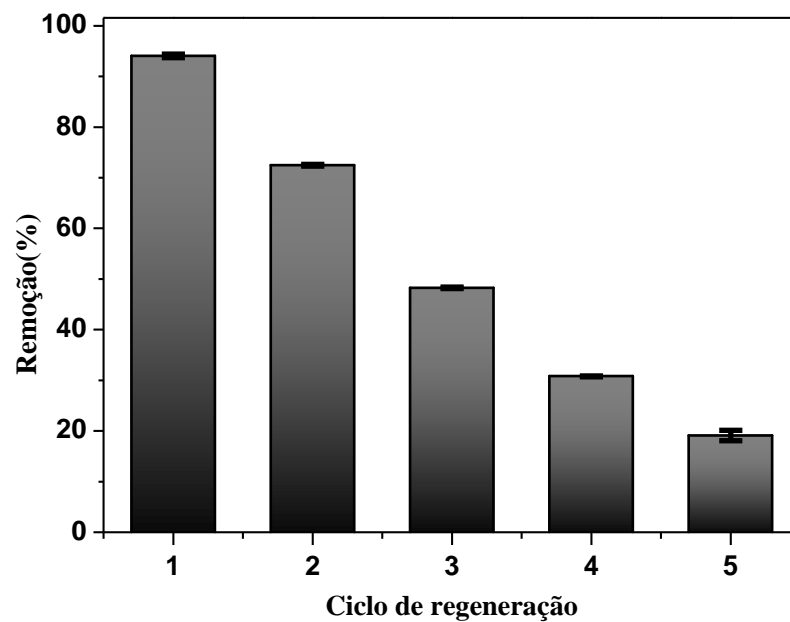
4.3 Regeneração do adsorvente

Em um processo de adsorção, a etapa de regeneração do adsorvente é um fator importante, indicativo de sua reutilização, aumentando a sustentabilidade da intervenção. Diferentes estudos foram realizados para a regeneração de agentes adsorventes na literatura, o que demonstra a importância desta etapa e sua complexidade geral (SILVA DE LIMA et al., 2019, OTERO et al., 2015, SHARIFPOUR et al., 2019, AZHA, et al., 2019, ROSALES et al., 2017, HU et al., 2018, LIU et al., 2007, DI NATALE et al., 2013). Neste estudo, um processo de sonicação por 1 hora no banho ultrassônico de potência de 20 W (20 kHz) foi utilizado para remover a rifampicina da superfície do agente adsorvente, para que pudesse ser reutilizada durante a operação.

Os resultados do estudo de regeneração são apresentados na Figura 15. Foram realizados cinco ciclos de adsorção/regeneração, sendo observado que em cada nova etapa o agente adsorvente apresentou redução na eficiência, removendo 79%, 54%, 36% e 25%, das moléculas

de rifampicina em relação ao primeiro ciclo. Após este estudo, pode-se afirmar que a regeneração utilizando a metodologia utilizando ultrassom não foi eficaz para a reutilização de conchas calcinadas de *Mytella falcata* como agente adsorvente. Vale ressaltar que possivelmente outros processos de regeneração podem ser eficazes e podem ser avaliados em estudos futuros.

Figura 15 – Eficiência de remoção de rifampicina após ciclos de adsorção/dessorção em conchas de *Mytella falcata* calcinadas



Fonte: Autor, 2020

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, as conchas de *Mytella falcata* foram aplicadas com sucesso como adsorvente alternativo para remoção de rifampicina da água. Estudos preliminares de adsorção indicaram as conchas de *Mytella falcata* calcinadas como o adsorvente com melhor afinidade ao antibiótico, frente as conchas nas formas *in natura* e pirolisadas.

Foram realizadas diversas análises para caracterização do material adsorvente produzido. De acordo com os resultados obtidos das análises de XRD e FT-IR foi possível confirmar a presença residual de carbonato de cálcio (CaCO_3) na estrutura cristalina de conchas calcinadas, principalmente na forma de calcita e aragonita. As imagens obtidas por SEM mostraram um material poroso com superfície heterogênea caracterizada por partículas arredondadas. A TGA mostrou a formação de CaO a uma temperatura próxima a 750°C . Finalmente, a determinação do pH_{PZC} resultou no valor de 11,80.

O estudo cinético indicou que o tempo de equilíbrio foi atingido entre 30 e 45 minutos, dependendo da concentração inicial de rifampicina e os dados experimentais mostraram que o melhor modelo de ajuste foi o de pseudo-primeira ordem. As capacidades de adsorção de equilíbrio alcançadas foram de 3,05, 4,58 e $7,00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para os testes realizados nas concentrações iniciais de rifampicina de 50, 100 e $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A partir dos resultados obtidos nos estudos das isotermas, observou-se que a capacidade de adsorção no equilíbrio foi levemente afetada pelo pH (maior capacidade de adsorção em condições básicas) e temperatura, provavelmente atribuíveis à estrutura neutra da rifampicina e à dessorção simultânea de água, respectivamente. Os dados experimentais mostraram uma melhor adequação dos dados ao modelo de Redlich-Peterson, caracterizado por uma hipótese de adsorção multicamada, com distribuição de calor não uniforme.

Foram ainda calculados os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo em estudo, cujos resultados mostraram valores negativos de energia livre de Gibbs (ΔG°), indicando que o processo de adsorção é espontâneo. Além disso, o valor de ΔH° sugeriu um processo endotérmico, provavelmente devido à dessorção simultânea de água, enquanto o valor negativo de ΔS° correspondeu a uma diminuição na desordem do sistema na interface adsorvente/adsorvato. Além disso, segundo Mohan et. al. (2002), o valor negativo de ΔS° reflete que nenhuma mudança significativa ocorre na estrutura interna do material adsorvente durante o processo de adsorção. Ensaio de adsorção adicionais foram realizados para investigar o efeito da força iônica, concluindo que com um aumento significativo da concentração de sal em até 15% no meio favoreceu a adsorção de rifampicina. Finalmente, foram realizados testes

de regeneração a fim de avaliar a reutilização do adsorvente. No entanto, o adsorvente regenerado por banho ultrassom apresentou redução na eficiência, removendo 79%, 54%, 36% e 25%, na remoção de rifampicina em relação ao primeiro ciclo. Desta forma, o método de regeneração estudado não apresentou eficiência satisfatória.

Em resumo, os resultados obtidos na presente dissertação indicaram que as conchas de *Mytella falcata* podem ser utilizadas como um adsorvente alternativo para a remoção de rifampicina de matrizes aquosas. Além disso, a aplicação de resíduos produzidos em grandes quantidades na região pode contribuir para a redução dos problemas ambientais associados ao seu descarte inadequado.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar teste de adsorção com efluente real e comparar os resultados obtidos com o efluente sintético para uma possível aplicação industrial.
- Realizar experimentos de adsorção com a concha da *Mytela falcata* em coluna de leito fixo.
- Aplicar outras metodologias para regeneração da concha calcinada como: radiação ultravioleta (H_2O_2/UV) e oxidação promovida por peroximonossulfato de potássio).
- Estudar a aplicação da concha como adsorvente para remoção de outros contaminantes, tais como corantes, metais pesados e outros contaminantes emergentes.
- Realizar teste de toxicidade utilizando *Artemia salina*.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, A. R., & RIZVANDI, M. Influence of the ultrasound-assisted synthesis of Cu–BTC metal–organic frameworks nanoparticles on uptake and release properties of rifampicin. **Ultrasonics Sonochemistry**, 40, 465–471, 2018. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.07.041.
- ACERO, J. L., BENITEZ, F. J., REAL, F. J., & TEVA, F. Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes. **Chemical Engineering Journal**, 289, 48–58, 2016. doi:10.1016/j.cej.2015.12.082.
- ARPIN-PONT, L., BUENO, M. J. M., GOMEZ, E., & FENET, H. Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, 23(6), 4978–4991, 2014. doi:10.1007/s11356-014-3617-x.
- 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**, 100(18), 4127–4132, 2009. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.075.
- AZHA, S. F., SELLAOUI, L., ENGKU YUNUS, E. H., YEE, C. J., Bonilla-Petriciolet, A., Ben Lamine, A., & Ismail, S. Iron-Modified Composite Adsorbent Coating for Azo dye Removal and Its Regeneration by photo-Fenton Process: Synthesis, characterization and adsorption mechanism interpretation. **Chemical Engineering Journal**, 2018. doi:10.1016/j.cej.2018.12.050.
- BAJPAI, S.K, BHOWMIK M., Adsorption of Diclofenac Sodium from Aqueous Solution Using Polyaniline as a Potential Sorbent. I. Kinetic Studies, **J. Of Applied Polymer Sci.** 117 3615–3622, 2010. doi:10.1002/app.
- BARKA, N., OUZAOUT, K., ABDENNOURI, M., & MAKHFOUK, M. E. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 44(1), 52–60, 2013. doi:10.1016/j.jtice.2012.09.007.
- 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**, 2013. doi:10.5935/0103-5053.20130257.
- CAI, W, WENG, X, CHEN, Z, Highly efficient removal of antibiotic rifampicin from aqueous solution using green synthesis of recyclable nano-Fe₃O₄, **Environ. Pollut.** 247 839–846, 2019. doi:10.1016/j.envpol.2019.01.108.
- CALDAS, S. S., BOLZAN, C. M., GUILHERME, J. R., SILVEIRA, M. A. K., ESCARRONE, A. L. V., & PRIMEL, E. G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**, 20(8), 5855-5863, 2013.

CAMPESTRINI, I., & JARDIM, W. F. Occurrence of cocaine and benzoylecgonine in drinking and source water in the São Paulo State region, Brazil. **Science of The Total Environment**, 576, 374-380,2017.

CARRALES-ALVARADO, D. H., OCAMPO-PÉREZ, R., LEYVA-RAMOS, R., & RIVERA-UTRILLA, J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, 436, 276–285,2014. doi:10.1016/j.jcis.2014.08.023.

CASTRO, A. J. R. **(Nano)materiais à base de carbono e nitrogênio obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa**. 2013, 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

CHANG, M.-Y., & JUANG, R.-S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, 278(1), 18–25, 2004. doi:10.1016/j.jcis.2004.05.029.

COCHRANE, E. L., LU, S., GIBB, S. W., & VILLAESCUSA, I. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, 137(1), 198-206,2006.

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

CUSSLER E.L. **Difussion, mass transfer in fluid systems**. New York – USA: 2ª ed. Edt. Cambridge University Press, 1997.

DA SILVA, C. P., EMÍDIO, E. S., & DE MARCHI, M. R. R. The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(24), 19706-19715, 2015. Delmonico, E. L.; Bertozzi, J.; Souza, N. E. de; Oliveira, C. C.; *Acta Sci. Technol.* 2014, 36, 51.

DE LIMA, R. S., DE PAIVA E SILVA ZANTA, C. L., MEILI, L., DOS SANTOS LINS, P. V., DE SOUZA DOS SANTOS, G. E., & TONHOLO, J. Fenton-based processes for the regeneration of biochar from *Syagrus coronata* biomass used as dye adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, 162, 391-398, 2019.

DE LM SOLANO, M., MONTAGNER, C. C., VACCARI, C., JARDIM, W. F., ANSELMO-FRANCI, J. A., DE OG CAROLINO, R., & DE CAMARGO, J. L. **Potential endocrine disruptor activity of drinking water samples**. *Endocrine Disruptors*, 3(1), e983384, 2015.

DEHNAVI, A., & SOLEYMANPOUR, A. New chemically modified carbon paste sensor for nanomolar concentration measurement of rifampicin in biological and pharmaceutical media. **Materials Science and Engineering: C**, 2018. doi:10.1016/j.msec.2018.09.052.

DI NATALE, F., ERTO, A., & LANCIA, A. Desorption of arsenic from exhaust activated carbons used for water purification. **Journal of Hazardous Materials**, 260, 451–458,2013. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.055.

DOS SANTOS LINS, P. V., HENRIQUE, D. C., IDE, A. H., E SILVA, C. L. D. P., & MEILI, L. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, 26(31), 31804-31811, 2019.

DOS SANTOS, A. J., SIRÉS, I., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., & BRILLAS, E. Total mineralization of mixtures of Tartrazine, Ponceau SS and Direct Blue 71 azo dyes by solar photoelectro-Fenton in pre-pilot plant. **Chemosphere**, 210, 1137–1144, 2018. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.07.116.

DOS SANTOS, K. J. L., DE SOUZA DOS SANTOS, G. E., DE SÁ, Í. M. G. L., DE CARVALHO, S. H. V., SOLETTI, J. I., MEILI, L., DOTTO, G. L. (2019). Syagrus oleracea-activated carbon prepared by vacuum pyrolysis for methylene blue adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019. doi:10.1007/s11356-019-05083-4.

DOS SANTOS, K. J. L., DE SOUZA DOS SANTOS, G., DE SÁ, Í. M. G. L., IDE, A. H., DA SILVA DUARTE, J. L., VIEIRA DE CARVALHO, S. H., MEILI, L. Wodyetiabifurcata Biochar for methylene blue removal from aqueous matrix. **Bioresource Technology**, 122093, 2019. doi:10.1016/j.biortech.2019.122093.

DOTTO, G. L., SALAU, N. P. G., PICCIN, J. S., CADAVAL, T. R. S. A., & DE PINTO, L. A. A. Adsorption kinetics in liquid phase: modeling for discontinuous and continuous systems. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 53-76), 2017. **Springer, Cham**.

DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., ESQUERDO, V. M., & PINTO, L. A. A. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 30(1), 13–21, 2013. doi:10.1590/s0104-66322013000100003.

DUARTE, J. L. DA S., SOLANO, A. M. S., ARGUELHO, M. L. P. M., TONHOLO, J., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., & ZANTA, C. L. DE P. E S. Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. **Journal of Water Process Engineering**, 22, 250–257, 2018. doi:10.1016/j.jwpe.2018.02.012.

EL HADDAD, M., REGTI, A., LAAMARI, M. R., SLIMANI, R., MAMOUNI, R., ANTRI, S. E., & LAZAR, S. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 45(2), 533–540, 2014. doi:10.1016/j.jtice.2013.05.002.

EL MESSAOUDI, N., EL KHOMRI, M., DBIK, A., BENTAHAR, S., LACHERAI, A., & BAKIZ, B. Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4(4), 3848–3855, 2016. doi:10.1016/j.jece.2016.08.027.

ERDOĞAN, S., ÖNAL, Y., AKMIL-BAŞAR, C., BILMEZ-ERDEMOĞLU, S., SARICI-ÖZDEMİR, Ç., KÖSEOĞLU, E., & İÇDUYGU, G. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, 252(5), 1324–1331, 2005. doi:10.1016/j.apsusc.2005.02.089.

FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y. H., INDRASWATI, N., & ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, 162(2-3), 616–645, 2009.
FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, vol. 156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution, **J. Phys. Chem.** 57 358–471, 1906.

GALEDARI, M., MEHDIPOUR GHAZI, M., & RASHID MIRMASOONI, S. Photocatalytic process for the Tetracycline removal under visible light; presenting a degradation model and optimization using Response Surface Methodology (RSM). **Chemical Engineering Research and Design**, 2019. doi:10.1016/j.cherd.2019.03.031.

GARRIDO-RODRIGUEZ, B., CUTILLAS-BARREIRO, L., FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D., ARIAS-ESTÉVEZ, M., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E., & NÚÑEZ-DELGADO, A. Competitive adsorption and transport of Cd, Cu, Ni and Zn in a mine soil amended with mussel shell. **Chemosphere**, 107, 379–385, 2014. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.12.097.

GEORGIN, J., FRANCO, D. S. P., GRASSI, P., TONATO, D., PICCILLI, D. G. A., MEILI, L., & DOTTO, G. L. Potential of Cedrella fissilis bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019. doi:10.1007/s11356-019-05321-9.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., & SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc**, 111, 3973-3993, 1960.

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

GOMES, J. F., PUNA, J. F., GONÇALVES, L. M., & BORDADO, J. C. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy**, 36(12), 6770-6778, 2011.

GULER, U. A., & SARIOGLU, M. Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated Spirogyra sp.: Equilibrium and kinetic modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1(3), 369–377, 2013. doi:10.1016/j.jece.2013.05.017.

HAMDAOUI, O., NAFFRECHOUX, E., TIFOUTI, L., & PÉTRIER, C. Effects of ultrasound on adsorption–desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon. **Ultrasonics Sonochemistry**, 10(2), 109–114, 2003. doi:10.1016/s1350-4177(02)00137-2.

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**, vol. 147, p. 401-411, 2007.

HASSAN, S. S. M., ABDEL-SHAFY, H. I., & MANSOUR, M. S. M. Removal of pharmaceutical compounds from urine via chemical coagulation by green synthesized ZnO-nanoparticles followed by microfiltration for safe reuse. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016. doi:10.1016/j.arabjc.2016.04.009.

HO, Y. S., & MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical engineering journal**, 70(2), 115-124, 1998.

HO, Y., & MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 34(5), 451–465, 1999. doi:10.1016/s0032-9592(98)00112-5.

HOSSAIN, S.R. BHATTACHARYYA, G. ADITYA, Biosorption of cadmium by waste shell dust of fresh water mussel lamellidens marginalis: Implications for metal bioremediation, ACS Sustain. **Chem. Eng.** 3 1–8, 2015.

HU, F., WANG, M., PENG, X., QIU, F., ZHANG, T., DAI, H., CAO, Z. High-efficient adsorption of phosphates from water by hierarchical CuAl/biomass carbon fiber layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 314–323, 2018. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.07.010.

IDE, A. H., & NOGUEIRA, J. M. F. Determination of Hydrophilic UV Filters in Real Matrices Using New-Generation Bar Adsorptive Microextraction Devices. *Separations*, 6(4), 45, 2019. doi:10.3390/separations6040045.

IDE, A. H., OSAWA, R. A., MARCANTE, L. O., DA COSTA PEREIRA, J., & DE AZEVEDO, J. C. R. Occurrence of Pharmaceutical Products, Female Sex Hormones and Caffeine in a Subtropical Region in Brazil. **Clean - Soil, Air, Water**, 45(9), 1700334, 2017. doi:10.1002/clen.201700334.

ISAHAK, W. N. R. W., HISHAM, M. W., YARMO, M. A., & HIN, T. Y. Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(8), 5910-5923, 2012.

JARDIM, W. F., MONTAGNER, C. C., PESCARA, I. C., UMBUZEIRO, G. A., BERGAMASCO, A. M. D. D., ELDRIDGE, M. L., & SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**, 84, 3-8, 2012.

JODEH, S., ABDELWAHAB, F., JARADAT, N., WARAD, I., & JODEH, W. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, 20(1), 32–38, 2016. doi:10.1016/j.jaubas.2014.11.002.

KAIS, H., YEDDOU MEZENNER, N., & TRARI, M. Biosorption of rifampicin from wastewater using cocoa shells product. **Separation Science and Technology**, 1-10, 2019.

Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M. A., & Gray, M. R. Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil. **Environmental Science & Technology**, 30(4), 1145–1151, 1996. doi:10.1021/es950365x.

KIM PHUONG, N. T., BEAK, M., HUY, B. T., & LEE, Y.-I. Adsorption and photodegradation kinetics of herbicide 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid with MgFeTi layered double hydroxides. **Chemosphere**, 146, 51–59, 2016. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.12.008.

KONG, L., GONG, L., & WANG, J. (2013). Removal of methylene blue from wastewater using fallen leaves as an adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, 53(9), 2489–2500, 2013. doi:10.1080/19443994.2013.863738.

LABEGALINI, A. **Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte**, 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Instituto de Química Ambiental, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

LAGERGREN, S. K About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39, 1898.

LANGMUIR, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, **J. Am. Chem. Soc.** 40 1361–1403, 1918. doi:10.1021/ja02242a004.

LI, H.-Y., TAN, Y.-Q., ZHANG, L., ZHANG, Y.-X., SONG, Y.-H., YE, Y., & XIA, M.-S. Bio-filler from waste shellfish shell: Preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites. **Journal of Hazardous Materials**, 217-218, 256–262, 2012. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.03.028

LIMA, C. R. M de. **Estudos de adsorção de tetraciclina e cromoglicato em partículas de quitosana**. 2013. 88 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

LIMOUSIN, G., GAUDET, J.-P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHÈS, V., & KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, 22(2), 249–275, 2006. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.

LIN, Z., WENG, X., OWENS, G., & CHEN, Z. Simultaneous removal of Pb(II) and rifampicin from wastewater by iron nanoparticles synthesized by a tea extract. **Journal of Cleaner Production**, 118476, 2019. doi:10.1016/j.jclepro.2019.118476.

LINS, P. V. S., HENRIQUE, D. C., IDE, A. H., DUARTE, J. L. DA S., DOTTO, G. L., YAZIDI, A., MEILI, L. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite - experimental investigation and statistical physics modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 124217, 2019. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124217.

LIU, X., YU, G., & HAN, W. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution. **Journal of Hazardous Materials**, 147(3), 746–751, 2007. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.076.

LONAPPAN, L., ROUISSI, T., KAUR BRAR, S., VERMA, M., & SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, 249, 386–394, 2018. doi:10.1016/j.biortech.2017.10.039.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J. A.; LORENZON, C. S.; CRUZ, C.; AMARAL, L. A.; **Quim. Nova**, 33, 639, 2010.

LOREDO-CANCINO, M., SOTO-REGALADO, E., GARCÍA-REYES, R. B., CERINO-CÓRDOVA, F. DE J., GARZA-GONZÁLEZ, M. T., ALCALÁ-RODRÍGUEZ, M. M., & DÁVILA-GUZMÁN, N. E. Adsorption and desorption of phenol onto barley husk-activated carbon in an airlift reactor. **Desalination and Water Treatment**, 57(2), 845–860, 2014. doi:10.1080/19443994.2014.970579.

MACHADO, K. C., GRASSI, M. T., VIDAL, C., PESCARA, I. C., JARDIM, W. F., FERNANDES, A. N., & NUNES, C. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, 572, 138-146, 2016.

MAILLER, R., GASPERI, J., CHEBBO, G., & ROCHER, V. Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. **Waste Management**, 34(7), 1217–1226, 2014. doi:10.1016/j.wasman.2014.03.028.

MARTÍNEZ, F., LÓPEZ-MUÑOZ, M. J., AGUADO, J., MELERO, J. A., ARSUAGA, J., SOTTO, A., CARENAS, G. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. **Water Research**, 47(15), 5647–5658, 2013. doi:10.1016/j.watres.2013.06.045.

MATOUQ, M., JILDEH, N., QTAISHAT, M., HINDIYEH, M., & AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 3(2), 775-784, 2015.

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

MEILI, L., DA SILVA, T. S., HENRIQUE, D. C., SOLETTI, J. I., DE CARVALHO, S. H. V., FONSECA, E. J. DA S., DOTTO, G. L. (2016). Ouricuri (*Syagrus coronata*) fiber: a novel biosorbent to remove methylene blue from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, 75(1), 106–114, 2016. doi:10.2166/wst.2016.495.

MEILI, L., LINS, P. V. S., COSTA, M. T., ALMEIDA, R. L., ABUD, A. K. S., SOLETTI, J. I., EERTO, A. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, 2018. doi:10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.011.

MEILI, L., LINS, P. V., ZANTA, C. L. P. S., SOLETTI, J. I., RIBEIRO, L. M. O., DORNELAS, C. B., VIEIRA, M. G. A. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Applied Clay Science*, 168, 11–20, 2019. doi:10.1016/j.clay.2018.10.012.

MELO, S. M.; BRITO, N. M.; *Water Air Soil Pollut.* 2014, 225. 23. Sodré, F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F.; **Water Air Soil Pollut.** 206, 57, 2010.

MIKULČIĆ, H., VON BERG, E., VUJANOVIĆ, M., PRIESCHING, P., PERKOVIĆ, L., TATSCHL, R., & DUIĆ, N. Numerical modelling of calcination reaction mechanism for cement production. **Chemical Engineering Science**, v. 69, n1, p.607–615, 2012. doi:10.1016/j.ces.2011.11.024

MILONJIC, S. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363-1367, 2007.

MILONJIC, S. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, 72(12), 1363–1367, 2007. doi:10.2298/jsc0712363m.

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.

MITROGIANNIS, D., MARKOU, G., ÇELEKLI, A., & BOZKURT, H. Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 670–680, 2015. doi:10.1016/j.jece.2015.02.008.

MOHAMMADIAN, N., & AKHLAGHINIA, B. Magnetic calcined oyster shell functionalized with taurine immobilized on β -cyclodextrin (Fe₃O₄/COS@ β -CD-SO₃H 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.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, vol. 36, p. 2304-2318, 2002.

MONTAGNER, C. C., VIDAL, C., ACAYABA, R. D., JARDIM, W. F., JARDIM, I. C., & UMBUZEIRO, G. A. (2014). **Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil)**. *Analytical Methods*, 6(17), 6668-6677, 2014.

MOVASAGHI, Z., YAN, B., & NIU, C. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, 127, 237–250, 2019. doi:10.1016/j.indcrop.2018.10.051.

MPA, Ministério da Pesca e Aquicultura, (2015). http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/biblioteca/download/estatistica/est_2011_bol__bra.pdf (accessed October 7, 2015).

MUNOZ, M., DE PEDRO, Z. M., CASAS, J. A., & RODRIGUEZ, J. J. Triclosan breakdown by Fenton-like oxidation. **Chemical Engineering Journal**, 198-199, 275–281, 2012. doi:10.1016/j.cej.2012.05.097.

NASCIMENTO, R. F. D., Lima, A. C. A. D., Vidal, C. B., Melo, D. D. Q., & Raulino, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza, 2014.

NÖDLER, K.; TSAKIRI, M.; ALOUPI, M.; GATIDO U, G.; A.S., S.; LICHA, T. Evaluation of polar organic micropollutants as indicators for wastewater-related coastal water quality impairment. **Environ. Pollut**, 211, 2016. 282-290.

OLIVEIRA, T.S.; MURPHY, M.; MENDOLA, N.; WONG, V.; CARLSON, D.; WARING, L., Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and wastewater influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. **Science of the Total Environment**, Vols. 518-519, p. 459-478, 2015.

OLU-OWOLABI, B. I., ALABI, A. H., DIAGBOYA, P. N., UNUABONAH, E. I., & DÜRING, R.-A. Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites. **Journal of Environmental Management**, 192, 94–99, 2017. doi:10.1016/j.jenvman.2017.01.055

OTERO, M., CUTILLAS-BARREIRO, L., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., ARIAS-ESTÉVEZ, M., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E., & NÚÑEZ-DELGADO, A. Cr(VI) sorption/desorption on untreated and mussel-shell-treated soil materials: fractionation and effects of pH and chromium concentration. **Solid Earth**, 6(2), 373–382, 2015. doi:10.5194/se-6-373-2015.

OZER, A., AKKAYA, G., & TURABI, M. Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*. **Journal of Hazardous Materials**, 135(1-3), 355–364, 2006. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.080.

ÖZER, A., AKKAYA, G., & TURABI, M. Biosorption of acid blue 290 (AB 290) and acid blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*. **Journal of hazardous materials**, 135(1-3), 355-364, 2006.

PAN, S.-F., ZHU, M.-P., CHEN, J. P., YUAN, Z.-H., ZHONG, L.-B., & ZHENG, Y.-M. Separation of tetracycline from wastewater using forward osmosis process with thin film composite membrane – Implications for antibiotics recovery. **Separation and Purification Technology**, 153, 76–83, 2015. doi:10.1016/j.seppur.2015.08.034.

PATIÑO, Y., DÍAZ, E., & ORDÓÑEZ, S. Performance of different carbonaceous materials for emerging pollutants adsorption. **Chemosphere**, 119, S124–S130, 2015. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.05.025.

PAZ, D. S., BAIOTTO, A., SCHWAAB, M., MAZUTTI, M. A., BASSACO, M. M., BERTUOL, D. A., MEILI, L. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. **Water Science and Technology**, 68(2), 441–447, 2013. doi:10.2166/wst.2013.185.

PEREIRA, O.M.; HILBERATH, R.C.; ANSARAH, P.R.A.C.; GALVÃO, M.S.N. Estimativa da produção de *Mytella falcata* e de *M. guyanensis* em bancos naturais do Estuário de Ilha Comprida, SP, Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 29, p. 139-149, 2015.

PETRIELLI, F. A. D. S. **Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha**. 2008, 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

PICCIN, J. S. ET AL. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16-20, 2009.

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.

PIGNATELLO, J. J. The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media. **Advances in Agronomy**, 1–73 1999. doi:10.1016/s0065-2113(08)60946-3.

PILLIÈRE F., **Perturbateurs endocriniens et effets toxiques**. Documents pour le Médecin du Travail., 92: 377-381. PR, 2008.

PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., & PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: **A review**. **Advances in Colloid and Interface Science**, 152(1-2), 2–13, 2009. doi:10.1016/j.cis.2009.07.009.

RAHMAN, M. T., KAMEDA, T., KUMAGAI, S., & YOSHIOKA, T. Adsorption isotherms and kinetics of arsenic removal from aqueous solution by Mg–Al layered double hydroxide

intercalated with nitrate ions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 120(2), 703–714, 2016. doi:10.1007/s11144-016-1116-4.

RATHINAM, K., SINGH, S. P., ARNUSCH, C. J., & KASHER, R. An environmentally-friendly chitosan-lysozyme biocomposite for the effective removal of dyes and heavy metals from aqueous solutions. **Carbohydrate polymers**, 199, 506-515, 2018.

REDLICH, O. D.L. Peterson, **A useful adsorption isotherm**, J. Phys. Chem. 63 (1959) 1024,1059.

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

REIS FILHO, R.W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.

RICO, A., JACOBS, R., VAN DEN BRINK, P. J., & TELLO, A. A probabilistic approach to assess antibiotic resistance development risks in environmental compartments and its application to an intensive aquaculture production scenario. **Environmental Pollution**, 231, 918-928,2017.

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.

ROSALES, E., ANASIE, D., PAZOS, M., LAZAR, I., & SANROMÁN, M. A. Kaolinite adsorption-regeneration system for dyestuff treatment by Fenton based processes. **Science of The Total Environment**, 622-623, 556–562,2018. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.301.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Comput. chem. Eng.**, v. 74, p. 66-74, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids**. Mol Sieves, v. 7, p. 1 – 43, 2008.

SAHA, P., CHOWDHURY, S., GUPTA, S., KUMAR, I., & KUMAR, R. Assessment on the Removal of Malachite Green Using Tamarind Fruit Shell as Biosorbent. **Clean - Soil, Air, Water**, 38(5-6), 437–445, 2010. doi:10.1002/clen.200900234.

SANGHI, R., & BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Coloration Technology**, 118(5), 256–269, 2002. doi:10.1111/j.1478-4408.2002.tb00109.x.

SANTOS, L. C., DA SILVA, A. F., DOS SANTOS LINS, P. V., DA SILVA DUARTE, J. L., IDE, A. H., & MEILI, L. Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019. doi:10.1007/s11356-019-07364-4.

SANTOS, N. T. DAS G., DA SILVA, M. G. C., & VIEIRA, M. G. A. Development of novel sericin and alginate-based biosorbents for precious metal removal from wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018. doi:10.1007/s11356-018-3378-z.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação "Stricto Sensu" em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR, 2008.

SCHWANZ, T. G.; LLORCA, M.; FARRÉ, M.; BARCELÓ, D.; **Sci. Total Environ.** 2016, 539, 143.

SHARIFPOUR, E., ALIPANAHPOUR DIL, E., ASFARAM, A., GHAEDI, M., & GOUDARZI, A. Optimizing adsorptive removal of malachite green and methyl orange dyes from simulated wastewater by Mn-doped CuO-Nanoparticles loaded on activated carbon using CCD-RSM: Mechanism, regeneration, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. **Applied Organometallic Chemistry**, e4768,2019. doi:10.1002/aoc.4768.

SILVA, C.G.A. E COLLINS, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, Vol. 34, No. 4, 665-676, 2011.

SILVA, D., DEBACHER, N. A., CASTILHOS JUNIOR, A. B. DE, & ROHERS, F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, 33(5), 1053–1058,2010. doi:10.1590/s0100-40422010000500009.

SILVA, T. S., MEILI, L., CARVALHO, S. H. V., SOLETTI, J. I., DOTTO, G. L., & FONSECA, E. J. S. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by *Mytella falcata* waste. **Environmental Science and Pollution Research**, 24(24), 19927–19937, 2017. doi:10.1007/s11356-017-9645-6.

SILVA. H, T., MESQUITA-GUIMARÃES. T, HENRIQUES.J, SILVA. B, F. S., & FREDEL, M. C. **The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product.****Resources**,8(1), 13, 2019.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, 16(5), 490–495, 1948. doi:10.1063/1.1746922.

SODRÉ, F. F., LOCATELLI, M. A. F., & JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, 206(1-4), 57-67, 2010.

SOUZA, R. R.; MARTINS, E. A. J.; OTOMO, J. I.; FURUSAWA, H. A.; PIRES, M. A. F.; **Quim. Nova** 2012, 35, 627.

STUMPF, M., HABERER, K., RODRIGUES, S. V., & BAUMANN, W. Organic residues in lake and drinking water from the lagoa de Juturnaíba (região dos lagos-RJ, Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 8(5), 509-514, 1997.

Sururu será Patrimônio Imaterial do Estado de Alagoas - Cultura Disponível em: <http://www.cultura.al.gov.br/sala-de-imprensa/noticias/2014/06/sururu-sera-patrimonio-imaterial-do-estado-de-alagoas>. Acesso em: 23 de jan. 2020.

TERZIĆ, J., MARKOVIĆ, T., & PEKAŠ, Ž. Influence of sea-water intrusion and agricultural production on the Blato Aquifer, Island of Korčula, **Croatia. Environmental Geology**, 54(4), 719-729, 2008.

THIEBAULT, T., GUÉGAN, R., & BOUSSAFIR, M. Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. **Journal of Colloid and Interface Science**, 453, 1–8, 2015. doi:10.1016/j.jcis.2015.04.029.

TORRES-PÉREZ, J., HUANG, Y., HADI, P., MACKAY, H., & MCKAY, G. (2018). Equilibrium, Kinetic and Optimization Studies for the Adsorption of Tartrazine in Water onto Activated Carbon from Pecan Nut Shells. **Water, Air, & Soil Pollution**, 229(3), 2018. doi:10.1007/s11270-017-3680-2.

TRAN, H. N., YOU, S. J., & CHAO, H. P. Insight into adsorption mechanism of cationic dye onto agricultural residues-derived hydrochars: Negligible role of π - π interaction. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 34(6), 1708–1720, 2017. doi:10.1007/s11814-017-0056-7.

TUPIN, M. GUALTIERI, F. ROQUET-BANÈRES, Z. MORICHAUD, K. BRODOLIN, J.P. Leonetti, Resistance to rifampicin: At the crossroads between ecological, genomic and medical concerns, **Int. J. Antimicrob. Agents**. 35 519–523. doi:10.1016/j.ijantimicag.2009.12.017.

UE. União Européia. Directive on environmental quality standards (2008/105/EC). Disponível em: . Acesso em: 27 de jan. 2020.

VIRIYA-EMPIKUL, N., KRASAE, P., PUTTASAWAT, B., YOOSUK, B., CHOLLACOOP, N., & FAUNGNAWAKIJ, K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresource Technology**, 101(10), 3765–3767, 2010. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.079.

VIRIYA-EMPIKUL, N., KRASAE, P., PUTTASAWAT, B., YOOSUK, B., CHOLLACOOP, N., & FAUNGNAWAKIJ, K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresource Technology**, 101(10), 3765–3767, 2010. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.079.

WANG, H., JING, M., WU, Y., CHEN, W., & RAN, Y. Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, 353, 53–61, 2018. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.03.053.

WANG, W., & WANG, J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. **Chemosphere**, 193, 567–573, 2018. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.07.

WEBER, C. T., FOLETTO, E. L., & MEILI, L. Removal of Tannery Dye from Aqueous Solution Using Papaya Seed as an Efficient Natural Biosorbent. **Water, Air, & Soil Pollution**, 224(2), 2013. doi:10.1007/s11270-012-1427-7.

WEBER, W. J., & MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, 89(2), 31-60, 1963.

WEI, D., CHEN, Z., JIN, J., WEI, B., LI, Q., YANG, S., WANG, X. Interaction of U(VI) with amine-modified peanut shell studied by macroscopic and microscopic spectroscopy analysis. **Journal of Cleaner Production**, 195, 497–506, 2018. doi:10.1016/j.jclepro.2018.05.258.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., & ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, 209, 172-184, 2014.

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

YANG, X., & AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, 287(1), 25–34, 2005. doi:10.1016/j.jcis.2005.01.093.

YANG, Y., LIN, X., WEI, B., ZHAO, Y., & WANG, J. Evaluation of adsorption potential of bamboo biochar for metal-complex dye: equilibrium, kinetics and artificial neural network modeling. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 11(4), 1093–1100, 2013. doi:10.1007/s13762-013-0306-0.

YOUSEFI, Z., MASHAYEKH-SALEHI, A., & MOHAMMADPOUR TAHMTAN, R. A. Biosorption of chromium in aqueous solutions using Bivalve Mollusk Shells through central composite design (CCD) model. **Desalination and Water Treatment**, 57(42), 19877–19889, 2015. doi:10.1080/19443994.2015.1106342.

ZANTA, C. L. P. S., FRIEDRICH, L. C., MACHULEK, A., HIGA, K. M., & QUINA, F. H. Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, 178(1-3), 258–263, 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.071

ZHANG, X., QU, Y., SHEN, W., WANG, J., LI, H., ZHANG, Z., ZHOU, J. Biogenic synthesis of gold nanoparticles by yeast *Magnusiomyces ingens* LH-F1 for catalytic reduction of nitrophenols. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 497, 280–285. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.02.033, 2016.

ZHANG, X., ZHAO, H., DU, J., QU, Y., SHEN, C., TAN, F., QUAN, X. Occurrence, removal, and risk assessment of antibiotics in 12 wastewater treatment plants from Dalian, China. **Environmental Science and Pollution Research**, 24(19), 16478–16487, 2017. doi:10.1007/s11356-017-9296-7.

TRABALHOS PUBLICADOS

HENRIQUE, DANIELLY CARLOS; QUINTELA, D. U. ; MEILI, L. ; IDE, ALESSANDRA HONJO ; DUARTE, J. L. S. . Application of Mytella falcata shells as adsorbent for rifampicin removal from water. In: V Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, 2019, Maceió- Al. V Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, 2019.

HENRIQUE, D. C.; QUINTELA, D. U.; DUARTE, J. L. S.; IDE, A. H.; ZANTA, C. L. P S.; MEILI, L. Sururu shells as a potential biosorbent to remove rifampicin from water. In: 13º Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA), Fortaleza – CE, 2020. (Submetido)

QUINTELA, D. U.; HENRIQUE, D. C.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L.; IDE, A. H. Use of Sururu shells (Mytella Falcata) for removal of malachite green from water. In: V Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Maceió – AL, 2019.

IDE, A. H.; HENRIQUE, D. C.; QUINTELA, D. U.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L. Avaliação da viabilidade do uso de conchas de Mytella falcata na adsorção do hormônio 17- α -metiltestosterona. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), Belém – PA, 2019.

QUINTELA, D. U.; HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; ZANTA, C. L. P S.; MEILI, L. Malachite green adsorption onto Mytella falcata shells: preliminary studies. In: 13º Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA), Fortaleza – CE, 2020. (Submetido)