

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE ESTUDOS EM COURO E MEIO AMBIENTE (LACOURO)

EMPREGO DA PAINA (*CEIBA SPECIOSA*) MODIFICADA COMO MATERIAL  
ADSORVENTE EM MEIO AQUOSO

ANA LUÍSA ANDUEZA DOS SANTOS CARVALHO DE ARAUJO

Porto Alegre  
2021

ANA LUÍSA ANDUEZA DOS SANTOS CARVALHO DE ARAUJO

**EMPREGO DA PAINA (*CEIBA SPECIOSA*) MODIFICADA COMO MATERIAL  
ADSORVENTE EM MEIO AQUOSO**

Orientadora: Dra. Mariliz Gutteres Soares

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção de título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração Pesquisa e desenvolvimento de processos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre  
2021

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu marido Camilo pelo apoio em todas as horas e por me incentivar nas horas mais difíceis. Aos meus filhos: Gabriel, Arthur, Sol e Flor, vocês me deram a alegria e a coragem para continuar sempre. Agradeço aos meus pais e minha irmã, Ana Maria, Leonardo e Aline que sempre estiveram ao meu lado me apoiando, me dando força e me ajudando no que precisei.

Agradeço a Professora Mariliz pela excelente orientação, ajuda incondicional e todos os ensinamentos que me proporcionastes.

Agradeço a Caroline Agustini, ao Fábio Grasel, ao Alan Ricardo, à Michele e à Marjorie por toda ajuda, apoio, ensinamentos e amizade.

Agradeço a Professora Rosane Rech pela ajuda e carinho que teve comigo.

Agradeço a toda equipe do Lacouro por sempre estarem disponíveis e prontos para ajudar quando precisei.

Agradeço ao excelente Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela excelência acadêmica, pela resistência, e pela honra de ter feito parte desta comunidade científica.

## RESUMO

A paina (*kapok*, em inglês) é uma fibra lignocelulósica obtida do interior do fruto da árvore da Paineira de nome científico *Ceiba speciosa*. É um material abundante que não possui valor agregado e se diferencia de outras fibras naturais por possuir uma grande estrutura cilíndrica oca. O objetivo deste trabalho foi avaliar a paina como um adsorvente em meio aquoso. A paina foi submetida a pré-tratamentos visando sua hidrofilia, os quais consistiram na imersão em solução de hidróxido de sódio, a 0,1 mol/L e 5 mol/L e uma mistura de solventes orgânicos. Estes foram analisados através de testes de adsorção com o tanino vegetal. O pré-tratamento realizado com NaOH a 5 mol/L apresentou maiores remoções, removendo 43,1 % do tanino presente. A paina natural e modificada com NaOH 0,1 mol/L foram analisadas por técnicas instrumentais de FTIR, MEV, potencial Zeta e TGA/DSC. Foi analisada a remoção de diferentes adsorvatos pela paina: corantes aniônicos, catiônicos, tanino e um surfactante não aniônico. Os corantes catiônicos Vermelho Safranina e Rodamina B sofreram as maiores remoções, sendo de 70,0 e 97,6 %, respectivamente, o tanino apresentou 27,7 % de remoção, os corantes aniônicos de 5 a 13 % de remoção e o surfactante 17,1 %. Foram realizados testes de adsorção com o corante Vermelho Safranina variando: pH, concentração de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial de corante. Por fim, foi realizado um planejamento experimental do tipo 2<sup>4</sup> para verificar a interação entre os fatores, como variável de resposta foi utilizada remoção percentual de corante. O sistema apresentou baixas remoções para o pH 2, aumentando a remoção nos pHs altamente alcalinos. Com 1 minuto de contato com a paina modificada, obteve-se 70,8% de remoção e com 15 minutos o tempo de equilíbrio de adsorção foi atingido com remoção de 92,1 % no pH natural da solução, 6. O modelo cinético que descreveu melhor os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. A paina modificada obteve altas remoções inclusive em altas concentrações iniciais de corante, removendo 86,9% de corante na concentração de 600 mg/L, no pH 12. O modelo de isoterma que melhor se encaixou nos resultados encontrados foi o de Langmuir. A capacidade de adsorção máxima encontrada foi de 290,7 mg/g no pH 12. No planejamento experimental, a concentração de corante teve a maior influência na variável de resposta sendo cerca de 40 % superior aos outros efeitos,

seguida pela concentração de paina e da interação entre esses dois efeitos. O pH e suas interações não apresentaram influência significativa nos resultados. Com base neste estudo, encontrou-se um ponto ótimo experimental com 2 g/L de paina, 50 mg/L de corante, 30 minutos e pH 6. Os estudos demonstraram que a paina pode ser um excelente adsorvente para o corante Vermelho Safranina e um potencial adsorvente para outros compostos catiônicos. Este trabalho traz a possibilidade de uso de um novo adsorvente, ambientalmente amigável, abundante, eficiente e de baixo custo.

**Palavras-chaves:** adsorção; paina; adsorventes alternativos; Safranina

## ABSTRACT

Kapok is a lignocellulosic fiber obtained from the interior of the fruit of Paineira tree with the scientific name *Ceiba speciosa*. It is an abundant material that has no added value and differs from other natural fibers by having a large hollow cylindrical structure. The objective of this work was to evaluate the kapok as an adsorbent in an aqueous medium. The pain was subjected to pre-treatments aiming at its hydrophilicity, which consisted of immersion in a 0.1 mol/L and 5 mol/L sodium hydroxide solution and a mixture of organic solvents. These were analyzed through adsorption tests with vegetable tannin. The pre-treatment performed with NaOH at 5 mol/L showed higher removals, removing 43.1% of the tannin present. Natural and modified panels with 0.1 mol/L NaOH were analyzed by instrumental techniques of FTIR, SEM, Zeta potential and TGA/DSC. The removal of different adsorbates by kapok was analyzed: anionic and cationic dyes, tannin and a non-anionic surfactant. The cationic dyes Red Safranina and Rhodamine B suffered the highest removals, being 70.0 and 97.6%, respectively, the tannin showed 27.7% removal, the anionic dyes from 5 to 13% removal and the surfactant 17,1%. Adsorption tests were carried out with Safranina Red dye varying: pH, adsorbent concentration, contact time and initial dye concentration. Finally, an experimental design of type 24 was carried out to verify the interaction between the factors, as a response variable, percentage removal of dye was used. The system showed low removals at pH 2, increasing removal at highly alkaline pHs. With 1 minute of contact with the modified panel, 70.8% removal was obtained and with 15 minutes the adsorption equilibrium time was reached with removal of 92.1% at the natural pH of the solution, 6. The kinetic model that best described the experimental data was the pseudo-second order. The modified panel obtained high removals even at high initial dye concentrations, removing 86.9% of dye at a concentration of 600 mg/L, at pH 12. The isotherm model that best fit the results found was the Langmuir model. The maximum adsorption capacity found was 290.7 mg/g at pH 12. In the experimental design, the dye concentration had the greatest influence on the response variable, being about 40% higher than the other effects, followed by the concentration of dye and of the interaction between these two effects. The pH and its interactions had no significant influence on

the results. Based on this study, an experimental optimum point was found with 2 g/L of dye, 50 mg/L of dye, 30 minutes and pH 6. The studies have shown that the dye can be an excellent adsorbent for Safranin Red dye and an adsorbent potential for other cationic compounds. This work brings the possibility of using a new adsorbent, environmentally friendly, plentiful, efficient and of low cost.

**Keywords:** adsorption; kapok; safranin; alternative adsorbent;

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Estrutura do trabalho.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Adsorção.....	5
2.1.1 Cinética de adsorção.....	7
2.1.2 Equilíbrio de adsorção.....	9
2.1.3 Adsorventes.....	13
2.2 Corantes.....	15
2.2.1 Mercado e produção de corantes.....	19
2.2.2 Corantes como interferentes endócrinos.....	20
2.3 Fibras lignocelulósicas.....	22
2.4 Paina.....	24
2.4.1 Paina como adsorvente.....	28
2.4.2 Mudança na hidrofília da paina e modificação química com hidróxido de sódio.....	29
2.4.3 Paina como adsorvente alternativo de corantes.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Materiais.....	37
3.2 Análise da Adsorção.....	38
3.3 Pré-tratamento da paina.....	38
3.4 Testes de adsorção para a escolha do pré-tratamento.....	39
3.5 Análises e caracterização da paina natural e modificada.....	40
3.5.1 DSC/TGA.....	40
3.5.2 FTIR.....	40
3.5.3 Análise BET/BJH.....	41
3.5.4 MEV.....	41
3.5.5 Potencial Zeta.....	41
3.6 Testes dos Adsorvatos.....	42
3.7 Ensaio de adsorção.....	42
3.7.1 Estudos cinéticos.....	43
3.7.2 Construção das Isotermas.....	44
3.7.3 Planejamento experimental.....	44

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 Pré-tratamento da Paina.....	46
4.1.1 Análises qualitativas dos experimentos .....	46
<b>4.1.2 Adsorção de tanino pelas painas modificadas pelos diferentes pré-tratamentos.....</b>	<b>48</b>
4.1.3 Caracterização da Paina.....	49
4.2 Escolha do adsorvato.....	56
4.2.1. Potencial Zeta .....	56
<b>4.2.2 Testes dos adsorvatos.....</b>	<b>57</b>
4.3 Estudo das condições de adsorção do Corante vermelho Safranina .....	58
4.4 Cinética.....	61
<b>4.5 Variação da concentração inicial de corante e isoterma de adsorção.....</b>	<b>64</b>
4.6 Planejamento experimental.....	69
<b>4.6.1 Ponto ótimo experimental de adsorção.....</b>	<b>74</b>
5. CONCLUSÃO.....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Locais onde ocorre a transferência de massa em um sólido adsorvente. ....	7
Figura 2. Classificação das isotermas de adsorção.....	11
Figura 3. Formas das curvas de isotermas de adsorção propostas por Weber e Chakravorti .....	12
Figura 4. Consumo mundial relativo de corantes sintéticos no ano de 2017 .....	20
Figura 5. Ligação B-1,4 glicosídicas entre unidades de glicose da celulose, formando uma celobiose.....	22
Figura 6. Exemplos de unidades de polissacarídeos de hemiceluloses .....	23
Figura 7. Estrutura básica da molécula de lignina.....	23
Figura 8. Da esquerda para direita, Paineira em floração, Paineira em frutificação e paina utilizada no experimento.....	25
Figura 9. Esquema das camadas da parede celular da paina (Figura 9.1). Esquema das fibras da paina (Figura 9.2). ....	27
Figura 10. Estrutura típica de fibras de celulose (a) natural (b) mercerizadas. ....	30
Figura 11. Hidrólise básica da lignina .....	31
Figura 12. Ligações entre ligninas e hemiceluloses e celobioses onde ocorrem as reações com o álcali. ....	32
Figura 13. Fluxograma do procedimento seguido neste estudo.....	36
Figura 14. Estrutura molecular do corante Vermelho Safranina. ....	37
Figura 15. Frascos Schott com a solução de pré-tratamento e a paina em agitação no Wagner (a) lavagem da paina pré-tratada em refluxo com água no Soxhlet (b).....	39
Figura 16. Soluções dos adsorvatos testados (da esquerda para direita): Azul Ácido, tanino vegetal, Amarelo Marrom, Baygenal Laranja, surfactante Nonilfenol Etoxilado, Vermelho Safranina e Rodamina B.....	42
Figura 17. Paina tratada com NaOH em lavagem com água.....	47
Figura 18. Paina modificada com NaOH a 0,1 mol/L após a adsorção.....	47
Figura 19. Remoção de tanino com a utilização de paina natural e tratada .....	48
Figura 20. Paina tratada com NaOH a 5 mol/L antes (direita) e após (esquerda) a adsorção do tanino .....	49
Figura 21. Termogravimetria das painas natural e modificada.....	50
Figura 22. Espectro de absorção FTIR das painas natural e paina modificada .....	52
Figura 23. Imagens obtidas no MEV da paina natural.....	54
Figura 24. Imagens obtidas no MEV da paina modificada .....	55
Figura 25. análise da medida do valor do Potencial Zeta da paina natural .....	56
Figura 26. remoção de diferentes adsorvatos a 200 mg/L pela paina modificada com NaOH 5 mol/L .....	57
Figura 27. Capacidade de adsorção e percentual de corante removido em 2 horas de adsorção com paina modifica com no pH 6, na concentração inicial de Vermelho Safranina 200 mg/L, variando a concentração de adsorvente .....	59

Figura 28. Ensaio de adsorção x Quantidade de paina modificada com NaOH a 0,1 mol/L: a) antes da adsorção; b) após a adsorção com 1 g/L de paina modificada; c) após a adsorção com 2 g/L de paina modificada e d) após a adsorção com 3 g/L de paina modificada .....	59
Figura 29. Influência do pH na adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH 0,1 M .....	61
Figura 30. Capacidade de adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH a 0,1 M com a variação do pH, na concentração inicial de corante de 200 mg/L, concentração de paina modificada de 0,1 g/L e 2 h de tempo de contato .....	61
Figura 31. Taxa de remoção do corante Safranina pela paina modificada com NaOH a 0,1 M para pH 6 e pH 12 nas concentrações de 80 e 200 mg/L.....	63
Figura 32. Capacidade de adsorção da paina modificada com NaOH a 0,1 M em função do tempo de contato na concentração inicial de corante de 200 mg/L nos pHs 6 e 12. ....	63
Figura 33. Percentual de remoção de corante após adsorção com paina modificada com NaOH a 0,1 M variando a concentração inicial de corante nos pHs 6 e 12, na concentração de adsorvente de 2 g/L e no tempo de 2 horas. ....	66
Figura 34. Capacidade de adsorção do corante variando sua concentração inicial com paina modificada com NaOH a 0,1 mol/L nos pHs 6 e 12, na concentração de adsorvente de 2 g/l e no tempo de 2 horas .....	66
Figura 35. Isotermas da adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH 0,1 M com 2 horas de adsorção e calculadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e no pH 6.....	67
Figura 36. Isotermas da adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH 0,1 M com 2 horas de adsorção e calculadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich no pH 12. ....	68
Figura 37. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados da remoção de Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH a 0,1 M a um nível de significância de 5%72	
Figura 38. Médias ajustadas dos efeitos principais da ANOVA para adsorção com paina modificada e o corante Vermelho Safranina.....	73
Figura 39. Médias ajustadas das interações entre os fatores para adsorção com a paina modificada e o corante Vermelho Safranina.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos corantes de acordo com a sua natureza química .....	17
Tabela 2. Classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química .....	18
Tabela 3. Efeitos de interferência endócrina de alguns corantes analisados em diferentes matrizes .....	21
Tabela 4. Composição química da paina natural de duas fontes diferentes .....	26
Tabela 5. Fatores utilizados no planejamento fatorial fracionado da adsorção e seus respectivos níveis .....	45
Tabela 6. Área superficial e diâmetro de poro das painas natural e modificada.....	53
Tabela 7. Comparação entre os parâmetros dos modelos cinéticos estudados bem como o coeficiente de regressão em dois pHs 6 e 12 e concentrações iniciais de corante de 80 e 200 mg/l.....	64
Tabela 8. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich nos pHs 6 e 12 .....	69
Tabela 9. Matriz experimental com os resultados de remoção de corante Vermelho Safranina.....	70
Tabela 10. Análise de variância (ANOVA) da remoção de Vermelho Safranina com paina modificada com NaOH a 0,1 M.....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de Variânci

BET – Brunauer – Emmet - Teller

BJH – Barret – Joyner - Halende

DSC – Calorimetria Diferencial

DTPA – Dieltienotriamia Ácido Pentacético

EGDMA – Dimetilacrilato de Etilenoglicol

FTIR – Espectroscopia por Transformada de Fourier

KK@VIM/EGDMA – compósito formado por EGDMA e VIM

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PANI – Polianilina

POPs – poluentes orgânicos persistentes

PVC – Policloreto de Vinila

TAG – Análise Termogravimétrica

UV/VIS – Ultravioleta/Visível

VIM – N-vinilamidase

*“Está claro que a espécie humana não poderá continuar por muito tempo com a cegueira ambiental e com sua falta de escrúpulos na exploração da natureza.”*

José Antônio Lutzemberger

*“Nada hay absoluto.*

*Todo se cambia,*

*todo se mueve,*

*todo revoluciona,*

*todo vuela y se va.”*

Frida Kahl

## 1. INTRODUÇÃO

Muitos segmentos industriais utilizam corantes sintéticos para tingir seus produtos, a indústria têxtil, coureira, de alimentos, de papel e de tintas são exemplos destes. Os processos de tingimento geralmente envolvem elevada quantidade de água, por exemplo, para colorir 1 kg de tecido são necessários em torno de 100 L de água, o que resulta na geração de grande volume de efluentes com corante (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013). Os corantes são moléculas orgânicas de grandes cadeias, possuem anéis aromáticos, sendo assim, de difícil biodegradação, podendo ser encontrados em concentrações de 10 a 200 mg/L em corpos hídricos (JYOTI; SINGH, 2016). A maioria dos corantes sintéticos são considerados altamente tóxicos para a biota aquática, eles podem afetar a atividade fotossintética do meio, conseqüentemente a produção primária de microalgas, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido, reduzem a capacidade de autopurificação dos corpos hídricos, além de promoverem atividades mutagênicas, carcinogênica e alergênicas, causando sérios danos aos animais e aos seres humanos (ABDULLAH; RAUF; ASHRAF, 2007; ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; JYOTI; SINGH, 2016; NGUYEN; JUANG, 2019).

A difícil remoção dos corantes nos tratamentos convencionais de efluentes faz com que seja intensa a pesquisa por alternativas de remoção desses poluentes. Dentre os tratamentos mais utilizados encontram-se adsorção, degradação microbiológica, oxidação química, tratamento eletroquímico, separação por membranas, osmose reversa, entre outros (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; DUAN et al., 2013; LIU et al., 2012; NGUYEN; JUANG, 2019). Destes, a adsorção é o processo mais comumente aplicado devido a sua alta eficiência, facilidade de operação e controle e baixa energia utilizada. O adsorvente mais utilizado para remoção de corantes é o carvão ativado, porém apresenta um alto custo envolvido e uma difícil regeneração (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; LIU et al., 2012). Assim, novos adsorventes que sejam abundantes, economicamente viáveis, de fácil regeneração e com alta capacidade de adsorção vem ganhando espaço no meio científico (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; LIU et al., 2012; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; TAPIA-OROZCO et al., 2016; VILLAESCUSA et al., 2011; WANG et al., 2016b; ZHENG et al., 2015).

A paina (*kapok*, em inglês) possui características de adsorvente alternativo potencial. É uma fibra natural, obtida do interior do fruto seco da Paineira (*Ceiba speciosa*), árvore da família *Bombacaceae*. É uma fibra lignocelulósica de estrutura cilíndrica com um grande lúmen com parede celular com porosidade acima de 80% e sua superfície forma um ângulo de contato com água de 151°, sendo, portanto, altamente hidrofóbica, porém através de tratamento na fibra pode facilmente se tornar hidrofílica. (CURIE, 1959; DONG; XU; WANG, 2015; HU et al., 2017; MILANESE; CIOFFI; VOORWALD, 2011; YANG; YAN; WANG, 2018).

O corante vermelho Safranina ou vermelho básico (C.I. 50240) é um corante catiônico amplamente utilizado na biotecnologia, na indústria coureira, têxtil, de papel e de tintas. Apresenta nocividade aos seres humanos com características carcinogênicas, mutagênicas, alergênicas e quantidades traço podem causar efeitos deletérios na biota afetada.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) vem desenvolvendo pesquisas na área de remoção de corantes por adsorção. Muitos estudos foram feitos visando sustentabilidade na produção de curtumes, com base em reutilização de resíduos gerados na indústria para tratamento do próprio efluente. Piccin e Pinheiro realizaram diversos estudos com a utilização do resíduo sólido de farelo do couro em curtumes como adsorvente alternativo de corantes (CARVALHO PINHEIRO; PEREZ-LOPEZ; GUTTERRES, 2020; GOMES; PICCIN; GUTTERRES, 2016; PICCIN, 2013; PICCIN et al., 2012, 2016). Como adsorvente alternativo de resíduos sólidos da indústria coureira foi utilizado também o resíduo da depilação para remover corantes de tingimento do couro (MELLA; GUTTERRES, 2017; MELLA, 2017; MELLA et al., 2017a, 2017b; PICCIN et al., 2016). Também neste sentido, foi utilizado o lodo do curtume para síntese de carvão ativado e este como adsorvente de corantes e para tratamento de efluentes de curtume (MELLA et al., 2019; PUCHANA-ROSETO et al., 2016, 2018). Estudos envolvendo biossorventes para remoção de corantes também foram realizados, como a utilização de biomassa fúngica (PUCHANA-ROSETO et al., 2017; RODRIGUES, 2013) (DOS REIS, 2016; LANDO et al., 2011; PUCHANA-ROSETO et al., 2017). O grupo também consta com estudo de aplicações de biossorção em remoção de corantes em biorremediações como uma abordagem sustentável e também de utilização de sílica híbrida sol-gel para remoção de corantes catiônicos. (BENVENUTI et al., 2019a, 2019b).

O objetivo geral deste trabalho é verificar se paina pode ser um adsorvente eficiente de espécies químicas dissolvidas em meio aquoso, realizando uma modificação na fibra e avaliando o tipo de adsorvato e as condições de adsorção. Para isso, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- Escolher um tratamento químicos para a paina alcançar hidrofília e caracterizar a paina modificada quimicamente;
- Escolher um adsorvato que a paina modificada seja capaz de adsorver eficientemente;
- Verificar as condições de adsorção do corante vermelho Safranina com a paina modificada, variando em ensaios de adsorção o pH, a concentração inicial de corante, o tempo de contato e a concentração de paina modificada;
- Analisar o modelo cinético e a isoterma de adsorção e encontrar através de um planejamento experimental uma condição experimental ótima de adsorção do corante vermelho Safranina.

Para os estudos e experimentos, primeiramente a paina foi submetida a pré-tratamentos e estes foram analisados. Paina natural e modificada (pré-tratada) foram analisadas por técnicas instrumentais de FTIR, MEV, BET/BJH, potencial Zeta e TGA/DSC. Para escolha de uma adsorvente de interesse, foi analisada a adsorção de corantes aniônicos (Azul Ácido, Amarelo Marrom e Baygenal Laranja), corantes catiônicos (Vermelho Safranina e Rodamina B), tanino de Acácia Negra e de Nonilfenol Etoxilado. Em função da melhor adsorção dos corantes catiônicos e em especial do Vermelho Safranina, foram realizados testes de adsorção com o corante Vermelho Safranina para estudo dos seguintes parâmetros: pH, concentração de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial de corante. Por fim, foi realizado um planejamento experimental para verificar a significância dos parâmetros e da interação entre eles e escolhido um ponto de ótimo.

## 1.1. Estrutura do trabalho

A estrutura deste trabalho compreende primeiramente neste capítulo de introdução ao trabalho. Posteriormente, no capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica dos assuntos abordados na dissertação, começando com um estudo sobre o fenômeno de adsorção englobando as isotermas e a cinética de adsorção, seguido por um estudo sobre os adsorventes, depois é explanado sobre os corantes e o meio ambiente. E por último é feita uma revisão bibliográfica sobre a paina, a paina como adsorvente de modo geral e como adsorvente de corantes. No capítulo 3, são apresentados os materiais e os métodos utilizados para realizar os experimentos e atingir os objetivos propostos na dissertação. Os resultados dos experimentos, análises e discussão destes estão no capítulo 4. No capítulo 5, é feito um fechamento do trabalho com as conclusões do estudo e as sugestões para possíveis trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada uma revisão dos conteúdos necessários para compreensão do trabalho. Primeiramente, é descrito brevemente o processo de adsorção e discorrido sobre os adsorventes. Depois é feito um breve estudo sobre os corantes e meio ambiente. Posteriormente, uma descrição do que é a paina e em seguida é dissertado sobre seu uso como adsorvente alternativo.

### 2.1 Adsorção

O termo adsorção se refere a um processo de separação onde são transferidas à superfície de um sólido adsorvente espécies específicas de uma fase de um fluido, ocorrendo transferência de massa do fluido para a fase sólida. A espécie a ser adsorvida se nomeia adsorvato e o sólido que adsorve, adsorvente. Diversos fatores influenciam nos processos de adsorção, dependendo fortemente da natureza do adsorvente e do adsorvato e das condições operacionais (DO NASCIMENTO ; DE LIMA ; VIDAL ; MELO ; RAULINO, 2014; INGLEZAKIS, POULOPOULOS, 2006).

As características do adsorvente e do adsorvato determinam o mecanismo de adsorção, este pode incluir: troca iônica, interações eletrostáticas, reações químicas ou uma combinação entre elas. Em geral, a adsorção pode ser classificada de acordo com o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato, podendo ser de natureza química ou física. Caracteriza-se por adsorção química, ou quimissorção, aquela em que há transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, ocorrendo uma ligação química, sendo principalmente ligações iônicas ou covalentes. A adsorção química envolve uma grande quantidade de energia, de 200 a 800 kJ / mol e, conseqüentemente, é de difícil dessorção. O processo é, portanto, irreversível e apenas uma monocamada é observada, ou seja, as moléculas adsorvidas formam uma única camada na superfície adsorvente, esta adsorção é forte e pode ser estável a altas temperaturas. Ela é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, e também somente moléculas capazes de se ligar ao sítio

ativo serão adsorvidas (BERGMANN; MACHADO, 2015; CRINI; BADOT, 2008; INGLEZAKIS, POULOPOULOS, 2006).

Não ocorrendo troca de elétrons, a adsorção se caracteriza por adsorção física, ou fisissorção. Nesse caso, as energias de adsorção são baixas, de 5 a 60 kJ / mol e, assim, a dessorção pode ser possível e a adsorção pode ocorrer em multicamadas, adsorver camadas em cima da primeira camada junto ao adsorvente. Na fisissorção, as interações podem ser eletrostáticas, ligações de hidrogênio, Van der Waals ou dipolo-dipolo, ela somente é estável a temperaturas abaixo de 150°C. A adsorção ocorre em toda a superfície adsorvente, sendo assim, não localizada. Ela ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido, a natureza química do adsorvato não é alterada (BERGMANN; MACHADO, 2015; CRINI; BADOT, 2008; INGLEZAKIS, POULOPOULOS, 2006).

Como vantagens do processo de adsorção, em comparação com outras operações unitárias, pode-se citar: sua alta eficiência, baixa necessidade energética, simplicidade de projeto, implementação e operação, possibilidade de remoção de compostos tóxicos e refratários, possibilidade de recuperação dos adsorvatos, possibilidade de operação automática do sistema, relativo baixo custo, não necessidade de reagentes adicionais, larga diversidade de adsorventes disponíveis, possibilidade de reuso do adsorvente. Como desvantagens: interferência negativa de substâncias na adsorção seja pelo tamanho da molécula (obstrução no processo de adsorção) ou por afetar quimicamente a adsorção, geração e descarte de um novo resíduo (adsorvente) e custo que pode ser alto (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; PICCIN, 2013).

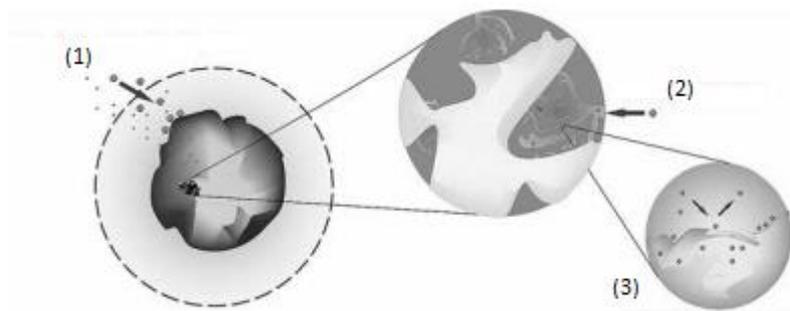
A adsorção tem um importante papel para remoção de poluentes orgânicos persistentes (POPs) do meio ambiente, estudos têm comprovado grande eficiência do tratamento com adsorção para remoção destes compostos (ANANDKUMAR; MANDAL, 2011; CARDOSO, 2017; CHIOU, 2002; CHUNG et al., 2008; DUAN et al., 2013; FIDELES et al., 2019; GUPTA; SUHAS, 2009; HARO et al., 2014; LIU et al., 2012; MENDES; FREITAS, 2016; MULLEROVA et al., 2019; RIVERA-UTRILLA; SÁNCHEZ-POLO; OCAMPO-PÉREZ, 2017; SALLEH et al., 2011; WANG et al., 2017, 2016b; ZHANG et al., 2016; ZHOU et al., 2019). Os POPs alarmam a comunidade científica por diversos motivos, eles a nocividade e seu poder refratário no meio ambiente, a possibilidade de formação de novos

compostos mais persistentes que os anteriores e a possibilidade de ser interferentes endócrinos são alguns deles. Os corantes sintéticos podem se enquadrar como POPs, havendo necessidade de estudos sobre seus malefícios à saúde e meio ambiente.

### 2.1.1. Cinética de adsorção

Em um sistema de adsorção, a transferência de massa pode ocorrer através de 3 maneiras diferentes: transferência de massa (1), difusão no interior dos poros (2) e adsorção nos sítios ativos dentro dos poros (3), conforme mostra a Figura 1. A transferência de massa externa ocorre devida ao movimento das moléculas de adsorvato da solução para a superfície externa do adsorvente. A difusão intrapartícula ocorre pela difusão através da partícula adsorvente, podendo ocorrer através do poro ou da superfície ou pelos dois. A adsorção nos sítios ativos deve-se à interação do adsorvato com os sítios ativos.

Figura 1. Locais onde ocorre a transferência de massa em um sólido adsorvente.



Adaptado de (DO NASCIMENTO ; DE LIMA ; VIDAL ; MELO ; RAULINO, 2014)

A cinética de adsorção ilustra a taxa de adsorção do soluto e determina o tempo de residência necessário. Ela descreve a velocidade com que ocorre a adsorção em medidas de quantidade adsorvida por tempo. A cinética de adsorção é pré-requisito para escolher a melhor condição de operação em processos de escala industrial. Os modelos cinéticos mais comumente utilizados para descrever a cinética de processos de adsorção

são: modelo de pseudo-primeira ordem, modelo de pseudo-segunda ordem e equação de Elovich, eles serão descritos a seguir.

Lagergren (1898) propôs o modelo de pseudo-primeira ordem baseado na capacidade de adsorção dos sólidos em meios líquidos, dado pela Equação 1. Este modelo leva em consideração que a taxa de adsorção é proporcional aos sítios ativos disponíveis para adsorção, ou seja, é limitada pelo processo de fisissorção.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$\frac{dq_t}{dt}$  é a taxa de variação da capacidade de adsorção;

$k_1$  é o coeficiente cinético do modelo de pseudo-primeira ordem;

$q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio;

$q_t$  é a capacidade de adsorção em um instante 't' qualquer.

Ho e McKay (1999) desenvolveram um modelo cinético de pseudo-segunda ordem, expresso pela Equação 2. Nele, a velocidade do processo de adsorção é determinada pelo processo de quimissorção, onde as interações físico-químicas entre adsorvente e adsorbato são importantes.

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

Onde:

$\frac{dq_t}{dt}$  é a taxa de variação da capacidade de adsorção;

$k_2$  é o coeficiente cinético do modelo de pseudo-segunda ordem;

$q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio;

$q_t$  é a capacidade de adsorção em um instante 't' qualquer.

Weber e Morris (1963) propuseram um modelo baseado na difusão intrapartícula (Equação 3), onde diz que se a difusão intrapartícula é o que determina a taxa da reação.

A adsorção varia com a raiz quadrada do tempo e  $k_{dif}$  é o coeficiente de difusão intrapartícula.

$$q_t = k_{dif}t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$q_t$  é a capacidade de adsorção em um instante 't' qualquer.

$t$  é o tempo de contato

$C$  é uma constante relacionada à resistência à difusão

### 2.1.2 Equilíbrio de adsorção

Uma maneira de representar o equilíbrio nos sistemas de adsorção são as isotermas, elas representam a concentração de adsorvato distribuída entre a fase adsorvida e a fase em solução por quantidade inicial de adsorvato. Elas são específicas a um dado sistema e uma dada temperatura nas mesmas condições de processo.

Em um regime de batelada descontínuo, a quantidade de adsorvato contida no adsorvente no equilíbrio pode ser encontrada realizando-se um balanço de massa global:

$$C_0 \cdot V_0 + q_0 \cdot m = C_e \cdot V_f + q_e \cdot m \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$C_0$  é a concentração inicial da solução

$V_0$  é o volume inicial da solução

$q_0$  é a quantidade de adsorvato contido na fase sólida inicial

$m$  é a massa de adsorvente

$C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio

$V_f$  é o volume final da solução

$q_e$  é a quantidade de adsorvato contido na fase sólida no equilíbrio

Sendo um adsorvente nunca utilizado, a quantidade de adsorvato no sólido é nula, ou seja,  $q_0 = 0$ . E considerando que o adsorvente não altera consideravelmente o volume da solução, isto é,  $V_0 = V_f$ , a equação se reduz a:

$$C_0 \cdot V = C_e \cdot V + q_e \cdot m \quad \text{Equação 5}$$

Rearranjando:

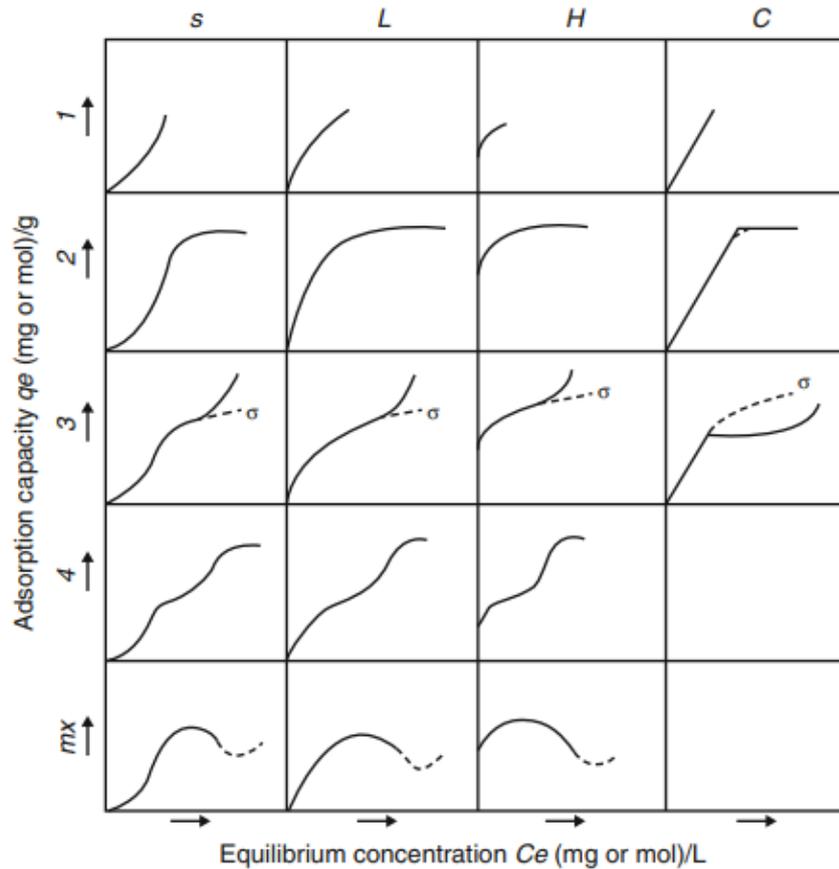
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 6}$$

A quantidade de adsorvato contido na fase sólida do adsorvente no equilíbrio, ' $q_e$ ', é denominada de capacidade de adsorção. Suas unidades são massa de adsorvato/massa de adsorvente, geralmente, mg/g ou g/g.

Assim, variando a concentração inicial de corante pode-se obter as isotermas de adsorção, um importante instrumento para adsorção, pois a partir delas se pode estimar a capacidade de adsorção do adsorvente e saber como a adsorção se comporta (DUAN et al., 2013; SALLEH et al., 2011; YAGUB et al., 2014). As curvas de isotermas, ajudam a explicar, através de suas formas, o tipo de interação e a afinidade entre as moléculas do adsorvato e adsorvente. Uma classificação muito utilizada é a de Giles et al. (1960), que sugeriram uma classificação das curvas quanto a sua forma, a fim de diagnosticar o mecanismo de adsorção (GILES et al., 1960). A Figura 2 mostra as 4 classificações de curvas: (i) curvas ' $S$ ' ou isoterma de orientação vertical, ou seja, moléculas adsorvidas na vertical, (ii) curvas ' $L$ ' ou normal ou isotermas de Langmuir, quando a adsorção aumenta gradualmente até atingir um patamar, (iii) curvas ' $H$ ' ou de alta afinidade, altas capacidades de adsorção com baixas concentrações de equilíbrio, muitas vezes relacionadas à adsorção química, e (iv) curvas ' $C$ ' ou isotermas de constante de partição, descrevem solutos que penetram mais facilmente no adsorvente que no solvente. A subclasse 1 indica uma adsorção vertical, a subclasse 2 o soluto possui alta afinidade pelo solvente, mas baixa para a camada de moléculas já adsorvidas e não há interação intermolecular entre o adsorvato e o adsorvente. Na subclasse 3 há interação entre as moléculas do adsorvato e as moléculas adsorvidas, havendo formação de multicamadas e por fim a subclasse ' $mX$ ' ocorre quando a atração entre as moléculas do adsorvato

umenta mais rapidamente do que a interação das moléculas adsorvente-adsorvato (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; MELLA, 2017).

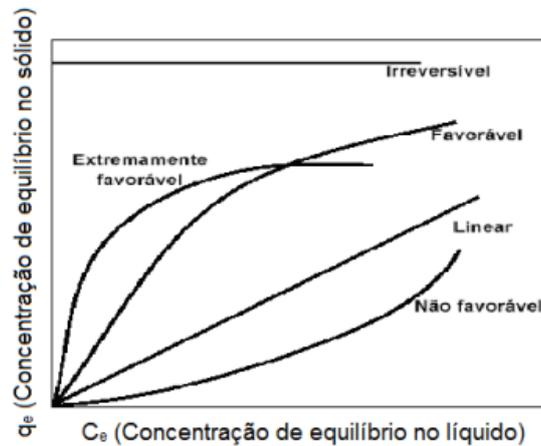
Figura 2. Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: Giles et al. (1960)

Weber e Chakravorti (1974) também propuseram uma forma de classificação das isotermas com adsorção em meio aquoso de acordo com a forma das curvas, dada na Figura 3. A denominação de cada isoterma indica como ocorre a adsorção (WEBER; CHAKRAVORTI, 1974). Uma isoterma linear descreve um sistema em que a massa de adsorvato no sólido por unidade de massa de adsorvente ( $q_e$ ) é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase aquosa. A isoterma favorável diz que ' $q_e$ ' é alto para uma baixa concentração de equilíbrio. A isoterma irreversível e desfavorável indica que ' $q_e$ ' independe da concentração de equilíbrio do adsorvato e ' $q_e$ ' é baixo, mesmo para um alto ' $C_e$ ' (DO NASCIMENTO ; DE LIMA ; VIDAL ; MELO ; RAULINO, 2014).

Figura 3. Formas das curvas de isotermas de adsorção propostas por Weber e Chakravorti



Fonte: (WEBER; CHAKRAVORTI, 1974)

Com o objetivo de prever a comportamento de um sistema de adsorção, modelos de isotermas de adsorção foram criados. Existem diversos modelos existentes, serão apresentados aqui os modelos de Langmuir e Freundlich (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DO NASCIMENTO ; DE LIMA ; VIDAL ; MELO ; RAULINO, 2014).

O modelo de isoterma de Langmuir leva em consideração o adsorvente se comporta como se tivesse sítios de adsorção fixos que adsorvem apenas uma molécula, são homogêneos e energeticamente idênticos. Uma monocamada é suposta, camada essa com a espessura da molécula. As moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. A equação que define a isoterma é:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$q_e$  é a concentração máxima de adsorvato na fase sólida em equilíbrio (mg/g)

$C_e$  é a concentração de adsorvato na fase líquida em equilíbrio (mol/L)

$q_m$  é a capacidade de adsorção (mg/g de adsorvente)

$k_L$  é a constante de Langmuir que descreve a afinidade do adsorvente pelo adsorvato (L/mol)

Adsorventes que seguem o modelo de isoterma de Freundlich comportam-se como se tivessem uma superfície heterogênea de sítios de adsorção, podendo ocorrer adsorção em multicamadas. É aplicada uma distribuição exponencial para caracterizar os diferentes sítios de adsorção com diferentes energias de adsorção. A equação que a define é:

$$\frac{q_e}{q_m} = k_F \cdot C_e^{Fr} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$q_e$  e a concentração de adsorbato na fase sólida

$C_e$  concentração de adsorbato na fase líquida em equilíbrio

$q_m$  é a capacidade de adsorção final

$k_F$  é a constante de Freundlich

$Fr$  é o fator de heterogeneidade com  $Fr = 1/\eta_F$

### 2.1.3 Adsorventes

Adsorbente é um sólido de origem natural ou sintética com capacidade de manter um soluto em sua superfície. Os adsorbentes mais utilizados são o carvão ativado, a sílica, as argilas e as zeólitas. As propriedades de superfície do adsorbente como área superficial, porosidade, estrutura dos poros e polaridade são altamente importantes para a adsorção. Um ótimo adsorbente necessita ter uma grande área superficial para prover uma alta capacidade de adsorção. O número total de poros, sua forma e tamanho define a capacidade de adsorção do material, a taxa de adsorção dinâmica e o tipo de moléculas que podem ser adsorvidas, eles podem ser divididos em macro ( $d > 50\text{nm}$ ), meso ( $2 < d < 50 \text{ nm}$ ) e microporos ( $d < 2 \text{ nm}$ ). A polaridade superficial do adsorbente determina sua afinidade com o meio. Adsorbentes polares terão afinidades com compostos polares como água, são adsorbentes hidrofílicos como zeólitas e sílica gel. Por outro lado, temos os adsorbentes apolares, hidrofóbicos, como os carbonáceos e polímeros adsorbentes, estes possuem maior afinidade com óleos (INGLEZAKIS, POULOPOULOS, 2006; SUZUKI, 1989).

Partindo para uma aplicação prática do uso de sólidos adsorventes para tratar águas e efluentes, as seguintes características geralmente são visadas: baixo custo, eficiência, disponibilidade, alta área superficial e volume de poros, estabilidade química e térmica; facilidade de dessorção e reutilização, cinética rápida de adsorção, e, principalmente, apresentarem alta capacidade de adsorção (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DO NASCIMENTO ; DE LIMA ; VIDAL ; MELO ; RAULINO, 2014) .

O carvão ativado é o adsorvente mais comumente utilizado, ele é produzido a partir de materiais carbonáceo, carvão, madeira, cascas, petróleo. Esse material é pirolisado e carbonizado, retirando subprodutos indesejados como hidrocarbonetos. Assim, ele passa por uma ativação a alta temperatura com gases oxidantes, onde são formados microporos. Esse processo possui um rendimento de 10 a 50% e resulta em um sólido adsorvente com elevada área superficial, cerca de 300-3000 m<sup>2</sup>/g, e volume de poro de 0,7-1,8 cm<sup>3</sup>/g. Sua grande vantagem, além da alta eficiência e capacidade de adsorção é a remoção de uma ampla gama de poluentes como metais pesados, corantes, POPs e outras substâncias de difícil remoção (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; HARO, 2017; INGLEZAKIS, POULOPOULOS, 2006; SUZUKI, 1989). Porém, apresenta um elevado custo de síntese, alto impacto ambiental e difícil regeneração e recuperação do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Assim, tendo em vista o estado alarmante do meio ambiente como escassez de recursos naturais e alta geração diária de resíduos e poluição, cresce a busca por adsorventes alternativos que sejam eficazes, de fácil regeneração, recuperação e degradação, abundantes na natureza e viáveis economicamente. Alguns exemplos destes são resíduos de agricultura, resíduos industriais, biossorventes, entre outros. (ADEGOKE; BELLO, 2015; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

Os resíduos agrícolas renováveis são excelentes alternativas por serem abundantes e baratos. Em 2019, foram geradas aproximadamente 300 mil toneladas de resíduos agrícolas lignocelulósicos, esses resíduos são compostos principalmente de celuloses, hemiceluloses e lignina, que podem adsorver de forma eficaz vários poluentes (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; ROSA, 2012). Alguns exemplos de adsorventes agrícolas são: casca de arroz (PENHA et al., 2016), casca de coco (CARDOSO,

2017), cascas de amendoim (DOS SANTOS, 2018), folhas de pinheiro (DENIZ; KARAMAN, 2011), casca de milho (LIN et al., 2019), fibras de paina (CHUN; HUSSEINSYAH; YENG, 2016), serragem e casca de avelãs (FERRERO, 2007), entre muitos outros (ADEGOKE; BELLO, 2015; DE GISI et al., 2016; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; SALLEH et al., 2011; TAPIA-OROZCO et al., 2016).

## 2.2 Corantes

Corantes são compostos que absorvem a luz visível seletivamente, eles podem ser naturais ou sintéticos. Como corantes naturais incluem-se os de origem vegetal como a cúrcuma, o urucum, os provenientes de microrganismos como bactérias e microalgas e oriundos de organismos mais complexos como fungos e o corante carmim, amplamente utilizado feito do inseto cochonilha. O uso limitado dos corantes naturais se deve à sua estabilidade, mas principalmente seu alto custo comparado aos sintéticos, devido principalmente ao alto custo de extração ou cultivo. Contudo podem possuir características diferenciais como agregar em propriedades medicinais em alimentos ou cosméticos, como por exemplo, ação antioxidante e nutritiva. Biocorantes feitos a partir de fungos filamentosos para tingimento de couro, podem ser uma fonte promissora de corantes naturais, uma das grandes vantagens é não requerer grandes áreas de cultivo, eficiência de tingimento e ambientalmente amigáveis por serem biodegradáveis e não possuírem nenhuma substância tóxica. (GUTTERRES; BRANDELLIB; FUCK, 2018; TORRES et al., 2016). Fuck (2018), em sua tese de doutorado, comprovou o potencial do fungo filamentoso *Monascus purpureus* para o tingimento do couro, ele afirma o biocorante ser produtivo, eficiente para o tingimento do couro e apresentar resistência ao calor e à migração em PVC, apresentando baixa resistência somente à luz ultravioleta (FUCK, 2018a, 2018b). Por outro lado, os corantes sintéticos geralmente possuem uma ótima fixação, uma ampla escala de cores e podem apresentar cores intensas e estáveis. Eles são amplamente utilizados, participam do processo de coloração na maioria dos ramos industriais, como a indústria têxtil, de papel, coureira, alimentícia, de plásticos, cosméticos, entre muitas outras e são mais viáveis economicamente (YAGUB et al., 2014).

As moléculas de corantes são compostas por dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis pela produção da cor e os auxocromos, que complementam os cromóforos e dão afinidade da molécula ao que se quer tingir (GUPTA; SUHAS, 2009). Onipresentes na sociedade moderna, mais de 100 mil tipos de corantes são conhecidos. Existem diversas formas de se classificar os corantes, mas geralmente são classificados quanto à sua estrutura química ou quanto à sua natureza química, sendo esta segunda a classificação mais comumente utilizada devido à sua aplicabilidade na prática de coloração. As Tabelas 1 e 2 descrevem algumas características desses compostos de acordo com duas principais classificações, natureza química e grupo cromóforo, respectivamente.

Tabela 1. Classificação dos corantes de acordo com a sua natureza química

Classificação do corante	Principais utilizações	Características	Grupos cromóforos principais (função química)
Ácidos	Lã, nylon, sedas, tintas, couro acrílicos, papéis	Compostos aniônicos solúveis em água	Azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro, nitroso
Básicos	Tintas, papel, nylon, acrílico, poliéster, biomedicina	Compostos catiônicos. Solúvel em água e de cor intensa	Azo, antraquinonas, trimetilmetano
Diretos	Nylon, rayon, papel, viscose, couro, algodão	Compostos aniônicos solúveis em água, podendo ser aplicado diretamente em materiais celulósicos. Se ligam através de forças de van der Waals	Geralmente contém mais de um grupo azo (diazó, triazo), ftalocianinas
Reativos	Algodão, materiais celulósicos e poliamida	Compostos aniônicos solúveis em água. Formam uma ligação covalente com a fibra. Suas estruturas químicas são simples, o espectro de absorção mostra bandas de clara identificação e as cores são brilhantes. Compreende a maior classe de corantes.	Azo, antraquinona, ftalocianina, oxazina
Dispersivos	Poliéster, poliamida, fibras celulósicas, plásticos, acetato	Não aniônicos. Insolúveis em água. Geralmente é necessário alta temperatura para aplicação.	Azo, antraquinona, nitro, estéril e benzodifuranona
Sulfúricos	Rayon, algodão	Não aniônicos. Compostos orgânicos contendo enxofre ou sulfureto de sódio. Corantes de baixo custo e boa lavagem. Resíduos altamente tóxicos.	Estruturas indeterminadas
Cuba	Lã, algodão	Não aniônicos. Insolúveis em água. São os corantes mais antigos registrados.	Indigoides e antraquinonas

Adaptada de: (CHEQUER, 2008; COOKSEY, 2019; GUPTA; SUHAS, 2009; PROLA, 2016; ROSERO, 2017; YAGUB et al., 2014)

Tabela 2. Classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química

Classe	Grupos cromóforos	Exemplo
Azo		 Laranja de metila
Antraquinona		 Azul reativo 19
Índigo		 Azul ácido 71
Nitroso		 Verde rápido
Nitro		 Amarelo ácido 24
Triarilmetano		 Violeta Básico
Ftalocianinas		 Enofetaleína
Xanteno		 Rodamina B
Quinona-imina		 Safranina

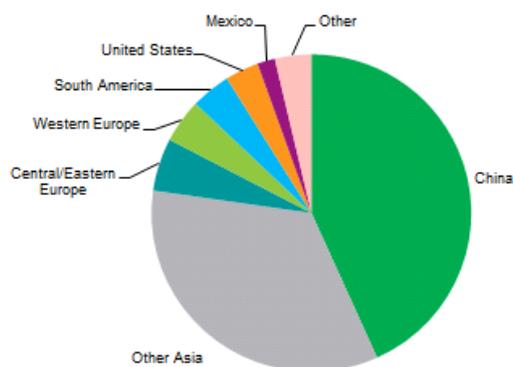
Adaptado de (EL-NEMR, 2012; YAGUB et al., 2014; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

### 2.2.1 Mercado e produção de corantes

A produção anual mundial de corantes é em torno de  $7 \times 10^5$  toneladas, dessas, 100 toneladas são descartadas em corpos hídricos, além disso, estima-se que cerca de 10-15% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação destes corantes. Ainda se somam à concentração de corante no meio ambiente proveniente do uso e descarte dos produtos coloridos. (CHEQUER, 2008; YAGUB et al., 2014).

Em 2016, o mercado de corantes sintéticos gerou 30,42 bilhões de dólares e a demanda vem crescendo com o passar dos anos (IHS MARKIT, 2018). Na Figura 4 tem-se a distribuição do consumo relativo mundial de corantes, a China destaca-se como o maior produtor de corantes, os dados de consumo estão estreitamente ligados à produção. Nos últimos 25 anos, países que antes lideravam a produção de corantes como Estados Unidos, Europa e Japão decresceram sua produção e na contrapartida China, Índia e Coreia aumentaram, provavelmente devido à globalização, a competição de preços e valor da mão de obra, China e Índia são os maiores exportadores de corantes atuais. Estima-se que a produção mundial de corantes cresça de 2 a 3% ao ano. Nestes últimos anos, a indústria de corantes sintéticos têm enfrentado alguns desafios de produção: competitividade do mercado com o surgimento de novos corantes, legislações ambientais mais rígidas quanto à composição química, à descarga e o tratamento de efluentes e lodo, aumento dos estudos sobre a toxicidade e persistência no meio ambiente e na biota dos corantes e preocupação do consumidor quanto à questões ambientais (FREDONIA GROUP, 2009; IHS MARKIT, 2018; INDUSTRY REPORT, 2018). Por outro lado, o mercado mundial dos corantes naturais aumenta de 5 a 10% ao ano e seu valor se estima em 2 bilhões de dólares anuais (CARVALHO, 2011).

Figura 4. Consumo mundial relativo de corantes sintéticos no ano de 2017



Fonte: (IHS MARKIT, 2018)

### 2.2.2 Corantes como interferentes endócrinos

Muitos corantes são tóxicos e se caracterizam como poluentes orgânicos persistentes (POPs). Eles podem interferir no metabolismo da fauna e flora terrestre, afetar o sistema reprodutivo e imune, bem como todo o sistema endócrino, apresentar genotoxicidade e propriedades carcinogênicas, sendo assim, são denominados compostos interferentes endócrinos (BILAL et al., 2017). A ação de interferência endócrina ocorre em diferentes níveis da cadeia alimentar: das algas e plantas até os crustáceos e peixes, chegando aos seres humanos, ocorrendo assim biomagnificação e bioacumulação do poluente. Os interferentes endócrinos agem em pequeníssimas concentrações, na ordem de nano gramas por litro, o efeito toxicológico desses compostos se dá principalmente por exposições crônicas a baixas concentrações, tornando pequenas descargas constantes na hidrosfera uma importante fonte poluente (BAZIN et al., 2012).

Schuetze et al. (2008a, 2008b) relatam a presença de corantes em enguias selvagens. Em Schuetze et al. (2008a) comprovaram a presença de corantes em amostras de enguias selvagens capturadas em águas superficiais próximas ao lançamento de estações municipais de tratamentos de esgotos em Berlim na Alemanha, concentrações de até 6,7 µg/kg foram encontradas. Em Schuetze et al. (2008b), analisam a presença de corantes em amostras de tecido muscular de enguias selvagens de 91 corpos hídricos diferentes entre 2000 e 2009 da Alemanha. As amostras de enguias estavam

contaminadas em 77% dos lugares estudados. Verde Malaquita, Violeta Cristal e Verde Brillante (corantes básicos) estavam presentes em 25-58% das amostras (SCHUETZE; HEBERER; JUERGENSEN, 2008a, 2008b).

Bazin et al. (2012) analisaram o pó proveniente de 23 lares diferentes. Presente no pó verificaram grande quantidade de compostos bromados, destes, acredita-se que, 85% eram provenientes de corantes azo. Os corantes azo têm sido amplamente utilizados em roupas, couro, alimentos, brinquedos, ceras e plásticos. Atualmente mais de 3000 corantes azo foram desenvolvidos em um amplo espectro de cores e estes representam mais de 65% do mercado global de corantes. Por apresentarem potencial carcinogênico, alguns governos regulamentaram o uso destes corantes. A União Europeia limitou a concentração de 30 mg/kg de corante em bens de consumo para 24 corantes azo conhecidos como cancerígenos (FUCK, 2018a). Bazin et al. (2012) comprovaram atividade mutagênica destes corantes azo bromados e discutem a possibilidade destes compostos gerarem novas substâncias interferentes endócrinas quando no meio ambiente. A Tabela 3 exemplifica a ação interferente endócrina de alguns corantes em diferentes matrizes ambientais.

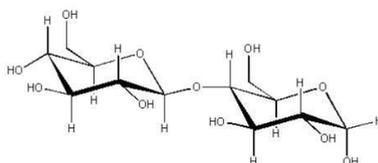
Tabela 3. Efeitos de interferência endócrina de alguns corantes analisados em diferentes matrizes

<i>Corante (s)</i>	<i>Matriz</i>	<i>Disrupção endócrina</i>	<i>Referência</i>
Corantes azo	Microorganismos do solo	morte	(SAVEN, -I & BUTNARU, 2008)
Dispersive red 1, Dispersive red 13 e Dispersive Orange 1	Células humanas	efeito mutagênico, genotóxico e citotóxico	(CHEQUER et al., 2009)
Corantes alimentícios – Tartrazina, Vermelho 3 e Sudan I	Células humanas	Câncer de mama	(DATTA ; LUNDIN-SCHILLER, 2008)
Corantes azo	Células animais	Efeitos mutagênicos e estresse oxidativo	(GIL, 2014)
Vermelho Ácido 97 e Morrom Bismarck	Sapos	Efeito carcinogênico	(SORIANO et al., 2014)
Corantes têxteis comerciais - Astrazon Red FBL, Astrazon Blue FGRL, Remazol Red RR, Remazol Turquoise Blue G-A, Cibacron Red FN-3G E Cibacron Blue FN-R	Sapos	Efeitos teratogênicos	(BIRHANLI; OZMEN, 2005)

### 2.3 Fibras lignocelulósicas

As fibras vegetais lignocelulósicas são compostas por fibrilas de celulose ligadas por uma matriz composta de lignina e hemicelulose. Também são presentes outros compostos em menor quantidade, como gorduras, resinas, óleos, entre outros. A celulose, composto hidrofílico, é um polímero formado por unidades de glicose com ligações  $\beta$ -1,4 glicosídicas, formando unidades repetidas, denominadas celobiose (Figura 5). As celobioses são unidas por ligações de hidrogênio, gerando cristalizações. Ela possui regiões cristalinas e amorfas, sendo esta última com cadeias ramificadas. A celulose, em seu estado sólido, pode se apresentar em quatro formas diferentes, sendo mais comuns duas: celulose I, que é a encontrada naturalmente nas fibras, e celulose II, obtida após o tratamento das fibras com hidróxido de sódio. As fibrilas de celulose estão alinhadas longitudinalmente à fibra, tornando a fibra um material anisotrópico, ou seja, suas características físicas variam de acordo com a direção em que é analisada. (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; ROSA, 2012; TAPIA-OROZCO et al., 2016)

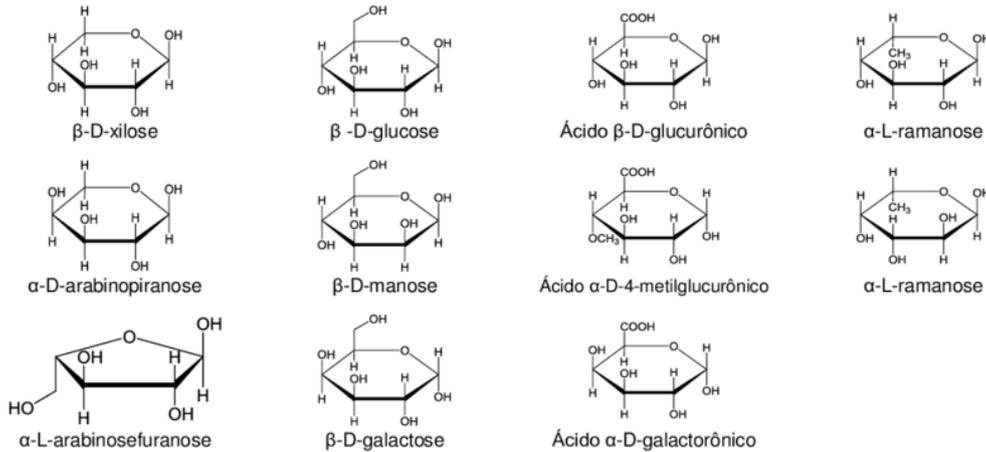
Figura 5. Ligação  $\beta$ -1,4 glicosídicas entre unidades de glicose da celulose, formando uma celobiose



Fonte: (ABREU; FIGUEIREDO, 2017)

Hemiceluloses são polímeros variados compostos de polissacarídeos de relativas baixas massas moleculares, possuem cadeias ramificadas e amorfas, são solúveis em álcalis e facilmente hidrolisados. A Figura 6 apresenta exemplos desses polissacarídeos, eles são unidos às celuloses também através de ligações de hidrogênio, tendo uma função estrutural na fibra: matriz para as microfibrilas de celulose.

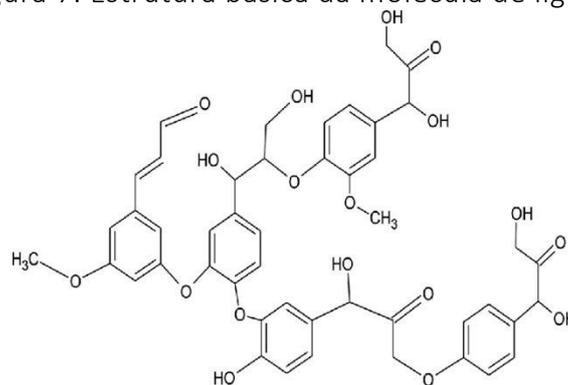
Figura 6. Exemplos de unidades de polissacarídeos de hemiceluloses



Fonte: Adaptado de (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005)

A lignina é uma resina amorfa que faz um papel de cimento entre as fibrilas de celulose, ela confere a resistência mecânica, impermeabilização e proteção à degradação microbológica das fibras. É uma macromolécula de estrutura tridimensional complexa, como mostra a Figura 7. São alquilfenóis, sua unidade básica é o fenil-propano com grupos hidroxilas, metoxila e carbonilas ligados ao anel, conferindo polaridade à molécula (ROSA, 2012; TAPIA-OROZCO et al., 2016). Além destas substâncias estão também presentes compostos, normalmente denominados extrativos, como: ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, resinas, ceras, graxas e outros compostos solúveis em água, solventes orgânicos neutros, ácidos ou álcalis (ROSA, 2012).

Figura 7. Estrutura básica da molécula de lignina



Fonte: (MAHMOOD et al., 2018)

A adsorção de compostos pelas fibras lignocelulósicas ocorre em quatro etapas. A primeira é o inchamento da celulose através da penetração de água nos espaços amorfs da fibra. A água se fixa na celulose através de ligações de hidrogênio. Depois,

ocorre a adsorção de moléculas individuais e agregados do composto na superfície da fibra, para isso tem que haver força de atração entre a fibra e corante. Assim, ocorre a difusão das moléculas do composto no interior da fibra, se possível. Devido ao inchamento da fibra ocasionado pela água, as moléculas podem penetrar por difusão e por pressão osmótica nos espaços entre as fibrilas de celulose. E por último, ocorre a fixação das moléculas do composto na superfície interior da fibra.

Grandes quantidades de resíduos agrícolas estão disponíveis no mundo inteiro, podendo estes terem um fim mais proveitoso como sorventes para o tratamento de efluentes. Para isso, inúmeras pesquisas têm se desenvolvido na área para caracterizar esses adsorventes, verificar sua eficiência, interação com diversos poluentes e em efluentes reais. Prola (2016) utilizou casca de pinhão manso, um resíduo abundante na indústria de biocombustível como biossorvente para remoção do corante Vermelho Reativo 120 de soluções aquosas, a casca foi previamente modificada por plasma não térmico. Como resultados encontrou que o melhor pH para remoção do corante foi de valor 2, a capacidade máxima de adsorção foi atingida na temperatura de 323 K, sendo de 65,63 mg/g. Santos (2018) utilizou a casca do amendoim (*Arachis hypogaea* L.) para remover bisfenol-A em solução aquosa, a espectrofotometria de adsorção molecular no UV-Vis foi utilizada para determinar a concentração do poluente durante os experimentos. Através de um planejamento experimental foram analisados os parâmetros ótimos de processo para granulometria do adsorvente, massa de adsorvente e tempo de contato na adsorção. Encontrou-se como condição ótima 6 g/L de adsorvente, a granulometria mais baixa estudada 0,250 mm, encontrando-se uma remoção de 63,7% e 13,2 mg/g como capacidade de adsorção (DOS SANTOS, 2018).

## 2.4 Paina

A paina (*kapok*, em inglês) é uma fibra oriunda do fruto seco da árvore da Paineira, árvore também conhecida como Paineira-de-seda, Árvore-de-paina, Barriguda, Paineira-de-espinho, Árvore-de-lã (Figura 8). De nome científico *Ceiba speciosa*, pertence à família *Malvaceae*, classificação recente, antes de nome *Chorisia speciosa* e família *Bombacaceae*. É uma árvore de ampla distribuição geográfica mundial, considerando

suas diferentes espécies de acordo com a localização, está presente nas Américas, Ásia, Oceania, Europa e África. No Brasil, é abundante e natural de vários estados como Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Paraná (EMBRAPA, 2020; LORENZI, 2008). É uma planta caducifolia, em sua fase adulta chega de 10 a 40 metros de altura, sua floração se dá com 3 a 8 anos de idade, com uma produção anual média de 300 a 700 frutos que contêm cerca de 12 g de paina/fruto, totaliza até 8,4 kg de paina por floração/árvore. Os agentes de polinização são principalmente as borboletas, morcegos e beija-flores. No Rio Grande do Sul, sua floração ocorre de outubro a junho e os frutos amadurecem de junho a setembro. É uma árvore muito utilizada no paisagismo por sua evidente beleza e no reflorestamento de áreas degradadas por ser de fácil plantio, rápido crescimento e servir como árvores pioneira ou secundária em processos de reflorestamento (CARVALHO, 2003; DE LUCA, 2002; LORENZI, 2008; ROCHA-NICOLEITE, 2015). A paina é uma fibra extremamente leve, possui densidade de 0,015-0,3 g.cm<sup>-3</sup> características que permitem a fácil dispersão com o vento (ZHANG et al., 2013), logo possui a função de dispersão das sementes da árvore, as quais geralmente atingem um raio de 160 metros ou mais de distância da árvore. (RAMIREZ CASTILHO, 1986)

Figura 8. Da esquerda para direita, Paineira em floração, Paineira em frutificação e paina utilizada no experimento.



Fonte: Na parte superior, Fotos da árvore, flor e fruto (HALPERN, 2007) e foto da fibra de paina da autora.

A fibra possui uma superfície cilíndrica oca com um grande lúmen no interior, essa superfície é lisa com uma espessa camada de cera, apresenta uma fina parede de

aproximadamente 0,8-1,0  $\mu\text{m}$  de espessura (CHUNG et al., 2013; MWAIKAMBO; BISANDA, 1999). Sua estrutura oca faz com que ela se diferencie das outras fibras, conferindo a ela uma porosidade acima de 80%, sendo um dos materiais de flutuação mais leves encontrados na natureza, possui uma densidade de  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$  (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; HU et al., 2017; LIU; WANG, 2011; ZHANG et al., 2013). Ela também possui propriedade antimicrobiana, sendo assim de grande durabilidade sem a necessidade de nenhum tratamento adicional como outras fibras naturais (DE QUEIROZ, 2014; HU et al., 2017; KHAN et al., 2015).

A paina como uma fibra lignocelulósicas é principalmente composta de celulose, hemicelulose e lignina, sua composição varia com diferentes fontes possivelmente devido as diferentes espécies de painas e técnicas de análise utilizadas. A Tabela 4 mostra quantidades relativas percentuais em duas diferentes espécies de painas em estudos diferentes. É uma fibra altamente hidrofóbica, com 97,6 % de hidrofobicidade. O seu alto conteúdo de ceras, cerca de 3 % (5 vezes maior que o do algodão) e o seu elevado teor de acetil pode ser o responsável por esta grande hidrofobicidade (ANNUNCIADO, 2005; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; TYE et al., 2015; ZHENG et al., 2015).

Tabela 4. Composição química da paina natural de duas fontes diferentes

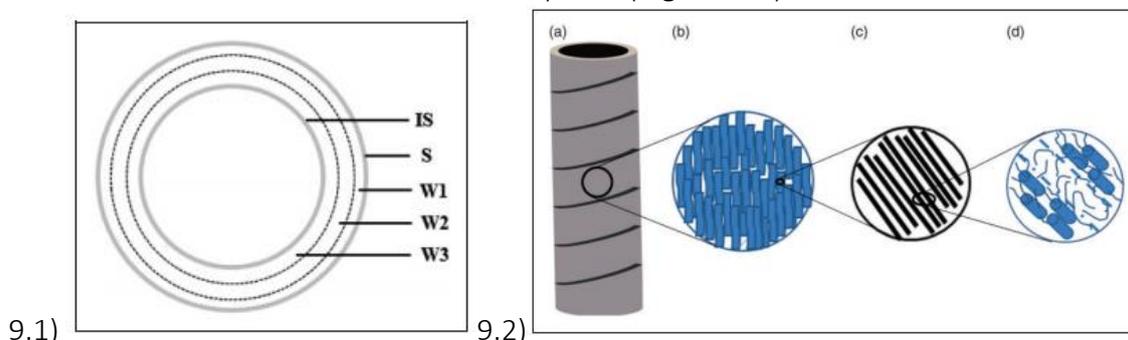
<i>Componente (%)</i>	<i>[1]</i>	<i>[2]</i>	<i>[3]</i>
<i>Celulose</i>	54,1	53,40	38,09
<i>Hemicelulose</i>	27,5	29,63	83,73
<i>Liginina</i>	15,1	20,73	14,10
<i>Ceras</i>	1,5	5,31	2,34
<i>Cinzas</i>	0,62	0,54	1,05
<i>Umidade</i>	9,2	-	11,23

Fonte: [1] - (PEREIRA; ZIMMERMANN; ZATTERA, 2011) ; [2] - (DRAMAN et al., 2014) ; [3]- (FEBRIANTO et al., 2018)

De acordo com Meiwu (2010), a parede celular da paina é composta de cinco camadas, sendo elas: a cutícula, S; a parede primária, W1; a parede secundária, W2; a parede terciária, W3; e a pele interna, IS. Cada camada contém celulosas cristalinas “empacotadas”, na Figura 9, a imagem da esquerda, mostra um esquema ilustrativo dessas cinco camadas (MEIWU; HONG; WEIDONG, 2010). Na figura da direita, é apresentado um modelo esquemático da estrutura da fibra, ele é tubular se formando

pelo firme enrolar de uma “fita” espiral cuja largura de parede pode variar de 0,7 a 2 mm (a). A “fita”, que possui um diâmetro de 0,2 mm e comprimento acima de 1,0 mm, contém uma rede de microfibrilas alinhadas com o eixo (b). Adentrando, uma microfibrila consiste em fibrilas paralelas (c) com diâmetro de 3,2-5 nm que variam o ângulo com as diferentes camadas. Dentro das fibrilas, as cadeias de celulose têm uma forte preferência em formar cristais e nas regiões entre as fibrilas, ligações de hidrogênio formam uma estrutura não-cristalina, com várias cadeias ramificadas (HU et al., 2017; MEIWU; HONG; WEIDONG, 2010).

Figura 9. Esquema das camadas da parede celular da paina (Figura 9.1). Esquema das fibras da paina (Figura 9.2).



Fonte: (HU et al., 2017)

A paina pode servir para diversos usos, antigamente era muito utilizada como material de enchimento para travesseiros e outros. Ela pode ser utilizada com sucesso como isolante acústico, como isolante térmico e como apresenta alta flutuosidade para enchimento de coletes de salva vidas e boias (ZHANG et al., 2013; ZHENG et al., 2015). Sua fibra também pode servir como modelos para síntese de carvão ativado, formando fibras de carvão ativado e o óleo de sua semente para fabricação de biodiesel de segunda geração (HWANG et al., 2014; SILITONGA et al., 2013; SUZUKI, 1989; TYE et al., 2012; WONGCHAROEN; PANOMSUWAN, 2018). Apesar da paina ser a parte mais atrativa da árvore, toda a árvore tem utilização. Suas folhas têm propriedades medicinais, a casca da semente tem potencial gomeificante e seu óleo pode ser utilizado para finalidades cosméticas, farmacológicas e para a produção de biodiesel, ambas folhas e sementes se caracterizam como plantas alimentícias não convencionais (PANCS) podendo servir de alimento. O aproveitamento de sua fibra e sementes juntamente ao seu potencial de

reflorestamento de áreas degradadas justifica seu plantio em maior escala, (HU et al., 2017; KINUPP, 2007; LORENZI, 2008; SILITONGA et al., 2013; TYE et al., 2012, 2015; ZHANG et al., 2013).

#### 2.4.1 Paina como adsorvente

A paina possui uma elevada área superficial devido ao seu grande lúmen, sendo uma das características mais importantes de um sólido sorvente, sua utilização como fibra sorvente vem sendo pesquisada no meio acadêmico (FEBRIANTO et al., 2018) Estudos relatam sua utilização como sorvente de óleos, metais, corantes, agrotóxicos e poluentes em geral. Segundo Duan *et al.* (2013), a paina pode sorver altas quantidade de um composto em um tempo de equilíbrio curto por ser uma fibra de estrutura oca, o que indica uma grande vantagem como adsorvente (DUAN et al., 2013).

Como sorvente de óleos, sua superfície recoberta por ceras aumenta a aderência de óleos, assim ela pode remover seletivamente significativas quantidades de óleos, com capacidades de sorção de 40 a 80 g/g (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; LIM; HUANG, 2007). A paina é um excelente material sorvente de óleos se comparado aos materiais encontrados comercializáveis como por exemplo a serragem, sorve cerca de 10 vezes mais óleo (ANNUNCIADO, 2005). Em estudo realizado por Dong et al. (2017), foi construído um sistema de filtração com colunas de filtro rotativo com a finalidade de recuperação de águas residuais e remoção de óleos presentes na água. O sistema de filtragem demonstrou uma excelente separação de óleo-água. (DONG; CAO; XU, 2017).

Wang et al. (2016) utilizaram a paina como suporte para a polimerização de Dimetilacrilato de Etilenoglicol (EGDMA) e N-vinilamidase (VIM), formando o compósito que eles nomearam de KK@VIM/EGDMA e o utilizaram para remoção de Hg (II) de solução aquosa. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção máxima do metal foi de 697 mg/g, enquanto a paina natural não obteve remoções significativas. Observou-se uma cinética de remoção rápida, de 45 minutos e depois o adsorvente pode ser separado através de uma filtração simples e regenerado para posterior utilização (WANG et al., 2016a).

A reutilização do material adsorvente também é uma característica muito interessante a ser analisada, tendo em vista tanto a viabilidade econômica quanto a ambiental, estudos relatam a paina possuir uma ótima capacidade de reutilização. Abdullah et al. (2010) comprovaram que mesmo após quinze ciclos de reutilização, apenas 30% da redução da capacidade de absorção de óleo foi observada, usando diesel a 0,04 g/cm<sup>3</sup> de densidade. Já Liu et al. (2012) estudaram a adsorção da paina com azul de metileno e verificaram que ele pode ser desorvido através de solução de ácido clorídrico a 0,1 M e assim observaram que após cinco ciclos de adsorção-desorção, não houve perda significativa na adsorção e a capacidade de adsorção do quinto ciclo reduziu apenas 9,29% em relação ao primeiro ciclo. Além disso, as capacidades de desorção foram altas com eficiência de mais de 90% (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; LIU; WANG, 2011; LIU et al., 2012; WANG; ZHENG; WANG, 2012).

#### **2.4.2 Mudança na hidrofília da paina e modificação química com hidróxido de sódio**

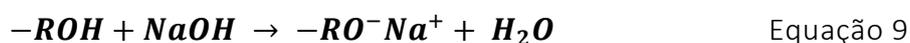
Para a adsorção de espécies dissolvidas em meio aquoso, se faz necessário uma modificação da paina para que ela possa interagir em meio aquoso, por seu caráter altamente hidrofóbico (FEBRIANTO et al., 2018). Alguns tipos de modificações comumente empregadas são: tratamento com ácido ou álcali, tratamento com solvente, oxidação química, acetilação e ultrassom, radiação e combinações, porém são muitas as possibilidades de modificações na fibra para ela se tornar hidrofílica e aumentar sua eficiência de adsorção (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; DING et al., 2013; DUAN et al., 2013; LIU; WANG, 2011; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; SHAHA et al., 2011; ZHENG et al., 2015).

A estrutura das fibras celulósicas, como a paina, é composta por regiões cristalinas e amorfas. A região amorfa é passível de sorção de compostos, enquanto a região cristalina se caracteriza por sua compactação, o que torna difícil a penetração de substâncias. Assim, é comum elas serem quimicamente modificadas para remover lignina, pectina, ceras e óleos que cobrem a superfície externa da parede celular e não

permitem que substâncias penetrem a fibra e cheguem na parte onde pode ocorrer sua sorção, a região amorfa.

Uma modificação muito utilizada é através do uso do hidróxido de sódio. A modificação da paina com hidróxido de sódio se dá através de diversas reações do álcali principalmente com as hidroxilas da fibra, que podem ser de diversos grupos funcionais oriundos da celulose, lignina, ceras e extrativos e hemiceluloses. Algumas possíveis reações estão descritas nas Equações 1, 2 e 3. Elas permitem a clivagem de alguns compostos e conseqüente remoção destes, entre os compostos removidos estão as hemiceluloses, lignina e ceras e óleos presentes na superfície (ABD RAHMAN et al., 2016; ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002). Segundo Wang et al. (2016) através da modificação com NaOH pode-se remover facilmente a camada de ceras que recobre a paina. A Figura 10 mostra a estrutura da fibra antes e após a modificação. Esse aumento da região amorfa da fibra e a remoção de ligninas, ceras e hemiceluloses aumentam sua hidrofilia e o sítios disponíveis para a adsorção (LIU; WANG, 2011).

HIDROXILA:



ÁCIDO CARBOXÍLICO:



ÉSTER:

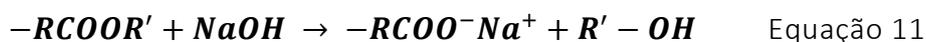
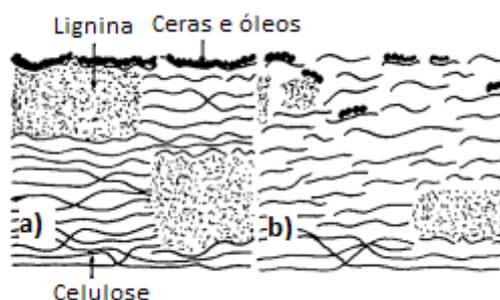


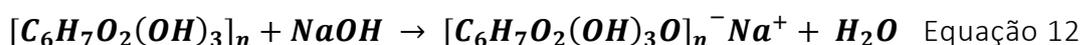
Figura 10. Estrutura típica de fibras de celulose (a) natural (b) mercerizadas.



Adaptado de Mwaikambo (2002)

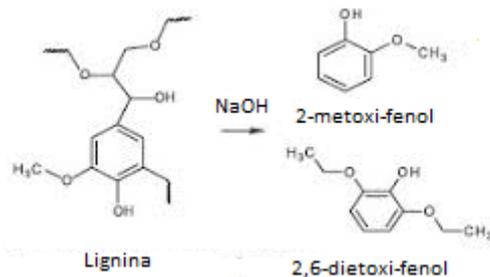
Na celulose, a reação com o hidróxido de sódio modifica sua estrutura transformando a celulose nativa I, cristalina, em celulose II, ou também chamada álcali de celulose, uma celulose amorfa e mais reativa. Esse processo é conhecido como alcalinização ou mercerização e é demonstrado na Equação 12 (LIU; WANG, 2011; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002). O sódio se liga com a molécula da celulose, ocasionando o rompimento das ligações de hidrogênio intermoleculares que uniam as moléculas de celulose. A modificação despolimeriza a celulose nativa produzindo cristais mais curtos, como pode ser visto na Figura 10.

CELULOSE NATIVA I EM CELULOSE II:



A lignina, insolúvel em condições ácidas ou neutras, sofre uma hidrólise básica em contato com o NaOH. Como mostra a reação da Figura 11 e a Figura 12, há uma ruptura nas ligações de éter ( $\beta$ -O-4) entre as unidades de fenilpropano, formando grupos fenólicos solúveis em água (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; ORIEZ; PEYDECASTAING; PONTALIER, 2020). A remoção deste composto aumenta a hidrofilia da fibra já que a lignina é altamente hidrofóbica, sendo um dos seus papéis a impermeabilização das fibras. Bledzeki (1999) comprovou que esta modificação nas fibras contribui também para melhorar as propriedades mecânicas do material (BLEDZKI, 1999). A remoção da lignina, bem como da camada de ceras e óleos que envolvem a fibra, faz com que a fibra perca sua propriedade antimicrobiana.

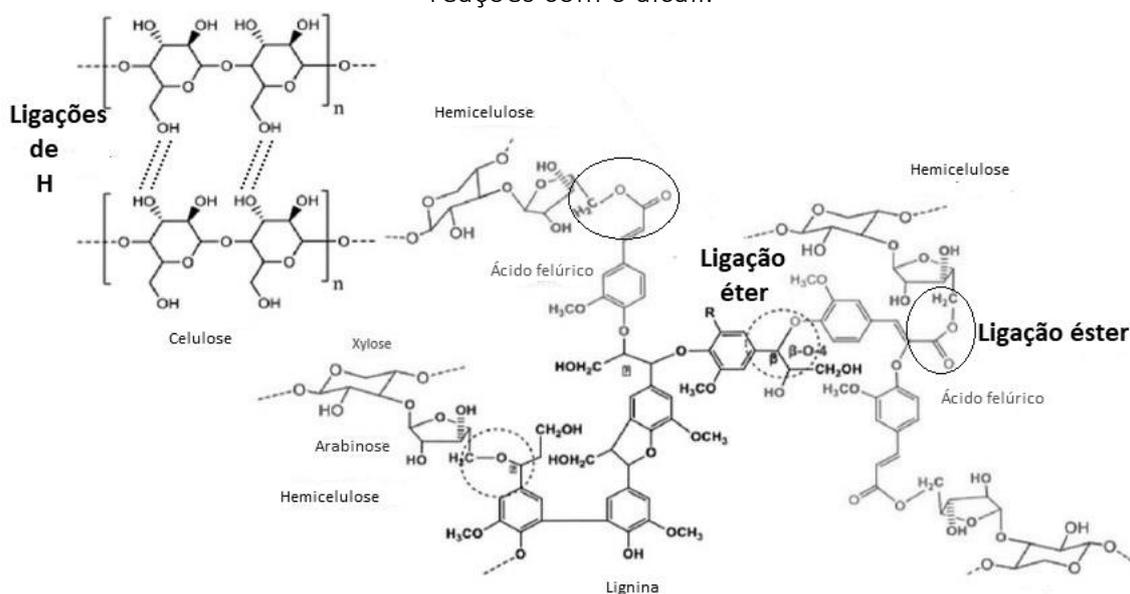
Figura 11. Hidrólise básica da lignina



Adaptado de Albinante et al (2013)

A hemicelulose é removida através da quebra das ligações ésteres as quais ligam substituintes da molécula como os grupamentos acetato e moléculas urônicas. Ligações ésteres com monômeros fenólicos como ácido ferúlico, ácido p-cumárico e ácido sinápico também são quebradas, como mostra a Figura 12. Uma energia de ativação de 50-54 kJ / mol é requerida no processo (ORIEZ; PEYDECASTAING; PONTALIER, 2020). O percentual de remoção de hemiceluloses através do tratamento alcalino é menor quando comparado ao da remoção de lignina (BARUAH et al., 2018).

Figura 12. Ligações entre ligninas e hemiceluloses e celobioses onde ocorrem as reações com o álcali.



Fonte: Adaptado de (ORIEZ; PEYDECASTAING; PONTALIER, 2020).

Em estudo a paina foi modificada com  $\text{NaClO}_2$  e  $\text{NaOH}$  nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 N para remover os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , os íons metálicos foram removidos em uma faixa de 95-99 % (CHUNG et al., 2008). Duan et al. (2013) modificaram a paina com solução de  $\text{NaOH}$  a 5 M e posteriormente com Dietilenotriamina Ácido Penta-Acético (DTPA) e a utilizaram como adsorvente de íons metálicos. Os resultados mostraram que o equilíbrio de adsorção foi atingido em 2 minutos para os íons de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  e as máximas capacidades de adsorção foi de 310,6 mg/g para  $\text{Pb}^{2+}$ , 163,7 mg/g para  $\text{Cd}^{2+}$  e 101,0 mg/g para  $\text{Cu}^{2+}$ . Após oito ciclos de adsorção e dessorção, a capacidade de adsorção reduziu menos de 10 %.

Wang et al (2012) modificaram a paina com clorofórmio, NaClO<sub>2</sub>, NaOH, HCl e água para adsorver tolueno, xileno, hexano e clorofórmio. Eles analisaram a adsorção com os diferentes tratamentos na fibra, os resultados indicaram que, exceto para o tratamento com o clorofórmio, as painas tratadas apresentaram melhores resultados de adsorção. Além disso, a paina tratada apresentou melhor reutilização, sugerindo seu grande potencial para recuperação de petróleo (WANG; ZHENG; WANG, 2012).

### 2.4.3 Paina como adsorvente alternativo de corantes

Existem diversos tratamentos utilizados para remoção de corantes, dentre estes pode-se citar a ozonização, processos oxidativos avançados, tratamentos eletroquímicos, filtração por membranas, irradiação, tratamento biológico e adsorção. A adsorção é amplamente utilizada para o tratamento de água contaminadas com corantes, sendo um dos tratamentos que se apresenta ser mais eficiente por conseguir remover a molécula inteira do corante (ADEGOKE; BELLO, 2015; FARAHANI; KASHISAZ; ABDULLAH, 2015; FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; GUPTA; SUHAS, 2009; PARAB et al., 2009; PICCIN, 2013; YAGUB et al., 2014). A paina pode ser um adsorvente efetivo para a remoção de corantes, visto que estudos relatam altas remoções do poluente, desde que seja feita uma modificação na fibra para sua hidrofília. A adsorção tem como vantagem a outros tratamentos a remoção da molécula inteira do corante.

Um estudo feito por Lando et al. (2010) verificou a remoção do corante catiônico Violeta Cristal pela paina. Uma modificação na fibra foi realizada utilizando NaOH a 0,1%, para as adsorções utilizou-se 50 mg de paina e um tempo de contato superior a 120 minutos. O estudo concluiu que a paina pode ser um excelente adsorvente do corante, com uma capacidade de adsorção de 27,12 mg/g (LANDO et al., 2011).

Astuti et al. (2016) modificaram pó de paina com hidróxido de sódio a 0,1 e 0,3 N. Bateladas com o pó de paina e o corante Violeta de Metila foram feitas e uma concentração de 10 g/L de adsorvente foi utilizada. O pH 5 foi o mais efetivo para remoção do corante. Houve remoção de 90% do corante em 30 minutos, com uma concentração inicial do mesmo de 60 mg/L. O estudo concluiu que a paina é um efetivo adsorvente para o Violeta de Metila (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016).

Outro estudo feito por Liu et al. (2012) modificou a paina com  $\text{NaClO}_2$  e Ácido Acético e verificou sua adsorção com Azul de Metileno a uma concentração de 2 g/L de paina, na temperatura de 90°C. Foi observado o equilíbrio em 60 minutos de adsorção, com uma capacidade de adsorção de 110,13 mg/g. O adsorvente também apresentou ótima reutilização com HCl a 0,1M como agente de dessorção, chegando à conclusão de que a paina é um potencial adsorvente para o corante Azul de Metileno (LIU et al., 2012).

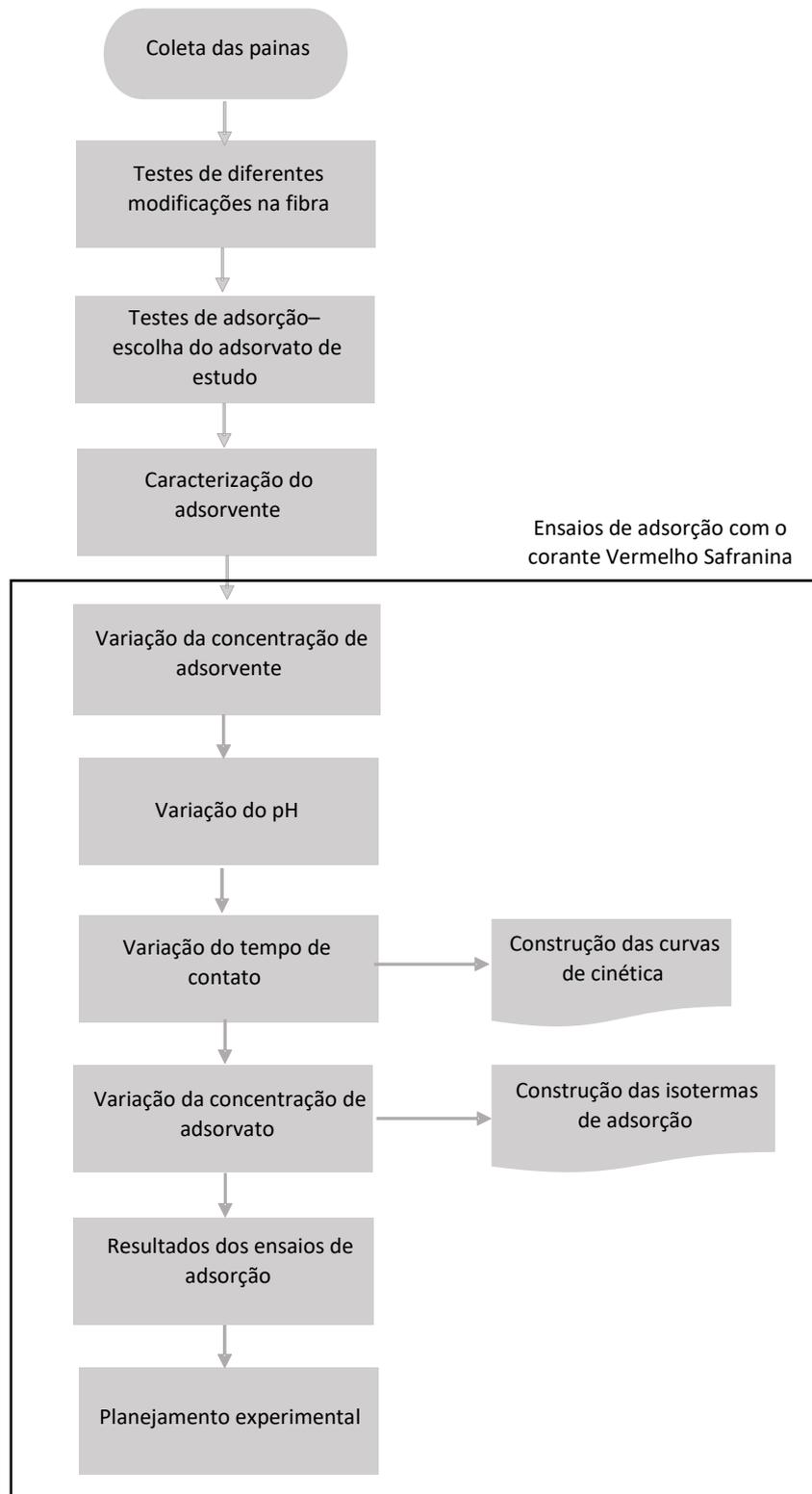
Wang et al. (2013) trataram a fibra da paina via acetilação para remoção de óleos em água, diesel e óleo de soja, também testaram a paina sem tratamento. Os resultados mostraram que o equilíbrio foi atingido em torno de 5 minutos para os dois óleos no caso da paina tratada e não tratada. As capacidades de adsorção encontradas foram em média de 30 g/g para o diesel e 50 g/g para o óleo de soja (WANG; ZHENG; WANG, 2013).

Herrera et al. (2018) revestiram a paina com moléculas Polianelina (PANI) através de polimerização oxidativa. O recobrimento fez com que a paina, de altamente hidrofóbica se tornasse completamente hidrofílica, com ângulo de contato com a água de 0°. Assim, eles investigaram a remoção do corante Laranja de Metila e de Cu (II) em solução aquosa. Os estudos de isotermas encontraram que a adsorção segue o modelo de isoterma de Langmuir e as capacidades de adsorção máximas determinadas foram de 75,76 e 81,04 mg/g para o corante e o cobre, respectivamente. Estudos termodinâmicos determinaram a sorção ser endotérmica e espontânea e os estudos cinéticos mostraram que o processo segue um modelo de pseudo-segunda ordem, em que o mecanismo determinante é a quimiosorção (HERRERA et al., 2018)

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho consistiu em quatro etapas: a primeira de testes de pré-tratamento e adsorção para decidir sobre as condições para modificação a ser realizada na fibra e qual o melhor adsorvato a ser estudado na sequência. A segunda etapa foi de caracterização do adsorvente. A terceira etapa compõe um estudo de adsorção com a paina modificada e o adsorvato selecionado, o corante Vermelho Safranina, variando parâmetros de adsorção e os cálculos da cinética e isothermas de adsorção. A quarta etapa foi a realização de um planejamento experimental para verificar se as influências das variáveis na adsorção são significativas ou não, bem como estudo das interações entre eles. A metodologia de cada experimento é apresentada neste capítulo, bem como os materiais utilizados. Os experimentos de adsorção foram realizados no LACOURO – Laboratório de Couro e Meio Ambiente, da escola de Engenharia Química da UFRGS. A seguir, é apresentado um fluxograma da metodologia experimental empregada.

Figura 13. Fluxograma do procedimento seguido neste estudo



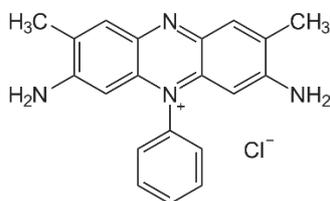
### 3.1 Materiais

Os principais materiais utilizados nesse trabalho foram a paina e os adsorvatos testados. Amostras de painas foram coletadas no Parque Farroupilha em Porto Alegre, RS. Primeiramente foi feita uma remoção das impurezas grosseiras manualmente, assim a paina foi lavada com água abundante e seca em estufa. As fibras foram picadas manualmente com o uso de tesoura o máximo possível, com o objetivo de aumentar sua área superficial.

Para preparar as soluções de adsorvatos foram utilizados os seguintes reagentes: corante Baygenal Laranja, corante Amarelo Marrom, corante Azul Ácido, os quais foram fornecidos pela Companhia Lanxess Ltda, Ind. de Produtos Químicos e Plásticos (São Leopoldo, RS, Brasil). Também foram utilizados o corante Rodamina B (Próton Química), o corante Vermelho Safranina (Sigma Aldrich), surfactante não-aniônico Nonilfenol Etoxilado (Quimicamar Indústria e Comércio de Produtos Químicos) e tanino de Acácia Negra (Tanac S.A.).

O corante Vermelho Safranina ou Corante Vermelho Básico 2 (C. I. 50240), de fórmula molecular  $C_{20}H_{19}N_4^+Cl^-$  e estrutura molecular demonstrada na Figura 14. É um corante catiônico de ampla utilização na biotecnologia, como indicador celular para a coloração de mucina, mastócitos e bactérias Gram-negativas. Também é utilizado para tingir couro, seda, algodão, juta, lã, papel, na fabricação de tintas e como indicador redox em análises químicas (MULLEROVA et al., 2019).

Figura 14. Estrutura molecular do corante Vermelho Safranina.



Fonte: (PREETHI et al., 2006)

A Safranina é um corante tóxico para os seres vivos, que pode causar irritação na pele, no sistema respiratório, lesões oculares em exposições permanentes ao corante. A dose de  $0,05 \text{ g.kg}^{-1}$  foi letal para cães. Pode apresentar ação carcinogênica e mutagênica

e assim concentrações traço podem causar efeitos deletérios, porém há necessidade de maiores estudos (GUPTA et al., 2007; PREETHI et al., 2006; TEODORO et al., 2018).

### 3.2 Análise da Adsorção

Os ensaios de adsorção da escolha do pré-tratamento, da escolha do adsorvato, dos parâmetros de adsorção e do planejamento experimental, foram acompanhados por meio de percentual de remoção de adsorvato. Para isso, utilizou-se das concentrações de adsorvato antes e após a adsorção, conforme Equação 13. Essas concentrações foram obtidas através de análises de absorvância em espectrofotômetro UV/Vis (PG Instruments modelo T80+) nos comprimentos de onda de 280 nm para o tanino de Acácia e Nonilfenol Etoxilado e de 514 nm para os todos os corantes estudados, que são pontos que apresentam consideráveis absorção nestes comprimentos de onda (ARAUJO, 2015; MAGALHÃES, 2016). Alguns resultados também foram analisados por meio da capacidade de adsorção a qual está descrita na Equação 6.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

### 3.3 Pré-tratamento da paina

Foram realizados três pré-tratamentos na paina visando tornar a paina hidrofílica e aumentar sua capacidade de adsorção. Os pré-tratamentos foram com hidróxido de sódio (em duas concentrações) e tratamento com solventes orgânicos:

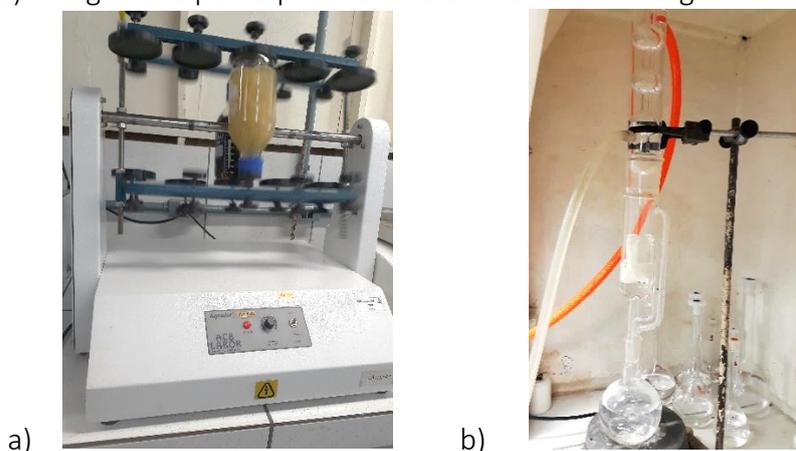
- Solução de NaOH a 0,1 M
- Solução de NaOH a 5,0 M
- Solução de solventes orgânicos 30% Acetona, 40% Hexano e 30% Etanol, em volume

A modificação com NaOH foi baseada em estudos anteriores, uma a baixa concentração, 0,1 M, e outra elevada, 5 M (ABD RAHMAN et al., 2016; ASTUTI;

SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; WANG et al., 2016b). A razão de tal escolha foi verificar a adsorção da paina com uma modificação a baixa concentração de álcali, visando um baixo gasto de reagente, e a influência na adsorção de um grande aumento na concentração de álcali (no caso, 50 vezes maior). A concentração de cada solvente orgânico foi baseada também em estudos de modificação de fibras lignocelulósicas e paina (MANI; RAYAPPAN; BISOYI, 2012; SILVA et al., 2018; ZHENG et al., 2015).

Paina (10 g) foi colocada em 1 L de solução foi adicionado frascos Schott de dois litros e colocados em um agitador de Wagner (ABC Labor) por 24 horas, ao final, o líquido foi descartado. A paina pré-tratada, então foi lavada em refluxo no Soxhlet com água destilada por 24 horas (Figura 15), até atingir pH neutro, e foi seca em estufa a 60°C por 24 horas e armazenada em dessecador para posterior utilização. Um procedimento semelhante fora utilizado em estudos anteriores feitos por outros autores (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; DUAN et al., 2013; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; WANG; ZHENG; WANG, 2012). A paina pré-tratada então foi picada manualmente com tesoura para aumento da sua área superficial (WANG; ZHENG; WANG, 2012).

Figura 15. Frascos Schott com a solução de pré-tratamento e a paina em agitação no Wagner (a) lavagem da paina pré-tratada em refluxo com água no Soxhlet (b).



### 3.4 Testes de adsorção para escolha do pré-tratamento

Para analisar o pré-tratamento da paina, foram feitos testes de adsorção com tanino vegetal, preparando-se soluções a 100 mg/L do reagente em questão e 50 mL dessa

solução foram adicionadas em erlenmeyers de 250 mL, posteriormente foi adicionada a paina modificada com NaOH a 5 mol/L. A concentração de adsorvente foi também variada em 0,2; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 g de paina/L de solução. Os frascos foram agitados por 2 horas a temperatura de 25°C em shaker termostático da marca Marconi, modelo MA832. Ao final, as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo, e o filtrado foi analisado em espectrofotômetro UV/Vis da marca PG Instruments modelo T80+.

### **3.5 Análises e caracterização da paina natural e modificada**

A paina natural e a paina modificada com NaOH a 0,1 mol/L foram caracterizadas por potencial Zeta, análise térmica, análise de área superficial, espectroscopia com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. As análises foram realizadas no LACOURO, na central analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS e a no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS.

#### **3.5.1 DSC/TGA**

Para analisar a estabilidade térmica da paina e a temperatura de decomposição da paina e seus compostos foi realizada uma análise térmica na paina natural e modificada, por meio de um analisador termogravimétrico do modelo SDT Q600 da marca TA Instruments-Waters, na faixa da temperatura ambiente até 700°C, a 20°C/min e em atmosfera de nitrogênio.

#### **3.5.2 FTIR**

A espectroscopia por transformada de Fourier identifica a presença de grupos funcionais por suas absorções características da luz visível ou não, em determinados comprimentos de onda. Espectros de FTIR de amostras de paina natural e modificada foram obtidos com o uso de um espectrofotômetro de absorção molecular na região do

infravermelho próximo e médio, modelo Frontier, da marca Perkin Elmer, foi analisada a região do espectro eletromagnético entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.5.3 Análise BET/BJH**

A área superficial e o diâmetro de poro da paina natural e modificada foram medidos através da técnica de porosimetria com nitrogênio pelo método de BET (Brunauer–Emmett–Teller) e BJH (Barret-Joyner-Halenda). As análises foram realizadas em um Analisador de Tamanho de Poros e Área Superficial, modelo NOVA 4200e da marca Quantachrome.

### **3.5.4 MEV**

Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a morfologia da superfície da paina natural e pré-tratada e verificar o pré-tratamento. Essa técnica utiliza-se da incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra metalizada sob condições de vácuo, a imagem é formada através da reflexão do feixe. Na análise, foi utilizada uma tensão de 5 kV e o material foi aumentado de 35 a 65000X.

### **3.5.5 Potencial Zeta**

O valor do potencial Zeta da paina foi encontrado através de um aparelho analisador de partículas e potencial Zeta da marca Malvern Zetasizer modelo Nano Series ZN. As análises foram feitas de acordo com Benvenuti (2015). Amostras de paina foram suspensas em solução de KCl 40 mM por sonificação durante 10 minutos, na concentração de 1 mg/mL. O pH foi ajustado com soluções de HCl 0,1 M e KOH 0,5 e 0,1 M, para a titulação potenciométrica. Foram feitas 100 corridas por leitura, em triplicata. O equipamento possui um laser He-Ne de 4 mV, uma célula capilar e no cálculo do Potencial Zeta é utilizado o modelo Smoluchowski.

### 3.6 Testes de adsorvatos

Foram realizados ensaios de adsorção com diferentes adsorvatos a 200 mg/L e a paina modificada com NaOH 5,0 mol/L, para assim selecionar um adsorvato para estudos mais completos. A adsorção ocorreu em erlenmeyers de 250 mL, adicionado 10 g/L de paina modificada e 50 mL da solução de adsorvato. Todos os ensaios foram feitos em triplicata. Foram testadas soluções de tanino de Acácia, três corantes aniônicos (Baygenal Laranja, Amarelo Marrom e Azul Ácido), um surfactante não-aniônico (Nonilfenol Etoxilado) e dois, corantes catiônicos (Rodamina B e Vermelho Safranina) (Figura 16). A escolha de corantes para serem testados se deve ao fato destes representarem de maneira efetiva moléculas grandes e de difícil sorção, como muitos poluentes, sendo o caso dos interferentes endócrinos. O estudo através do uso de corantes permite fácil análise qualitativa visual e quantitativa via espectroscopia de absorção no UV/Vis.

Figura 16. Soluções dos adsorvatos testados (da esquerda para direita): Azul Ácido, tanino vegetal, Amarelo Marrom, Baygenal Laranja, surfactante Nonilfenol Etoxilado, Vermelho Safranina e Rodamina B.



### 3.7 Ensaios de adsorção com o corante Vermelho Safranina

Para estudar a adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina pré-tratada com NaOH 0,1 M, inicialmente foram variados individualmente os parâmetros de adsorção: concentração de paina e pH. A partir daí foram feitos os ensaios para estudar a cinética e as isotermas de adsorção. Os ensaios foram realizados em bateladas, em tubos falcons de 15 mL, onde foram adicionados 10 mL de solução de corante Vermelho

Safranina e a paina pré-tratada. Quando foi necessário ajuste de pH, este foi ajustado com a adição de solução de NaOH e HCl, ambas a 0,1 M. As adsorções ocorreram no agitador de Wagner (ABC Labor) a temperatura ambiente (em torno de 28°C). Após a adsorção as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e o filtrado foi analisado. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A influência da concentração da paina modificada foi analisada em solução de corante Safranina a 200 mg/L no pH 6,0 em ensaio de adsorção por 2 horas de contato. As concentrações de adsorvente testadas foram 0,2; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de paina modificada.

Para a análise de pH do meio, foram preparadas 6 soluções do corante Vermelho Safranina a 200 mg/L em valores de pH diferentes de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0. Foram utilizadas concentrações de 0,1 e 1,0 g de paina modificada/L e o tempo de adsorção foi de 0,5, 2 e 5 horas.

### 3.7.1 Estudos Cinéticos

Para estudar a cinética de adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina pré-tratada com NaOH 0,1 M, foi preparada uma solução com 200 mg/L do corante a pH 6,0. Foram analisados 12 tempos de contatos diferentes; para isso foram preparados três frascos para cada tempo determinado de coleta (triplicata), em cada um foi adicionado 2 g/L de adsorvente. Os tempos analisados foram de 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. Depois, foram realizados ensaios em pH 12 da mesma maneira que foi procedido com o pH 6.

Para o cálculo dos parâmetros e curvas de cinética, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e o modelo intrapartícula de Weber, estes foram linearizados, resultando nas Equações 6 a 8, respectivamente. O software Excel foi utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos. Para avaliar a capacidade do modelo em descrever os dados experimentais foi analisado o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que descreve o ajuste da equação aos dados experimentais, indicando a porcentagem da variabilidade total que é explicada pelo modelo. O coeficiente varia de 0 a 1, sendo 1

equivalente ao modelo se aplicar 100% aos dados empíricos e 0 quando não há nenhuma relação entre os dados e modelo.

Pseudo-primeira ordem:

$$\log_{10}(q_e - q) = \log_{10} q_e - k_1 \frac{t}{2,303} \quad \text{Equação 14}$$

Pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 15}$$

Modelo intrapartícula:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad \text{Equação 16}$$

### 3.7.2 Construção das isotermas

Para a construção das isotermas, a concentração inicial de corante Safranina foi variada de 5 a 600 mg/L, utilizada uma concentração de paina modificada de 2 g/L e tempo de contato de 2 horas, assegurando, de acordo com os estudos de cinética, que o equilíbrio de adsorção foi atingido. O pH foi variado em 6 e 12. Foram preparadas 10 soluções com as seguintes concentrações iniciais de corante 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 e 600 mg/L. Foram analisados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Para se encontrar os valores dos parâmetros dos modelos das isotermas o software *Excel* foi utilizado.

### 3.7.3 Planejamento experimental

Foi elaborado um planejamento experimental do tipo  $2^k$ , para investigar a significância e influência da interação de fatores na adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada. Foram escolhidos quatro fatores para variar ( $k=4$ ): pH,

tempo de contato, concentração de corante e concentração de paina modificada. Como variável de resposta, foi verificada a remoção de corante, que é do tipo maior é melhor.

A Tabela 5 mostra os fatores e os níveis escolhidos como alto e baixo. Para a concentração de corante, optou-se por empregar uma concentração relativamente baixa (50 mg/L) e outra superior (200 mg/L). Para a concentração de paina modificada, os níveis baixo e alto foram 2 e 3 g/L, pois as duas apresentaram resultados muito satisfatórios, assim pode-se analisar se no aumento da concentração de 2 para 3 há uma significância e o quanto afeta a remoção. Quanto à escolha do tempo de contato, optou-se por escolher um nível onde não se teria atingido o equilíbrio (10 minutos) e um próximo ao ou no equilíbrio (30 minutos). E os níveis do pH, o nível baixo, 6, e o 12, foram escolhidos baseados na última análise de pH realizada, onde mostra que no pH 12 houve um aumento da remoção. Foram realizadas três repetições de cada experimento,  $N=3$ . As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa *Minitab Statistical Software*®.

Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) que relaciona a variância entre diferentes tratamentos e verifica se são significativos através de testes- $F$ , que se baseiam na formulação de hipótese e na rejeição ou não desta, relacionando a variação entre as médias do tratamento e a variação dentro de todos os tratamentos e uma distribuição tabelada de acordo com o nível de significância escolhido. O nível de significância admitido neste estudo foi de 5 %. A hipótese nula foi testada e foi considerada verdadeira quando houve a probabilidade de ocorrência de erro tipo I (afirmar que existe diferença entre os tratamentos quando na verdade não existe,  $p>0,05$ ) e rejeitada quando a probabilidade de erro tipo I for inferior a 5 % ( $p<0,05$ ).

Tabela 5. Fatores utilizados no planejamento fatorial fracionado da adsorção e seus respectivos níveis

<b>Fatores</b>	<b>Nível Baixo (-1)</b>	<b>Nível Alto (+1)</b>
A: Concentração de Corante (mg/L) (A)	50	200
B: Concentração de Paina modificada (g/L)	2	3
C: Tempo (min)	10	30
D: pH	6	12

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos de pré-tratamento e caracterização da paina, escolha de um adsorvato, estudo dos parâmetros de adsorção e um planejamento experimental.

### 4.1 Pré-tratamento da Paina

Nesta seção são expostos e discutidos os resultados do pré-tratamento da paina. Primeiramente são apresentados os resultados dos testes de adsorção feitos com tanino vegetal de Acácia e posteriormente a caracterização do adsorvente onde é feita uma análise do pré-tratamento.

#### 4.1.1 Análises qualitativas dos experimentos

Em uma análise qualitativa dos pré-tratamentos, foi observada a molhabilidade das painas pré-tratadas, em que se verificou que a paina natural e a pré-tratada com solventes orgânicos flutuaram na água, indicando que o tratamento com solventes não foi eficiente para mudar a hidrofília da fibra, já que estas não apresentaram interação com água. As fibras submetidas ao hidróxido de sódio, nas duas concentrações testadas, submergiram na água como mostra a Figura 17, demonstrando terem se tornado hidrofílicas.

Figura 17. Paina tratada com NaOH em lavagem com água



Observando a paina modificada após a adsorção, notou-se parte do corante não entrou em contato com a paina havendo a formação de “novelos” de paina no meio líquido (Figura 18), esses podem não ter entrado em contato com o NaOH e não terem seu interior modificado. A formação desses “novelos” dificultou o contato do sólido com o corante, diminuindo provavelmente a remoção de corante pela paina modificada. Isto pode ser decorrente da não transformação da fibra em pó ou da passagem das fibras picadas por uma peneira com granulometria pequena para selecionar somente o pó como outros estudos relatam terem feito (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; DUAN et al., 2013; LIU et al., 2012). Este procedimento não foi realizado pela dificuldade de se passar o material por uma peneira, visto ser um material extremamente leve e flutuante.

Figura 18. Paina modificada com NaOH a 0,1 mol/L após a adsorção.



#### 4.1.2 Adsorção de tanino pelas painas modificadas pelos diferentes pré-tratamentos

Os resultados dos testes de adsorção com as painas pré-tratadas e a paina natural encontram-se no gráfico da Figura 19. As painas tratadas com álcali tiveram as maiores remoções nas duas concentrações estudadas e houve o aumento da remoção com o aumento da concentração de adsorvente. Estando de acordo com Wang et al. (2016), que fala que a paina modificada com NaOH se tornou mais funcional, aumentando os sítios de adsorção e possibilitando maior adsorção.

A Figura 20 mostra o erlenmeyer antes e após a adsorção de tanino pela paina tratada com NaOH 5 M. A paina tratada com solventes orgânicos e a paina natural não tiveram resultados relevantes de remoção de corante. Assim, mesmo obtendo mais altas remoções com a paina tratada na concentração mais alta de álcali, visando o menor gasto de reagentes, optou-se por prosseguir os experimentos com a paina pré-tratada com NaOH a 0,1 M, pois nesta concentração se obteve remoções consideráveis de tanino.

Figura 19. Remoção de tanino com a utilização de paina natural e tratada

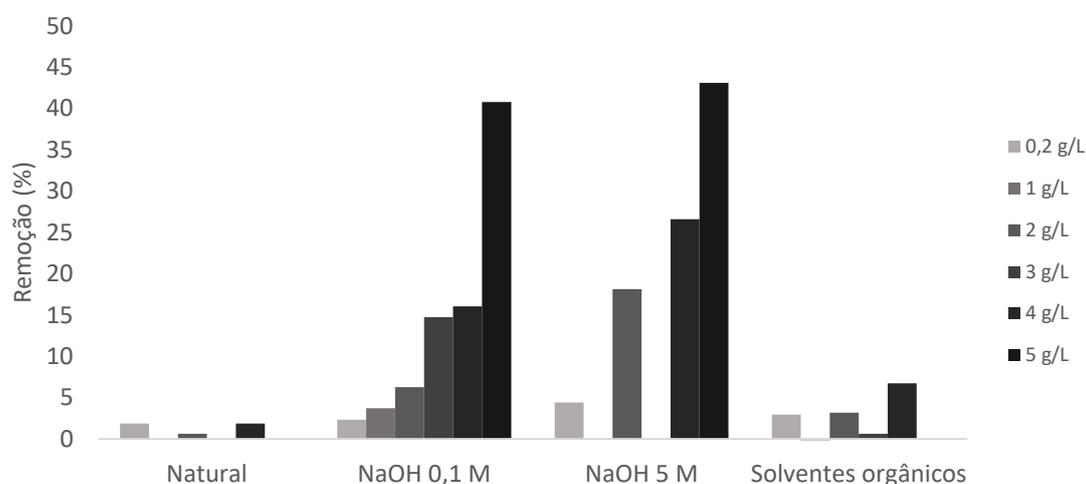


Figura 20. Paina tratada com NaOH a 5 mol/L antes (direita) e após (esquerda) a adsorção do tanino



#### 4.1.3 Caracterização da Paina

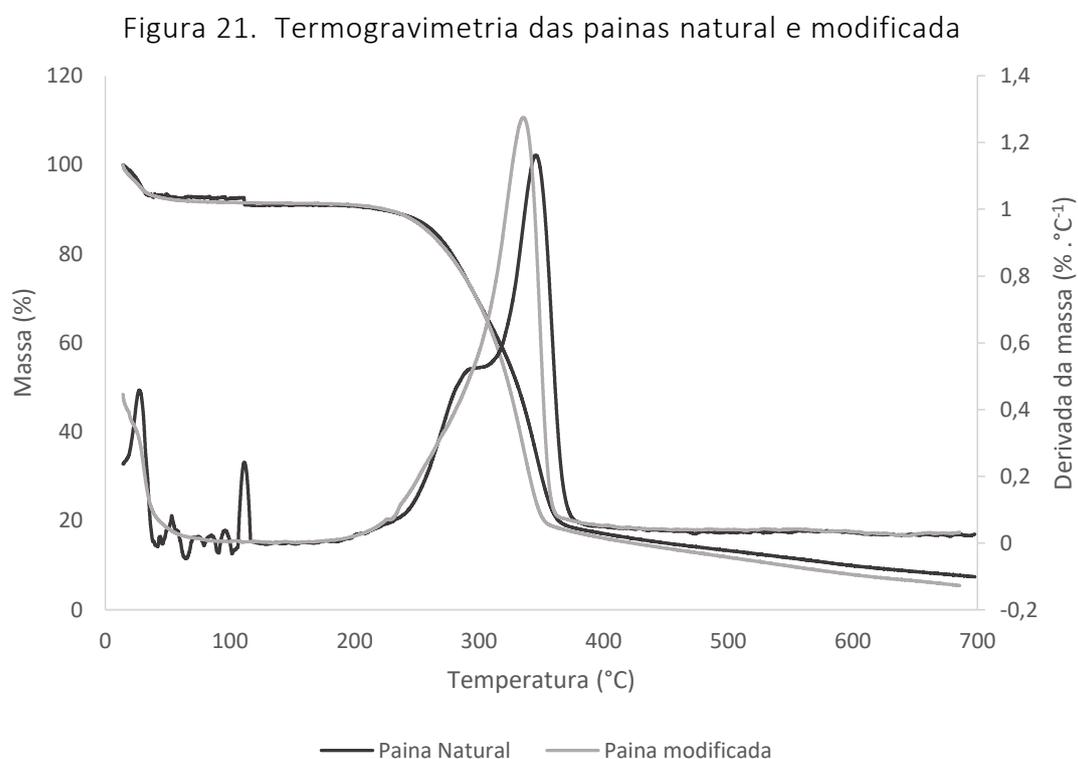
Os gráficos das análises de termogravimetria da paina natural e modificada com NaOH a 0,1 mol/L encontram-se na Figura 21. Os gráficos de massa por temperatura são praticamente idênticos, salvo pequenas modificações. Na paina natural e modificada, as primeiras perdas de massa provavelmente são referentes à evaporação de água e de compostos voláteis do material, isso ocorre até cerca de 250°C e pode-se perceber que na paina natural há maior quantidade destes compostos, visto apresentar pequenos picos nesta área. Então ocorre uma queda brusca de massa entre aproximadamente 250 e 300°C, com perda de cerca de 70% de massa, esta perda pode ser devido a degradação térmica das hemiceluloses presentes. Aqui os dois gráficos apresentam uma diferença, na paina natural no meio da curva da queda brusca, uma diminuição de massa mais amena aparece levemente e depois a massa torna a cair como antes, esta está ligada à decomposição de hidrocarbonetos saturados e insaturados, ésteres e ácidos carboxílicos. Segundo Draman et al. (2014), o pequeno ombro que aparece na curva da paina natural por volta de 300°C é relacionado com a presença de hemiceluloses, indicando a remoção deste composto pelo tratamento.

Depois da queda brusca, uma perda suave de massa começa a ocorrer por volta de 370°C e acaba em 619°C, perdendo cerca de 19% de massa. Por volta de 400°C, com o aumento constante da temperatura, os anéis aromáticos saturam e as ligações C-C presentes nos anéis aromáticos são rompidas, ocorrendo a degradação de compostos

mais estáveis como lignina e celulose (DRAMAN et al., 2014; WANG et al., 2016a; WANG; ZHENG; WANG, 2012).

A curva pertencente à paina modificada, mostra a partir da temperatura de 300 °C um deslocamento primeiro para esquerda e depois para baixo, indicando que componentes como hemiceluloses, ligninas e celulose se deterioram a mais baixas temperaturas e assim possuem menor massa para degradar por volta dos 350 °C.

Analisando a derivada da massa, os primeiros picos que aparecem na paina natural até cerca de 150 °C que indicam a perda de água e substâncias voláteis do material são endo e exotérmicos. Os outros dois picos que aparecem são exotérmicos. (DRAMAN et al., 2014; FEBRIANTO et al., 2018).



Foram analisados os espectros de absorção FTIR da paina natural e modificada (Figura 22) para identificar e confirmar a presença de grupos químicos na fibra antes e após a modificação com o hidróxido de sódio. Segundo Mwaikambo (2002) a paina apresenta alta reatividade com o NaOH comparada à outras fibras naturais como a juta e o sisal, provavelmente devido à grande quantidade de materiais amorfos como hemicelulose e lignina, facilitando a reatividade com o composto (MWAIKAMBO; ANSELL,

2002). Comparando os espectros da paina natural e da paina modificada, percebe-se que houve mudanças e deslocamentos nos picos da fibra modificada, o que confirma que houve uma modificação química na fibra.

A ampla banda entre 3000 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  deve-se à vibração de alongamento da ligação –OH. As hidroxilas participam das ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose onde ocorre a transformação da celulose I em celulose II em presença do NaOH. Elas também compõem a maioria das moléculas presente na fibra e reagem com o álcali na modificação. Essa banda apresentou uma diminuição que pode estar associada a remoção e mingramento de hemiceluloses, celulose I, lignina, ceras e óleos da paina natural (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; FEBRIANTO et al., 2018; LIU; WANG, 2011; LIU et al., 2012; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; WANG; ZHENG; WANG, 2012).

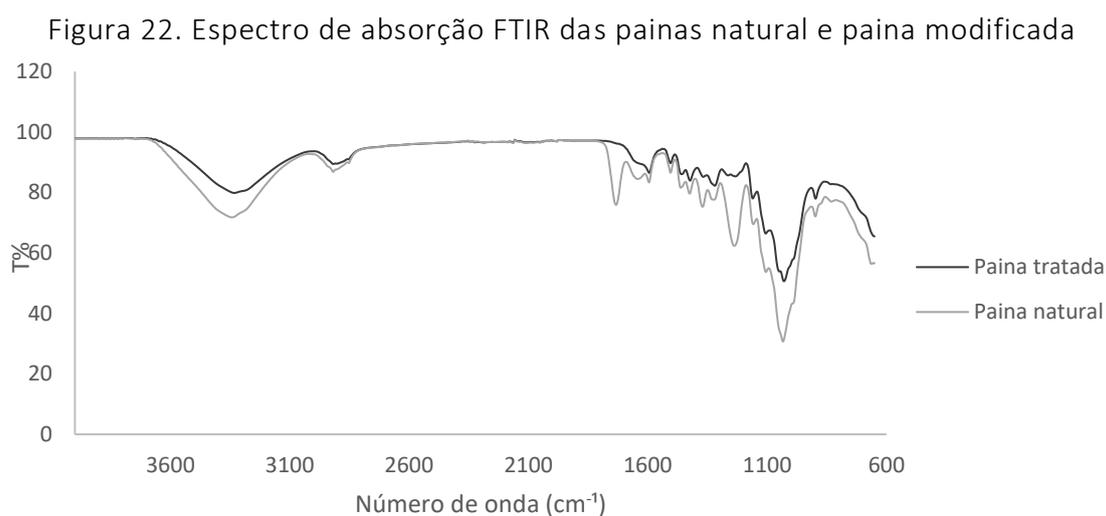
A banda em torno de 2917  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de alongamento e deformação da ligação C-H de grupos metil e metileno assimétricos e alifáticos simétricos (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; FEBRIANTO et al., 2018; WANG; ZHENG; WANG, 2012). O grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  e C=O são os principais componentes das ceras e assim o maiores responsáveis pela hidrofobicidade da fibra (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; LIM; HUANG, 2007). Houve uma redução nessa banda indicando uma redução desses compostos.

O forte pico em 1733  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associado à vibração de alongamento da ligação da carbonila (C=O), proveniente de éster ou ácidos carboxílicos de hemiceluloses. Este desapareceu na paina modificada devido a reação destes compostos com o hidróxido de sódio (ABD RAHMAN et al., 2016; ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; FEBRIANTO et al., 2018; LIU; WANG, 2011; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; WANG; ZHENG; WANG, 2012).

Os picos presentes entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  são podem estar associados às vibrações de alongamento, esquelética e deformação da ligação C=C de anéis aromáticos que são presentes na lignina da fibra (DE SOUZA, 2009; MACEDO et al., 2020; THILAGAVATHI; PRABA KARAN; DAS, 2018). Nestes houve uma pequena diminuição e também o desaparecimento do pico em 1594  $\text{cm}^{-1}$ , indicando remoção de lignina na paina modificada (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; LIU; WANG, 2011; LIU et al., 2012; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002)

O pico em  $1236\text{ cm}^{-1}$  associado à vibração de alongamento da C-O, este desapareceu depois da modificação, indicando a remoção de lignina e hemiceluloses (ABD RAHMAN et al., 2016; ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; WANG; ZHENG; WANG, 2012). O forte pico em  $1033\text{ cm}^{-1}$  apresentou uma grande redução após a modificação da paina, ele pode estar associado a vibração da ligação C-O-C de grupos éter associados a hemiceluloses (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; FEBRIANTO et al., 2018).

A banda em torno de  $897\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada ao alongamento de anéis de glucose ou a deformação da ligação C-H, característica de ligações  $\beta$ -glicosídicas entre monossacarídeos da hemicelulose e celulose, esta houve uma diminuição na paina modificada, indicando a remoção de hemiceluloses (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; DUAN et al., 2013; LIU et al., 2012; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002).



Os resultados da análise BET/BJH da paina natural e modificada encontram-se na Tabela 6 e estão em conformidade com os encontrados em outros estudos (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016; DUAN et al., 2013; LIU et al., 2012). Houve um pequeno aumento da área superficial e do diâmetro de poro após a modificação da fibra, provavelmente devido à quebra da celulose I (LIU et al., 2012).

Tabela 6. Área superficial e diâmetro de poro das painas natural e modificada

<i>Paina</i>	<i>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Diâmetro de Poro (nm)</i>
<i>Natural</i>	7,152	4,943
<i>Modificada</i>	7,582	5,914

As imagens obtidas no MEV encontram-se nas Figuras 23 e 24. Nota-se que a paina natural (Figura 23a a 23f) apresentou uma superfície lisa devido às altas quantidades de lignina, hemiceluloses, ceras e óleos que recobrem a fibra. Pode-se verificar seu grande lúmen cilíndrico e oco. Na figura 18f pode-se observar as camadas da parede celular da fibra, assinalado pela flecha. A Figura 24a a 24f mostra que a superfície da paina tratada com o hidróxido de sódio tornou-se mais rugosa devido provavelmente à remoção das substâncias de recobrimento da fibra e apareceram sulcos ou reentrâncias que podem ser as microfibrilas que estão a mostra, ficando exposta a parte hidrofílica da fibra, estando de acordo com o que é explicado na seção 2.3.2. (WANG; ZHENG; WANG, 2012). Este aumento da rugosidade da fibra aumenta a área superficial da fibra, facilitando a absorção e difusão de substâncias das paredes da fibra ao lúmen (ABD RAHMAN et al., 2016; WANG; ZHENG; WANG, 2012).

A superfície e a estrutura tubular da paina não foram danificadas após a modificação com NaOH. Nas imagens menos aproximadas das fibras (Figura 24g e 24h) pode-se notar que a modificação fez com que a fibra se tornasse menos retilínea (ficaram maceradas). Liu e Wang (2011) verificaram manchas, buracos e até rupturas das fibras tratadas com altas concentrações de NaOH, indicando que quantidades moderadas de álcali são mais adequadas para sua aplicação como adsorventes. As imagens obtidas estão de acordo com a análise FTIR e se assemelham às encontradas em outros estudos (ABD RAHMAN et al., 2016; DUAN et al., 2013; LIU; WANG, 2011; MANI; RAYAPPAN; BISOYI, 2012; TYE et al., 2015; WANG; ZHENG; WANG, 2012).

Figura 23. Imagens obtidas no MEV da paina natural

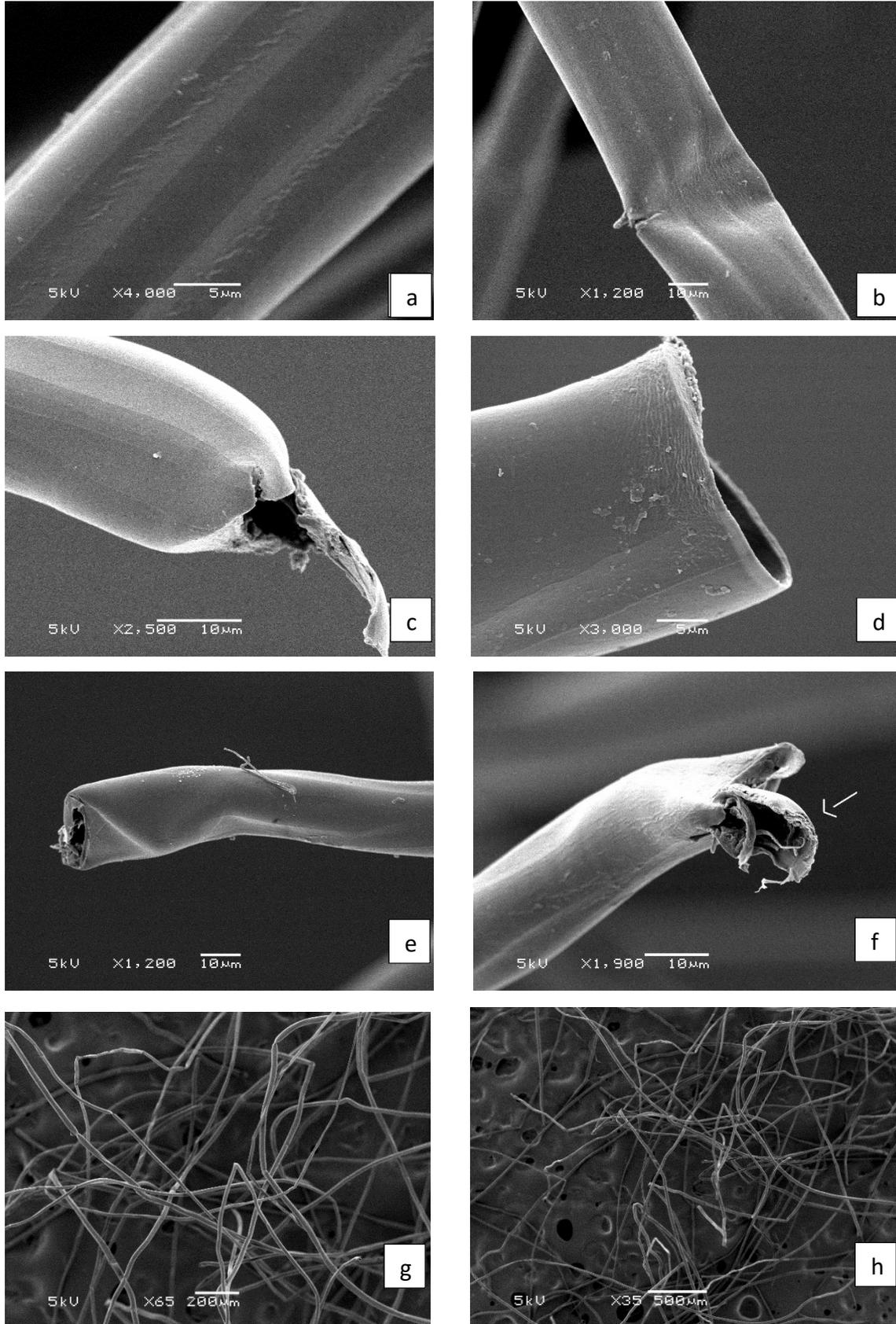
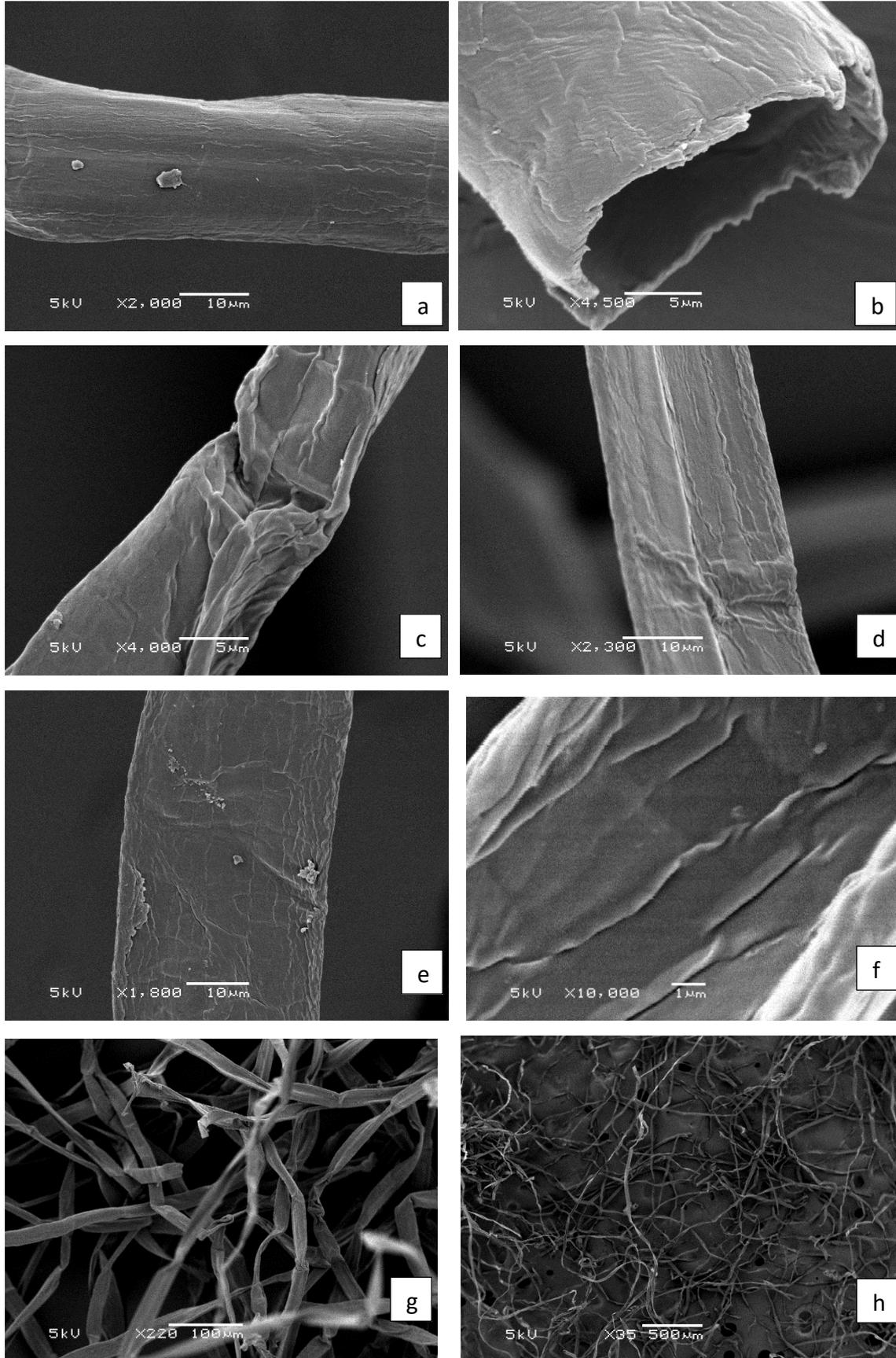


Figura 24. Imagens obtidas no MEV da paina modificada



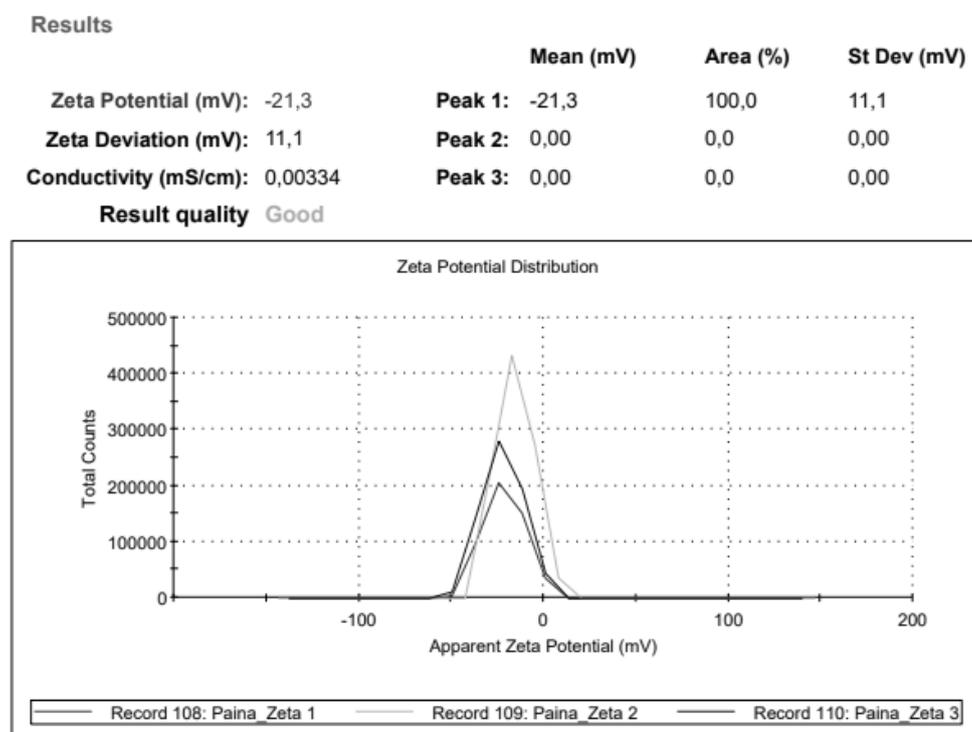
## 4.2 Escolha do adsorvato

Nesta seção são apresentados os resultados dos experimentos que envolveram a escolha do adsorvato de estudo. Primeiro é feita uma análise de potencial Zeta da paina e posteriormente estão os resultados dos testes de adsorção com os diferentes adsorvatos.

### 4.2.1. Potencial Zeta

O resultado da análise do potencial Zeta encontra-se na Figura 25, nela pode-se verificar que valor do potencial Zeta detectado da paina foi de -21,3 mV. O potencial negativo, indica que a paina possui uma superfície elétrica negativamente carregada. O que significa que atrai moléculas de cargas opostas, ou seja, positivas, apresentando, assim, boa adsorção para compostos catiônicos (CARVALHO PINHEIRO; PEREZ-LOPEZ; GUTTERRES, 2020).

Figura 25. análise da medida do valor do Potencial Zeta da paina natural

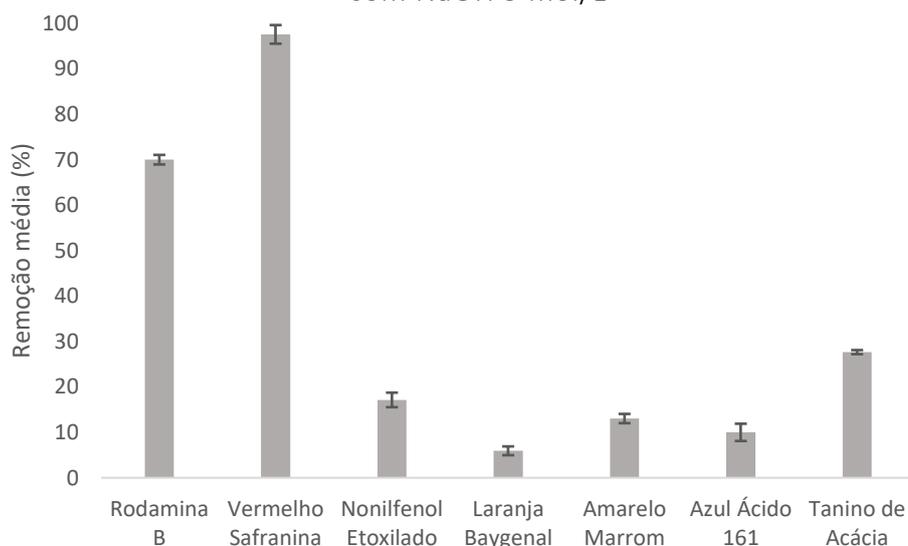


#### 4.2.2 Teste dos adsorvatos

Os resultados dos ensaios de adsorção com os diferentes adsorvatos estudados e seus respectivos desvios padrões encontram-se na Figura 26, há de se levar em consideração que a paina utilizada nestes ensaios foi submetida a modificação com NaOH a 5 mol/L, uma alta concentração de álcali possibilitando maior adsorção de compostos pela remoção das camadas impermeabilizantes e aumento dos sítios ativos. As remoções de corantes aniônicos foram baixas, estando na ordem de 10 %. A remoção de surfactante não aniônico também foi pequena de cerca de 17 %, o tanino obteve cerca de 30 % de remoção. Para os corantes catiônicos Rodamina B e Vermelho Safranina, a paina modificada adsorveu respectivamente, 70 e 97,6 % dos corantes, valores muito superiores ao observados com os outros adsorvatos.

De acordo com os resultados, pode-se dizer que a paina modificada tem alta afinidade com os corantes catiônicos, confirmando o caráter aniônico da fibra encontrado na análise de potencial Zeta. Assim, o estudo dos parâmetros de adsorção foi realizado com o corante catiônico Vermelho Safranina, por este apresentar os melhores resultados de remoção, sendo quase completamente removido da solução.

Figura 26. remoção de diferentes adsorvatos a 200 mg/L pela paina modificada com NaOH 5 mol/L



### 4.3 Estudo das condições de adsorção do Corante Vermelho Safranina

Foi variada a concentração de paina modificada e pode se verificar sua influência sobre a remoção e a capacidade de adsorção do corante Vermelho Safranina, como mostra o gráfico da Figura 27, constando também os desvios padrões dos dados. O pH da solução do corante foi medido e o valor encontrado foi 6. Este estudo é válido para verificar a efetividade e a habilidade de adsorção com a mínima dosagem de adsorvente, tendo em vista uma aplicação prática.

Verificou-se que com uma pequena concentração de paina modificada, 0,5 g/L, já se obtém uma alta remoção de corante, 60,1 %, a qual aumentou até chegar a aproximadamente 98 % com 3 g/L de paina modificada e estabilizar em um patamar até 5 g/L. Observando a capacidade de adsorção do adsorvente variando a sua concentração, percebe-se que com uma concentração de 0,5 g/L obteve-se uma capacidade de adsorção de 256,9 mg/g a qual foi diminuindo até chegar a 40,4 mg/g com o uso de 5 g/L de paina modificada. Essa diminuição da capacidade de adsorção pode ser atribuída ao crescente aumento de sítios insaturados do adsorvente.

Com 2 g/L de paina modificada chegou-se a altas remoções (superior a 90%), assim visando uma menor utilização de material optou-se por fazer os testes da cinética e isotermas de adsorção com 2 g/L de adsorvente. Contudo, poderia ter sido levado em consideração a maior capacidade adsortiva e ter-se realizado os ensaios na menor concentração de paina modificada. A Figura 28 mostra alguns dos falcons utilizados nos testes de adsorção antes da adsorção (28a) e após a adsorção com a utilização de 1, 2 e 3 g/L de adsorvente, 28b, 28c e 28d, respectivamente.

Figura 27. Capacidade de adsorção e percentual de corante removido em 2 horas de adsorção com paina modifica com no pH 6, na concentração inicial de Vermelho Safranina 200 mg/L, variando a concentração de adsorvente

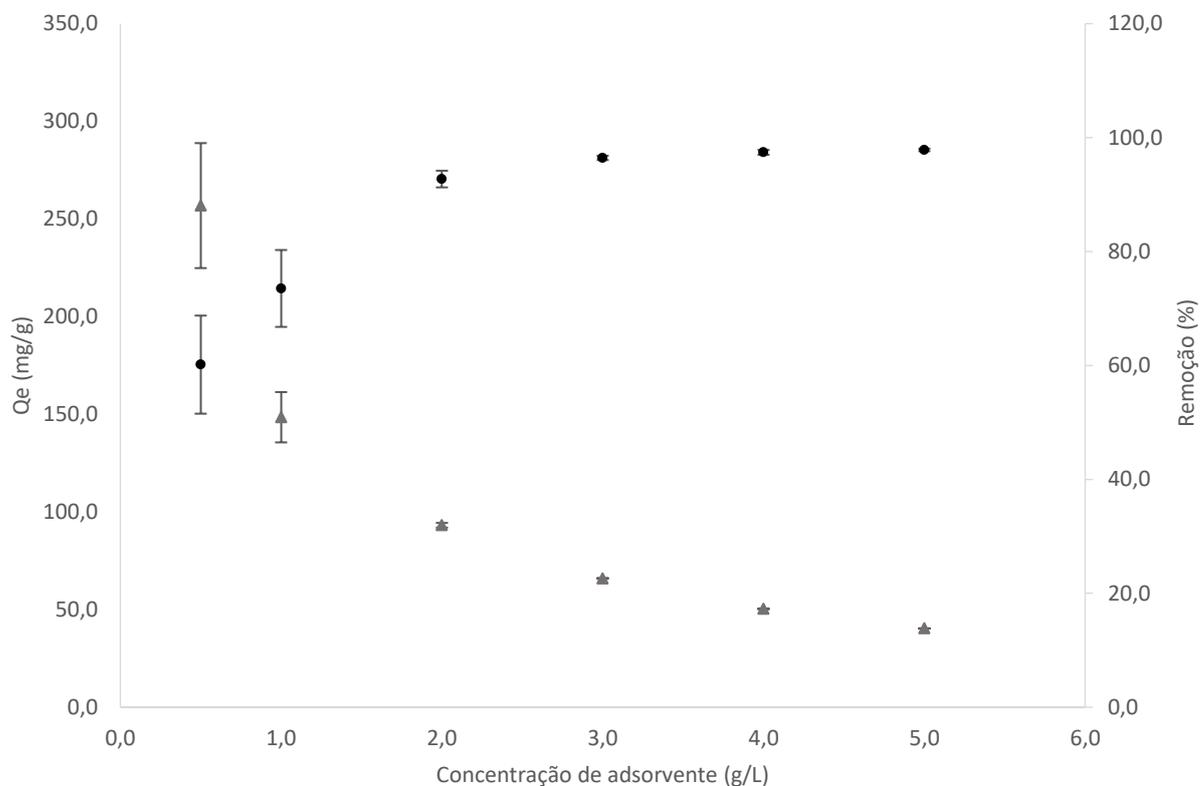
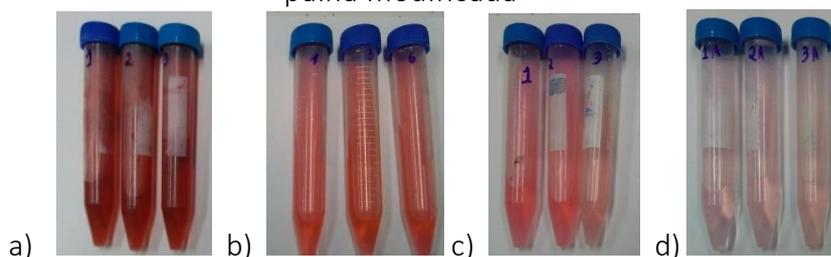


Figura 28. Ensaios de adsorção x Quantidade de paina modificada com NaOH a 0,1 mol/L: a) antes da adsorção; b) após a adsorção com 1 g/L de paina modificada; c) após a adsorção com 2 g/L de paina modificada e d) após a adsorção com 3 g/L de paina modificada



Foram feitos quatro ensaios de variação de pH, nos três primeiros, manteve-se a concentração de paina modificada fixada em 1 g/L, a concentração inicial de corante em 200 mg/L e variou-se o tempo de contato em 5, 2 e 0,5 horas, os resultados, bem como seus desvios padrões, encontram-se no gráfico da Figura 29, são os ensaios I, II e III, respectivamente. Do pH 4 ao 12, obteve-se altas remoções de corante em torno de 95 a

98%, o pH 2 apresentou remoções relativamente baixas ficando na faixa de 15 a 60% de remoção de corante, aumentando a remoção com o aumento de tempo de contato.

Nestes primeiros ensaios, utilizou-se uma concentração excessiva de adsorvente e assim não foi possível uma observação da influência do pH, já que houve remoção completa do adsorvato na maioria dos pHs estudados. Assim, foi realizado um quarto ensaio com a concentração de paina dez vezes menor (0,1 g/L), 2 horas de adsorção e concentração inicial de corante 200 mg/L, o ensaio IV do gráfico da Figura 29. Neste, pode-se observar melhor a influência do pH. Houve uma maior adsorção para os pHs alcalinos, acima de 8. No pH 2, verificou-se também remoções baixas como os outros ensaios.

Os dados do ensaio IV, cuja concentração de paina modificada utilizada foi de 0,1 g/L, foram colocados em um gráfico de capacidade de adsorção x pH e os desvios padrões, o qual consta a Figura 30. Nele, observou-se a mesma capacidade de adsorção para os pHs 6 ao 10 e um incremento de cerca de 15% na capacidade de adsorção, indicando maior adsorção de corante neste pH.

O resultado da maior adsorção observada nos pHs altamente alcalinos pode ser explicado pela maior oferta iônica decorrente do meio. Esta pode facilitar a agregação das moléculas do corante e ocorrer conseqüente maior adsorção do composto se a paina modificada for passível de adsorver moléculas maiores. Esse mecanismo poderá ser verificado com a análise de cinética e de isoterma de adsorção.

Figura 29. Influência do pH na adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH 0,1 M

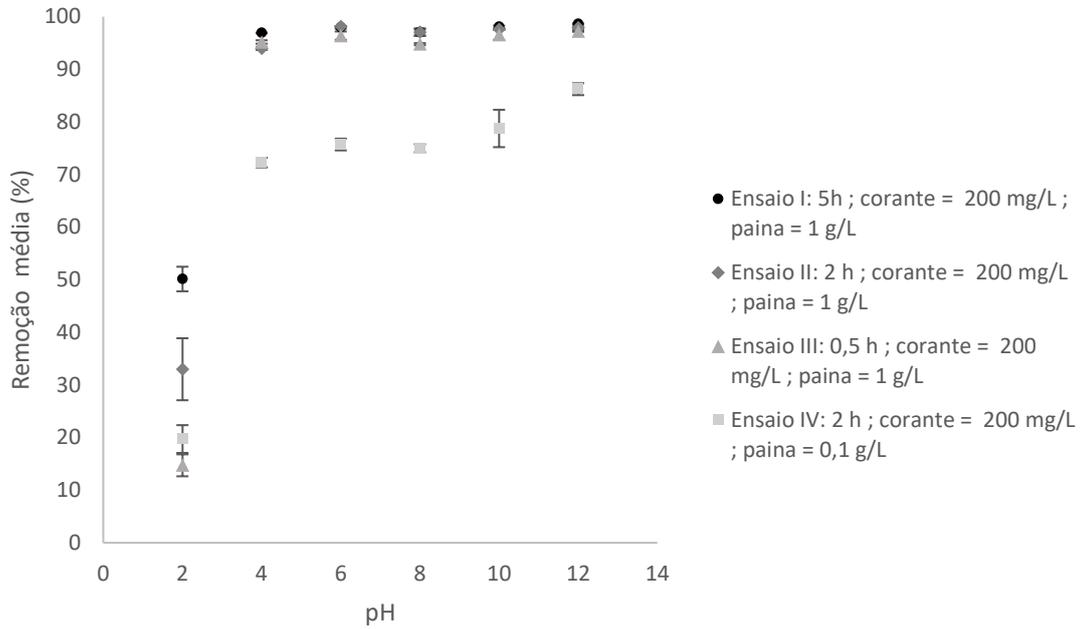
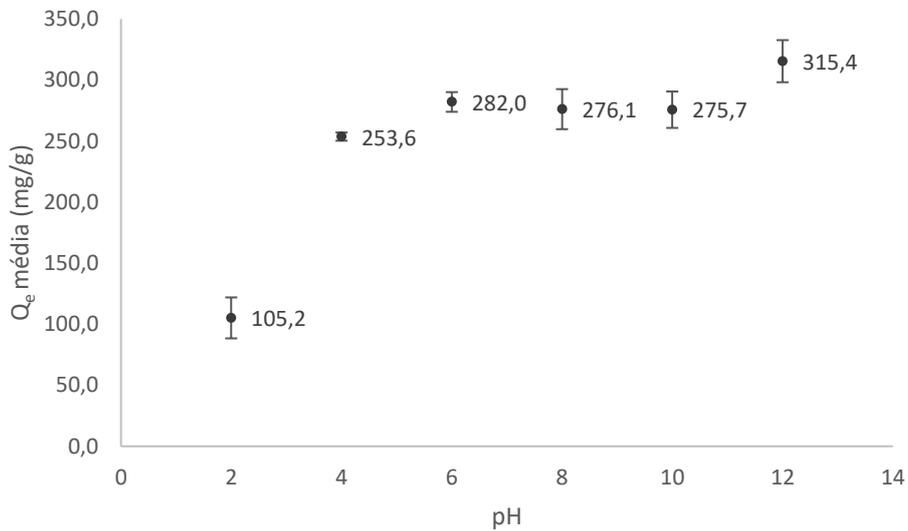


Figura 30. Capacidade de adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH a 0,1 M com a variação do pH, na concentração inicial de corante de 200 mg/L, concentração de paina modificada de 0,1 g/L e 2 h de tempo de contato



#### 4.4 Cinética

A cinética foi analisada em dois pH diferentes, 6 e 12. Os dados obtidos dos

ensaios de adsorção variando o tempo de contato em pH 6 e seus respectivos desvios padrões, ensaio I, encontram-se na Figura 31. O sistema apresentou uma remoção muito rápida, na primeira medida realizada, em 1 minuto de contato, obteve-se cerca de 70 % de remoção de corante e assim subiu de forma exponencial até o ponto de 15 minutos, quando o tempo de equilíbrio foi estabelecido e a remoção manteve-se constante em torno de 92 %. O que indica novamente a alta quantidade de paina modificada utilizada no estudo.

As curvas dos ensaios II e III do gráfico da Figura 31 são referentes aos resultados da cinética no pH 12. A adsorção neste pH também foi rápida para as duas concentrações estudadas. No ensaio II com a menor concentração de corante (80 mg/L) em 1 minuto se observou 91,9 % de remoção e em 30 minutos chegou-se ao tempo de equilíbrio e a remoção manteve-se constante em torno de 98 %. Os resultados do ensaio III com 200 mg/L e pH alcalino apresentaram uma cinética de remoção mais lenta, demorando mais para se chegar ao tempo de equilíbrio, que foi atingido em 60 minutos de adsorção com a mesma remoção encontrada no pH 6. Isso sugere que, neste caso, o pH alto está dificultando a adsorção. Astuti et al. (2011) verificaram que acima do pH 5 a remoção de corante Violeta de Metila com paina modificada diminuiu. Os autores justificaram esta diminuição considerando que poderia estar havendo formação de complexos solúveis de hidroxilas entre a fibra e o corante catiônico (ASTUTI; SULISTYANINGSIH; MAKSIOLA, 2016). Porém, acredita-se que, neste caso, o resultado se deve a influência do meio alcalino que oferece elétrons possibilitando a agregação das moléculas do corante. Isso poderia diminuir a velocidade de adsorção do corante pela paina modificada em decorrência da adsorção de moléculas com cadeias maiores principalmente na etapa de difusão do corante.

O gráfico da Figura 32 mostra a capacidade de adsorção pela paina modificada com o tempo na contração inicial de corante Safranina 200 mg/L e os desvios padrões dos dados. Neste, pode-se observar que a paina modificada se torna saturada em ambos os ensaios em torno de 30 minutos de adsorção com uma capacidade média de adsorção de 96 mg de corante por g de adsorvente.

Figura 31. Taxa de remoção do corante Safranina pela paina modificada com NaOH a 0,1 M para pH 6 e pH 12 nas concentrações de 80 e 200 mg/L

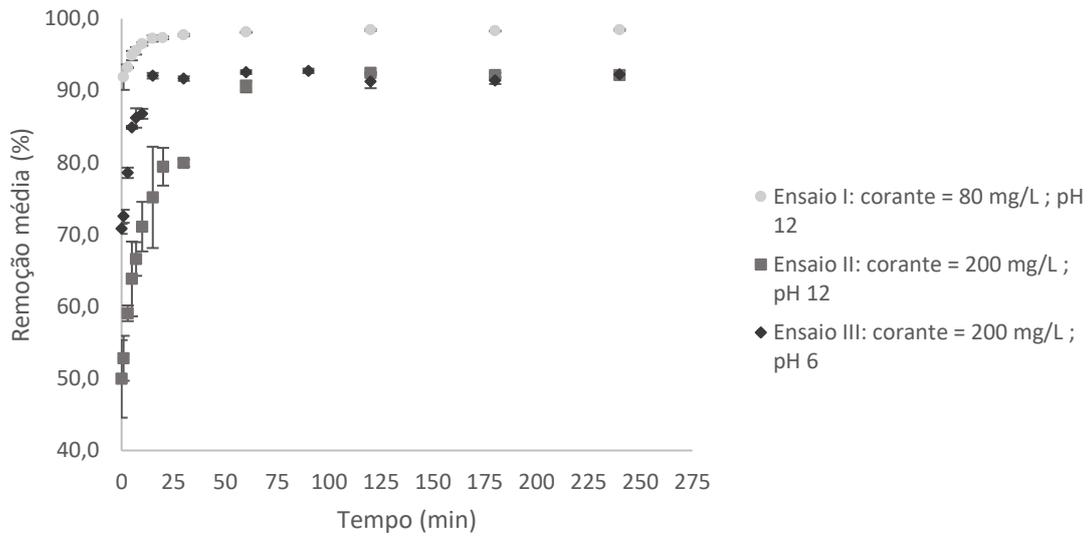
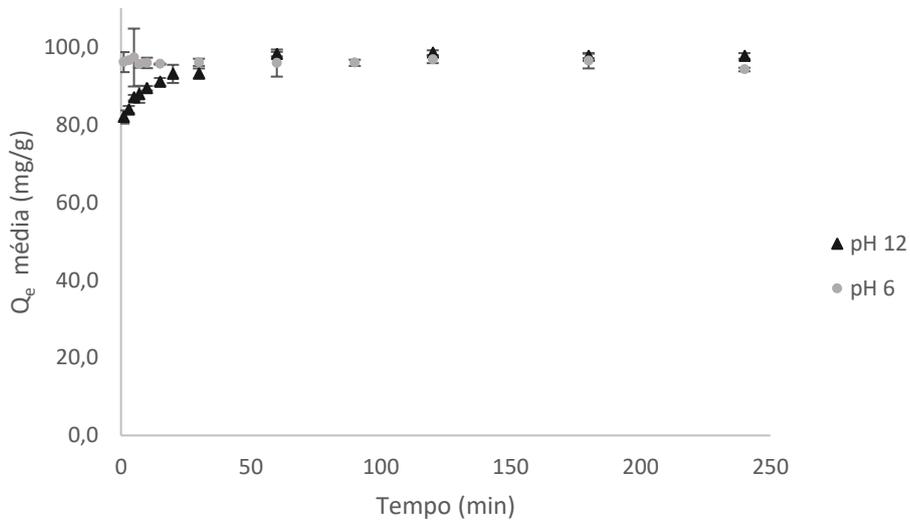


Figura 32. Capacidade de adsorção da paina modificada com NaOH a 0,1 M em função do tempo de contato na concentração inicial de corante de 200 mg/L nos pHs 6 e 12



Foram analisados os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergreen, pseudo-segunda ordem de Ho & Mc Kay e o modelo intrapartícula de Weber para todos os casos estudados, os resultados encontram-se na Tabela 7. Examinando os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos modelos estudados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que obteve valores mais próximos de 1, chegando a atingir a unidade no pH 12 na concentração de 200 mg/L. O que indica que a adsorção é governada por interações

físico-químicas, ou seja, a velocidade do processo é determinada pela quimissorção.

Salleh et al. (2011) relata que diversos estudos cinéticos de adsorção de corantes catiônicos e aniônicos utilizando adsorventes lignocelulósicos seguiram o modelo de pseudo-segunda ordem. No entanto, no pH 12 na concentração de 80 mg/L, o modelo de pseudo-primeira ordem chega a valores muito próximos ao de pseudo-segunda ordem, podendo indicar que há também uma grande interação física entre adsorvente e adsorvato. Isso pode ser devido à grande disponibilidade de sítios livres para a adsorção em decorrência da alta concentração de adsorvente e relativa baixa concentração de corante Safranina. O meio altamente alcalino também pode estar facilitando atrações de natureza física entre as moléculas do corante e do adsorvente.

Tabela 7. Comparação entre os parâmetros dos modelos cinéticos estudados bem como o coeficiente de regressão em dois pHs 6 e 12 e concentrações iniciais de corante de 80 e 200 mg/l

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>pH 6</b>	<b>pH 12</b>	<b>pH 12</b>
		200 mg/L	80 mg/L	200 mg/L
<i>Pseudo-primeira ordem</i>	$k_1$	0,00	0,12	0,00
	$q_e$	1,30	12,39	38,45
	$R^2$	0,091	0,992	0,552
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	$k_2$	-0,03	0,01	0,62
	$q_e$	95,24	98,04	40,32
	$R^2$	0,999	0,999	1,000
<i>Intrapartícula</i>	$K_{dif}$	0,00	1,03	0,13
	C	96,29	85,41	38,86
	$R^2$	0,186	0,750	0,438

#### 4.5 Variação da concentração inicial de corante e isoterma de adsorção

Os resultados da remoção de corante variando a concentração inicial de adsorvato encontram-se na Figura 33. Verificou-se a robustez da paina modificada em se trabalhar com uma ampla faixa de concentrações de corante a uma concentração de 2 g/L de paina modificada. Como era de se esperar, a remoção de corante é altamente dependente de sua concentração inicial. Em baixas concentrações de corante, há ainda

sítios não preenchidos na superfície do adsorvente. Aumentando a concentração de adsorvato, os sítios vão sendo preenchidos até um ponto em que não há mais sítios disponíveis e há a saturação do adsorvente. Assim, a partir daí, aumentando a concentração de adsorvato, há a diminuição do percentual de remoção de corante.

No pH 6, até a concentração de 200 mg/L, a remoção se manteve em torno de 98% onde caiu para 92,0% e diminuiu lentamente até a concentração de 400 mg/L quando começou a diminuir mais intensamente alcançando 65,3% com 600 mg/L de corante. No pH 12, observou-se o mesmo comportamento até a concentração de 400 mg/L onde houve uma diminuição de remoção menos intensa e com 600 mg/L removeu em torno de 86% de corante, ou seja, diminuiu a remoção em aproximadamente 12% com a concentração na ordem de 10 vezes maior (de 50 mg/L para 600 mg/L). Como pode-se observar, o pH 12 apresentou maiores remoções em concentrações muito elevadas de corante.

O gráfico da Figura 34 mostra a influência do aumento da concentração sobre a capacidade de adsorção ( $Q_e$ ) da paina modificada nos dois pHs estudados e os desvios padrões. Nele pode-se observar que até a concentração de 400 mg/L de corante a capacidade de adsorção nos dois pHs é crescente e são estatisticamente iguais. A partir deste ponto, a capacidade de adsorção no pH 6 fica em um patamar indicando uma saturação do adsorvente em um valor próximo a 170 mg/g. Porém o mesmo não ocorre no pH 12, onde percebe-se um aumento da capacidade de adsorção até a concentração de 600 mg/L, com um valor de 185,0 mg/g. Esse fenômeno pode estar acontecendo devido a redução do corante no meio altamente alcalino, onde há grande disponibilidade de elétrons, possibilitando a agregação das moléculas de corante e assim uma adsorção em multicamada é facilitada e uma maior quantidade de corante pode ser removida (SALLEH et al., 2011).

Apesar dos bons resultados encontrados, as altas remoções observadas mesmo com elevadas concentrações de corante, indica uma concentração de adsorvente muito alta para o estudo. Assim, poderia se ter observado melhor os fenômenos caso se tivesse utilizado uma concentração menor de paina modificada.

Figura 33. Percentual de remoção de corante após adsorção com paina modificada com NaOH a 0,1 M variando a concentração inicial de corante nos pHs 6 e 12, na concentração de adsorvente de 2 g/L e no tempo de 2 horas.

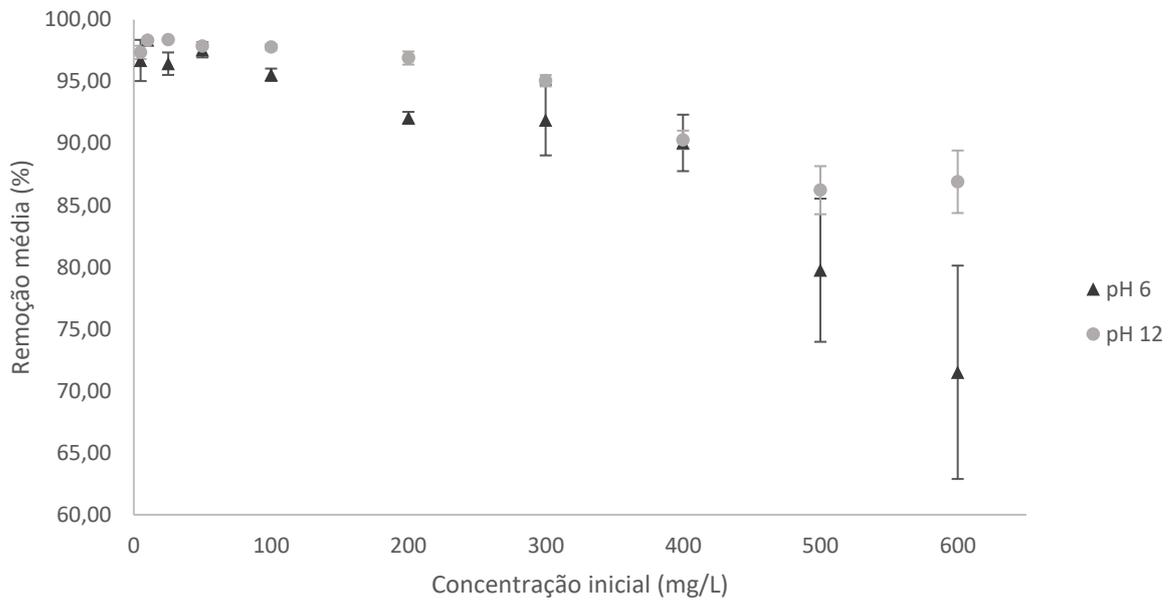
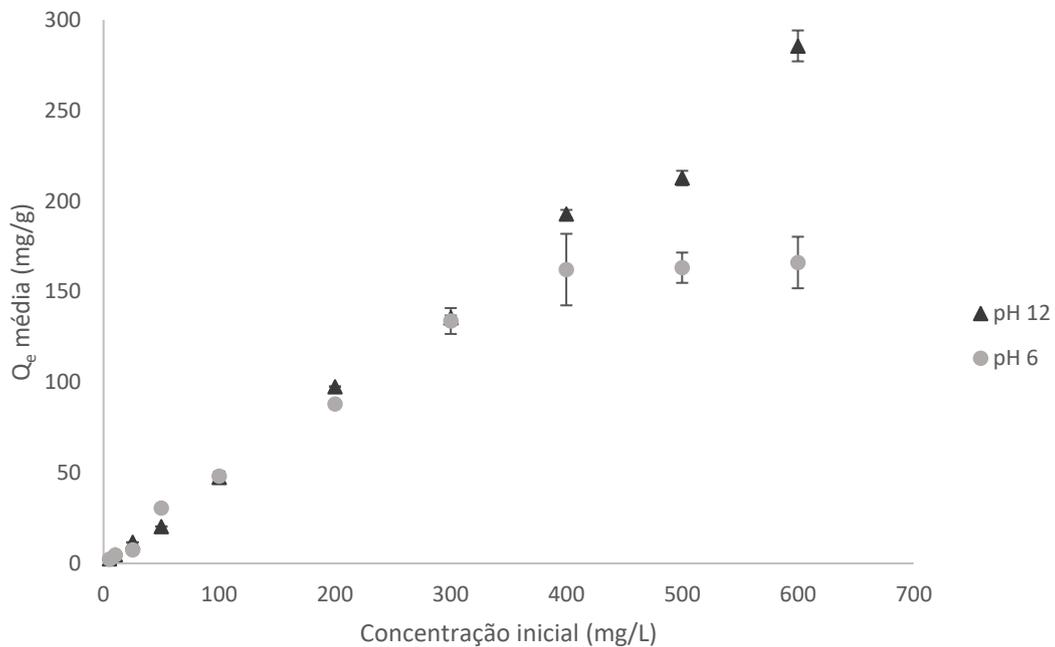


Figura 34. Capacidade de adsorção do corante variando sua concentração inicial com paina modificada com NaOH a 0,1 mol/L nos pHs 6 e 12, na concentração de adsorvente de 2 g/l e no tempo de 2 horas



Plotando os dados em um gráfico de  $q_e \times C_e$ , foi obtida a isoterma de adsorção experimental e dos modelos analisados nos dois pHs estudados, Figuras 35 e 36.

Analisando o formato da curva da isoterma experimental, pode-se concluir que, de acordo com a classificação de isotermas Gilles et al. (1960), a isoterma do pH 6 seria do tipo *L2*, o que significa ser uma isoterma do tipo normal ou de Langmuir e o subgrupo 2 significa que o soluto possui alta afinidade pelo solvente, mas baixa para a camada de moléculas já adsorvidas. As moléculas do soluto na monocamada estariam tão orientadas na superfície da fibra que a nova superfície que elas formam tem baixa atração para novas moléculas de corante. Analisando a isoterma do pH 12, a curva aumenta de forma constante e não é observado um platô, assim ela seria classificada como *L1*, uma isoterma de Langmuir, porém com adsorção incompleta, onde a saturação da superfície não foi atingida. Indica também que as moléculas do corante estão orientadas de forma que a superfície tenha alta atração para mais soluto.

De acordo com a classificação de Weber e Chakravorti (1974), pode-se dizer que ambas as isotermas são extremamente favoráveis, demonstrando uma alta capacidade de adsorção para uma baixa concentração de equilíbrio.

Figura 35. Isotermas da adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH 0,1 M com 2 horas de adsorção e calculadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e no pH 6.

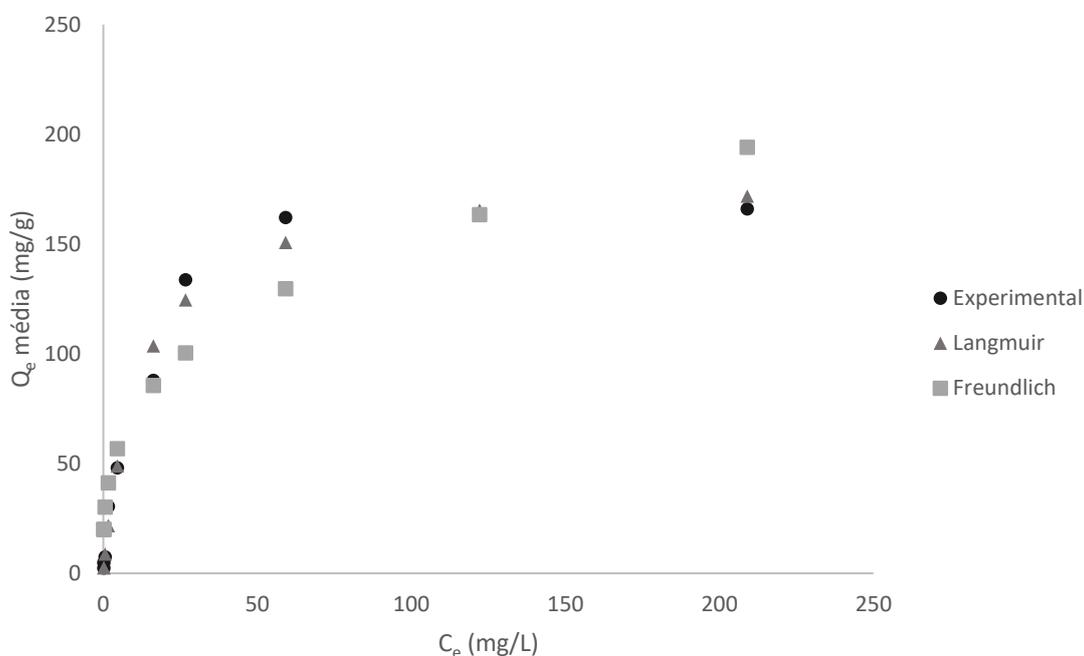
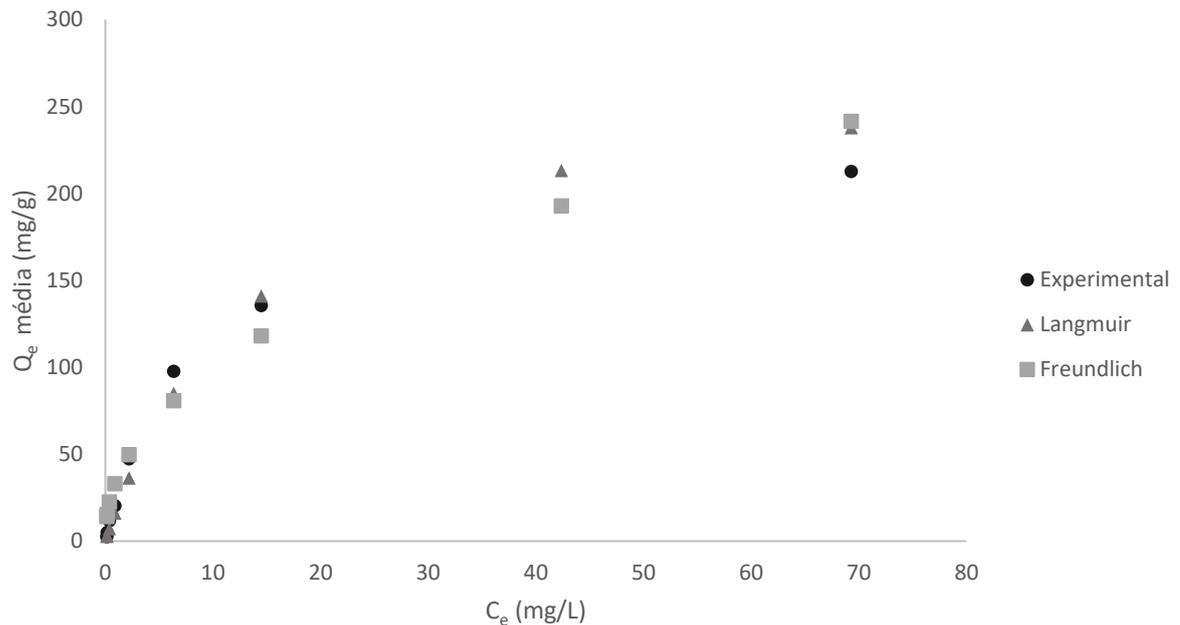


Figura 36. Isotermas da adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH 0,1 M com 2 horas de adsorção e calculadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich no pH 12.



Foi verificado qual modelo de isoterma descreve melhor o sistema em ambos os pHs. Os valores das constantes e coeficientes de determinação de cada modelo encontram-se na Tabela 8. Segundo os coeficientes de determinação, no pH 6, o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais foi o de Langmuir, com  $R^2$  em torno de 98%. Indicando ser um adsorvente com sítios de adsorção fixos onde comporta somente uma molécula, homogêneos e energeticamente idênticos e a adsorção ocorre em monocamada. Indica também que a quimissorção governa o processo de adsorção. Já no pH 12, os modelos de Langmuir e de Freundlich obtiveram valores muito próximos, o que poderia indicar ocorrer a quimissorção porém estar ocorrendo também a formação de multicamadas em alguns sítios ativos. O que condiz com a análise da cinética, para o pH alcalino. Em um meio onde há grande disponibilidade de ânions (pH elevado), há maior possibilidade de ocorrer ligações intermoleculares entre as moléculas do corante Safranina. O meio alcalino poderia provocar a deprotonação da amina alifática da molécula do corante e assim possibilitar a formação de dímeros, trímeros ou mais ligações entre as moléculas do corante (MELLO, 2006).

De acordo o estudo de Farahani et al., 2015, O  $pH_{pzc}$  da paina modificada com NaOH ficou em torno de 9, o que justifica que a partir deste ponto há maior adsorção em

meios alcalinos. Sendo a celulose uma substância básica, onde a água entra em contato um meio carregado negativamente é estabelecido, o meio alcalino favorece a adsorção do corante catiônico (FARAHANI; KASHISAZ; ABDULLAH, 2015).

Com os resultados das capacidades máximas de adsorção ( $q_{máx}$ ), pode-se verificar que o adsorvente no pH 12 apresentou maior capacidade de adsorção, o que condiz ele adsorver também em multicamadas. A constante de Langmuir ( $K_L$ ) que está relacionada com a afinidade da superfície adsorvente e o adsorvato demonstrou que a paina modificada tem mais afinidade pelo corante em pH 6, o que já foi indicado nos resultados da cinética, a mesma análise pode ser feita com o parâmetro “ $n$ ” do modelo de Freundlich, chegando a mesma conclusão.

Tabela 8. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich nos pHs 6 e 12

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>pH 6</b>	<b>pH 12</b>
<b>Langmuir</b>	$q_{máx}$	182,06	290,70
	$K_L$	0,08	0,06
	$R^2$	0,9869	0,9849
<b>Freundlich</b>	$K_f$	35,08	34,65
	$N$	3,12	2,18
	$R^2$	0,9051	0,9790

#### 4.6 Planejamento experimental

Estudados parâmetros da adsorção do corante Vermelho Safranina pela paina modificada, a cinética e as isotermas do sistema, foi realizado um planejamento experimental com o objetivo de se verificar a influência estatística que cada parâmetro e suas interações representam. Assim, foi realizado um planejamento experimental do tipo  $2^k$ . Os fatores de entrada que foram variados são: tempo de contato, concentração de corante, concentração de paina modificada e pH, todos a dois níveis, um alto e um baixo, caracterizando um planejamento fatorial  $2^4$ . Os níveis foram escolhidos baseados nos resultados encontrados no estudo dos parâmetros de adsorção. O fator de saída foi a variável de resposta remoção percentual de corante. Os experimentos foram feitos em

triplicatas, totalizando 48 experimentos. A matriz experimental com os respectivos resultados da variável de resposta, remoção de corante, encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9. Matriz experimental com os resultados de remoção de corante Vermelho

<i>Ensaio</i>	Safranina				<i>Remoção (%)</i>
	<i>A (concentração de corante, mg/L)</i>	<i>B (concentração paina modificada, g/L)</i>	<i>C (tempo, minutos)</i>	<i>D (pH)</i>	
1	50 (-1)	2 (-1)	10 (-1)	6 (-1)	96,02
A	200 (+1)	2 (-1)	10 (-1)	6 (-1)	92,7
B	50 (-1)	3 (+1)	10 (-1)	6 (-1)	97,51
Ab	200 (+1)	3 (+1)	10 (-1)	6 (-1)	96,37
C	50 (-1)	2 (-1)	30 (+1)	6 (-1)	97,38
Ac	200 (+1)	2 (-1)	30 (+1)	6 (-1)	73,75
Bc	50 (-1)	3 (+1)	30 (+1)	6 (-1)	97,33
Abc	200 (+1)	3 (+1)	30 (+1)	6 (-1)	84,03
D	50 (-1)	2 (-1)	10 (-1)	12 (+1)	96,65
Ad	200 (+1)	2 (-1)	10 (-1)	12 (+1)	81,96
Bd	50 (-1)	3 (+1)	10 (-1)	12 (+1)	97,46
Abd	200 (+1)	3 (+1)	10 (-1)	12 (+1)	93,15
Cd	50 (-1)	2 (-1)	30 (+1)	12 (+1)	96,89
AcD	200 (+1)	2 (-1)	30 (+1)	12 (+1)	52,42
BcD	50 (-1)	3 (+1)	30 (+1)	12 (+1)	98,02
AbcD	200 (+1)	3 (+1)	30 (+1)	12 (+1)	97,07

A análise de variância (ANOVA) onde se pode verificar a significância dos fatores e interações foi realizada e encontra-se na Tabela 10. As interações de 3 e 4 fatores não foram incluídas na análise por geralmente não serem significativas, serem de difícil interpretação e não apresentarem um significado físico (LI; SUDARSANAM; FREY, 2006). O gráfico de Pareto também foi gerado e este é mostrado na Figura 37.

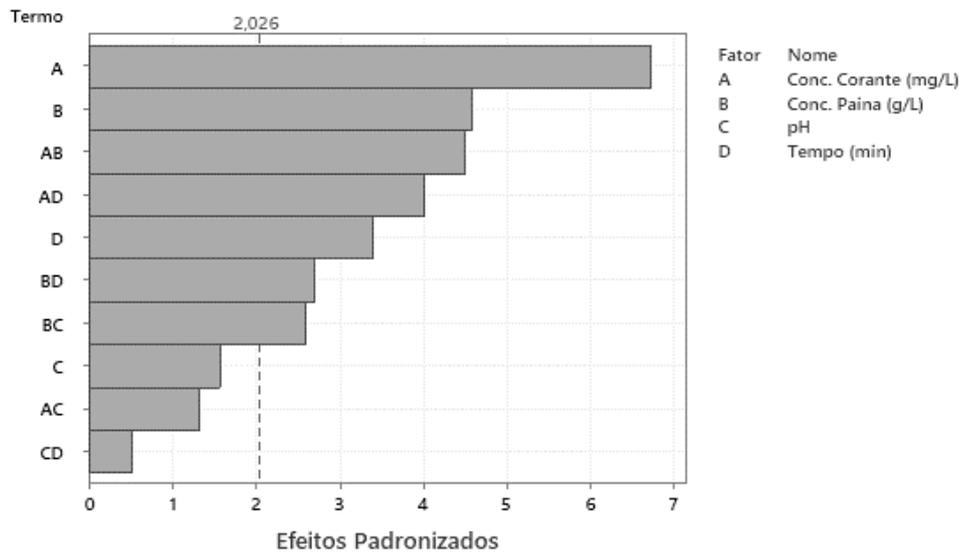
De acordo com os resultados, os efeitos significativos em ordem decrescente são: a interação entre concentração de corante e tempo de contato (AD), o tempo de contato (D) e a interação entre a concentração de paina modificada e o tempo de concentração de corante (A), concentração de paina modificada (B), a interação entre a concentração de corante e a concentração de paina modificada (AB), a interação entre a concentração de corante e o tempo contato (BD). Somente o fator pH (C) e as interações entre a

concentração de corante e o pH (AC) e o pH e o tempo de contato (CD) não apresentaram influência significativa nos resultados. A concentração de corante teve uma influência relativa cerca de 40% superior aos outros efeitos, sendo assim o parâmetro com maior efeito na adsorção. O tempo de contato se mostrou pouco significativo relativamente, demonstrando que a paina modificada possui uma grande afinidade pelo corante, em pequenos espaços de tempo obteve-se remoções altas e esta não variou muito com o tempo. A interação entre a concentração de paina modificada e o pH (BC) foi a única interação do pH que foi significativa, considerando que o efeito do pH não foi significativo e a interação possui um efeito fraco, ela foi considerada não significativa. O termo devido à falta de ajuste se refere à não inserção das interações de 3 e 4 termos.

Tabela 10. Análise de variância (ANOVA) da remoção de Vermelho Safranina com paina modificada com NaOH a 0,1 M

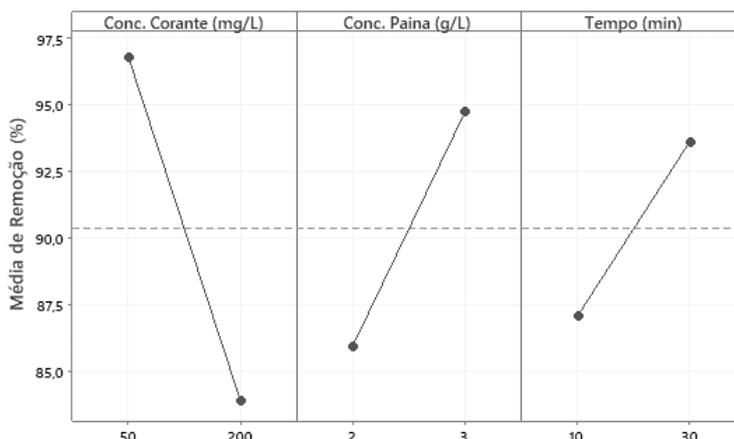
<i>Fonte</i>	<i>GL</i>	<i>SQ (Aj.)</i>	<i>QM (Aj.)</i>	<i>Valor F</i>	<i>Valor-P</i>
<i>Modelo</i>	10	5859,21	585,92	13,26	0,000
<i>Linear</i>	4	3543,03	885,76	20,04	0,000
<i>Conc. Corante (mg/L)</i>	1	1991,57	1991,57	45,06	0,000
<i>Conc. Paina (g/L)</i>	1	930,67	930,67	21,06	0,000
<i>pH</i>	1	109,52	109,52	2,48	0,124
<i>Tempo (min)</i>	1	511,28	511,28	11,57	0,002
<i>Interações de 2 fatores</i>	6	2316,18	386,03	8,73	0,000
<i>Conc. Corante (mg/L)*Conc. Paina mod. (g/L)</i>	1	895,99	895,99	20,27	0,000
<i>Conc. Corante (mg/L)*pH</i>	1	77,26	77,26	1,75	0,194
<i>Conc. Corante (mg/L)*Tempo (min)</i>	1	711,79	711,79	16,10	0,000
<i>Conc. Paina mod.(g/L)*pH</i>	1	295,24	295,24	6,68	0,014
<i>Conc. Paina mod. (g/L)*Tempo (min)</i>	1	323,89	323,89	7,33	0,010
<i>pH*Tempo (min)</i>	1	12,02	12,02	0,27	0,605
<i>Erro</i>	37	1635,28	44,20		
<i>Falta de ajuste</i>	5	924,06	184,81	8,32	0,000
<i>Erro Puro</i>	32	711,23	22,23		
<i>Total</i>	47	7494,49			

Figura 37. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados da remoção de Vermelho Safranina pela paina modificada com NaOH a 0,1 M a um nível de significância de 5%



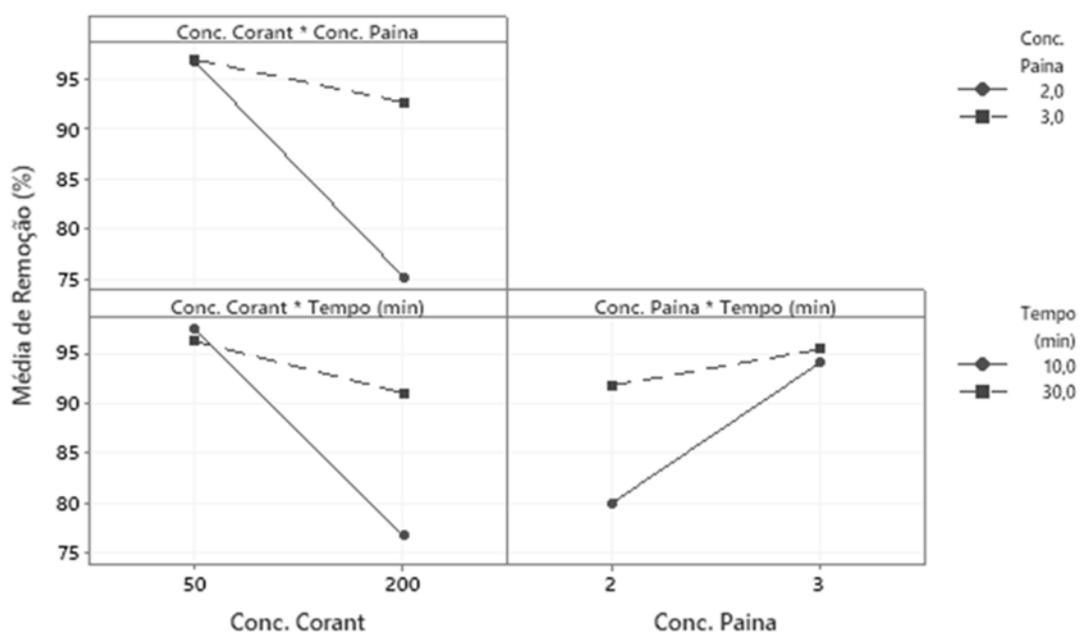
Na Figura 38 tem-se os gráficos dos efeitos principais da análise, onde se pode verificar que a concentração de corante Vermelho Safranina tem um efeito negativo sobre a remoção, quanto maior é a concentração de corante mais adsorvato no meio para ser removido, assim a remoção é menor. A concentração de paina modificada apresenta um efeito positivo na remoção de corante, quanto maior a concentração de paina modificada no meio maior é a adsorção pois maior área superficial está disponível para a adsorção. Analisando o tempo de contato, ele possui um efeito positivo na remoção, quanto maior o tempo de contato maior remoção. Estes resultados são esperados em um sistema de adsorção, assim parte-se para a análise da interação entre os fatores.

Figura 38. Médias ajustadas dos efeitos principais da ANOVA para adsorção com paina modificada e o corante Vermelho Safranina



Analisando os gráficos das interações dos fatores (Figura 39), pode-se obter informações do tipo de interação que consiste. Pelo gráfico da interação da concentração de corante e a concentração de paina modificada existe uma interação forte entre eles. Em uma concentração de corante baixa, o aumento da concentração de adsorvente não apresenta nenhum efeito, obtém-se a mesma remoção para ambos os casos (em torno de 97%), provavelmente devido a alta afinidade da paina modificada com o corante. Contudo, em alta concentração de corante o efeito do aumento da concentração de paina modificada foi forte positivamente, apresentando maior remoção na maior concentração de paina modificada, pela maior área superficial disponível para a adsorção. Observando o gráfico da concentração de corante e o tempo de contato tem-se uma interação forte. Na concentração de corante de 50 mg/L o tempo de contato não realiza nenhum efeito sobre a remoção de corante pois a paina modificada atingiu sua capacidade de remoção máxima de corante. Porém, na concentração de 200 mg/L o aumento do tempo de contato apresenta um efeito positivo, a remoção é maior no maior tempo de contato. Segundo o gráfico da concentração de paina modificada e o tempo de contato percebe-se que há interação entre eles e um raciocínio análogo às outras interações pode ser concluído, com 2 g/L de paina modificada o tempo de contato tem um forte efeito positivo sobre, a remoção é maior quanto maior o tempo de contato, e com 3 g/L, o tempo de contato não apresenta efeito sobre a remoção de corante por apresentar uma quantidade elevada relativamente de adsorvente.

Figura 39. Médias ajustadas das interações entre os fatores para adsorção com a paina modificada e o corante Vermelho Safranina



#### 4.6.1 Ponto ótimo experimental de adsorção

A partir dos dados obtidos no planejamento experimental e suas análises, pode-se chegar a algumas conclusões sobre um ponto ótimo de remoção. O ponto que não gera dúvidas a ser elegido é a concentração de corante que na menor concentração, 50 mg/L, obteve-se maior remoção de corante. O pH não apresentou influência estatística na remoção de corante, assim como o pH 6 é o natural da solução, este foi escolhido. Quanto ao tempo de contato, ele mostrou não influenciar quando na maior concentração de paina modificada e menor concentração de corante. A concentração de 50 mg/L, 2g/L de paina modificada e 30 minutos de tempo de contato chega a resultados estatisticamente iguais aos resultados obtidos na concentração de 3 g/L de paina modificada e 10 minutos. Como ambos os tempos de contato são curtos, a menor utilização de adsorvente se mostra mais vantajosa. Assim, o ponto ótimo de trabalho escolhido para este estudo que visa maior remoção de corante e menor utilização de reagentes e adsorvente é:

- Concentração de corante (A) = 50 mg/L
- Concentração de paina modificada (B) = 2 g/L
- pH = 6
- Tempo de contato = 30 minutos

## 5. CONCLUSÃO

Esses estudos demonstraram que a paina modificada com NaOH a 0,1 mol/L pode ser um excelente adsorvente para o corante Vermelho Safranina e um potencial adsorvente para outros compostos catiônicos. Sendo, os corantes, moléculas de grandes cadeias, ele serve como modelo de estudo para outros compostos semelhantes como os interferentes endócrinos, por exemplo. Assim, esse trabalho mostra que o adsorvente pode ser uma alternativa promissora para a remoção de poluentes emergentes.

Através do tratamento com hidróxido de sódio, pode-se chegar à hidrofília da fibra. Foram feitos testes de adsorção com tanino vegetal com as painas e diferentes modificações, onde a paina modificada com NaOH a 5 mol/L obteve o melhor resultado. O tratamento com solventes orgânicos não tornou a fibra hidrofílica e não obteve remoções significativas de tanino, bem como a paina natural.

Através das análises de caracterização verificou-se que houve modificação química na fibra. Encontrou-se, através da análise de FTIR e análise térmica, possível remoção de óleos e ceras de recobrimento, lignina e hemiceluloses presentes na paina natural. Foi detectado um potencial Zeta negativo para a paina, o que traduz sua afinidade por compostos catiônicos. Houve um pequeno aumento da área superficial e do diâmetro de poro da paina após a modificação da fibra. Através das imagens obtidas no MEV, percebeu-se que o tratamento não danificou a estrutura oca e a superfície da fibra, apesar de torná-la rugosa com o aparecimento de sulcos ou reentrâncias.

Nos testes de adsorção com a paina modificada com NaOH 0,1 mol/L e diferentes adsorvatos, os corantes catiônicos apresentaram maior afinidade com a paina modificada, obteve-se remoções de 97,6 e 70 % para o corante Vermelho Safranina e para o Rodamina B, respectivamente. Assim, optou-se por realizar os estudos mais aprofundados de adsorção com o corante Vermelho Safranina.

Em experimentos de adsorção com a paina modificada e o corante Vermelho Safranina, variando parâmetros de adsorção individualmente, observou-se a viabilidade da paina modificada em trabalhar em diferentes condições e apresentar ótimas remoções. A uma concentração inicial de 200 mg/L de Safranina, 2 horas de contato e pH 6 com uma concentração de paina modificada de 0,5 g/L resultou em remoção de 60,1 % de corante e com 2 g/L resultou em 92,7 % de remoção. A variação de pH não afetou

muito a adsorção, resultando em remoções de 95 a 98 % na faixa de pH de 4 a 12, a exceção do pH 2 que apresentou remoções mais baixas.

Variando o tempo de contato, obteve-se remoção de 70,8 % de corante em 1 minuto e com 15 minutos chegou-se ao tempo de equilíbrio de adsorção com 92,1 % de remoção. No pH 12, obteve-se 49,9 % de remoção no primeiro minuto e o tempo de equilíbrio foi atingido com 60 minutos, indicando que os sistemas apresentam uma cinética rápida de adsorção e que o pH alcalino torna a cinética de adsorção mais lenta e. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, indicando que a quimissorção governa o processo de adsorção.

Variando a concentração inicial de corante, a paina modificada apresentou remoções acima de 90 % em todas as concentrações até 400 mg/L e com 600 mg/L remoções acima de 60%, demonstrando a capacidade da paina modificada em se trabalhar com altas concentrações de adsorvato e apresentar relativas altas remoções de adsorvato. A capacidade de adsorção e a remoção no pH alcalino nestes ensaios foi maior em concentrações elevadas de corante, sugere-se que seja pela disponibilidade iônica presente no pH altamente alcalino o que facilitaria a agregação das moléculas do corante possibilitando uma adsorção em multicamadas e uma maior remoção de corante.

Analisando a forma da curva isoterma experimental encontrada para cada pH, de acordo com a classificação de Gilles, para o pH 6, seria de do tipo L2. E para o pH 12, seria do tipo L1. Indicando ser uma isoterma de Langmuir e o corante possui baixa afinidade para a camada de moléculas adsorvidas no pH 6 e no pH 12 apresentou uma adsorção incompleta. E de acordo com a classificação Weber e Chakravorti, pode-se dizer que ambas as isotermas são extremamente favoráveis.

O modelo de isoterma que melhor se adequou aos resultados experimentais foi o de Langmuir para o pH 6. O que descreve um adsorvente com sítios de adsorção fixos que comporta somente uma molécula, homogêneos e energeticamente idênticos e a adsorção ocorre em monocamada, ocorrendo quimissorção. No pH 12, os modelos de Langmuir e de Freundlich obtiveram valores muito próximos, o que poderia indicar a quimissorção porém ocorrendo também a formação de multicamadas em alguns sítios ativos. O que condiz com a análise da cinética, para o pH alcalino. Em um meio onde há grande disponibilidade de ânions (pH elevado), há maior possibilidade de ocorrer ligações intermoleculares entre as moléculas do corante Safranina.

Apesar dos bons resultados encontrados, as altas remoções observadas mesmo com elevadas concentrações de corante, indicam uma concentração de adsorvente utilizada muito alta para o estudo. Uma concentração mais baixa, como de 0,5 g/L ou menor poderia ter sido mais proveitosa para a observação dos fenômenos de adsorção.

No planejamento fatorial, a concentração de corante teve grande influência na variável de resposta (remoção) sendo cerca de 40% superior aos outros efeitos, seguida pela concentração de paina modificada e da interação entre esses dois efeitos. O pH e suas interações não apresentaram influência estatística nos resultados.

Assim, em uma análise de um ponto ótimo experimental, a melhor condição para a maior remoção do corante Vermelho Safranina, nas condições estudadas, objetivando a menor utilização de reagentes e quantidade de adsorvente, seria com uma concentração de corante de 50 mg/L, concentração de paina modificada de 2 g/L, pH 6 e tempo de contato de 30 minutos.

Algumas sugestões para trabalhos futuros são propostas:

- Realizar experimentos de adsorção com o corante Vermelho Safranina e a paina modificada em pó;
- Realizar experimentos de adsorção com concentrações menores de paina modificada, como 0,5 g/L;
- Realizar estudos de dessorção com o corante Safranina e paina modificada;
- Realizar experimentos de adsorção adicionando sais ou outras substâncias juntamente ao corante Vermelho Safranina e analisar a remoção dos compostos;
- Realizar ensaios de adsorção com a paina modificada em um efluente real;
- Realizar ensaio de adsorção com a paina natural, sem modificação, e Nonilfenol Etoxilado para averiguar remoção do composto, visto ser um composto polar e interagir com a paina natural.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD RAHMAN, N. S. et al. Crosslinking of kapok cellulose fiber via azide alkyne click chemistry as a new material for filtering system: A preliminary study. **International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology**, v. 6, n. 1, p. 16, 11 Jan. 2016.
- ABDULLAH, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Photolytic oxidation of Safranin-O with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 3, p. 349–352, Jan. 2007.
- ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, A. U.; MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1-3, p. 683–691, 15 May 2010.
- ABREU, D. C. A.; FIGUEIREDO, K. C. DE S. SEPARAÇÃO DE PROTEÍNAS DE UMA SOLUÇÃO SALINA POR MEMBRANA DE DIÁLISE DE ACETATO DE CELULOSE. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 7, p. 1023–1033, 30 Nov. 2017.
- ADEGOKE, K. A.; BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry**, v. 12, p. 8–24, Dec. 2015.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013.
- ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B. Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1088–1096, 28 Feb. 2011.
- ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. Master thesis—[s.l.] UFRGS, 2005.
- ARAUJO, A. L. **Cultivo da Microalga *Scenedesmus* sp. em presença de Nonilfenol Etoxilado**. Undergraduate thesis—[s.l.] UFRGS, Jul. 2015.
- ASTUTI, W.; SULISTYANINGSIH, T.; MAKSIOLA, M. Chemically modified kapok sawdust as adsorbent of methyl violet dye from aqueous solution. **Jurnal Teknologi**, v. 78, n. 9, 28 Aug. 2016.
- BARUAH, J. et al. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, 18 Dec. 2018.

BAZIN, I. et al. Estrogenic and anti-estrogenic activity of 23 commercial textile dyes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 85, p. 131–136, Nov. 2012.

BENVENUTI, J. et al. Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103342, Oct. 2019a.

BENVENUTI, J. et al. Applications of biosorption in dyes removal. In: SHARMA, S. K. (Ed.). **Bioremediation: A sustainable approach to preserving earth's water**. Boca Raton, Florida : CRC Press, 2019.: CRC Press, 2019b. p. 153–178.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (EDS.). **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

BILAL, M. et al. Bio-based degradation of emerging endocrine-disrupting and dye-based pollutants using cross-linked enzyme aggregates. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 24, n. 8, p. 7035–7041, Mar. 2017.

BIRHANLI, A.; OZMEN, M. Evaluation of the toxicity and teratogenicity of six commercial textile dyes using the frog embryo teratogenesis assay-Xenopus. **Drug and chemical toxicology**, v. 28, n. 1, p. 51–65, 2005.

BLEDZKI, A. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in polymer science**, v. 24, n. 2, p. 221–274, May 1999.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. (EDS.). **Adsorption processes for water treatment and purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017.

CARDOSO, J. M. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**. Master thesis—[s.l.] Pós - Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás, 2017.

CARVALHO, J. C. **Perspectivas do uso de biocorantes na indústria de alimento**. In: VII SIAL - SIMPÓSIO DE ALIMENTOS PARA A REGIÃO SUL. , 2011.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies arbóreas brasileiras**. Brasília, DF: [s.n.]. v. v1p. 1039

CARVALHO PINHEIRO, N. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W.; GUTTERRES, M. Solid leather wastes as adsorbents for cationic and anionic dye removal. **Environmental Technology**, p. 1–9, 27 Sep. 2020.

CHEQUER, F. M. D. **Utilização do teste de micronucleo na valiação da toxicidade dos azo corantes Disperse Red 1, Disperse Orange 1 e Disperse Red 13**. Master thesis—[s.l.] Universidade de São Paula, Faculdade de Ciências Farmaceuticas de Ribeirão Preto, 2008.

CHEQUER, F. M. D. et al. The azo dyes Disperse Red 1 and Disperse Orange 1 increase the micronuclei frequencies in human lymphocytes and in HepG2 cells. **Mutation Research**, v. 676, n. 1-2, p. 83–86, 31 May 2009.

CHIOU, C. T. **Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems**. 1. ed. Hoboken, N.J: Wiley-Blackwell, 2002. p. 274

CHUNG, B.-Y. et al. Adsorption of Heavy Metal Ions onto Chemically Oxidized Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (Kapok) Fibers. **Journal of applied biological chemistry**, v. 51, n. 1, p. 28–35, 29 Feb. 2008.

CHUNG, J.-T. et al. Synthesis and characterization of activated hollow carbon fibers from Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (kapok). **Materials letters**, v. 93, p. 401–403, Feb. 2013.

COOKSEY, C. J. Quirks of dye nomenclature. 11. Safranine and its relatives. **Biotechnic & histochemistry : official publication of the Biological Stain Commission**, v. 94, n. 4, p. 225–233, May 2019.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, Apr. 2008.

CURIE, A. **The hemicellulose of Kapok (*Ceiba pentandra*)**. Doctoral dissertation—[s.l.] Department of Chemistry, McGill University, Montreal., Apr. 1959.

DATTA ; LUNDIN-SCHILLER, P. ; S. Estrogenicity of the synthetic food colorants tartrazine, erythrosin B, and sudan I in an estrogen-responsive human breast cancer cell line. **Journal of the Tennessee Academy of Science statement on teh teaching of evolution**, v. 83, p. 45–51, 1 Jul. 2008.

DE LUCA, A. Q. **Fenologia, potencial germinativo e taxa de cruzamento de uma população de paineira em área ciliar implantada**. Master thesis—[s.l.] Universidade de São Paulo, Feb. 2002.

DE QUEIROZ, R. S. **Pesquisa e criação: desenvolvimento de coleção de fios de fibra de paina**. Master thesis—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2014.

DE SOUZA, E. E. **Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir de celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de cuprofane.**

Master thesis—[s.l.] Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química.

Programa de Pós-Graduação em Química., 2009.

DING, Y. et al. The Adsorption Character of Kapok Fiber and Reactive Dyeing Technology on Modified Kapok Fiber. **Journal of engineered fibers and fabrics**, v. 9, n. 3, p. 57–64, 2013.

DO NASCIMENTO ; DE LIMA ; VIDAL ; MELO ; RAULINO, R. F. ; A. C. A. ; C. B. ; D. DE Q. ; G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza - Ceará: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

DONG, T.; CAO, S.; XU, G. Highly efficient and recyclable depth filtrating system using structured kapok filters for oil removal and recovery from wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 321, p. 859–867, 5 Jan. 2017.

DONG, T.; XU, G.; WANG, F. Adsorption and adhesiveness of kapok fiber to different oils. **Journal of hazardous materials**, v. 296, p. 101–111, 15 Oct. 2015.

DOS REIS, C. G. **Imobilização de fungo *Trametes Villosa* para Tratamento de Efluentes contendo corantes.** Master thesis—[s.l.] PPGEQ - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

DOS SANTOS, A. H. **Avaliação da remoção de bisfenol em matriz aquática através de adsorção em casca de *Arachis hypogaeae* L.** Master thesis—[s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, 2018.

DRAMAN, S. et al. Characterization and thermal decomposition kinetics of kapok (*Ceiba pentandra* L.)-based cellulose. **Bioresources**, v. 9, n. 1, p. 8–23, 2014.

DUAN, C. et al. Chemically modified kapok fiber for fast adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 849–860, Apr. 2013.

EL-NEMR, A. **Non-conventional Textile Waste Water Treatment.** New York: Nova Science Publishers Inc, 2012.

EMBRAPA. **Suporte à inserção de árvores na agricultura.** Available at:

<<https://www.embrapa.br/agrobiologia/arvores-na-agricultura>>. Accessed: 15 Jun. 2020.

FARAHANI, M.; KASHISAZ, M.; ABDULLAH, S. R. S. Adsorption of Safranin O from ' ' Aqueous Phase Using Sugarcane Bagasse. **International Journal of Ecological Science and Environmental Engineering**, v. 2, n. 3, p. 17–29, 2015.

FEBRIANTO, R. et al. Physical and Chemical Properties of Kapok (*Ceiba pentandra*) and Balsa (*Ochroma pyramidale*) Fibers. **Journal Korean Wood Science Technology**, v. 46, n. 4, p. 393–401, 2018.

FIDELES, R. A. et al. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part II: Batch and continuous adsorption in a bicomponent system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 552, p. 752–763, 15 Sep. 2019.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, Sep. 2004.

FREDONIA GROUP. **World Dye and Organic Pigments**. USA: [s.n.].

FUCK. **Special Review Paper: Leather Dyeing ' ' with Biodyes from Filamentous Fungi**. Available at: <[https://www.researchgate.net/publication/328694576\\_Special\\_review\\_paper\\_Leather\\_dyeing\\_with\\_biodyes\\_from\\_filamentous\\_fungi#fullTextFileContent](https://www.researchgate.net/publication/328694576_Special_review_paper_Leather_dyeing_with_biodyes_from_filamentous_fungi#fullTextFileContent)>. Accessed: 15 Dec. 2020a.

FUCK, W. F. **Seleção de biocorantes de fungos filamentosos para tingimento de couro e cultivo submerso de *M. purpureus* com substrato de pelo hidrolisado**. Doctoral dissertation—[s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018b.

GIL, C. **Toxicological effects of food additives - Azo Dyes**. Master thesis—[s.l.] Faculty of Veterinary Medicine and Animal Science Department of Biomedical Sciences and Veterinary Public Health, 2014.

GILES, C. H. et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. 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. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973, 1960.

GOMES, C. S.; PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 98–106, Jan. 2016.

GUPTA, V. K. et al. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 2, p. 464–469, 15 May 2007.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, Jun. 2009.

GUTTERRES, M.; BRANDELLIB, A.; FUCK, W. F. Special Review Paper: Leather Dyeing' ' with Biodyes from Filamentous Fungi. **Journal American Leather Chemists Association**, 2018.

HALPERN, M. **Ceiba speciosa**. Available at: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Paineira>>. Accessed: 28 Dec. 2020.

HARO, N. K. et al. **Remoção de bisfenol-A por adsorção - estudo das isothermas de equilíbrio** . . In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. EBA 10, 2014

HERRERA, M. U. et al. Removal of methyl orange dye and copper (II) ions from aqueous solution using polyaniline-coated kapok (*Ceiba pentandra*) fibers. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 5-6, p. 1137–1147, Oct. 2018.

HU, L. et al. Unique microstructure of kapok fibers in longitudinal microscopic images. **Textile Research Journal**, v. 87, n. 18, p. 2255–2262, Nov. 2017.

HWANG, K.-J. et al. Synthesis and characterization of hollow TiO<sub>2</sub> fibers using *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. (kapok) as a natural template. **Materials letters**, v. 115, p. 265–267, Jan. 2014.

IHS MARKIT (ED.). **Dyes - Chemical Economics Handbook**. [s.l.] IHS Markit, 2018.

INDUSTRY REPORT (ED.). **Dyes And Pigments Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Dyes (Reactive, Vat, Acid, Direct, Disperse), Pigment (Organic, Inorganic)), By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2020 - 2027**. [s.l.: s.n.].

INGLEZAKIS, POULOPOULOS, V. J., STAVROS G. **Adsorption, ion exchange and catalysis**. [s.l.] Elsevier Science, 2006. p. 614

JYOTI, K.; SINGH, A. Green synthesis of nanostructured silver particles and their catalytic application in dye degradation. **Journal of Genetic Engineering and Biotechnology**, v. 14, n. 2, p. 311–317, Dec. 2016.

KHAN, A. et al. Antimicrobial, anti-inflammatory and antipyretic activity of *Chorisia speciosa* leaves (*Bombacaceae*). **International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences**, v. 4, n. 12, p. 6826–6838, Dec. 2015.

KINUPP, V. F. **Plantas alimentícias não convencionais da região metropolitana de Porto Alegre, RS**. Doctoral dissertation—[s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de Pós-graduação em Fitotecnia, 2007.

LANDO, G. A. et al. **Paina como material adsorvente para a remoção do corante violeta cristal de soluções aquosas**, 2011.

LI, X.; SUDARSANAM, N.; FREY, D. D. Regularities in data from factorial experiments. **Complexity**, v. 11, n. 5, p. 32–45, May 2006.

LIM, T.-T.; HUANG, X. Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. **Chemosphere**, v. 66, n. 5, p. 955–963, Jan. 2007.

LIU, J.; WANG, F. Influence of Mercerization on Micro-structure and Properties of Kapok Blended Yarns with Different Blending Ratios. **Journal of engineered fibers and fabrics**, v. 6, n. 3, p. 155892501100600, Sep. 2011.

LIU, Y. et al. Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 248–255, Mar. 2012.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras**. 5a. ed. Nova Odessa, SP, Brasil: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2008. p. 384

MACEDO, M. J. P. et al. Surface modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 2467–2476, Mar. 2020.

MAGALHÃES, A. P. **Coleta, isolamento e triagem de fungos nativos para tratamento de corantes usados na indústria do couro**. Undergraduate thesis—[s.l.] UFRGS, Dec. 2016.

MAHMOOD, Z. et al. Lignin as natural antioxidant capacity. In: POLETTO, M. (Ed.). **Lignin - Trends and Applications**. [s.l.] InTech, 2018.

MANI, G. K.; RAYAPPAN, J. B. B.; BISOYI, D. K. Synthesis and characterization of kapok fibers and its composites. **Journal of Applied Sciences**, v. 12, n. 16, p. 1661–1665, 1 Dec. 2012.

MEIWU, S.; HONG, X.; WEIDONG, Y. The fine structure of the kapok fiber. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 2, p. 159–165, Jan. 2010.

MELLA, B. **Resíduo sólido de depilação como adsorvente de corantes para tingimento de couro**. Doctoral dissertation—[s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

MELLA, B. et al. Treatment of Leather Dyeing Wastewater with Associated Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 40, n. 2, p. 1–8, 29 Jun. 2017a.

MELLA, B. et al. Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. **Journal of molecular liquids**, v. 242, p. 137–145, Sep. 2017b.

MELLA, B. et al. Preparation and characterization of activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 26, n. 7, p. 6811–6817, Mar. 2019.

MELLA, B.; GUTTERRES, M. Preparation and Characterisation of Tannery Solid Waste as an Alternative Biosorbent for Leather Dyes. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 101, p. 143–148, 2017.

MELLO, P. H. **Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita**. Doctoral dissertation—[s.l.] Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos, Jul. 2006.

MENDES, M. F.; FREITAS, S. DE S. Capítulo 4. Estudo de materiais vegetais como adsorventes para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e  $\alpha$ -endossulfam de solução aquosa . In: **Estudos Interdisciplinares em Ciências Exatas e da Terra** . Catalão, Brasil.: Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, 2016.

MILANESE, A. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Mechanical behavior of natural fiber composites. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 2022–2027, 2011.

MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, Jun. 2005.

MULLEROVA, S. et al. Magnetically modified macroalgae Cymopolia barbata biomass as an adsorbent for safranin O removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 225, p. 174–180, Mar. 2019.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of applied polymer science**, v. 84, n. 12, p. 2222–2234, 20 Jun. 2002.

MWAIKAMBO, L. Y.; BISANDA, E. T. . The performance of cotton–kapok fabric–polyester composites. **Polymer testing**, v. 18, n. 3, p. 181–198, Jun. 1999.

NGUYEN, C. H.; JUANG, R.-S. Efficient removal of cationic dyes from water by a combined adsorption-photocatalysis process using platinum-doped titanate nanomaterials. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 99, p. 166–179, Jun. 2019.

ORIEZ, V.; PEYDECASTAING, J.; PONTALIER, P.-Y. Lignocellulosic biomass mild alkaline fractionation and resulting extract purification processes: conditions, yields, and purities. **Clean Technologies**, v. 2, n. 1, p. 91–115, 14 Feb. 2020.

PARAB, H. et al. Use of Agro-Industrial Wastes for Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 37, n. 12, p. 963–969, Dec. 2009.

PEREIRA, P. B.; ZIMMERMANN, M. V. G.; ZATTERA, A. J. **Caracterização da fibra de paina e avaliação da capacidade adsortiva de óleos**. In: UNIVERDADE DE CAXIAS DO SUL. , 2011.

PICCIN, J. S. et al. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30–38, Feb. 2012.

PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes**. Doctoral dissertation—[s.l.] Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química ( PPGEQ / UFRGS ) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

PICCIN, J. S. et al. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1061–1067, Mar. 2016.

PREETHI, S. et al. Removal of Safranin Basic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Corncob Activated Carbon. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 22, p. 7627–7632, Oct. 2006.

PROLA, L. D. T. **Remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos usando adsorventes carbonados**. Doctoral dissertation—[s.l.] Universidade do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, 2016.

PUCHANA-ROSETO, M. J. et al. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, p. 105–115, Sep. 2016.

PUCHANA-ROSETO, M. J. et al. Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 24, n. 4, p. 4200–4209, Feb. 2017.

PUCHANA-ROSETO, M. J. et al. A COAGULATION-FLOCCULATION PROCESS COMBINED WITH ADSORPTION USING ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM SLUDGE FOR DYE REMOVAL FROM TANNERY WASTEWATER. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 63, n. 1, p. 3867–3874, Mar. 2018.

RAMIREZ CASTILHO, C. A. **Dispersão anemocórica das sementes de paineira (*Chorisia speciosa* st. Hil) na região de Bauru, Estado de São Paulo**. Master thesis—[s.l.: s.n.].

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 629–641, Dec. 2013.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; OCAMPO-PÉREZ, R. Removal of Antibiotics from Water by Adsorption/Biosorption on Adsorbents from Different Raw Materials. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. (Eds.). **Adsorption processes for water treatment and purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 139–204.

ROCHA-NICOLEITE, E. **Processos iniciais de restauração ecológica em áreas degradadas por mineração**. Doctoral dissertation—[s.l.] UFRGS, Sep. 2015.

RODRIGUES, J. A. R. **Uso de corantes de origem natural para o tingimento de artigos têxteis de moda**. Master thesis—[s.l.] Universidade de São Paulo, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, São Paulo, 2013.

ROSA, S. M. L. **Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno**. Doctoral dissertation—[s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, 2012.

ROSETO, M. J. P. **Uso de adsorventes a base de lodo de curtume e biomassa fúngica para remoção de corantes da indústria coureira**. Master thesis—[s.l.] Universidade do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, 2017.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1–13, Oct. 2011.

SAVEN, -I & BUTNARU, I., ROMEN. Wastewater characteristics in textile finishing mills. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 7, p. 859–864, 2008.

SCHUETZE, A.; HEBERER, T.; JUERGENSEN, S. Occurrence of residues of the veterinary drug crystal (gentian) violet in wild eels caught downstream from municipal sewage treatment plants. **Environmental Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 194, 2008a.

SCHUETZE, A.; HEBERER, T.; JUERGENSEN, S. Occurrence of residues of the veterinary drug malachite green in eels caught downstream from municipal sewage treatment plants. **Chemosphere**, v. 72, n. 11, p. 1664–1670, Aug. 2008b.

SHAHA, S. K. et al. Effect of alkali treatment on surface morphology and properties of jute yarns. **Advanced materials research**, v. 264-265, p. 1922–1927, Jun. 2011.

SILITONGA, A. S. et al. Characterization and production of Ceiba pentandra biodiesel and its blends. **Fuel**, v. 108, p. 855–858, Jun. 2013.

SILVA, J. S. DA et al. Preparation of an alternative adsorbent from ' ' Acacia Mearnsii wastes through acetosolv method and its application for dye removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 386–394, Apr. 2018.

SORIANO, J. J. et al. Toxicity of the azo dyes Acid Red 97 and Bismarck Brown Y to Western clawed frog (*Silurana tropicalis*). **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 21, n. 5, p. 3582–3591, Mar. 2014.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering (chemical Engineering Monographs)**. Tokyo: Elsevier Science, 1989. p. 306

TAPIA-OROZCO, N. et al. Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3122–3142, Sep. 2016.

TEODORO, F. S. et al. Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part III: Removal of auramine-O and safranin-T from mono- and bi-component spiked aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 512, p. 575–590, 15 Feb. 2018.

THILAGAVATHI, G.; PRABA KARAN, C.; DAS, D. Oil sorption and retention capacities of thermally-bonded hybrid nonwovens prepared from cotton, kapok, milkweed and polypropylene fibers. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 340–349, 1 Aug. 2018.

TORRES, F. A. E. et al. Natural colorants from filamentous fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 6, p. 2511–2521, Mar. 2016.

TYE, Y. Y. et al. Potential of *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. (kapok fiber) as a resource for second generation bioethanol: effect of various simple pretreatment methods on sugar production. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 536–539, Jul. 2012.

TYE, Y. Y. et al. Effects of process parameters of various pretreatments on enzymatic hydrolysability of *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. (Kapok) fibre: A response surface methodology study. **Biomass and Bioenergy**, v. 75, p. 301–313, Apr. 2015.

VILLAESCUSA, I. et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 135–142, Apr. 2011.

WANG, F. et al. Oriented Functionalization of Natural Hollow Kapok Fiber for Highly Efficient Removal of Toxic Hg(II) from Aqueous Solution. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, 4 Feb. 2016a.

WANG, F. et al. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 482–490, Oct. 2017.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 178–184, Nov. 2012.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 2, p. 246–253, Feb. 2013.

WANG, R. et al. Adsorption of heavy metals and organic contaminants from aqueous stream with chemically enhanced kapok fibers. **Environmental earth sciences**, v. 75, n. 4, p. 338, Feb. 2016b.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228–238, Mar. 1974.

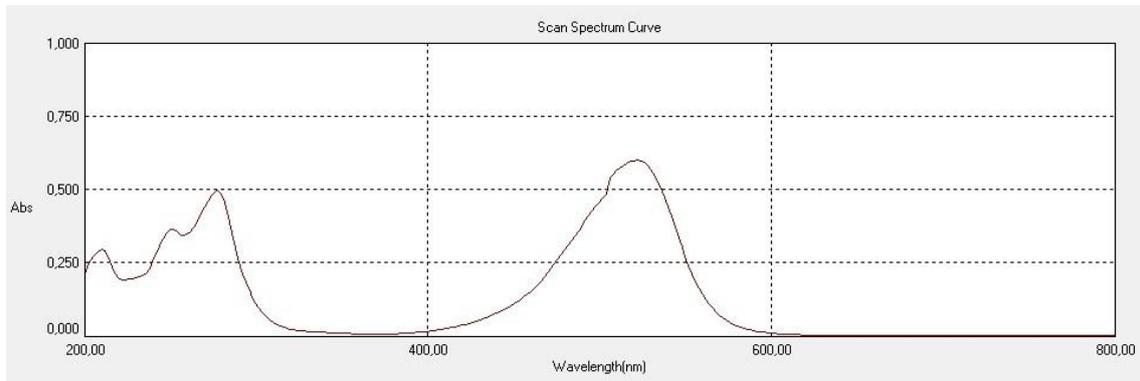
WONGCHAROEN, S.; PANOMSUWAN, G. Easy synthesis of TiO<sub>2</sub> hollow fibers using kapok as a biotemplate for photocatalytic degradation of the herbicide paraquat. **Materials letters**, v. 228, p. 482–485, Oct. 2018.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, Jul. 2014.

- YANG, Z.; YAN, J.; WANG, F. Pore structure of kapok fiber. **Cellulose**, v. 25, n. 6, p. 3219–3227, Jun. 2018.
- ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. São Paulo - SP: [s.n.].
- ZHANG, X. et al. Superhydrophobicity determines the buoyancy performance of kapok fiber aggregates. **Applied surface science**, v. 266, p. 225–229, Feb. 2013.
- ZHANG, X. et al. Carboxylation kapok fiber as a low-cost, environmentally friendly adsorbent with remarkably enhanced adsorption capacity for cationic dyes. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 5, p. 5069–5085, May 2016.
- ZHENG, Y. et al. Research and application of kapok fiber as an absorbing material: a mini review. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 27, p. 21–32, 1 Jan. 2015.
- ZHOU, Y. et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, n. Pt A, p. 352–365, Sep. 2019.

# ANEXO I

Espectro de absorção do Corante Vermelho Safranina



Curva de calibração do padrão do corante Vermelho Safranina no comprimento de onda 520 nm

