

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

KALINE CAVALCANTE VASCONCELOS

**UTILIZAÇÃO DA CÁPSULA DO KAPOK (*Ceiba pentandra* (L.) Gaerth) PARA
REMOÇÃO ADSORTIVA DE RODAMINA B EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Maceió

Novembro de 2022

KALINE CAVALCANTE VASCONCELOS

**UTILIZAÇÃO DA CÁPSULA DO KAPOK (*Ceiba pentandra (L.) Gaerth*) PARA
REMOÇÃO ADSORTIVA DE RODAMINA B EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Defesa de Dissertação do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Alagoas.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo
Mendonça Tenório de Magalhães
Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. José Leandro da
Silva Duarte.

Maceió

Novembro de 2022

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

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

V331u Vasconcelos, Kaline Cavalcante.
Utilização da cápsula do kapok (*Ceiba pentandra (L.) Gaerth*) para
remoção adsorptiva de rodamina B em solução aquosa / Jaqueline dos
Santos. – 2022.
110 f. : il. color.

Orientador: Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira.
Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 100-110.

1. Adsorção. 2. Tratamento de efluentes. 3. Rodamina B. 4. Corantes.
5. Kapok. 6. Adsorvente natural. I. Título.

CDU: 544.723.2 : 628.3

Kaline Cavalcante Vasconcelos

**UTILIZAÇÃO DA CÁPSULA DO KAPOK (*Ceiba pentandra* (L.)
Gaerth) PARA REMOÇÃO ADSORTIVA DE RODAMINA B EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

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

Aprovada em: Maceió, 17 de novembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 Leonardo Mendonca Tenorio de Magalhaes
Data: 13/01/2023 11:49:21-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Leonardo Mendonca Tenorio de Magalhaes Oliveira (Orientador – PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 JOSE LEANDRO DA SILVA DUARTE
Data: 10/01/2023 21:19:40-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Jose Leandro da Silva Duarte (Coorientador – PNP/PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA
Data: 12/01/2023 09:30:01-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

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

Documento assinado digitalmente
 EDUARDO JORGE DA SILVA FONSECA
Data: 12/01/2023 09:01:52-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca (IF/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 VANDERSON BARBOSA BERNARDO
Data: 12/01/2023 10:11:44-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Vanderson Barbosa Bernardo (IQB/UFAL)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir viver todos os momentos maravilhosos no desenvolvimento desse trabalho e me permitir crescer como profissional, pessoa e me abençoar com um lindo bebê, Ryan, durante o período do mestrado;

A minha família e amigos que sempre torcem por mim e me ajudam a levar uma parte da carga de ser mãe e pesquisadora;

Ao meu esposo, Nadielan, pelo companheirismo, amor e ajuda em todas as áreas;

À minha mãe, Osileide, minha irmã Kariane e minha amiga, Ana Clara, por todo amor transferidos ao meu bebê, pelas noites de sono perdidas e pelos dias de cuidado e atenção na minha ausência;

À minha tia Osineide (*in memoriam*) por sempre ter me incentivado a continuar evoluindo;

Aos meus orientadores e amigos, Leandro e Leonardo, pela confiança, empenho e paciência nesse projeto, vocês são presentes do Senhor na minha jornada;

Aos amigos feitos durante esse período, em especial a Alice, por sempre estar presente me aconselhando, por sua disponibilidade e ajuda em todos os momentos;

À professora Carmem por nos acolher;

À CAPES pela bolsa concedida e aos laboratórios parceiros: LEAp (IQB-UFAL), Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (IF – UFAL) e LSCat (CTEC – UFAL)

DEDICATÓRIA

Ao meu filho Ryan Cavalcante Vasconcelos Lima, que nunca lhe falte o gosto e interesse pelo conhecimento e que eu e seu pai sejamos exemplos em sua vida.

RESUMO

Os descartes irregulares de resíduos oriundos das atividades humanas têm causado diversos problemas ambientais. Diante disso, tem-se observado uma forte tendência no desenvolvimento de pesquisas e processos que minimizem impactos negativos. Os métodos adsorptivos têm ganhado destaque no tratamento de efluentes, uma vez que essas técnicas apresentam elevada eficiência na remoção de poluentes nocivos ao meio ambiente; tais contaminantes geralmente possuem baixa biodegradabilidade, resistência aos tratamentos convencionais e muitas vezes aparecem em baixas concentrações. O uso de biomassas como material adsorvente tende a reduzir os custos do processo adsorptivo devido a sua disponibilidade e abundância. Dentre os poluentes persistentes, encontra-se o composto Rodamina B, um corante catiônico que, além de difícil remoção, apresenta risco à saúde. Das biomassas oriundas das atividades agrícolas, podemos citar a cápsula do kapok, que é considerada um dos poucos resíduos originários da Paineira (*Ceiba pentandra (L.) Gaerth*), visto que este é um dos únicos itens que não possuem aplicação descrita na literatura. Diante disso, fazer uso desse resíduo sólido como adsorvente proporciona a valorização de um material que antes era visto apenas como rejeito. Nesse contexto, objetivou-se avaliar a cápsula do kapok como material adsorvente para remoção de Rodamina B em soluções aquosas. Através das técnicas de caracterização empregadas, como MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), Microscopia Ótica (MO), FTIR (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier), DRX (Difração de Raio X), pH de carga zero e TGA/DTG (Análise Termogravimétrica) foi possível conhecer as características químicas e morfológicas do adsorvente. Para análise da performance adsorptiva foram realizados estudos cinéticos, variações de massa de adsorvente, concentração de adsorvato, matriz aquosa e influência do pH. Diante das análises foi observado que a cápsula do kapok apresenta estrutura morfológica composta de características que sugerem um potencial adsorptivo elevado pelo indicativo de alta área superficial, presença de vacâncias, diversos poros e grupos funcionais característicos de material lignocelulósico. A análise termogravimétrica apresentou a estabilidade térmica do material natural. Nos testes de afinidade foi possível constatar forte interação em todas as faixas de pH aplicadas. Em pH natural, o percentual mínimo de remoção do corante foi de 71 % nos testes em batelada. No ensaio em água real foi observada baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, devido a redução da capacidade adsorptiva em água salgada, mas ainda apresentando percentual de remoção superior a 59 %, em condições mais severas. No estudo cinético foi observado que em 240 min foi atingido cerca de 80 % da capacidade adsorptiva do material. Nos ensaios em coluna de adsorção foi observado grande potencialidade do material para tratamento de efluentes coloridos em fluxo contínuo, tendo como mínimo percentual global de remoção superior a 54 %. O hidrocarvão produzido a partir do adsorvente residual apresentou elevada capacidade adsorptiva com remoção mínima de 92 % em pH natural, se apresentando como excelente alternativa para sua destinação. Tais resultados corroboram o uso deste material como uma alternativa ambientalmente amigável em via dupla, tanto no tocante a valorização de um resíduo sólido quanto a sua potencialidade em processos de remoção de poluentes em fase aquosa.

Palavras-chave: Biossorção, Adsorvente natural, Poluentes persistentes, tratamento de efluentes coloridos, leito fixo, hidrocarvão.

ABSTRACT

Irregular disposal of waste from human activities has caused several environmental problems, therefore, there has been a strong trend in the development of research and processes that minimize negative impacts. Adsorptive methods have gained prominence in the treatment of effluents, since this technique presents high efficiency in the removal of harmful pollutants to the environment; such contaminants have low biodegradability, resistance to conventional treatments and often appear in low concentrations. The use of biomass as adsorbent material tends to reduce the costs of the adsorptive process due to its availability and abundance. Among the persistent pollutants, there is the compound Rhodamine B, which is a cationic dye, which, in addition to being difficult to remove, presents a health risk. From the biomasses from agricultural activities, we can mention the kapok capsule, which is considered one of the few residues originating from Paineira, since this is one of the only items that do not have application described in the literature. Therefore, making use of this solid waste as an adsorbent provides the recovery of a material that was previously seen only as waste. In this context, the objective was to evaluate the kapok capsule as an adsorbent material for the removal of Rhodamine B in aqueous solutions. Through the characterization techniques employed, such as SEM (Scanning Electronic Microscopy), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffractometry), zero-load pH and TGA/DTG (Thermogravimetric Analysis) it was possible to know the chemical and morphological characteristics of the adsorbent. To analyze the adsorptive performance, kinetic studies, variations in adsorbent mass, adsorbate concentration, aqueous matrix and pH influence were performed. In view of the analyses, it was observed that the kapok capsule has a morphological structure composed of characteristics that suggest a high adsorptive potential due to its high surface area, presence of vacancies, several pores and characteristic groups of lignocellulosic material. The thermogravimetric analysis showed thermal stability of the natural material. In the hearing tests, it was possible to verify a strong interaction in all applied pH ranges. At natural pH, the minimum percentage of dye removal was 71% in batch tests. In the test in real water, low retention was observed between the adsorbent and the adsorbate, due to the reduction of the adsorptive capacity in salt water, but still presenting a percentage of removal greater than 59%, in more diverse conditions. In the kinetic study, it was observed that in 240 min about 80% of the adsorptive capacity of the material was reached. In the adsorption column tests, great potential for treating colored effluents in continuous flow was observed, with a minimum overall percentage of removal greater than 54 %. The hydrochar produced from the residual adsorbent showed a high adsorptive capacity with a minimum removal of 92 % at natural pH, presenting itself as an excellent alternative to its destination. Such results corroborate the use of this material as an environmentally friendly alternative in a two-way, both in terms of valorization of solid waste and its potential in processes of removing pollutants in the aqueous phase.

Keywords: Biosorption, Natural adsorbent, Persistent pollutants, treatment of colored effluents, fixed bed, hydrochar.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração do mecanismo básico do processo adsorptivo, as espécies envolvidas e as possíveis formas de adsorção	18
Figura 2 - Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier apresentando os possíveis grupos funcionais presentes no adsorvente natural de microalga, antes e após o processo adsorptivo	20
Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura apresentando a superfície topográfica e características morfológicas de adsorventes naturais. a) Microalga verde, b) Casca de laranja e c) Casca de banana.....	21
Figura 4 - Esquema de representação da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo de fluxo vertical ascendente com saturação de leito.....	30
Figura 5 - Despejo e espalhamento de efluentes coloridos sem tratamento, alterando a coloração natural dos corpos hídricos receptores.	36
Figura 6 - Fórmula estrutural do corante Rodamina B. Nomenclatura IUPAC- Chloride of [9-(2-carboxyphenyl)- 6-diethylamino-3-xanthenylidene]- diethylammonium	38
Figura 7 - Abordagem metodológica aplicada.....	45
Figura 8 - Etapas de preparo do material: (a) Paineira; (b) Coleta do fruto, (c) separação da cápsula da vagem, fibras e sementes e (d) padronização ABNT por série de peneiras classificadas em mesh após a casca da vagem triturada.....	46
Figura 9 - Soluções preparadas de Rodamina B em concentrações de 5, 10, 50 e 100 ppm em gradiente de cor evidente, sendo os padrões utilizados para os testes adotivos e de afinidade.....	47
Figura 10 - Coleta de amostras de água real, em (a) e (b) coleta no rio Mundaú no município de Murici-AL, em (c) e (d) coleta na praia de Jacareica no município de Maceió- AL.	52
Figura 11 - Representação esquemática da coluna em leito fixo, aplicada no tratamento contínuo de RhB utilizando cápsula do kapok como adsorvente.....	53
Figura 12 - Estrutura topográfica externa da vagem do kapok, em (a) estrutura topográfica foi magnificada em 1000 vezes e em (b) 5000 vezes.	56
Figura 13 - Vista lateral da vagem do kapok sob magnificação de 50 vezes em (a) e (b). ..	57
Figura 14 - Parede interna da vagem, magnificada em 300 x em (a) e 1000 x em (b).....	58
Figura 15 - Micrografias da estrutura topográfica do adsorvente triturado e classificado em 35 mesh sob magnificação a) 45 x, b) 200 x e 1000 x em c) e d).	59
Figura 16 - Espectro de absorção no infravermelho para a vagem do kapok, superfície externa, interna e a mistura.	61
Figura 17 - Difractometria de Raio X da cápsula do kapok misturada, triturada e padronizada em 35 mesh	63
Figura 18 - Termogravimetria da amostra da casca da vagem do kapok (TGA) em preto e sua derivada (DTG) em vermelho.....	64
Figura 19 - Espectro de Raman da cápsula do kapok, triturada e padronizada via série de peneiras em 35 mesh.	65
Figura 20 - Imagens de microscopia óptica da capsula do kapok triturada e padronizada em 35 mesh. Em (A) e (B) magnificada em 40 vezes; (C), (D) e (E) sob magnificação de 160 vezes.....	66
Figura 21 - Análise do pH do Potencial de Carga Zero (pH PCZ) da cápsula do kapok, em solução de 0,05 mol/L de NaCl.	68

Figura 22 - Estudo da influência do pH da solução no processo adsortivo e avaliação da afinidade entre o adsorvente (cápsula do kapok) e o adsorvato (Rodamina B) em meio aquoso.....	69
Figura 23 - Estudo da variação da massa de adsorvente e performance adsortiva da cápsula do kapok frente a solução Rodamina B em concentração de 10 ppm em pH natural (pH = 5,45).....	71
Figura 24 - Estudo de influência da concentração de Rodamina B na capacidade adsortiva da cápsula do kapok.....	73
Figura 25 - Ajuste cinético PPO e PSO em (a) e Weber & Morris em (b).	75
Figura 26 - Comparativo da adsorção de soluções de Rodamina B e estudo da influência de interferentes utilizando sistemas constituídos por efluentes reais. Em a) concentração de 10 ppm de Rodamina B e b) concentração de 100 ppm.	80
Figura 27 - Coleta de amostras no ensaio da coluna de adsorção para construção da curva de ruptura. Da esquerda para a direita tem-se o primeiro tubo de ensaio como a solução de entrada da coluna, e os demais o efluente da saída nos diversos tempos avaliados.	83
Figura 28 - Dados experimentais de teste adsortivo em coluna de adsorção a 10 ppm de RhB, com ajuste ao modelo Thomas.....	84
Figura 29 - Dados experimentais de teste adsortivo em coluna de adsorção a 5 ppm de RhB, com ajuste ao modelo Thomas.....	85
Figura 30 - Dados experimentais de teste adsortivo em coluna de adsorção a 2,5 ppm de RhB, com ajuste ao modelo Thomas.....	86
Figura 31 - Dados experimentais de teste adsortivo em coluna de adsorção a 1,5 ppm de RhB, com ajuste ao modelo Thomas.....	87
Figura 32 - Esquema de plantio no teste de toxicidade em solo utilizando semente de tomate rasteiro Rio Grande- 265- Solanum lycopersicum	89
Figura 33 - Amostras de plântulas do teste de toxicidade em quadruplicata após 15 dias de crescimento vegetativo, com percentuais de 0, 4, 6 e 10 % de hidrocarvão no solo.	90
Figura 34 - Avaliação dos parâmetros de crescimentos das plântulas após 15 dias de incubação, com variação do percentual de hidrocarvão no solo.....	91
Figura 35 - Avaliação do potencial de carga zero do hidrocarvão produzido a partir do adsorvente residual, utilizando 0,1 g de adsorvente e 40 mL de solução de NaCl a 0,05 mol/L, variando o pH de 2 a 12.....	93
Figura 36 - Ensaio de afinidade e influência do pH no potencial adsortivo do hidrocarvão oriundo do adsorvente residual da cápsula do kapok frente a Rodamina B a 10 ppm.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades e aplicações da Paineira/Sumaúma, seu fruto (paina/kapok), raízes e sementes	23
Tabela 2: Grupos funcionais do espectro de FTIR da vagem do kapok.....	62
Tabela 3 : Efeito do incremento de massa na remoção e capacidade adsortiva	72
Tabela 4: Capacidade adsortiva da vagem do kapok frente a Rodamina B para concentrações variadas.	74
Tabela 5: Comparações de estudos adsortivos para remoção de Rodamina B.....	76
Tabela 6: Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.....	77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1.	Objetivos Gerais	14
2.2.	Objetivos Específicos	14
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
3.1.	Uso de adsorventes em tratamento de efluentes aquosos	15
3.2.	Adsorção	16
3.2.1.	A adsorção na remoção de corantes	18
3.2.2.	Biossorventes	19
3.2.2.1.	Paina/kapok (<i>Ceiba pentandra (L.) Gaerth</i>)	22
3.3.	Cinética de adsorção	24
3.3.1.	Modelos cinéticos	24
3.3.1.1.	Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO)	24
3.3.1.2.	Modelos de pseudosegunda ordem (PSO)	25
3.3.1.3.	Modelo de Weber e Morris	26
3.3.2.	Propriedades dos materiais adsorventes	26
3.3.3.	Adsorção em leito fixo	28
3.3.3.1.	Análise de ruptura	31
3.3.3.2.	Ajuste cinético de coluna de adsorção em leito fixo	33
3.4.	Descarte de efluentes contendo corantes	35
3.5.	Uso de corantes e pigmentos	37
3.6.	Corante Rodamina B	37
3.7.	Tratamentos de efluentes coloridos	38
4	ESTADO DA ARTE	40
4.1.	Métodos aplicados no tratamento de Rodamina B	40
4.2.	Vagem do kapok	42
5	MATERIAIS E MÉTODOS	44
5.1.	Materiais	44
5.2.	Métodos Experimentais	44
5.2.1.	Preparação do material	46
5.2.2.	Caracterizações do Material	47
5.2.2.7.	Microscopia óptica	49
5.2.3.	Ensaio de Afinidade	50

6	RESULTADOS	56
6.1.	Caracterização do material <i>in natura</i>	56
6.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura	56
6.1.2.	FITR.....	60
6.1.3.	DRX.....	62
6.1.4.	Análise Térmica (TGA/DTG).....	64
6.1.5.	RAMAN	65
6.1.6.	Microscopia Óptica.....	66
6.1.7.	pH PCZ.....	67
6.1.8.	Ensaio de afinidade.....	68
6.1.10.	Estudo cinético	74
6.1.11.	Ensaio em água real	78
6.1.12.	Ensaio em coluna de adsorção	82
6.1.13.	Produção do hidrocarvão	89
6.1.13.1.	Condicionante de solo	89
6.1.13.2.	Caracterização e afinidade	93
7	CONCLUSÕES	96
8.	PERSPECTIVAS	98
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

Diante da escassez de recursos hídricos, devastação de recursos ambientais e a crescente quantidade de resíduos líquidos, sólidos e gasosos gerados diariamente pelos processos produtivos tradicionais, e que ainda não são tratados de forma adequada ou reutilizados apropriadamente, tem sido promovida de forma global a busca por atividades produtivas sustentáveis, bem como, o desenvolvimento de pesquisas que objetivem melhorar os processos e minimizar os impactos ambientais (OLIVEIRA, et al., 2020).

A produção agrícola também é responsável pela geração de diversos resíduos, os quais estão ligados diretamente ao manejo empregado nas unidades produtivas, e são compostos por restos de cascas, sementes, folhas e insumos de diferentes culturas e produção animal. O Brasil é um dos principais produtores agrícolas do mundo, sendo este setor responsável por uma fatia considerável do PIB nacional, e por consequência, um dos grandes geradores de resíduos (CEPEA, & CNA, 2020).

A Paineira (*Ceiba pentandra* (L.) Gaerth), também conhecida como Sumaúma, é um exemplar arbóreo de grande porte largamente utilizado na agroindústria, que pode atingir 50 metros de altura e 2 metros de diâmetro, e seu fruto é constituído por uma vagem, formado por uma cápsula que abriga a paina/kapok envolvida em suas sementes. Este exemplar está presente nos continentes asiático, africano e americano (parte central e sul). Sua floração ocorre entre os meses de agosto e setembro e os frutos amadurecem de outubro a novembro. Deste exemplar arbóreo quase tudo possui aplicação, da paina ou “kapok”, que é a pluma que envolve as sementes, são produzidos travesseiros, bóias salva vidas, colchões e isolantes térmicos. Das sementes, são extraídos óleos, que podem ser aplicados na fabricação de combustíveis, sabões e lubrificantes, e da casca da árvore e raízes, são produzidos extratos com valor fitoterápico, adstringente, diuréticos e moderada atividade bactericida (EMBRAPA, 2002; EMBRAPA, 2005; QUINTELA, 2017). No entanto, até o presente momento, a cápsula do fruto ainda tem seu destino negligenciado, sendo este um dos poucos resíduos desse exemplar arbóreo.

Dentre as tratativas aplicadas aos resíduos vegetais, observa-se uma forte tendência no uso de biomassas para produção de adubos, material combustível e até adsorventes (BUGS, CUPERTINI, WOLF e TREICHEL, 2018; AREIAS, CRUZ JÚNIOR e YAMAJI, 2020), que, além de proporcionarem uma tratativa desses resíduos, também promovem a minimização de utilização de insumos de origem natural,

favorecendo uma economia mais sustentável.

O uso de biomassas ganha destaque porque o processo de adsorção tem aparecido como uma técnica com elevada eficiência na remoção de poluentes nocivos ao meio ambiente; alguns desses contaminantes possuem baixa biodegradabilidade e muitas vezes aparecem em baixas concentrações, o que os tornam resistentes aos tratamentos convencionais. Além disso, a abundância e disponibilidade das biomassas reduz o custo de produção do material a partir do desenvolvimento de biossorbentes. Com isso, a adsorção tem sido apresentada como método alternativo, pois além de tratar sistemas com contaminantes, também pode promover a valorização de um material que antes era visto apenas como rejeito (RICHARDSON e KIMURA, 2016; WANG, SHEN, WU e GU, 2018; SERAFIN et al..., 2019).

Tais resíduos sólidos transformados em adsorventes podem atuar satisfatoriamente na remoção de uma vasta gama de poluentes aquosos. Dentre esses poluentes, cabe um destaque especial aos classificados como persistentes, definidos assim pela elevada resistência ao tratamento. Dentre esses podemos citar o composto Rodamina B, que é um corante catiônico largamente utilizado na indústria têxtil e em diversos ramos da ciência como indicador traçador. Este corante pertence à classe dos xantenos, e assim como a maioria dos corantes, é de difícil remoção, além de apresentar riscos à saúde (NASRA et al., 2021). Para o tratamento da Rodamina B, diversos autores já se utilizaram de outras biomassas, tais como biocarvão oriundo de esterco de minhoca, com 21,6 mg.g⁻¹ de remoção (WANG et al., 2017), casca de banana, com 16,66 mg.g⁻¹ (NASRA et al..., 2021), e até folhas e raízes da *Eichhornia crassipes*, com remoção de 27,15 mg.g⁻¹ para as raízes e 44,60 mg.g⁻¹ para as folhas (SAUFI, EL ALOUANI, ARIDE e TAIBI, 2020).

Diante deste cenário, este trabalho objetiva avaliar o potencial de aplicação da vagem de kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaerth) para remoção de Rodamina B, explicar o mecanismo de biossorção através da caracterização estrutural do material e transformar o resíduo agrícola em material de valor agregado capaz de atuar em processos de remediação ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1.Objetivos Gerais

Estudar o potencial de aplicação da cápsula do kapok (*Ceiba pentandra (L.) Gaerth*) como material adsorvente em efluentes aquosos contaminados com Rodamina B.

2.2.Objetivos Específicos

- Avaliar as características químicas e morfológicas do material adsorvente;
- Avaliar o potencial adsorvente da cápsula de kapok para Rodamina B sob condições variadas de pH e quantidade de material;
- Sugerir como se dá o processo de interação entre adsorvente e adsorvato;
- Estudar o comportamento do material em sistemas adsorventes constituídos com águas reais (mar, rio e torneira);
- Avaliar o potencial adsorvente do biossorvente e Rodamina B em leito fixo;
- Produzir hidrocarvão com resíduos de biossorvente;
- Avaliar o potencial adsorvente do hidrocarvão frente à Rodamina B e sua usabilidade como condicionante de solo.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Esta seção foi destinada a descrever o aparato teórico aplicado na produção desse trabalho. Para tal, serão citados os tópicos referentes a problematização dos despejos de corantes e pigmentos em corpos hídricos, os métodos utilizados no tratamento de efluentes coloridos, a utilização de técnicas adsortivas no processo de remoção destes contaminantes e as variáveis envolvidas nos processos adsortivos.

3.1. Uso de adsorventes em tratamento de efluentes aquosos

O aumento da população mundial, bem como o atendimento de suas demandas e necessidades tem acarretado na devastação de recursos naturais (ELHACHAM et al., 2020). Diante dessa situação, tem ocorrido um crescente uso de biomassas na indústria como forma de insumos, aparecendo como alternativa à demanda de recursos naturais e, conseqüentemente, promovendo uma maior participação da agricultura na economia mundial (POPP et al., 2021).

A biomassa pode ser composta por uma ampla variedade de espécies da natureza, dentre elas, microorganismos, plantas ou animais. A biomassa de origem agrícola é composta por uma variedade de produtos vegetais oriundos do manejo de cultivos, e com isso a geração de resíduos pode ocorrer no estado sólido, líquido e gasoso. Os resíduos sólidos lignocelulósicos são os que ocorrem em maior quantidade e, portanto, geram a necessidade de uma agricultura mais produtiva e sustentável, regida pelos pilares de uma economia circular, tendo por princípio a redução da geração de rejeitos e criação de nova cadeias produtivas (EMBRAPA e JÚNIOR, 2020)

Segundo dados da Embrapa (2018), o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e um aumento expressivo nessa produtividade ocorreu nos últimos 40 anos, impulsionado por forças estruturantes como o crescimento populacional, aumento da renda, consumo, valorização da terra e necessidade de preservação dos recursos naturais. Diante dessa grande produção, também ocorre uma vasta geração de resíduos, os quais nem sempre possuem destinação adequada. Estima-se que a produção mundial de resíduos agrícolas chega a 1,3 bilhão de toneladas por ano e cerca de um terço desse valor está ligado ao desperdício de alimentos e manejo na cadeia produtiva (FAO e BENÍTEZ, 2013).

Devido à vasta disponibilidade de resíduos e a escassez de recursos hídricos, tem-se observado uma grande aplicação de biomassas no tratamento de efluentes através da remoção adsorptiva de poluentes em fase fluída. Os adsorventes mais usuais aplicados no mercado são os carvões ativados, zeólitas e argilas (SANTOS e AZEVEDO, 2019). No entanto, os biossorventes tendem a ser mais promissores, devido ao seu baixo custo, disponibilidade, facilidade de aquisição, além dos resultados satisfatórios que têm apresentado em diversos estudos e diferentes matrizes de poluentes. De acordo com Quintela et al. (2020), o uso de *Mytella falcata* como adsorvente apresentou 70% de remoção do biocida Verde Básico 4 (BG4) em 5 ciclos de adsorção e regeneração. Utilizando a biomassa extraída do exocarpo dos frutos da Carnaúba, foi observado um potencial sortivo de 28 mg/g e 34 mg/g frente a chumbo e cádmio respectivamente, onde o equilíbrio foi atingido em apenas 120 min de contato (OLIVEIRA et al., 2021). Segundo Yuan et al. (2021) folhas de bambu tratadas com solução alcalina foram utilizadas como adsorvente para remoção de nitrogênio amoniacal, onde foi constatada uma capacidade máxima adsorptiva de 18,29 mg/g. Fazendo uso de fibras de rafia foi observada a capacidade sortiva do material frente a hidrocarbonetos e constatou-se um percentual de remoção de 43 % em solução aquosa, o que apresenta este material como alternativa a contaminações ambientais por hidrocarbonetos (SILVA et al., 2020)

Considerando a versatilidade e eficiência de aplicação da técnica adsorptiva quando empregada como materiais adsorventes de origem natural, comprova-se a necessidade de ampliação de estudos nessas linhas em detrimento ao desenvolvimento de adsorventes sintéticos de elevado custo e baixa sustentabilidade.

3.2.Adsorção

Definida como uma operação de transferência de massa, a adsorção é um método de separação no qual se estuda a capacidade de certos sólidos de concentrar em sua superfície determinadas espécies químicas presentes num meio fluído (líquido ou gasoso), através do transporte molecular das substâncias indo da fase fluída até a fase sólida. Em geral os componentes adsorvidos concentram-se na superfície externa e devido a isso, sugere-se que quanto maior essa superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO et al., 2020). E devido a versatilidade de materiais adsorventes e elevada eficiência, vem sendo aplicada em diversos estudos e

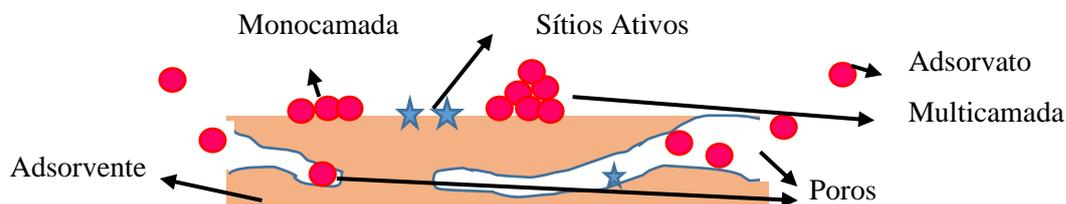
tratamentos de efluentes (AHMAD, et al., 2015; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; OYEKANMI et al., 2019 a).

A adsorção é um processo que faz parte de um método generalista chamado sorção, que engloba também a absorção. Segundo Robalds, Naja e Klavins (2016), a sorção pode ser definida como um fenômeno que envolve os processos de adsorção e absorção, na adsorção pode ocorrer um processo de bioadsorção (materiais naturais adsorventes) ou adsorção convencional em outros materiais de origem inorgânica ou orgânica sintética. Nos processos de bioadsorção podem ocorrer fisissorção, quimissorção (complexação ou ligações covalentes), troca iônica ou microprecipitação. Na absorção ocorre a ocupação e assimilação de espécies moleculares através do *bulk*, já a adsorção está ligada às interações eletrostáticas ou químicas que ocorrem na superfície do material, ou seja, um fenômeno de aderência superficial (BAZARGAN, TAN e McKAY, 2015). As características e propriedades dos materiais adsorventes é que vão ditar qual a forma de aderência estará envolvida no sistema adsorvente e adsorvato.

A adsorção pode ocorrer de diversas formas, conforme Figura 1, desde a superfície externa do adsorvente, onde o adsorvato interage com os sítios ativos disponíveis, ou até mesmo no interior dos poros do material adsorvente, e neste caso um longo caminho é percorrido pelo adsorvato até o interior do poro na busca por sítios ativos disponíveis. Além disso, o processo também pode ocorrer em monocamada de espécies químicas ou tais espécies compondo multicamadas (TRAN et al., 2017 a).

Segundo Nascimento et al. (2020) a adsorção pode ser classificada mediante a intensidade das forças envolvidas nas ligações, caracterizando uma adsorção física ou química. Na adsorção física sugere-se que a interação entre adsorvente e adsorvato ocorra por meio de ligações relativamente fracas, similares a forças de coesão molecular e pode ocorrer em toda superfície do sólido e de forma não seletiva, podendo formar camadas; já na adsorção química é envolvida a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando numa nova ligação química, a qual ocorre de forma seletiva e apenas nos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente.

Figura 1 - Ilustração do mecanismo básico do processo adsorptivo, as espécies envolvidas e as possíveis formas de adsorção



Fonte: Autor, 2022.

A adsorção em monocamada é um processo pelo qual ocorre a formação de uma camada única adsorvida na superfície do material, e os sítios receptores possuem energias equivalentes, em que cada molécula de adsorvato irá interagir com um ou mais sítios. Esse tipo de processo ocorre apenas na superfície dos adsorventes e a cobertura da superfície depende da concentração de adsorvato. Já a adsorção em multicamada é caracterizada pela formação de um número variável de camadas adsorvidas, ou seja, ela ocorre quando a camada inicial adsorvida se torna uma superfície para adsorção, e a formação dessas novas aderências dependerá das interações que ocorrem entre adsorvato em solução e adsorvato já adsorvido no sólido (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

3.2.1. A adsorção na remoção de corantes

A adsorção tem sido vista como um método promissor e de vasta utilização, uma vez que confere eficácia, sustentabilidade, baixo custo e facilidade de projeto e operação no tratamento de efluentes (AHMAD et al., 2015; BINILLA-PETRICIOLET et al., 2017). A eficácia na adsorção é mensurada mediante a capacidade dos adsorventes de remover os poluentes prioritários do efluente. Os adsorventes naturais ou biossorventes utilizados para remoção de corantes são econômicos e abundantes, e muitos deles são resíduos de outras atividades, o que torna seu uso uma vantagem comercial.

Dentre os adsorventes naturais, a literatura destaca o uso das cascas de laranja (OYEKANMI et al., 2019 b), cascas de banana (NASRA et al., 2021; OYEKANMI et al., 2019 a), microalga verde *Chlorella pyrenoidosa* (ROSA et al., 2018), carvões ativados produzidos à base de resíduos de açúcar branco (XIAO et al., 2020). Tais

estudos descrevem a adsorção, otimização e variáveis operacionais na remoção de corantes como a Rodamina B, Verde Malaquita e Violeta Cristal, enaltecendo a usabilidade dos adsorventes naturais frente a poluentes complexos como os corantes citados. Nos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos adsorventes foi observada a presença de grupos funcionais do tipo hidroxila, carboxila, ésteres e algumas cadeias carbônicas. Quanto ao aspecto morfológico, foi observado que em todos os casos os biossorventes possuem características similares como: elevada rugosidade, aspecto ceroso e vacâncias formadas pelas sobreposições das paredes dos materiais.

Oyekanmi et al. (2019 a), Oyekanmi et al. (2019 b) e Narsa et al. (2021), observaram que em pH baixo o processo adsortivo foi melhorado, elevando o percentual de remoção da Rodamina B, embora em pH elevado também tenha sido observado discreta remoção do corante.

No caso do carvão ativado produzido de açúcar branco, constatou-se que o processo adsortivo apresentou excelentes resultados nos pH aplicados (2-11), entretanto em pH 7 o potencial de remoção foi maximizado, sendo esse efeito atribuído às interações eletrostáticas indicadas pelos autores (XIAO et al., 2020).

Utilizando as microalgas Rosa et al. (2018), observaram que o potencial de remoção foi superior quando o pH=8 e quando superior ou inferior a essa faixa houve decaimento considerável do poder adsortivo. Curiosamente, diferente de todos os outros materiais, as microalgas apresentam menor percentual de remoção da Rodamina B em pH 2.

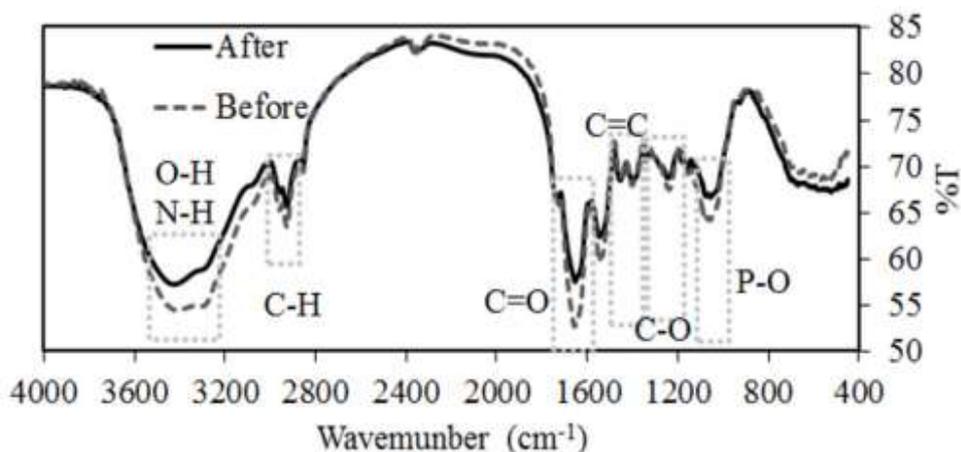
3.2.2. Biossorventes

O emprego de biossorventes nos processos adsortivos tem ocorrido principalmente pela facilidade de aquisição, baixo custo e abundância das biomassas que são geradas das atividades humanas e em geral possuem como destinação final o descarte.

Fazendo uso dos biossorventes, observou-se a presença de grupos funcionais de elevado interesse, uma vez que são responsáveis por melhorar a capacidade adsortiva dos materiais devido a maior tendência de realizar ligações com os poluentes através das

diversas interações que possam ocorrer. Muitos materiais naturais apresentam em sua estrutura os grupos funcionais do tipo: vibrações de alongamentos CH-, estiramentos do tipo C=C, presença de grupos carboxílicos C=O, -COOH e hidroxilas -OH, alguns dos grupos descritos podem ser observados no espectro da Figura 2. Esses grupos são responsáveis por sugerirem ligações mais estáveis com poluentes eletropositivos e até interações eletrostáticas com cargas opostas. Além disso, dependendo da origem, os biossorventes podem apresentar grupos amino, sulfatos e fosfatos que possuem maior tendência a se associar com corantes catiônicos (ROSA et al., 2018; OYEKANMI et al., 2019 b).

Figura 2 - Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier apresentando os possíveis grupos funcionais presentes no adsorvente natural de microalga, antes e após o processo adsorativo



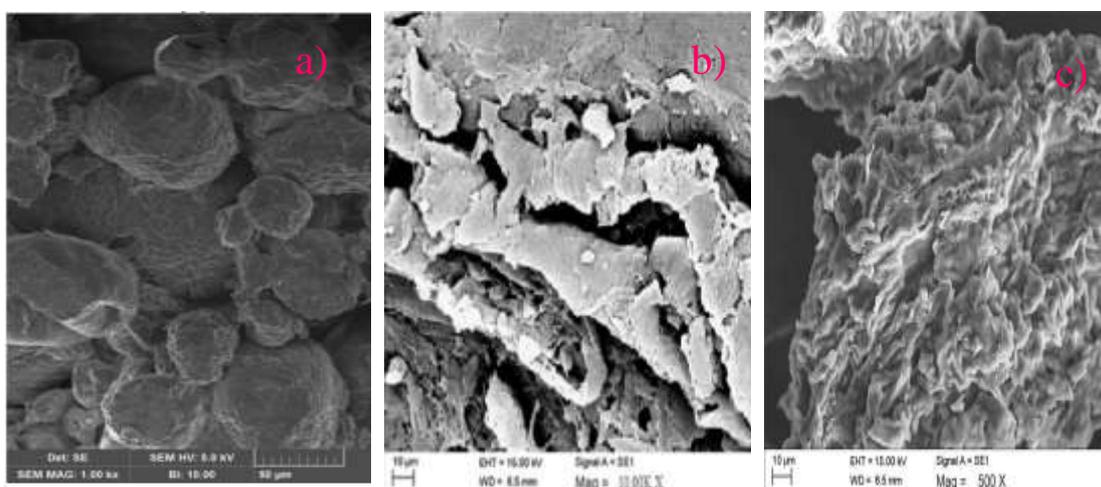
Fonte: (ROSA et al., 2018)

Na Figura 2, observa-se a intensificação de alguns picos característicos no infravermelho, após o processo adsorativo, dentre eles destacam-se as bandas de hidroxila e carboxila, que sugerem maior interação entre o poluente e o adsorvente através dos mesmos.

Alguns materiais naturais podem apresentar em sua superfície morfológica elevada rugosidade, compactação, presença de poros de diversos tamanhos e baixa cristalinidade, e como apresentado na Figura 3, tais características podem estar ligadas à presença de estruturas lignocelulósicas na composição (OYEKANMI et al., 2019 a).

Na Figura 3, fica evidenciado nas imagens topográficas o caráter amorfo dos biossorventes, diante da elevada rugosidade e irregularidade das estruturas, bem como o aspecto viscoso das superfícies, que pode estar ligado a presença de substâncias como a pectina, como no caso da casca da banana (NARSA et al., 2021). Além disso, observa-se a baixa porosidade e presença de algumas vacâncias originárias do ordenamento estrutural que ocorrem em materiais de origem natural.

Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura apresentando a superfície topográfica e características morfológicas de adsorventes naturais. a) Microalga verde, b) Casca de laranja e c) Casca de banana.



Fonte: (ROSA et al., 2018; OYEKANMI et al., 2019 a; OYEKANMI et al., 2019 b)

A área superficial é determinante para classificar o potencial adsorptivo dos materiais, uma vez que, quanto maiores as áreas, estes devem possuir maior número de sítios ativos para interação eletrostática ou ligações químicas entre adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO et al., 2020). Dentre os materiais citados na literatura com elevada área superficial, destacam-se os carvões ativados, com cerca de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (KAMADA et al., 1998). Essa característica é almejada em todos os tipos de materiais adsorventes sintéticos ou naturais.

Com intuito de melhorar a capacidade sortiva da paina (kapok), Wang, Zheng e Wang (2012), promoveram o tratamento da paina com água, HCl, NaOH, NaClO₂ e clorofórmio e foi observado que esses tratamentos melhoraram a capacidade sortiva frente a solventes orgânicos e que as amostras ativadas com NaClO₂ apresentaram sorção superior a cerca de 30% em relação a fibra do kapok *in natura*.

3.2.2.1. Paina/kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaerth)

A paina/ kapok é fruto originário da Paineira. A Paineira ou Sumaúma é uma árvore tropical que possui vasta comercialização de diversos produtos. Sua madeira possui fim prioritário para produção de compensados e suas fibras são utilizadas como alternativa de baixo custo para o preenchimento de colchões, travesseiros, estofados, brinquedos de pelúcia e isolamento térmico (RIVERS e MARK, 2017; ANGUIBY, BOMISSO, N'GORAN e AKE, 2020).

A Sumaúma é uma árvore de grande porte e foi amplamente difundida em diversos países devido os muitos usos comerciais. Sua reprodução pode ocorrer de forma sexuada e assexuada, sendo possível a germinação das sementes de forma facilitada quando recém coletadas, com cerca de 90 – 95% de poder germinativo. No entanto, sua baixa longevidade pode estar relacionada a presença de óleos contidos nas sementes; já a propagação assexuada, ocorrendo por meio de estaquias, é considerada a técnica de maior viabilidade econômica para o estabelecimento de plantios de espécies florestais (EMBRAPA, 2005).

Em virtude dos múltiplos usos, a Paineira é uma importante alternativa para o produtor rural, uma vez que pode ser explorada a madeira, o fruto, as cascas e folhas, desde a confecção materiais até extração de substâncias medicinais. Além disso, está árvore se desenvolve bem em pleno sol, em terrenos úmidos e pantanosos de mata primária de várzea, no entanto, devido a exigência de luz, a regeneração natural não é abundante, ainda que sejam produzidos um grande número de sementes (EMBRAPA, 2002).

As sementes da Sumaúma ocupam cerca de um quarto da massa da fruta inteira, e são ricas em óleos vegetais com propriedades nutricionais, além de ácido estercúlico e ácido malválico, os quais possuem propriedades antifúngicas, e a quantidade de óleo extraído vai depender do método aplicado (CHEMAT et al., 2017).

As fibras da paina possuem diversas aplicações devido seu alto teor de celulose e uma película cerosa na superfície das fibras que confere repelência à água e absorção de óleo; diante disso, sua aplicação na fabricação de papel reciclado tem apresentado

melhora nos testes de hidrofobicidade, resistência à tração e índice de ruptura do papel reciclado (CHAIARREKIJ et al., 2011).

As folhas, casca e raízes da árvore são utilizadas na medicina tradicional devido suas propriedades e valor fitoterápico, no tratamento de infecções na pele e diarreia, além de ação anti-inflamatória, adstringente, diurética, fungicida, bactericida e até afrodisíaca. Das sementes são extraídos óleos comestíveis que podem ser utilizados desde a iluminação até a fabricação de sabões e lubrificantes e além disso ainda tem ação poderosa antiferrugem (EMBRAPA, 2005; NKOUAM et al., 2017). Praticamente tudo na Paineira é aproveitável, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades e aplicações da Paineira/Sumaúma, seu fruto (paina/kapok), raízes e sementes

Material	Propriedades	Algumas aplicações	
	Tronco	Maleabilidade da madeira	Artesanal, movelaria e fabricação de compensados.
	Cascas e raízes	Terapêuticas	Tratamento de disenterias, infecções, inflamações e ação afrodisíaca.
	Folhas	Terapêuticas	Tratamento de disenterias, infecções, inflamações e ação bactericida.
	Pluma	Oleofilicidade, hidrofobicidade, pluma cotton,	Enchimento de travesseiros, colchões e brinquedos, material combustível, biossorvente, entre outras.
	Sementes	Alto teor de óleos vegetais e ácidos graxos	Alimentício, extração de óleos, ração animal, produção de sabões, lubrificantes e outros.

Fonte: Adaptado de Embrapa (2002), Embrapa (2005) e Nkouam et al.. (2017).

Diante da usabilidade desse exemplar arbóreo destaca-se também o uso da paina como material sorvente, principalmente em estudos voltados ao derramamento de petróleo devido ao caráter hidrofóbico e oleofílico do material (OLIVEIRA et al., 2020; SONG et al., 2020). No entanto, a cápsula do kapok tem aplicação negligenciada, sendo está em inúmeras vezes descartada durante o beneficiamento do fruto ou aplicada em atividades de baixo valor econômico por ser tratada como resíduo, o que tem aguçado neste trabalho interesse pelo material.

3.3. Cinética de adsorção

No estudo cinético de um processo adsorptivo tem-se o objetivo de avaliar a taxa em que as moléculas de adsorvato são aderidas na superfície do adsorvente, até que se atinja a saturação, ou equilíbrio. Três etapas são extremamente importantes para a ocorrência de interação entre os sítios ativos e o adsorvente para definir a velocidade da adsorção: a primeira refere-se ao transporte das moléculas de adsorvato da fase fluida até a superfície do adsorvente, a segunda é quando ocorre difusão intraparticular, e a terceira corresponde à interação entre os sítios ativos e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2020).

3.3.1. Modelos cinéticos

Modelos cinéticos são um conjunto de equações utilizadas para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como quimissorção, difusão e transferência de massa; embora sejam de grande valia, não é possível inferir definitivamente o mecanismo do processo adsorptivo apenas pelos modelos cinéticos. Os modelos empregados mais frequentemente são o de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Weber e Morris (NASCIMENTO et al., 2020).

3.3.1.1. Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO)

O modelo de pseudoprimeira ordem proposto por (LAGERGREN, 1898), se baseia na taxa de variação de adsorção do sólido, que é função de uma variação de concentração entre a saturação e o tempo de referência, segundo a Equação (1):

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

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio e q_t (mg/g) é quantidade adsorvida por grama de adsorvente e no tempo t (min). Utilizando as condições temporais $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$, a Equação (1) é resolvida e isolando q_t , tem-se a Equação (2):

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

Este modelo sugere que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos livres e que tal interação seja reversível, indicando um processo de fisissorção (CARVALHO, 2016).

3.3.1.2. Modelos de pseudosegunda ordem (PSO)

O modelo de pseudosegunda ordem sugere que a capacidade adsortiva do material seja diretamente proporcional ao número de sítios ativos ocupados na estrutura do adsorvente, segundo Equação (3), e devido à possível ocorrência de quimissorção, a reversibilidade interativa seria dificultosa (BLANCHARD, MAUNAYE e MARTIN, 1984).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Na qual k_2 é a constante de taxa de adsorção de PSO (g/mg.min). Analogamente à Equação (1), fazendo a resolução da Equação (3) utilizando os mesmos limites, obtém-se a Equação (4).

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

3.3.1.3. Modelo de Weber e Morris

Segundo Weber e Morris (1963), a difusão intraparticular é fator determinante da velocidade de adsorção, dessa forma a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, é possível determinar o coeficiente de difusão intraparticular (K_d) pela Equação (5).

$$q_t = K_d * t^{0,5} + C \quad (5)$$

Onde, q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}), em um tempo t (min); K_d é o coeficiente de difusão intraparticular ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$) e C é uma constante relacionada com resistência à difusão (mg.g^{-1}), e quanto maior o valor de C maior será o efeito da camada limite.

3.3.2. Propriedades dos materiais adsorventes

As características básicas desejáveis dos materiais adsorventes que maximizam sua eficiência de remoção para determinado poluente estão diretamente ligadas a área superficial, presença e volume de poros, morfologia topográfica, cristalinidade, estabilidade térmica, propriedades físico-químicas e grupos funcionais superficiais.

- Área superficial

Materiais adsorventes com elevada área superficial, são de suma importância nos tratamentos de efluentes líquidos, visto que tal área desempenha papel considerável na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos (TRAN et al., 2017 a). A desejável área superficial elevada pode ser obtida mediante processos de ativação dos materiais adsorventes, via métodos físicos e químicos (TRAN, CHAO e YOU, 2017 b). Esse parâmetro é geralmente medido em m^2/g e está relacionado ao espaço superficial do

material e considera desde a região externa até os interstícios macro, meso e micro poroso (COX, 1999).

- Porosidade

A porosidade é o percentual de espaços vazios existentes num material, que pode ser definida calculando a razão entre o volume de vazios ou volume de poros (V_p), pelo volume total (V_T) de uma amostra considerada, conforme Equação (6). A porosidade pode ser subdividida em porosidade absoluta (considera todo volume de poros) e efetiva (considera apenas poros interconectados) (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2011) (SELLEY, 2016).

$$\phi = \frac{V_p}{V_T} \quad (6)$$

Segundo (SING, 1985), analisando as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é possível identificar as características dos poros presentes na superfície dos adsorventes, sugerindo assim tipo de processos adsorptivo mais provável, bem como a capacidade ou restrição dos adsorventes de interagir com estruturas moleculares maiores de adsorvato.

- Química de superfície e propriedades físico químicas

Os grupos funcionais presentes na superfície do material, os tamanhos das partículas de adsorvente, pH e temperatura, são fatores que também devem ser considerados como características essenciais no material adsorvente, uma vez que a maior tendência de interagir ou não com o adsorvato tem relação com as espécies químicas presentes no material, a faixa de neutralidade de cargas da superfície do material, e sua estabilidade térmica (NASCIMENTO et al., 2020).

A carga superficial dos adsorventes é responsável pelas possíveis interações entre adsorvente e adsorvato. Em adsorventes ricos em carbono, com estrutura similar ao grafite, prevalecem as ligações do tipo $C\pi$ -cátions, que são atribuídas a interações eletrostáticas entre os anéis aromáticos de carbonos básicos dos materiais e os cátions dos poluentes. Vale ressaltar que em pHs elevados essas ligações são suprimidas devido à

desprotonação dos grupos (TRAN et al., 2017 a; TRAN, CHAO, & YOU, 2017 b). Interações do tipo π - π , conhecidas pela troca de elétrons, são formadas entre os elétrons π de um adsorvente carbonáceo e um elétron π aromático do adsorvato, tais interações podem ocorrer em biossorventes, e quando há presença de grupos retiradores de elétrons tais como oxigênio e nitrogênio ocorre incremento considerável no número de sítios ativos. As interações π - π e n - π são extremamente importantes no processo de biossorção, e em menor intensidade ocorrem as ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo. Todas as possíveis interações têm ligação direta com o pH do meio, uma vez que as cargas elétricas superficiais irão depender das espécies disponíveis (TRAN et al., 2017 a; TRAN et al., 2017 c).

O efeito da temperatura nos processos adsorptivos afeta principalmente a velocidade de adsorção, pois ela gera o aumento da energia cinética e mobilidade das espécies de adsorvato, o que pode interferir na solubilidade e potencial químico; Na superfície do adsorvente a temperatura pode interferir na largura dos poros e arranjo estrutural em materiais e interferir na atração e repulsão entre adsorvente e adsorvato, que vai depender da heterogeneidade superficial do adsorvente e natureza da adsorção (NASCIMENTO et al., 2020; MARIN et al., 2015).

Características como tamanho de partículas e distribuição de poros também interferem na velocidade de adsorção devido os mecanismos de difusão, uma vez que o tamanho relativo das moléculas de adsorvato em relação ao tamanho do poro pode facilitar ou dificultar a difusão intraparticular, além disso, parâmetros como tortuosidade e concentração de soluto também podem influenciar no processo (NASCIMENTO et al., 2020).

3.3.3. Adsorção em leito fixo

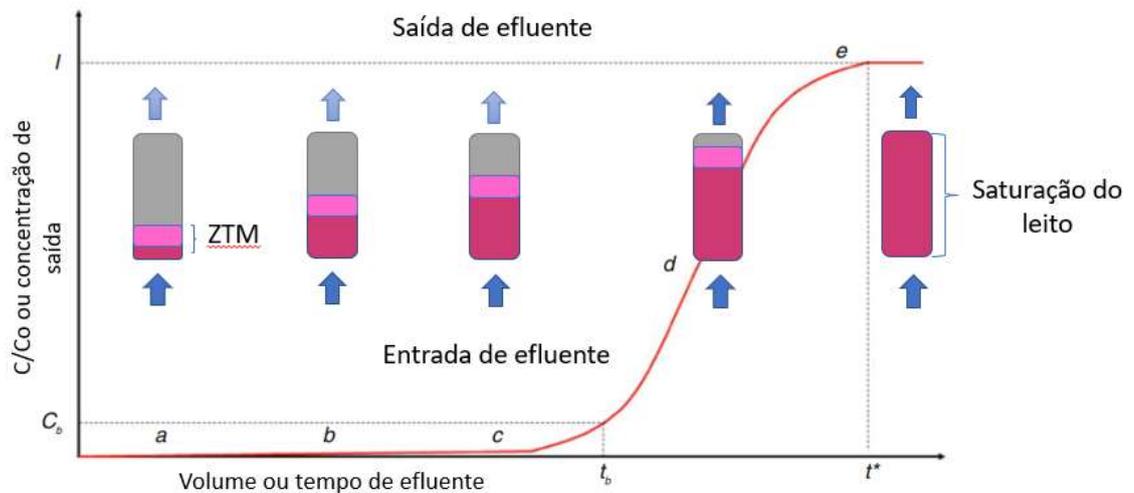
O processo adsorptivo no tratamento de águas e efluentes pode ocorrer de forma contínua e descontínua, o sistema escolhido depende de fatores que quantifiquem sua viabilidade. Os processos em batelada inferem dados importantes sobre a técnica adsorptiva, tais como eficácia do tratamento, taxas de adsorção, capacidade máxima de adsorção, parâmetros termodinâmicos e até sugerem as formas de interação adsorvente e adsorbato. No entanto, essa metodologia limita o processo a pequenos volumes de efluentes a ser tratado, devido à necessidade de mudança do adsorvente após cada ciclo,

tornando manejo mais difícil e oneroso. Os sistemas contínuos de adsorção são aplicados em diversas áreas, uma vez que tratam de forma eficaz elevados volumes de efluentes em um curto espaço de tempo. Os parâmetros avaliados em colunas de adsorção são necessários para definir o funcionamento eficiente do processo dinâmico, uma vez que é possível prever o aumento da escala, com análise nos tempos de ruptura e saturação, além de avaliar os fenômenos de transferência de massa que interferem na capacidade máxima de remoção de poluentes do meio (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2020).

O processo adsorptivo em leito fixo ocorre gradualmente no interior do recheio à medida que o efluente percola na coluna, e com isso, os poluentes são removidos da fase aquosa e ficam aderidos à fase sólida, fazendo com que a concentração de adsorvato em ambas as fases varie no espaço e no tempo.

Observando uma coluna de fluxo vertical ascendente, inicialmente o adsorvente estará livre de qualquer soluto, no entanto, à medida que a fase fluida começa a ser introduzida na coluna o soluto vai sendo transferido para o adsorvente, como pode ser observado na Figura 4. A região em que ocorre a transferência do adsorvato da fase líquida para a fase sólida é chamada de zona de transferência de massa, e esse fenômeno ocorre até o surgimento da curva de ruptura, a qual se apresenta no tempo em que a zona de transferência de massa chega ao fim da coluna e inicia a completa saturação do leito (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

Figura 4 - Esquema de representação da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo de fluxo vertical ascendente com saturação de leito.



Fonte: Apitado de Bonilla-Petriciolet et al. (2017).

À medida que o efluente percola pela coluna, ocorre a transferência de adsorvato da fase fluida até a fase sólida, e com o passar do tempo vai-se iniciando o processo de saturação do leito, que ocorre de forma gradual da região de entrada do efluente até o local de saída. No início do tratamento a concentração de adsorvato presente no líquido que permeia a coluna é inferior à do adsorvente, como pode ser observado na curva de ruptura nas posições a, b e c. No entanto, ao atingir o tempo de ruptura, ou seja, quando a zona de transferência de massa começa a migrar para o fim da coluna, ponto d, a concentração de adsorvato na fase fluida vai aumentando, visto que o adsorvente está caminhando para o ponto de saturação, fazendo com que a concentração de saída da fase líquida da coluna torne-se igual a concentração de efluente na entrada da coluna.

O desempenho da coluna está relacionado com o tamanho da zona de transferência de massa (ZTM). Inicialmente a ZTM encontra-se próxima à entrada de efluente no leito da coluna, e com o passar do tempo essa zona vai percorrendo toda a coluna e se estabelecendo próxima à saída do efluente tratado, até que ocorra a saturação total do adsorvente e a concentração de adsorvato na saída seja igual a entrada. A coluna de adsorção encontra-se operacional até que a ZTM chegue ao final da coluna e nesse ponto o formato da curva de ruptura demonstra o grau de resistência à transferência de massa: quanto mais aberto o formato da curva, maior a resistência a transferência de massa, ao passo que a curva se torna mais fechada, menor é a resistência (NASCIMENTO et al.,

2020). Em via de regra as colunas de adsorção não são utilizadas até a completa saturação do leito, mas sim até uma concentração limite, e após isso são levadas para regeneração do adsorvente e reutilização.

As curvas de ruptura podem ser afetadas por fatores termodinâmicos, que estejam relacionados ao equilíbrio e cinética de adsorção, taxas de transferência de massa, além da dinâmica dos fluidos e velocidade do fluxo. Diante disso, ao realizar a modelagem matemática da adsorção em leito fixo, deve ser levado em consideração aspectos gerais do sistema tais como: se o sistema é isotérmico, quantos adsorvatos estão solúveis na fase fluida e suas concentrações e se elas variam em ambas as fases a depender da posição radial (COONEY, 1999).

Com base na complexidade do funcionamento de uma coluna de adsorção em leito fixo, bem como a natureza dinâmica do processo, é usual realizar ensaios em escala de laboratório e plantas piloto com intuito de se obter uma base de dados confiáveis que sirvam como design para as colunas em escala real, fazendo o uso de modelos empíricos ou balanços de massa. A previsão do comportamento da curva de ruptura é de suma importância, pois a partir dela são obtidos dados como tempo de ruptura, tempo de saturação da coluna, informações sobre o comprimento ideal da zona de transferência de massa. Diante dessa necessidade vários modelos foram desenvolvidos, dentre eles os modelos de Thomas e Yoon-Nelson.

3.3.3.1. Análise de ruptura

O desempenho dinâmico de uma coluna de adsorção em leito fixo pode ser analisado utilizando os parâmetros da curva de ruptura, ajudando a avaliar o desempenho e dimensionamento da coluna. Portanto, a capacidade adsortiva pode ser determinada utilizando a Equação 7 (de FRANCO et al., 2018).

$$q_t = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_e} C_{ad} dt \quad (7)$$

Onde: q_t é a quantidade adsorvida de adsorvato, Q é o fluxo de efluente em ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$), d_t é o tempo diferencial (min) e C_{ad} é a diferença de concentração do adsorvado em ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), que é dado pela Equação 8 (RAMIREZ et al., 2018).

$$C_{ad} = C_o - C_t = C_o \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) \quad (8)$$

Na qual, C_o é a concentração inicial de adsorvato e C_t a concentração no tempo t . Substituindo a Equação 8 na Equação 7, obtém-se uma Equação generalizada, definida pela Equação 9 (de FRANCO et al., 2018).

$$q_t = \frac{QC_o}{1000} \int_{t=0}^{t=te} \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) dt \quad (9)$$

Onde: te é o tempo de exaustão e está definido em (min).

Considerando m a massa de adsorvente em (g), foi possível determinar a capacidade de adsorção da coluna utilizando a Equação 10 (TABRIZI e YAVARI, 2020), onde q_m é definido por ($mg \cdot g^{-1}$).

$$q_m = \frac{q_t}{m} \quad (10)$$

A zona de transferência de massa ZTM definida em (cm), pode ser expressa de acordo com a Equação 11, essa região é responsável pela remoção de adsorvato da fase fluida e concentração do mesmo na fase sólida, e nessa camada a concentração de adsorvato na saída da coluna é cerca de 10 a 90% da concentração inicial do efluente (MEKONNEN, ALEMAYEHU e LENNARTZ, 2021).

$$ZTM = Z \left(\frac{t_e - t_b}{t_e}\right) \quad (11)$$

Na qual, Z é a profundidade do leito em (cm), t_b e t_e são respectivamente os tempos de ruptura e exaustão.

A determinação da quantidade de adsorvato que entra na coluna é definido por W_t em (g), o percentual de remoção %R, V_e e V_b são os volumes de exaustão e ruptura

respectivamente, e podem ser determinados por meio das Equações 12, 13, 14 e 15 (MANJUNATH e KUMAR, 2021).

$$W_t = C_o Q t_e \quad (12)$$

$$R(\%) = \frac{q_t}{W_t} * 100 \quad (13)$$

$$V_e = Q t_e \quad (14)$$

$$V_b = Q t_b \quad (15)$$

3.3.3.2. Ajuste cinético de coluna de adsorção em leito fixo

- Modelo de Thomas

O ajuste cinético aplicando o modelo de Thomas geralmente é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção em sistemas contínuos. Esse modelo pressupõe um comportamento para o leito em fluxo contínuo e usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e na cinética a reação de segunda ordem reversível, definido na forma linearizada pela Equação 16 (THOMAS, 1944; THOMAS, 1948).

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_m M}{Q} - k_{Th} C_o t \quad (16)$$

Onde: C_o é a concentração inicial da solução, C_t é a concentração num determinado tempo, ambas em (mg.L^{-1}) , k_{th} é a constante de Thomas, q_m é a capacidade

máxima de adsorção em (mg.g^{-1}), M a massa de adsorvente em (g), Q a vazão de fluxo (ml.min^{-1}) e t é definido pelo Equação 17.

$$t = \left(\frac{V_e}{Q} \right) \quad (17)$$

Em que: V_e é o volume de efluente na coluna em (L).

Plotando a curva fazendo $\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right)$ versus t ou V_e , indo do ponto de ruptura até o ponto de exaustão é possível determinar a q_m e k_{th} , pelo intercepto e pela inclinação, respectivamente. Dessa forma, obtendo-se os dados de q_m e k_{th} é possível prever a massa de adsorvente necessária para tratar um efluente numa coluna, sob as mesmas condições, sendo necessário apenas definir a concentração de adsorvato na alimentação e o volume a ser tratado.

- Modelo de Yoon-Nelson

O modelo proposto por (Yoon e Nelson, 1984), foi desenvolvido com intuito de descrever a natureza da curva de ruptura de gases adsorvidos em carvão ativado. Tal modelo, se baseia na suposição de que a taxa de degradação da adsorção por molécula é proporcional à taxa de adsorção e a curva de rendimento do material adsorvido, sendo definido pela Equação 18.

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (18)$$

Onde: k_{YN} é a constante cinética de Yoon-Nelson e τ é o tempo necessário para atingir 50% da ruptura e é definido em (min). Plotando $\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right)$ versus t é possível determinar k_{YN} e τ , pela inclinação e intercepto da curva respectivamente.

3.4.Descarte de efluentes contendo corantes

O despejo de efluentes coloridos oriundos de diversos setores industriais tem causado problemas ambientais devido ao seu elevado potencial poluidor. As etapas de pré-tratamento, tingimento, estamparia e acabamentos, além de utilizarem grande quantidade de água e energia, também geram um elevado número de resíduos sólidos e líquidos, que são ricos em produtos químicos, corantes e pigmentos. O descarte desses efluentes sem um tratamento adequado coloca em risco a saúde humana devido ao comprometimento dos corpos hídricos e solo (MADHAV, AHAMAD, SINGH e MISHRA, 2018).

Uma enorme variedade de classes de corantes é utilizada na indústria, tais como os corantes dispersos, reativos, ácidos, básicos, sulfurosos e diretos. Os corantes de cuba, azóicos, sulfurosos e dispersos são insolúveis em água, tornando assim, mais fácil promover a separação do efluente. No entanto, corantes reativos, diretos, básicos e ácidos possuem elevada solubilidade em água, o que torna o processo de remoção difícil e oneroso pelas vias convencionais de tratamento, além da baixa biodegradabilidade e muitas vezes alta toxicidade (HASSAN e CARR, 2018). Um dos grandes problemas dos efluentes coloridos refere-se à cor, como pode ser observado na Figura 5, pois ao serem despejados nos corpos receptores prejudica a penetração da luz através da água, isso afeta as reações de fotossíntese dos organismos aquáticos, impactando toda a biota local (LAMBERT e DAVY, 2011).

Figura 5 - despejo e espalhamento de efluentes coloridos sem tratamento, alterando a coloração natural dos corpos hídricos receptores.



Fonte: (A) (LEITE, 2019); (B) (MAZZALANI, C. (S/A), 2022) e (C) (MITTER, 2022).

A utilização de corantes sintéticos é vasta nas atividades industriais, incluindo processamento de alimentos, plásticos, cosméticos, borracha, tecidos, couro, papel e curtimento. Em muitos casos ocorre o descarte desses efluentes sem o tratamento adequado e características como a recalcitrância, baixa ou não biodegradabilidade dos corantes, e sua elevada solubilidade torna a tarefa de tratar esses efluentes difícil, fazendo com que a busca por técnicas eficientes venha sendo efetuada (DOTTO et al., 2017).

3.5. Uso de corantes e pigmentos

A denominação de corante orgânico está relacionada à natureza química desses compostos, visto que são formados principalmente por carbono e hidrogênio. Tais corantes podem ser pigmentos (que são não solúveis em meio aquoso e sua aplicação ocorre em forma de dispersão), corantes (que é o corante propriamente dito, por ser solúvel em água) e as lacas (é um corante suportado química ou fisicamente, de base inorgânica e pouco solúvel em água, tornando similar a um pigmento). Diversos destes compostos têm sido utilizados e alguns datam do segundo milênio a.C. (CARDON, 2007).

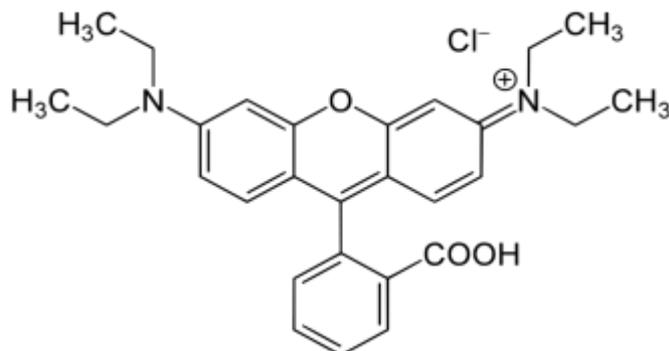
Embora a principal aplicação dos corantes sempre esteve voltada ao tingimento têxtil, diversos são aplicados em diferentes atividades humanas, tais como a arte, setor alimentício, farmacêutico e cosmetologia, sejam eles de origem natural ou sintética. Segundo (SEPÚLVEDA et al., 2021), historicamente e socialmente a utilização de cor está relacionada com a forma de expressão, comunicação, status social, tradições, estilos e identidade étnica e cultural dos povos.

A utilização de corantes e pigmentos de origem sintética ganhou espaço após a produção de pigmentos orgânicos derivados de petróleo, que por sua vez possuem mais resistência que os pigmentos naturais às intempéries, tais como a ação da luz e agentes químicos e biológicos (ACETO, 2021).

3.6. Corante Rodamina B

Um dos corantes presentes em cenários de contaminação é a Rodamina B (RhB), Figura 6, com aplicação em setores têxteis, couro, alimentos e químicos, que embora apresente vasta utilização é altamente tóxico, apresenta comportamento carcinogênico e mutagênico em diversas espécies vivas. Sua intensa coloração compromete a penetração de luz na água do corpo receptor e interfere na vida aquática reduzindo a fotossíntese, tornando ineficaz o processo natural de purificação (MEROUANI, HAMDAOUI, SAOUDI e CHIHA, 2010; LOPS et al., 2019).

Figura 6 - Fórmula estrutural do corante Rodamina B. Nomenclatura IUPAC- Chloride of [9-(2-carboxyphenyl)- 6-diethylamino-3-xanthenylidene]- diethylammonium



Fórmula molecular: $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$; Massa molar: 479,02 g/mol; Solubilidade em água: ~15g/L (20 °C), Número CAS: 81-88-9 e Ponto de fusão: 210 a 211°C.

Fonte: (SOUZA, PORTO, POMPERMAYER e BERGAMO, 2018)

Rodamina B, apresenta em sua Fispq (Ficha de Segurança de Produtos Químicos) indicações severas quanto aos perigos ligados ao seu manuseio, e dentre eles podemos citar a elevada toxicidade aguda e crônica para o ambiente aquático, toxicidade aguda por via oral, possibilidade de provocar lesões oculares graves e possui risco no contato com a pele. Sua toxicidade aguda DL50 oral em rato foi 887 mg.kg⁻¹, toxicidade em peixes CL50 em *Cyprino veriegatus* é de 83,8mg. L⁻¹ em 96h e o potencial bioacumulativo é 0,1 mg.L⁻¹ em 24 d na Carpa (*Cyprinus carpio*) (Dinâmica LTDA, 2020).

3.7. Tratamentos de efluentes coloridos

Os processos convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes quando se trata de efluentes coloridos principalmente por corantes sintéticos, devido à natureza desses compostos de serem recalcitrantes, apresentarem baixa biodegradabilidade, apresentarem elevada toxicidade ou até pela difícil detecção quando encontrados em concentrações traço (OYEKANMI et al., 2019 a). Segundo (ZANONI e YAMAANAKA, 2016), podem ser aplicados tratamentos do tipo lodos ativados e cloração em efluentes coloridos, no entanto a remoção da cor por esses métodos também pode gerar produtos mais tóxicos, como do tipo organoclorados e PBTA (classe de contaminantes compostos por 2-fenilbenzotriazóis).

A remoção dos corantes de águas residuárias pode ser alcançada por meios de separação física, processos químicos ou degradação biológica (AHMAD et al., 2015). Os métodos avançados de tratamento têm apresentado resultados satisfatórios, tais como: fotodegradação e oxidação (SOUZA et al., 2018); sonólise e sonofotodegradação (LOPS, et al., 2019); separação por membranas (SALEN e ALI, 2018) ; adsorção e biossorção (HASSAN e CARR, 2018; OYEKANMI et al., 2019 a; XIAO et al., 2020), eletrocoagulação, coagulação, extração via solvente (AHMAD et al., 2015) entre outros.

Ao longo dos anos, diferentes processos físicos, químicos e técnicas biológicas foram estudados no tratamento de efluentes coloridos. Dentre todas as técnicas de remoção aplicadas, os processos adsorptivos têm ganhado destaque, uma vez que apresentam os melhores resultados na remoção de corantes. Além disso, a aplicação de adsorventes não convencionais, tais como os biossorventes, tem minimizado o custo da técnica, já que os materiais naturais são de baixo valor, abundantes e apresentam resultados satisfatórios frente a uma gama de poluentes (AHMAD et al., 2015; XIAO et al., 2020).

4 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão apresentadas as produções científicas que serviram como embasamento de referências para os resultados obtidos neste trabalho. Foram explorados artigos atuais e que englobam a aplicação de adsorventes no tratamento de efluentes coloridos, a aplicação de materiais naturais no processo adsorativo e a viabilidade do uso da vagem do kapok como material adsorvente, considerando suas características superficiais topográficas e funcionais.

4.1. Métodos aplicados no tratamento de Rodamina B

Segundo Merouani et al. (2010), diante dos diversos problemas ambientais e riscos à saúde humana que se tem registro pela presença da RhB, estudos vêm sendo desenvolvidos para a tratativa desse corante, principalmente aqueles baseados em processos de degradação e remoção.

4.1.1. Degradação de Rodamina B

Aplicando a sonofotocatálise para degradação de Rodamina B após adsorção utilizando nanopartículas de ZnO Lops et al. (2019), observaram que a irradiação ultrassônica proporcionou eficiência quase que 100% na degradação do corante adsorvido no material, e para as nanopartículas de ZnO a adsorção máxima foi de 35 % utilizando solução de 2,5 ppm e 60 min de contato.

Ainda citando o ramo dos nanomateriais, Souza et al. (2018) tiveram a ideia de comparar os processos de síntese de fotocatalisadores para uso na degradação de Rodamina B, e para tal, foram testadas nanopartículas de TiO₂, ZnO e Fe₃O₄. Observou-se um aumento de até 20 vezes na taxa de fotodegradação do corante, reduzindo em quase pela metade a concentração do corante em solução. No entanto, o custo de síntese desses materiais onera a aplicação dos mesmos no tratamento de efluentes coloridos.

4.1.2. Remoção de Rodamina B

Utilizando cascas de bananas modificadas com ácido para adsorção de Rodamina B, foram observadas condições ótimas de trabalho em pH 2, 0,2 g/L e 60 min de contato, apresentando redução de até 89,82% (OYEKANMI et al., 2019 a).

Diante dos efluentes coloridos oriundos dos tingimentos de pedras semi preciosas com Rodamina B, Rosa et al.. (2018) tiveram por objetivo estudar o uso de microalga verde *Chlorella pyrenoidosa* para remoção Rodamina B via biossorção, e foi constatado que em pH 8 e concentração de solução 100 mg.L⁻¹ a capacidade adsortiva da microalga chegou a 63,14 mg.g⁻¹ a 25 °C, indicando provável potencial desse material para remoção do corante.

O uso de microesferas de carbono enxertadas com poliamidas resultou num material de desempenho notável para remoção de Rodamina B em soluções aquosas, apresentando capacidade adsortiva de 19,9 mg.g⁻¹, com regeneração de até 97% do material utilizando acetona, possibilitando assim sua reutilização. Além disso, na presença de metais pesados não foi observada redução da capacidade de remoção de cor do material (SALEN e ALI, 2018).

Oyekanmi et al. (2019 b), avaliaram experimentalmente o potencial adsorvente de cascas de laranjas cruas e modificadas para remoção de Rodamina B em soluções aquosas, e foi observado que as cascas de laranjas cruas apresentaram percentual de remoção de cor de 48,87% em pH 2, 1,0 g/L de adsorvente e 30 min de contato, enquanto que as cascas de laranjas modificadas alcançaram percentuais de remoção da cor de 85% em pH 10, 0,2 g/L de adsorvente e 3 h de contato, mostrando a eficácia de ambos os materiais na remoção de corante.

Em busca de um material adsorvente de baixo custo, Nasra et al. (2021) fizeram uso de cascas de banana, *Musa balvisiana colla*, para remoção de corantes como Verde Malaquita (VM) e a Rodamina B (RhB), e foi observado que em ambos os corantes a adsorção foi favorecida em pH 3. Frente ao corante Verde Malaquita a capacidade adsortiva do material foi de 8,06 mg.g⁻¹ utilizando 100 ppm de corante em solução, já utilizando a Rodamina B, a capacidade adsortiva do material chegou a 16,66 mg.g⁻¹ em 120 ppm de solução, constatando a elevada capacidade do biossorvente e baixo custo de produção. Embora a adsorção do VM tenha sido favorecida em pH 3 devido à presença dos sítios ativos pertinentes nessa faixa de pH, supõe-se que a capacidade adsortiva inferior quando comparado com a RhB, deva ter ocorrido diante da baixa solubilidade do

material na faixa de pH aplicada, visto que sua solubilidade é maior em soluções com pH entre 3,7 e 4,8.

Uma das grandes vantagens da aplicação dos métodos adsortivos está na capacidade de concentrar poluentes, a adsorção em si não trata o poluente, no entanto ela o remove da fase fluida, o que minimiza o potencial poluidor do efluente. Tal efeito, possibilita a aplicação de outras técnicas voltadas a degradação dos poluentes e com isso a eliminação dos seus possíveis danos.

4.2. Vagem do kapok

Diversos pesquisadores têm estudado as fibras do kapok e sua usabilidade, podendo ser aplicadas em métodos adsortivos e até para geração de energia.

Seu uso em métodos de sorção ocorre principalmente devido às potencialidades morfológicas e propriedades químicas, com isso Oliveira et al. (2020), realizaram estudos utilizando as fibras do kapok *in natura* para sorção de óleo diesel, onde foi observada capacidade média de sorção de 58,8 g de diesel/ g de sorvente, além de rápida cinética, com cerca de 10 segundos de contato.

Diante das características estruturais, com alta porosidade, elevada absorção de luz e baixa condutividade térmica, foi aplicado o kapok como dispositivo de geração de vapor solar via modificação de polipirrol dos aerogéis das fibras do kapok. Constatou-se eficiência de conversão de energia de 82,4 %, sob iluminação de 1 kW.m⁻², sendo uma opção de baixo custo na fabricação de componentes de geração solar (MU, et al., 2019).

Gapusan e Balela (2020), aplicando nanocompósitos produzidos da fibra do kapok à base de poliamida na adsorção de metais pesados (Pb (II) e Mo), observaram capacidade de adsorção de 63,60 e 136,75 mg.g⁻¹ respectivamente, e pelos estudos termodinâmicos sugeriu-se processo adsortivo endotérmico e espontâneo.

Fazendo uso das fibras do kapok, foi produzido aerogéis de microtubos de carbono, para aplicação na separação de óleos e solventes orgânicos, sendo alcançado 98 % de remoção via processo adsortivo (SONG et al., 2020).

Sun et al. (2019), produziram supercapacitores utilizando compósitos de microtubos de fibras de kapok ativadas com CO₂ e carregados com nanopartículas de RuO₂, e desse modo foi alcançada capacitância específica de 433 F.g⁻¹ em corrente de 1 A.g⁻¹, com retenção de capacitância igual a 91,5 % em 2000 ciclos, onde a densidade máxima de energia foi 558,12 Wh.kg⁻¹.

Diante de tantos produtos derivados da Paineira, chama atenção o número expressivo de trabalhos relacionados às fibras do kapok, bem como sua variedade. No entanto as vagens ou cápsulas da vagem não possuem utilização descrita na literatura, tais como a casca do arroz, casca de coco, vagem do feijão, casca de laranja, casca de banana, palha e bagaço de cana, entre outros.

Fazendo uma busca em plataformas voltadas à pesquisa técnica – Web of Science, Scopus, Sciencedirect e Scielo – por palavras-chaves como “kapok pods” (vagem do kapok) e “kapok husk” (casca do kapok), diversos trabalhos são apresentados, e dentre esses, a utilização das fibras, sementes e casca da árvore de kapok em diversas áreas de pesquisa, como na extração de óleos, confecção de compósitos e, no caso específico das fibras, estudos voltados aos processos sorptivos. No entanto, nenhum destaque é dado a cápsula do kapok propriamente dita, sua utilização em processos adsorptivos não foi observada e, diante disso, há escassez de informações sobre suas características e propriedades, bem como suas potenciais aplicações. Tal situação, aguçou o interesse neste trabalho de investigar esse material, suas propriedades físico-químicas, características morfológicas e estruturais, bem como as possíveis aplicações para o mesmo. Esse trabalho tem então o diferencial de buscar comprovar a potencialidade da cápsula do kapok como adsorvente natural, sem tratamentos de ativação e/ou modificação, podendo torná-lo competitivo comercialmente, principalmente nas regiões nativas da Sumaúma, agregando valor ao subproduto das fibras.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os tópicos referentes ao detalhamento dos materiais e metodologias aplicadas para concepção do trabalho desde a aquisição da matéria-prima até a etapa de testes com matrizes reais. Na etapa atual do projeto, serão enfatizadas as caracterizações realizadas e testes desenvolvidos para avaliar a performance da cápsula do kapok como material adsorvente.

5.1. Materiais

A cápsula do kapok, envoltório que abriga e protege a pluma da paineira (kapok), foi obtida através da coleta direta de uma árvore sumaúma, localizada no município de Maceió-AL, no bairro do Benedito Bentes, entre os meses de maturação dos frutos (setembro e novembro).

Utilizou-se o corante Rodamina B, padrão analítico da marca Dinâmica, fórmula $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ e peso molecular $479,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

As soluções de Rodamina B dos testes gerais de adsorção foram preparadas com água destilada, e nos ajustes de pH foram utilizadas soluções de ácido e base a $0,1 \text{ mol/L}$ de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos padrões analíticos da marca Dinâmica, com peso molar de $36,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $40,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

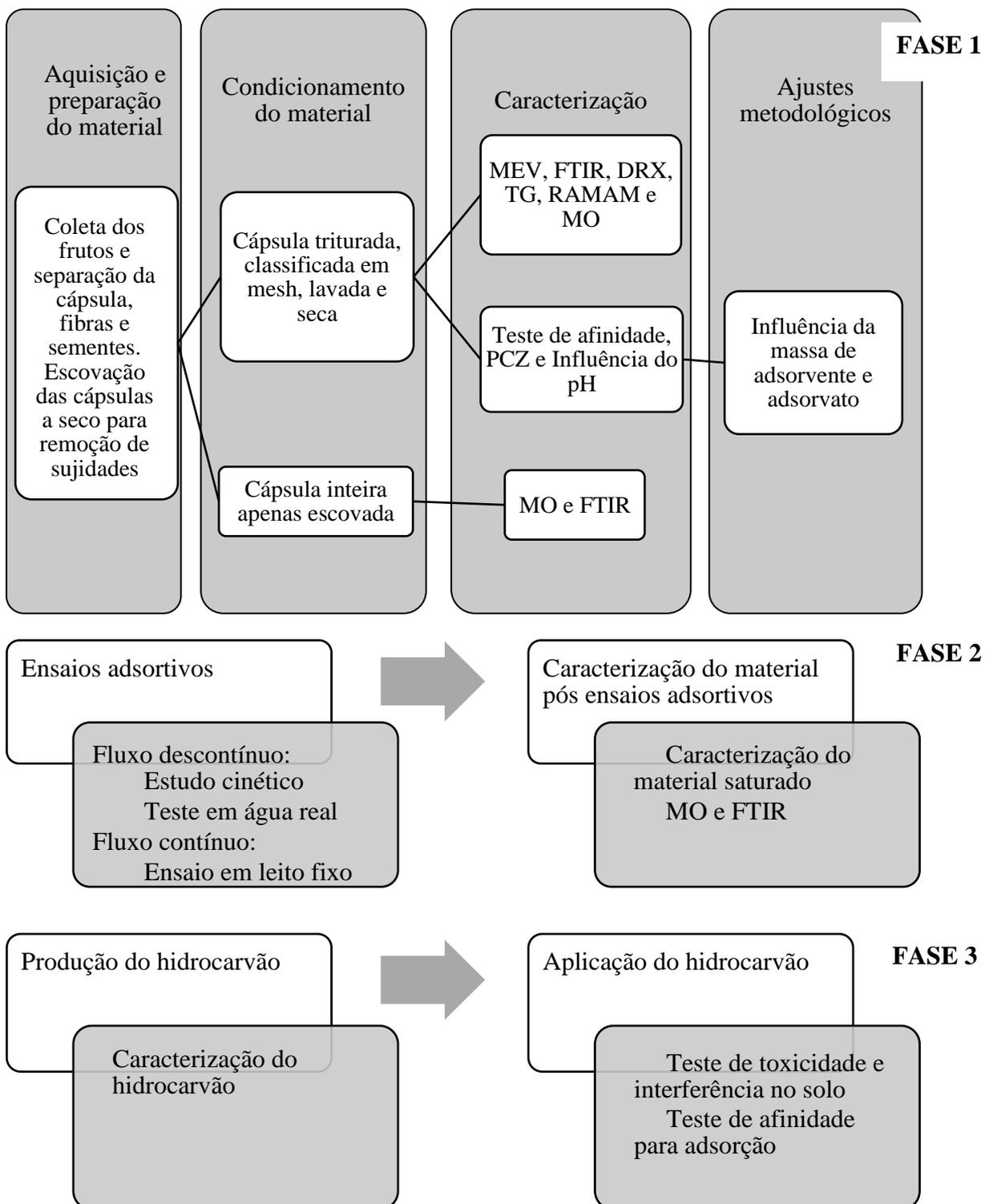
5.2. Métodos Experimentais

Para o desenvolvimento deste trabalho, as seguintes etapas apresentadas no fluxograma da Figura 7 foram realizadas.

A Fase 1 do estudo consistiu na aquisição dos frutos da Paineira, preparo das amostras, caracterização dos materiais envolvidos, teste de afinidade e variações de concentração de adsorvente e adsorvato. Na Fase 2 foram realizados os testes adsortivos, análise cinética e ensaio em água real, estudos de regeneração, ensaio em coluna e caracterização do material saturado. Na fase 3 realizou-se a produção de um hidrocarvão oriundo do adsorvente residual, foram averiguadas suas possíveis aplicações, como

condicionante de solo em uma disposição final e um novo material adsorvente, com testes adsorptivos no ponto otimizado.

Figura 7 - Abordagem metodológica aplicada.

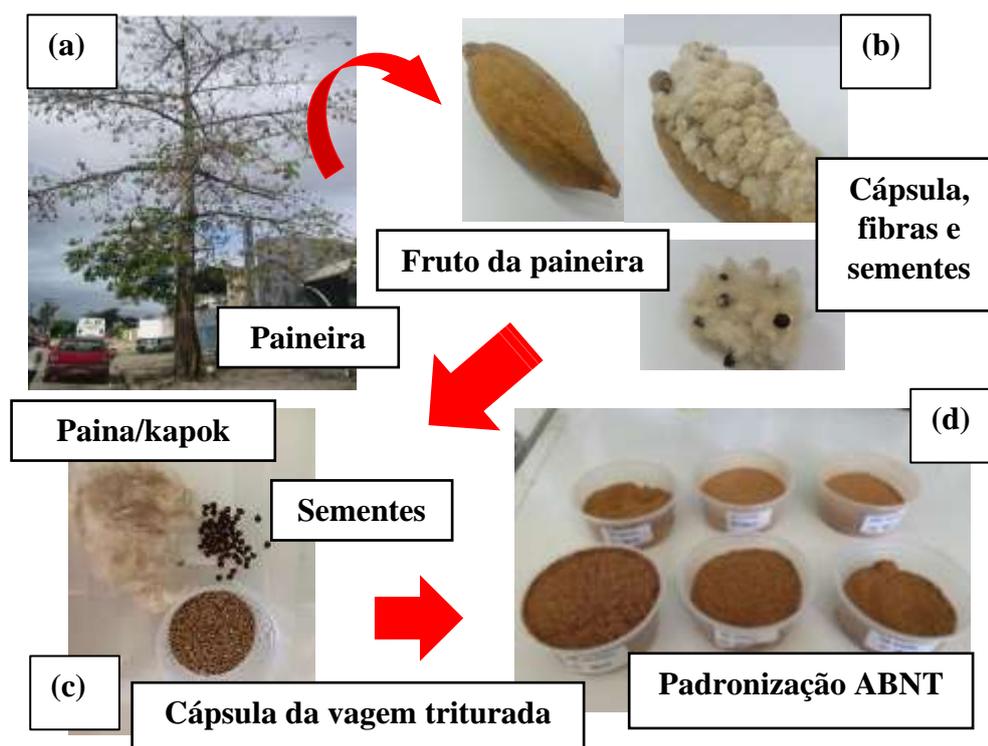


5.2.1. Preparação do material

A cápsula do fruto foi separada da fibra, o kapok (ou paina), e as sementes. A casca da vagem foi limpa via escovação para remoção de sujidades, triturada e em seguida padronizada via série de peneiras com classificação ABNT por numeração 30, 40, 50, 60, 70 e 100 mesh. O material foi lavado com água destilada em temperatura ambiente até apresentar um líquido de rejeito clarificado, e por fim seco em estufa a 60 °C até o peso constante.

Potes plásticos com tampa foram utilizados para acondicionamento do material após a classificação via padronização ABNT e os mesmos foram alocados ao abrigo da luz. Na Figura 8, observam-se as etapas aplicadas no processo de preparação do material.

Figura 8 - Etapas de preparo do material: (a) Paineira; (b) Coleta do fruto, (c) separação da cápsula da vagem, fibras e sementes e (d) padronização ABNT por série de peneiras classificadas em mesh após a casca da vagem triturada.



Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 8 (a), observa-se a árvore Paineira localizada no bairro de Maceió, na Figura 8 (b), está apresentado o fruto da paineira, que é composto por uma vagem que encobre a fibra ou pluma, que é chamada de kapok e suas sementes. Na Figura 8 (c), é

apresentada a separação do conteúdo do fruto, a cápsula do kapoktriturada, a pluma e as sementes e em 8 (d) a classificação da cápsula do kapoktriturada.

A Rodamina B foi utilizada em forma de solução em concentrações de 5, 10, 50 e 100 ppm para os testes adsortivos, conforme Figura 9.

Figura 9 - Soluções preparadas de Rodamina B em concentrações de 5, 10, 50 e 100 ppm em gradiente de cor evidente, sendo os padrões utilizados para os testes adotivos e de afinidade.



Fonte: Autor, 2022.

5.2.2. Caracterizações do Material

5.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada na casca da vagem antes e após ser triturada para avaliar as características superficiais do material, tais como: rugosidade, protuberâncias, sobreposições, porosidade, espaçamentos e as diferenças entre a superfície interna e externa da vagem. Foram tomadas diferentes amostras com pontos aleatórios.

As imagens foram obtidas em um microscópio modelo SSX-550 Superscan da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), via detecção de elétrons secundários com aumento de 300 a 5000 vezes e voltagem de 10 kV.

5.2.2.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A cápsula do kapok foi caracterizada em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com intuito de verificar os grupos funcionais presentes na estrutura do material e que possam conferir características importantes ao biossorvente, dentre elas capacidade de realizar ligações com diferentes compostos. Foi analisada a superfície interna e externa da cápsula e também uma mistura do adsorvente já triturado e padronizado.

As análises foram conduzidas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), utilizando um espectrofotômetro FTIR IR PRESTIGE 21 Shimadzu na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} operando no modo transmitância com 50 varreduras pela metodologia de amostragem Attenuated Total Reflectance (ATR).

5.2.2.3. Difratometria de Raio X

A Difratometria de Raio X foi aplicada com intuito de verificar a cristalinidade do material devido ao ordenamento dos átomos e arranjo espacial. Para tal, foi utilizado um difratômetro XRD 6000 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), sob padrões de difração entre 5 e 40°, com passo de 0,02° e velocidade angular de 2 graus/min.

5.2.2.4. Potencial de Carga Zero

Este parâmetro tem importância na investigação da zona de neutralidade do material, ou seja, região na qual as cargas positivas e negativas de sua superfície encontram-se equilibradas. Desse modo, foram conduzidos os ensaios seguindo a

metodologia descrita por El Haddad et al. (2014), utilizando 9 erlenmeyers e cada um contendo 0,1 g de adsorvente, 40 mL de solução de NaCl a 0,05 mol/L. Foram ajustados pHs de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 nas soluções iniciais em cada frasco. Os sistemas foram postos sob agitação por 48 h a 150 rpm e ao findar do tempo foram realizadas as leituras de pH final. Os valores aferidos de pH tanto no início quanto ao fim do ensaio foram obtidos em pHmetro digital da marca Hanna instruments modelo HI 2221 Calibration Check pH/ORP Meter e montou-se o gráfico composto pela variação de pH (pH inicial-pH final) no eixo y e pH inicial no eixo x, definindo o pH_{PCZ} pela intersecção da curva no eixo x.

5.2.2.5. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

O estudo termogravimétrico foi realizado no LSCat, Laboratório de Síntese de Catalisadores, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) a partir de uma termobalança Shimadzu modelo DTG-60H. Foram utilizadas 1,275 mg da vagem do kapok sob um aumento linear de temperatura de 10°C/min em atmosfera de ar de 20 a 900°C.

5.2.2.6. Espectroscopia Raman

As análises de Raman foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas. Foi utilizado um microscópio de varredura multissondas MultiView 4000, Nanonics Imaging, interagindo com Espectrômetro Raman Xplora Horiba.

5.2.2.7. Microscopia óptica

As microscopias ópticas foram elaboradas a partir de amostras da cápsula do kapok e do hidrocarvão, com massa entre 1 e 10 mg, aplicados em lâmina e fechados sob lamínula e observados em microscópio óptico modelo DI-136B, em aumentos de 40 e 160 vezes.

5.2.3. Ensaio de Afinidade

O ensaio de afinidade foi aplicado em diferentes faixas de pH com intuito de verificar a ocorrência de interação entre o adsorvente (cápsula do kapokde kapok) e o adsorvato (Rodamina B) e em quais regiões de pH essa interação pode ser favorecida ou não. O estudo foi realizado em pH 3, 7, 11 e natural, que foi determinado em 5,45, com 16 h de contato, sob agitação de 150 rpm em Agitador Shaker, da marca SL - Shel Lab modelo Shaking Incubator, a 30 °C. O sistema foi montado aplicando aproximadamente 0,1 g de adsorvente e 50 mL de solução. Para o ajuste do pH foram utilizados o ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, ambos a 0,1 mol. L⁻¹. Por fim, a concentração da Rodamina B foi determinada via curva padrão descrita pela Equação (19), após leitura da absorbância em Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível, Shimadzu, modelo UV-1800. Utilizou-se o comprimento de onda que continha o pico de máxima absorbância para o corante Rh B, quantificado em 554 nm.

$$y = 5,0157 * x - 0,0083 \quad \therefore R^2 = 0,999 \quad (19)$$

Na qual, y representa a concentração em solução e x o valor de absorbância medido no espectro.

A determinação da capacidade adsortiva foi feita utilizando a Equação (20), que representa um balanço de massa no sistema em batelada, e pela Equação (21) foi avaliado o percentual de remoção.

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V \quad (20)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (21)$$

Onde, q_t é a capacidade adsortiva do material no tempo em (mg.g⁻¹), $\%R$ é o percentual de remoção via adsorção, C_0 é a concentração inicial de corante em solução,

C_t é a concentração de corante no tempo, ambas em (mg.L^{-1}), m é a massa de adsorvente aplicado em (g) e V o volume de solução em (mL).

5.2.4. Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado considerando massa de adsorvente de aproximadamente 0,1 g, concentração de Rodamina B 10, 50 e 100 ppm, em pH natural. A concentração foi avaliada em diferentes tempos de contato entre as fases (5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 e 960 min) até a obtenção do equilíbrio dinâmico, que é determinado quando a taxa de adsorção e dessorção ocorre de tal forma que a concentração do adsorvato da fase líquida não altera com a aumento do tempo de contato. A curva construída foi analisada nos modelos de PPO (Equação 2), PSO (Equação 4) e difusão intraparticular (Equação 5), utilizando os parâmetros de coeficiente de determinação (R^2) e Qui-quadrado (χ^2) como medidas de ajuste.

5.2.5. Ajustes metodológicos

5.2.5.1. Influência da variação de massa

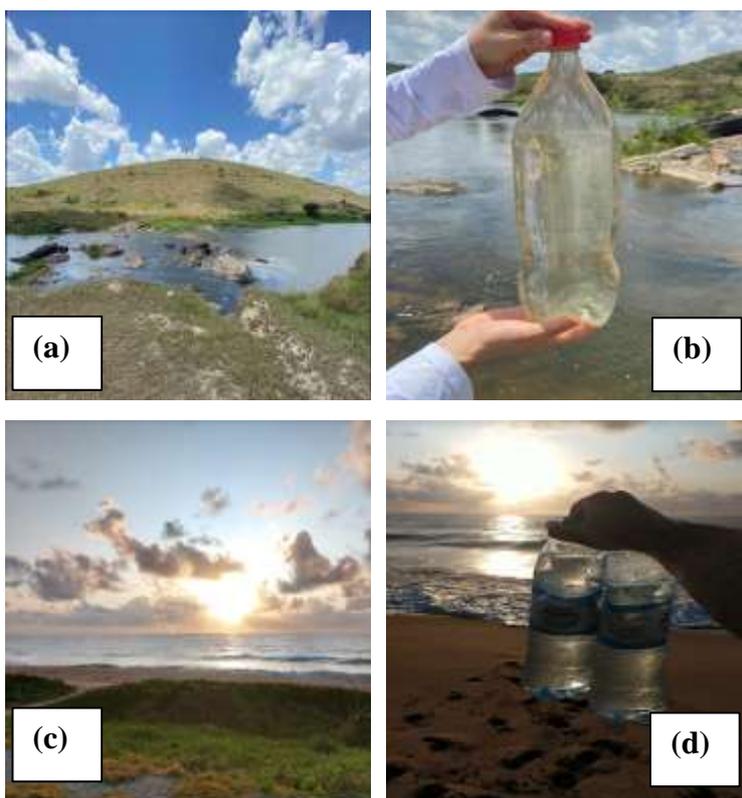
Foram realizados ensaios de variação de massa do adsorvente (0,01; 0,05; 0,1 e 0,5 g) e concentração de adsorvato (5, 10, 50 e 100 ppm), utilizando 50 mL de solução em pH natural até o tempo de equilíbrio.

5.2.5.2. Teste em matriz real

Os ensaios em água real foram realizados com intuito de checar a influência dos interferentes presentes em um efluente real, observando a performance do material em condições mais realísticas, incluindo a competição de sítios ativos por outros contaminantes e íons diversos presentes nessas águas. Foram utilizadas 5 amostras de água: água tratada pela CASAL (Companhia de Saneamento de Alagoas) no município de Murici-Al; água do rio Mundaú na região do município de Murici-Al, coletada nas proximidades da Rua do Cajueiro, localização geográfica $9^{\circ}31'94''\text{S}$; $35^{\circ}94'63''\text{W}$; água

mineral comercial; água do mar coletada na praia de Jacarecica, localização geográfica 9°36'53.3"S; 35°41'14.1"W no município de Maceió-AL e água destilada produzida no LEAp. Para esses testes foi utilizado 0,1 g de adsorvente, 50 mL de solução de Rodamina B preparada em cada uma das amostras de água em pH natural, nas concentrações de 10 e 100 ppm. Na Figura 10, observa-se alguns dos locais de coleta.

Figura 10 - Coleta de amostras de água real, em (a) e (b) coleta no rio Mundaú no município de Murici-AL, em (c) e (d) coleta na praia de Jacarecica no município de Maceió- AL.

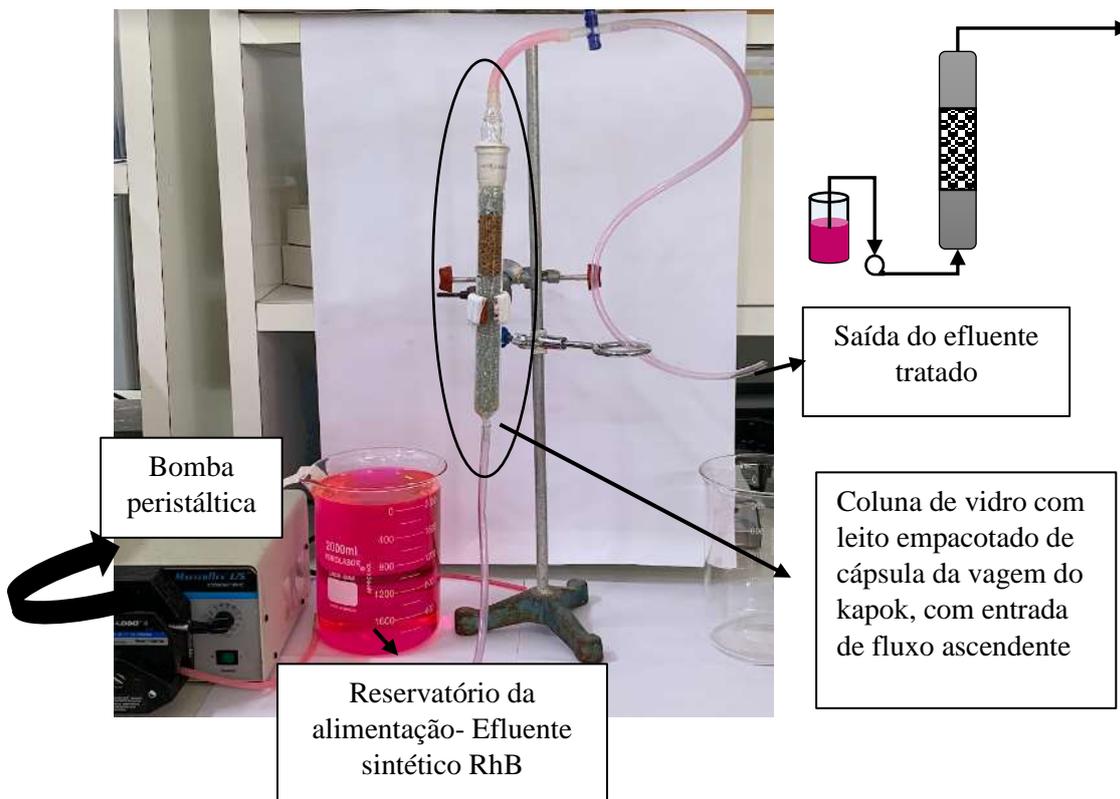


Fonte: Autor, 2022.

5.2.6. Ensaio de adsorção e coluna

Os ensaios em coluna de adsorção foram realizados de acordo com a Figura 11. Foi utilizada uma coluna de vidro, com diâmetro interno de 2,5 cm e 21 cm de altura.

Figura 11 - Representação esquemática da coluna em leito fixo, aplicada no tratamento contínuo de RhB utilizando cápsula do kapok como adsorvente.



Fonte: Autor, 2022.

O fluxo de efluente sintético foi introduzido na coluna de forma ascendente, para evitar a formação de caminhos preferenciais na passagem do efluente no leito, com auxílio de uma bomba peristáltica apresentando a saída de efluente tratado na parte superior. Foram estudadas concentrações de 10; 5; 2,5 e 1,5 ppm de Rodamina B, e a massa de adsorvente aplicada no recheio foi de 5 g de adsorvente, proporcionando uma altura de leito de 6 cm. Para fixação do leito do adsorvente, foram utilizadas esferas de vidro de 4 mm de diâmetro na parte inferior e superior da coluna. Foram obtidas as curvas de ruptura para o corante RhB, variando a vazão de alimentação em 26, 30, 54 e 100 mL.min⁻¹ e volume a ser tratado, 3 e 5 L.

As curvas de ruptura foram plotadas considerando C/C_0 versus tempo, e para tal, alíquotas do efluente tratado foram coletadas na saída da coluna em diferentes intervalos de tempo, com a determinação da concentração de corante remanescente sendo realizada por meio da leitura de absorvância no espectrofotômetro UV-vis em 554 nm, que é o pico máximo de absorvância do corante.

O objetivo da operação na coluna foi verificar o potencial de aplicação do adsorvente em sistemas contínuos de tratamento, os quais são mais comuns em aplicações no cenário industrial, evidenciando a máxima remoção de adsorvato no ambiente estudado e calculando qual o tempo de ruptura ideal em cada caso.

5.2.7. Caracterização do material saturado

A caracterização do material saturado foi realizada utilizando FTIR, MEV e microscopia óptica. Uma amostra de cerca de 0,3 g do adsorvente saturado com RhB a 10 ppm, foi seca em estufa a 60 °C por 24 h e condicionada em um eppendorf para realização das análises pertinentes.

5.2.8. Produção do hidrocarvão

O biocarvão foi produzido de forma hidrotérmica, segundo metodologia adaptada de (JUNG, LEE e LEE, 2018), utilizando 5 g do adsorvente saturado com RhB a 10 ppm, embebido em 50 mL de água destilada e sob agitação por 30 min. Após essa etapa, o material foi transferido para um reator do tipo autoclave com vaso forrado de PTFE e mantido em estufa por 24 h a 180 °C. Após reação, o hidrocarvão formado foi lavado com água destilada em um sistema de filtração a vácuo, até que o líquido residual não apresentasse coloração. Após essa etapa o hidrocarvão foi levado para calcinação em mufla a 300 °C por 2 h. Por fim o material foi macerado em um almofariz e submetido aos testes de adsorção e caracterização.

5.2.9. Caracterização do hidrocarvão

O hidrocarvão produzido foi caracterizado, por meio de análise do potencial de carga zero (pHpzc), FTIR e Microscopia óptica.

5.2.10. Teste de afinidade e Ensaio de toxicidade

Para os testes de afinidade, foram utilizadas 0,1 g do hidrocarvão, 50 mL de solução RhB a 10 ppm, o material foi posto sob agitação em shaker a 150 rpm por 16 h e mantido a 30 °C, repetindo as condições do ponto de melhor desempenho obtido com a cápsula do kapok. Além disso, foi verificada a influência do pH no processo adsorptivo.

Para o uso do material como condicionante de solo foram realizados testes de toxicidade nesse meio utilizando sementes de tomate rasteiro Rio Grande- 265- *Solanum Lycopersicum*, contendo 96 % de taxa de germinação e 99,8 % de pureza. Utilizando uma cuba de germinação com 200 células, foi calculada a quantidade de terra preparada necessária para preencher uma célula. Para isso, separou-se uma célula da cuba de germinação e inseriu-se a quantidade de terra necessária para enchê-la, após isso a massa de terra foi pesada em balança analítica. Com a quantificação de massa de terra necessária, foi calculada a quantidade equivalente de hidrocarvão para compor os percentuais de 4, 6 e 10%, segundo a Equação 22 e a composição de cada célula foi definida pela Equação 23. O sistema foi composto por quatro repetições em cada nível e um branco, onde não havia percentual de hidrocarvão. O plantio foi realizado inserindo duas sementes de tomate em cada célula e rega foi realizada diariamente com 1 mL de água destilada.

$$M_b = M_t * \%b \quad (22)$$

$$M_c = M_t * (1 - \%b) + M_b \quad (23)$$

Onde: M_b é a massa do hidrocarvão em (g), M_t é a massa de terra (g), % b é o percentual de hidrocarvão determinado e M_c é a massa de composição de cada célula em (g).

6 RESULTADOS

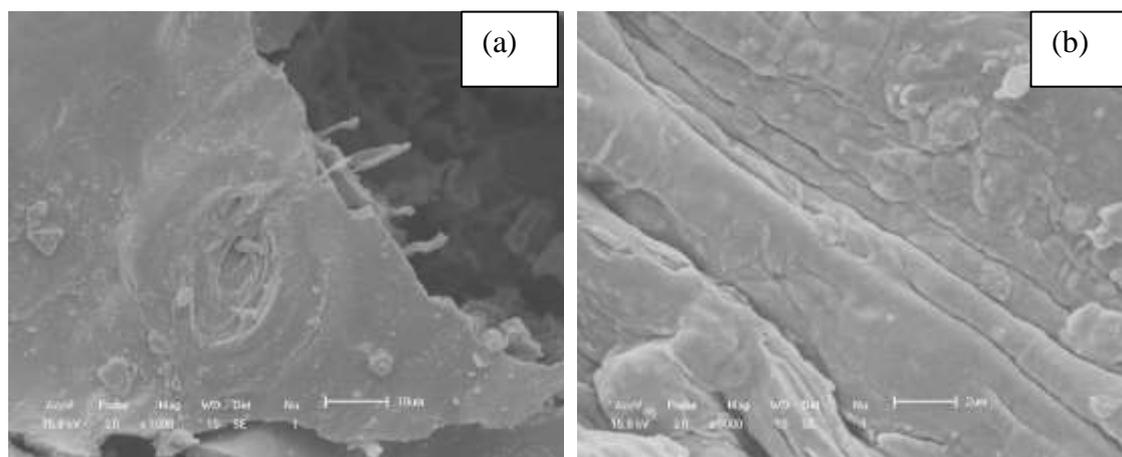
Este capítulo destina-se à apresentação dos resultados obtidos nos testes de caracterização e ensaios adsorptivos. Com isso, são expostas as observações a respeito do potencial adsorptivo da vagem do kapok e as perspectivas diante das respostas obtidas.

6.1. Caracterização do material *in natura*

6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 12, magnificada em 1000 e 5000 vezes, pode-se evidenciar as características da região externa do material.

Figura 12 - Estrutura topográfica externa da vagem do kapok, em (a) estrutura topográfica foi magnificada em 1000 vezes e em (b) 5000 vezes.

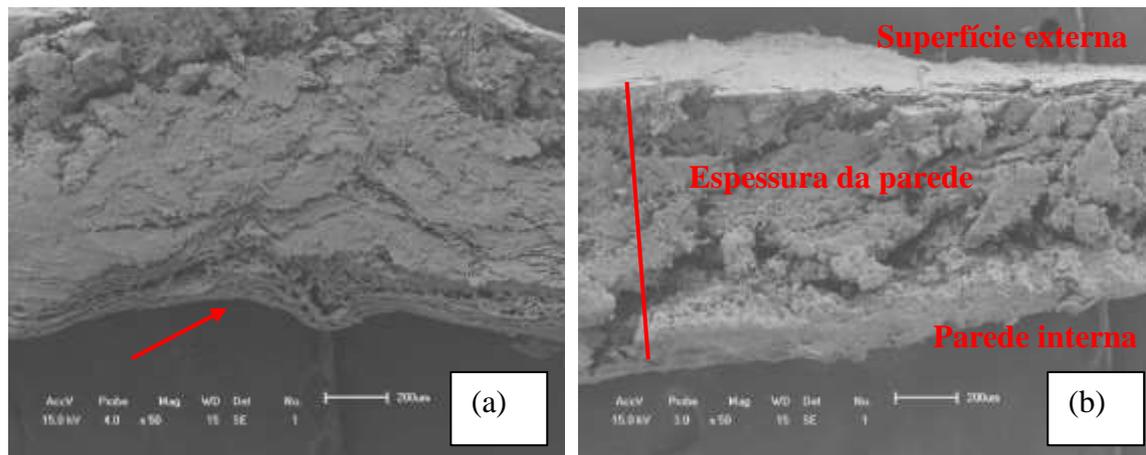


Fonte: Autor, 2022.

Conforme a Figura 12 (a), foi observada a presença de poucos poros fechados e tecido vegetal aglomerado, formando pequenos cálculos superficiais. Na Figura 12 (b), nota-se a presença de curvaturas, ranhuras e elevada rugosidade. Por se tratar de uma vagem e possuir a função de proteger o fruto as características topográficas indicam aspecto ceroso na superfície, que possui intuito de impermeabilizá-lo.

A Figura 13, sob magnificação de 50 vezes, evidencia as características da parede da vagem, referentes à formação da espessura de sua casca.

Figura 13 - Vista lateral da vagem do kapok sob magnificação de 50 vezes em (a) e (b).

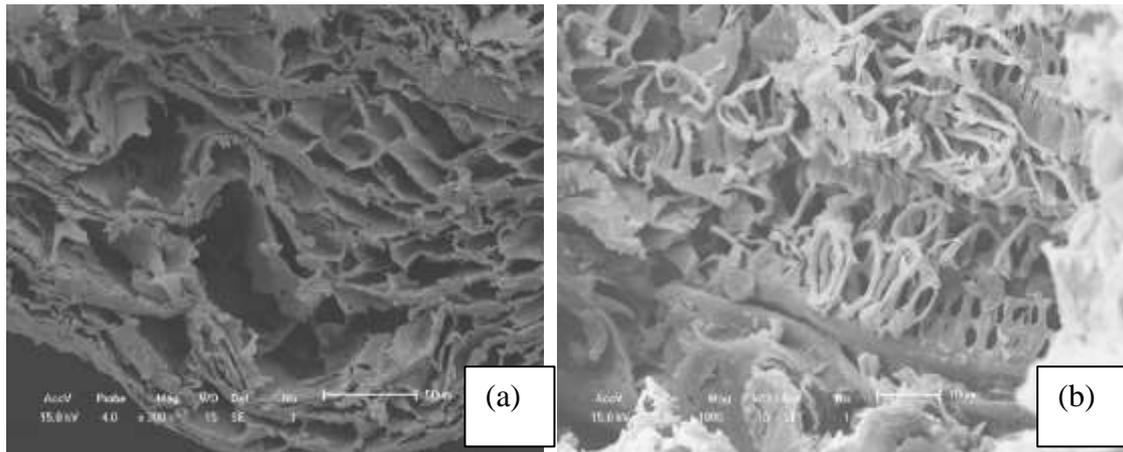


Fonte: Autor (2022).

Observando a Figura 13 (a) e (b), constata-se que, desde o processo de formação de espessura da vagem, há a presença de compactação e sobreposição de camadas de tecido vegetal que vai da superfície externa até a parede interna da vagem, com cerca de 800 μm , sendo possível observar a formação de vacâncias, indicado pela seta vermelha em (a). Percorrendo a espessura da parede em (b) observa-se que as características topográficas da vagem só tendem a modificar quando atinge a sua parede interna, ou seja, quando ocorre o contato com as fibras kapok. Isso sugere que a cápsula do kapok possui características estruturais distintas de fora para dentro. O aspecto ceroso observado na superfície externa, não fica tão evidente na conformação da estrutura lateral, já que o adensamento do tecido não é uniforme, devido ao esfrelamento das placas, elevada rugosidade e presença de fendas, sugerindo a formação de poros nessa região, onde tais espaçamentos porosos possuem tamanho médio entre 2 e 10 μm .

Na Figura 14 (a) e (b), evidenciamos as características topográficas da vagem na região que fica diretamente em contato com as fibras da paina.

Figura 14 - Parede interna da vagem, magnificada em 300 x em (a) e 1000 x em (b).

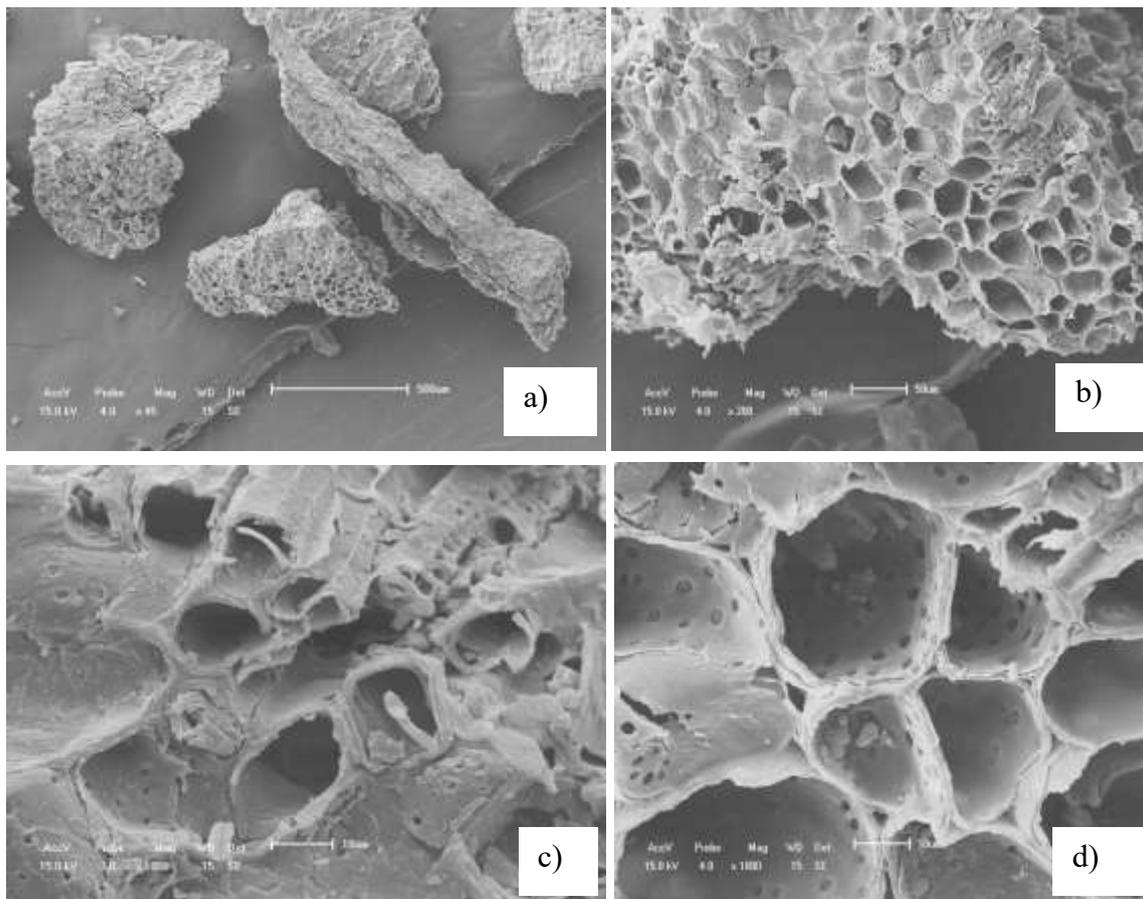


Fonte: Autor (2022)

Na superfície interna da vagem é observada a formação de cavidades compostas por placas finas empilhadas e conectadas, semelhantes a folhas sobrepostas. Além disso ocorre a presença de estruturas circulares, cilíndricas e espiraladas de comprimentos variados, muito provavelmente para sustentação do material fibroso que envolve as sementes. Tais sobreposições e estruturas proporcionam cavidades entre 5 e 10 μm , sugerindo a possibilidade de preenchimento desses arca-bouços por espécies químicas em um processo adsor-tivo. Diante das zonas sobrepostas, rugosidade e formação de vacâncias denotam um caráter de elevada área superficial para a vagem do kapok.

Na figura 15 está disposta a estrutura topográfica da cápsula do kapok após o processo de trituração e classificação em 35 mesh. Em 15 a) observou-se que embora o material tenha sido triturado e classificado, o adsorvente apresenta geometria e tamanhos variados, alguns grânulos menores com estruturas prismáticas e outros maiores, estreitos e alongados, tal característica pode ter sido adquirida devido a passagem das estruturas mais alongados na posição vertical pela malha das peneiras. Foi possível observar que o processo de trituração e classificação foi extremamente benéfico para o material adsorvente uma vez que aumentou a área superficial do material e distribuição de poros.

Figura 15 - Micrografias da estrutura topográfica do adsorvente triturado e classificado em 35 mesh sob magnificação a) 45 x, b) 200 x e 1000 x em c) e d).



Fonte: Autor, 2022.

Na figura 15 b), sob uma magnificação de 200 vezes, pode-se constatar a presença de diversos poros ao longo de toda a superfície da cápsula do kapok, sugerindo que a trituração possibilitou a desobstrução de diversos poros que anteriormente poderiam estar obstruídos devido o adensamento das placas que compunham a parede estrutural da vagem. Em 15 c) fica evidente que além do surgimento dos poros, também ocorreu a preservação de estruturas já evidenciadas anteriormente, como os espirais de sustentação do kapok.

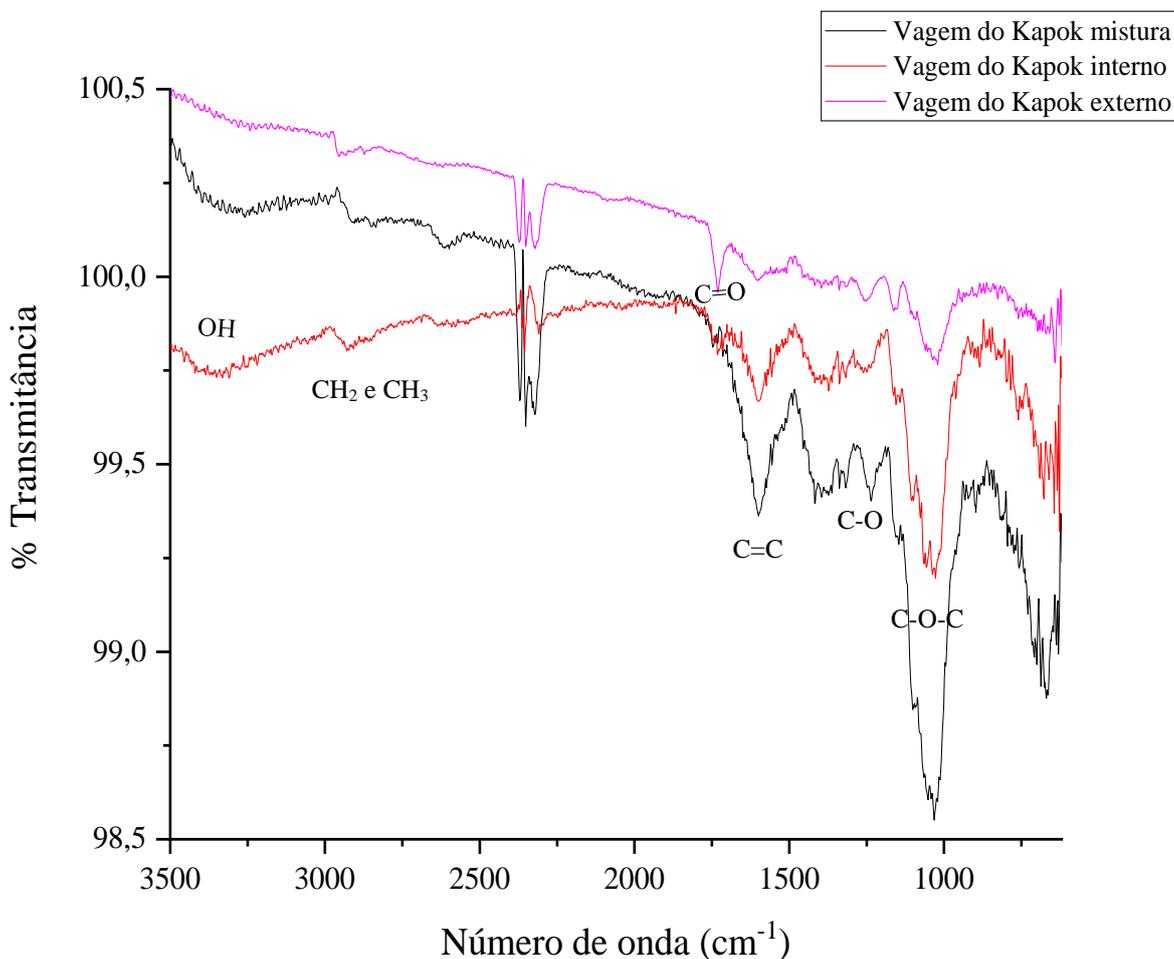
Uma das observações mais importante da cápsula do kapok esta apresentada em 15 d), nessa micrografia foi observado a presença de pequenos poros, com cerca de $1\ \mu\text{m}$, dentro dos poros maiores, entre 10 e $50\ \mu\text{m}$, o que configura uma infinidade de possibilidade de preenchimento por substancias químicas de variados tamanhos em seu interior, sugerindo um elevado potencial adsortivo através do preenchimento dos espaços vazios.

6.1.2. FITR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tornou clara a identificação de diversos grupos funcionais presentes na região externa, interna e na mistura da vagem triturada, bem como a intensidade de ocorrência e avaliação das consequências da mistura, conforme Figura 16.

No espectro, notou-se o surgimento de uma banda característica em torno de 3410 cm^{-1} , correspondente a estiramentos do grupo hidroxila (OH), que está muito presente em materiais lignocelulósicos e denota a possível presença de compostos fenólicos, alcoólicos e até de umidade na amostra. Tal banda ocorre de forma mais intensificada na parte interna e na mistura da vagem triturada. A banda de transmissão que vai de 2914 até 2920 cm^{-1} sugere a presença de grupos correspondentes a ligações do tipo CH_2 e CH_3 , que também estão presentes na estrutura da paina e são associados às ceras superficiais, e diante disso, a maior ocorrência da mesma se dá na região de contato entre paina e vagem (OLIVEIRA, et al..., 2020).

Figura 16 - Espectro de absorção no infravermelho para a vagem do kapok, superfície externa, interna e a mistura.



Fonte: Autor (2022).

Nas mediações de 1730 cm^{-1} , ocorre a presença de estiramentos do grupo carbonila (C=O), levando a acreditar que o material pode ser composto por cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos originários da lignina e grupo acetil no xilano. Tal grupo foi observado em maior intensidade na estrutura externa da vagem, corroborando com a informação de que ocorre uma camada cerosa na superfície externa da vagem com intuito de proteção e impermeabilização do fruto. Além disso, em torno de 1600 cm^{-1} , estão indicados os grupamentos C=C que podem sugerir a presença de anéis aromáticos, além da presença de água estando em maior intensidade na parte interna e mistura da vagem (TRAN, CHAO e YOU, 2017 b; OLIVEIRA et al., 2020). Esses picos característicos de

materiais lignocelulósicos estão presentes em ambas as estruturas do fruto da paineira, ou seja, tanto na vagem, quanto no kapok/paina, embora sob intensidades diferentes.

Foram também observados em torno de 1245 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , interação entre C-O, apresentando dobramentos e deformação axial assimétrica, respectivamente (OYEKANMI et al., 2019 b). É possível também que ocorra a presença de hidrocarbonetos e polissacarídeos, que pode corresponder ao alongamento da piranose C-O-C em 1050 cm^{-1} (MATIAS, OLIVEIRA, GEREMIAS e STOLBERG, 2020).

Estas bandas sinalizam a presença de grupos polares importantes no bioissorvente, os quais podem interagir fortemente por ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, ou compostos que possuam grupamentos O-H e N-H em sua estrutura química. (OLIVEIRA et al., 2020).

A Tabela 2 apresenta as atribuições dos grupos funcionais de acordo com o intervalo do número de onda para as regiões da vagem do kapok.

Tabela 2: Grupos funcionais do espectro de FTIR da vagem do kapok

Número de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais	Vagem do kapok		
		Parede externa	Parede interna	Mistura do material triturado
3410	OH-	-	3419	3414
2920	CH ₂ e CH ₃	2924	2929	2918
1730	C=O	1735	1732	1747
1600-1450	C=C e H ₂ O	1633	1600	1600
1245	C-O	1261	1251	1249
1050	C-O-C	1056	1037	1051

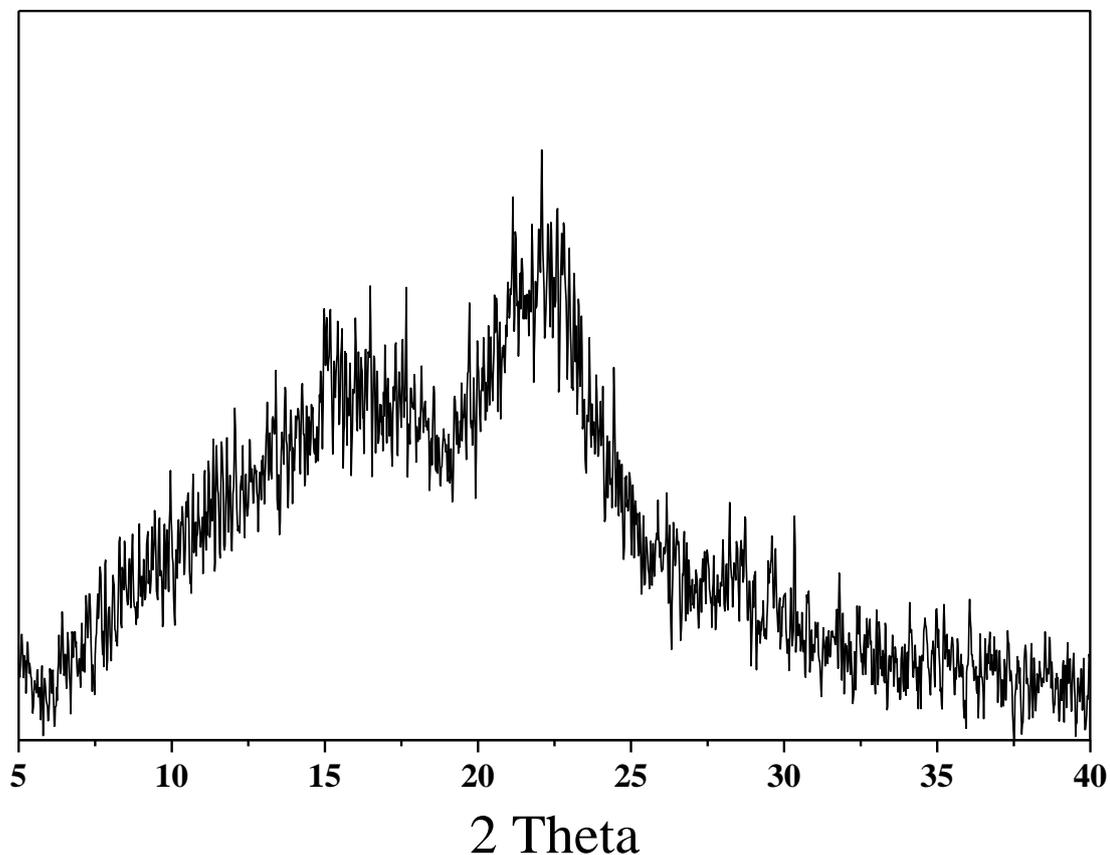
Fonte: Autor (2022).

6.1.3. DRX

Na Figura 17 é apresentada a análise da difratometria de raio X realizada na vagem do kapok. O padrão de DRX do adsorvente mostra os efeitos de sua baixa

crystalinity, and the presence of noises evidence more the amorphous bands contained in the natural materials.

Figura 17 - Difractometria de Raio X da cápsula do kapok misturada, triturada e padronizada em 35 mesh



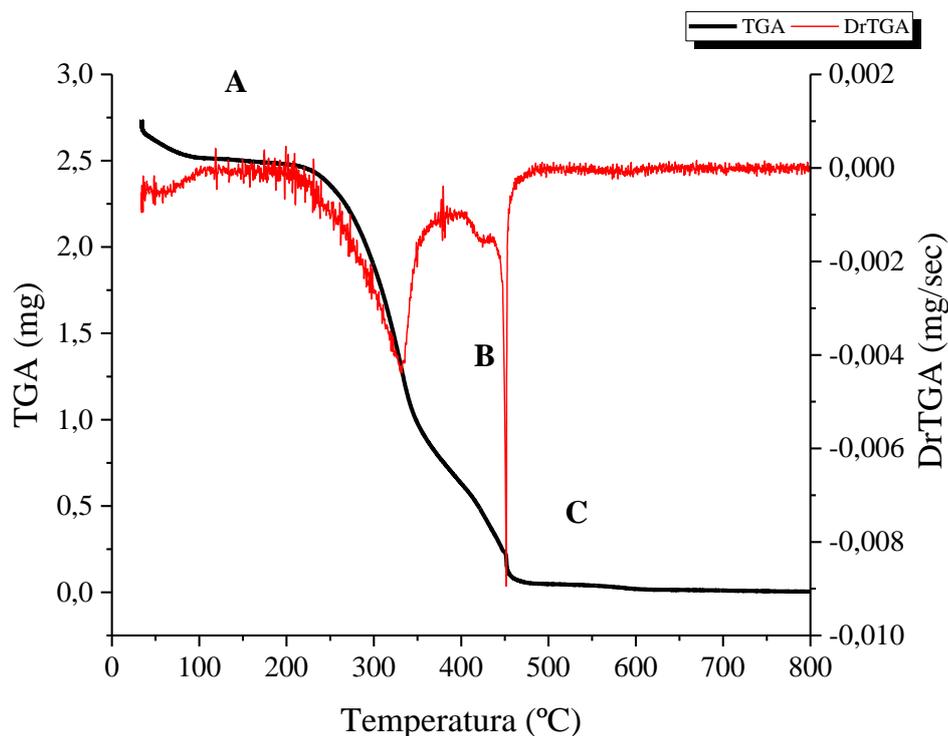
Fonte: Autor (2022).

A presença de dois picos na região dos ângulos de Bragg de intensidade do sinal em 2 theta em torno de 16° e 22° , são característicos de materiais lignocelulósicos. A irregularidade e largura dos picos enfatiza os arranjos irregulares dos átomos, que evidencia o arranjo amorfo do material (CORREIA, BARROS, MARINHO, CLERICUZI e SOUZA, 2020).

6.1.4. Análise Térmica (TGA/DTG)

Ao ser submetida ao calor sob fluxo de ar de 50 mL/min, a amostra de 2,75 mg da vagem do kapok forneceu resposta da perda de massa, como observado na Figura 18 a seguir.

Figura 18 - Termogravimetria da amostra da casca da vagem do kapok (TGA) em preto e sua derivada (DTG) em vermelho.



Fonte: Autor (2022).

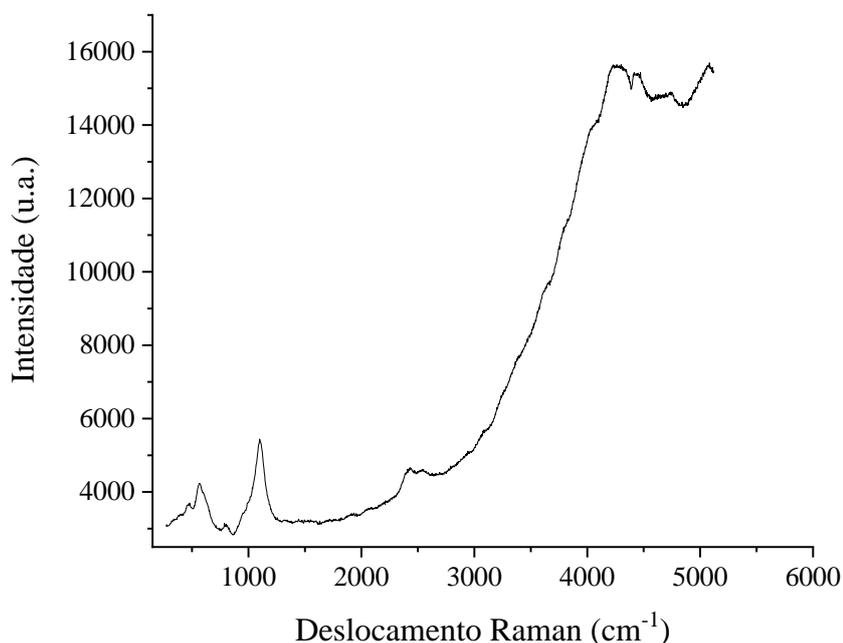
Dentro da delimitação da zona (A), observou-se que a curva TGA indicou uma pequena perda de massa entre 50 e 100 °C, em que esse intervalo geralmente está associado a eliminação de umidade (H₂O) do sistema e poucas frações voláteis de hidrocarbonetos superficiais. Na zona (B), uma outra perda de massa foi percebida entre 200 e 350 °C, degradando cerca de 65% do material. Nesta região a decomposição está ligada a hidrocarbonetos saturados e insaturados, ésteres e ácidos carboxílicos, bem como a degradação de hemiceluloses (DRAMAN, DAIK e MOHD, 2016). Passando dos 350 °C, ocorre a degradação das celuloses, e entre 400 e 600 °C são observadas as degradações dos anéis aromáticos de carbono. Além disso, foi observado que entre 350 e 450°C cerca

de 86% da massa restante foi decomposta, sendo correspondente a cerca de 26% da massa total (YAO et al., 2008; DRAMAN et al., 2014). Diante dos intervalos de resistência e de operação do processo adsorptivo, o material dificilmente seria afetado por alterações térmicas.

6.1.5. RAMAN

Na Figura 19 observa-se o espectro de Raman de uma amostra da cápsula do kapok triturada, com a presença de bandas características de material lignocelulósico. Um ombro de baixa intensidade, com a presença de duas bandas em 470 e 562 cm^{-1} indicam a presença de compostos de celulose e hemicelulose (GUNDUZ et al., 2016).

Figura 19 - Espectro de Raman da cápsula do kapok, triturada e padronizada via série de peneiras em 35 mesh.



Fonte: Autor, 2022.

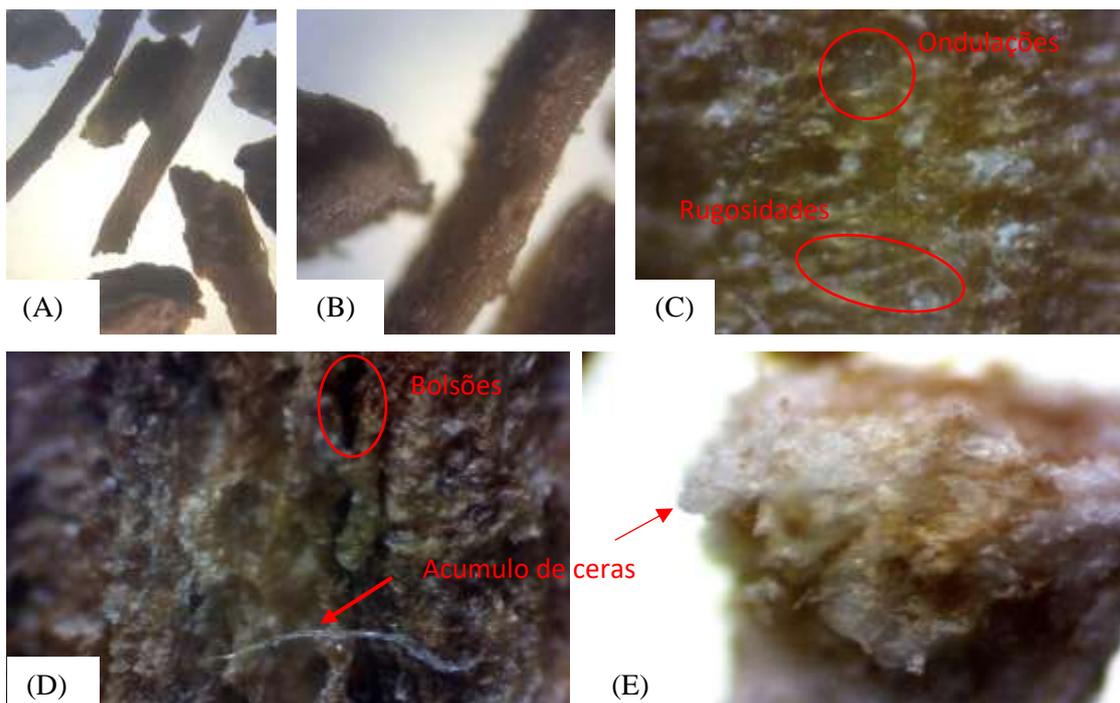
Em 787 cm^{-1} uma banda de baixa intensidade pode ser atribuído às vibrações de compostos alcoólicos, cetônicos e aldeídos (TWARDOWSKI e ANZENBACHER, 1994). Próximo 1098 cm^{-1} sugere-se a existência de vibrações relacionadas a ligações do tipo CH e COH e nas imediações de 2500 e 4000 cm^{-1} a existência de bandas moderadas

e amplas relacionadas às vibrações de alongamento de CH, CH₂ e OH, respectivamente (TWARDOWISKI e ANZENBACHER, 1994; PARADKAR e IRUDAYARAJ, 2001; BARRERA, LOSADA e -HERNÁNDEZ, 2013). A natureza amorfa do material foi evidenciada uma vez que as bandas apresentadas possuem baixa nitidez e intensidade.

6.1.6. Microscopia Óptica

Com as imagens de microscopia óptica foi possível observar a composição microscópica do adsorvente triturado e o aspecto superficial da capsula da vagem do kapok, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Imagens de microscopia óptica da capsula do kapok triturada e padronizada em 35 mesh. Em (A) e (B) magnificada em 40 vezes; (C), (D) e (E) sob magnificação de 160 vezes.



Fonte: Autor, 2022.

Observando a Figura 19 em (A) e (B), a composição mista do material adsorvente triturado apresentou geometrias distintas. É possível observar que algumas estruturas se mostraram com geometria alongadas, similares a prismas quadrangulares, enquanto outras são formadas por pequenos grânulos com forma mais cilíndrica. Embora o material analisado tenha sido padronizado em peneira de 35 mesh, notou-se uma variedade de

tamanhos e formas no adsorvente. Tal situação pode ter sido originada pela passagem dos grãos mais alongados na malha da peneira na posição vertical, que embora apresentem tamanhos e formas distintas, devem possuir diâmetros similares.

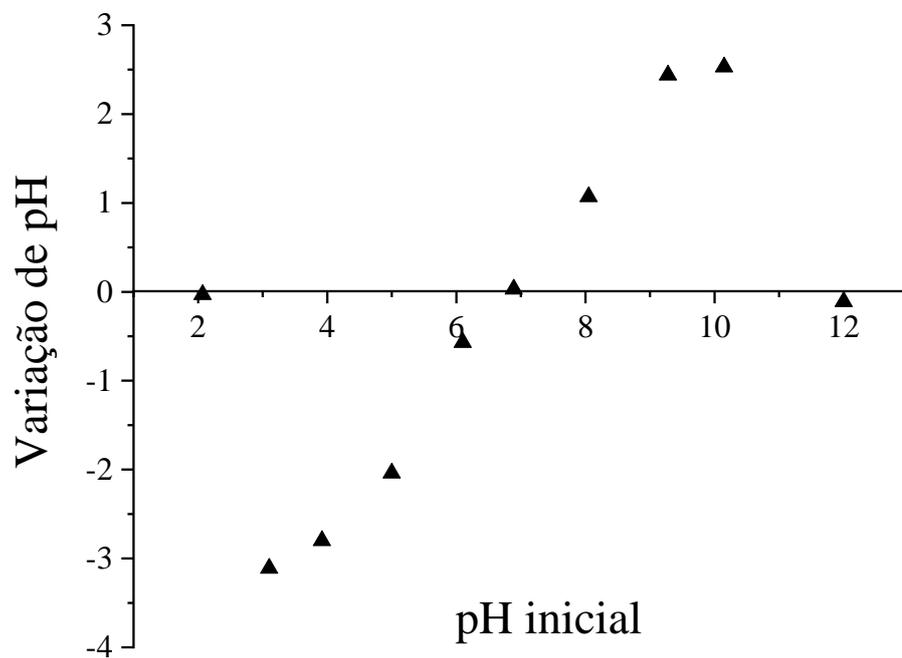
Na Figura 20 em (C), (D) e (E) é observada a irregularidade da superfície do adsorvente, toda recoberta por ondulações, rugosidades e bolsões. Além disso, fica evidente a presença de uma película cerosa que recobre toda a superfície do material, que em alguns pontos acumula de forma tão severa que ocorrem projeções do material ceroso para fora da superfície do adsorvente, como pode ser constatado na Figura 20 (D) e (E). Tais características corroboram com os achados observados nas imagens de MEV do material adsorvente.

6.1.7. pH PCZ

Na Figura 21, é possível observar que a região de neutralidade do material ocorre quando o pH gira em torno de 6,8. Neste caso, quando o pH da solução for superior a 6,8 a superfície do material estará carregada negativamente e quando a solução em questão apresentar valores de pH inferiores ao pH PCZ, ocorrerá a protonação da superfície.

Diante disso, ao entrar em contato com a Rodamina B, que é um corante catiônico, o processo adsorptivo tenderá a ser favorecido quando a superfície do material estiver carregada eletronegativamente, ou seja, em regiões onde o pH básico, tornando sua superfície desprotonada, diminuindo as forças de repulsão eletrostáticas.

Figura 21 - Análise do pH do Potencial de Carga Zero (pH PCZ) da cápsula do kapok, em solução de 0,05 mol/L de NaCl.

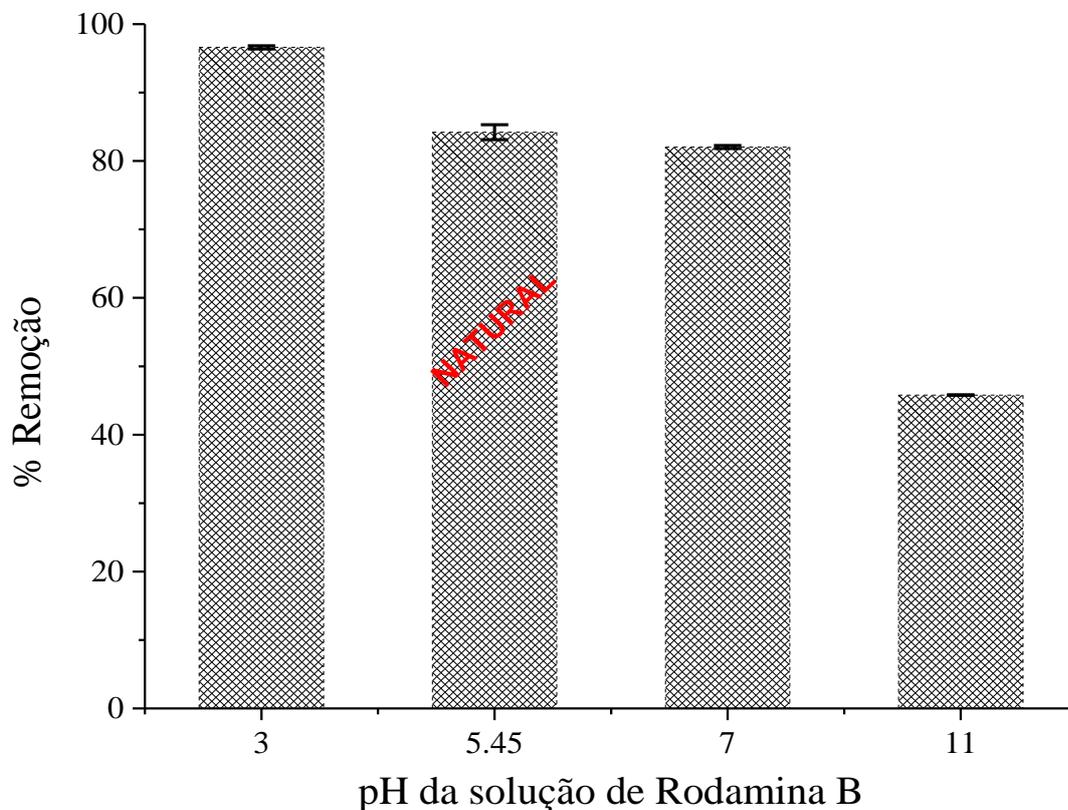


Fonte: Autor (2022).

6.1.8. Ensaio de afinidade

Diante das informações obtidas no estudo de potencial de carga zero, deu-se início ao estudo de afinidade. Foi observada forte interação do material adsorvente com o poluente nas faixas de pH utilizadas, conforme Figura 22.

Figura 22 - Estudo da influência do pH da solução no processo adsorptivo e avaliação da afinidade entre o adsorvente (cápsula do kapok) e o adsorvato (Rodamina B) em meio aquoso.



Fonte: Autor (2022).

O percentual de remoção foi de 96,57 %, 84,2%, 82,03 % e 45,78%, para os pH 3; 5,45 (natural); 7 e 11 respectivamente. Embora se trate de um corante catiônico, observa-se que o processo adsorptivo foi intensificado em pH 3, enquanto em pH 11 foi reduzido, levando a acreditar que a estrutura molecular do corante Rodamina B, interagiu com diferentes grupos funcionais presentes na superfície do material em cada uma das regiões de pH aplicados. De acordo com dados do FTIR, o adsorvente possui estiramentos do grupo hidroxila, CH₂ e CH₃ e estiramentos do grupo carboxílico (pK_a ~5), levando a crer que o material pode ser composto por cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos originários da lignina e, neste caso, o pH ácido favorece a dissociação da carboxila, deixando livre as cargas negativas, e promovendo a interação com os grupos de amina terciária do adsorvato (Rodamina B), que em pH baixo encontra-se protonada e com os oxigênios presentes na cápsula através de ligações de hidrogênio. No entanto, o corante

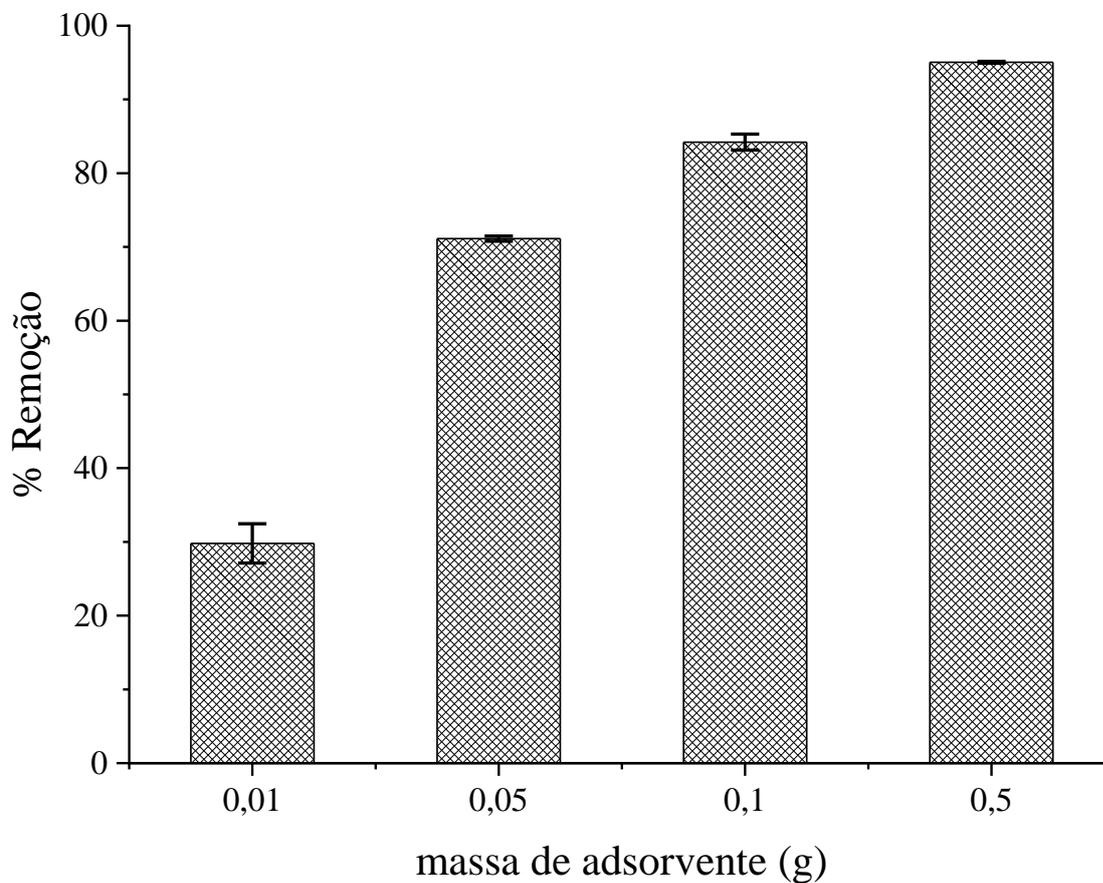
Rodamina B possui a característica de modificar a carga em função do pH aplicado. Diante disso, foi observado que em pH básico houve menor remoção de corante devido a uma possível maior repulsão entre os grupos funcionais presentes na superfície do material e o adsorvato.

Em pH alto ocorre a desprotonação do ácido benzóico na Rodamina B, e essa dissociação promove a mudança da carga do corante de positiva para negativa. Além disso, nessa faixa de pH tendem a ocorrer as dissociações das hidroxilas fenólicas ($pK_a \sim 10$) do material portanto, é possível que tenha ocorrido uma maior repulsão entre as cargas reduzindo a interação entre adsorvente e adsorvato. Ainda assim, foi observada certa interação entre a Rodamina B e a cápsula do kapok em pH 11, sugerindo que possam ter ocorrido interações por Van der Waals, dipolo-dipolo e dipolo-induzido com as regiões apolares e ligações de hidrogênio entre o COO^- e as hidroxilas alcoólicas dos açúcares (pK_a entre 15-16), proporcionando um percentual de remoção satisfatório. Para os demais estudos, foi escolhido o pH natural da solução de Rodamina B, uma vez que este apresentou resultados similares ao pH 3 e, por não ser necessário ajuste, tende a onerar menos o processo de adsorção como um todo, uma vez que reduz uma etapa no tratamento de efluentes.

6.1.9. Ensaio de massa e concentração

Observado o estudo de afinidade, foi verificado que em todas as faixas aplicadas de pH os resultados de interação foram satisfatórios, principalmente em pH natural, com remoção superior a 80%. Diante disso, optou-se por verificar a influência da quantidade de adsorvente no processo de remoção de corante sob este pH, com o resultado obtido apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Estudo da variação da massa de adsorvente e performance adsortiva da cápsula do kapok frente a solução Rodamina B em concentração de 10 ppm em pH natural (pH = 5,45).



Fonte: Autor, 2022.

Pode-se observar que nas massas aplicadas o maior percentual de remoção ocorreu com a maior massa de adsorvente, 0,5g, chegando a 95% de remoção do corante. Analisando a Tabela 3, nota-se o quanto os incrementos de massa interferem no percentual de remoção.

Tabela 3 : Efeito do incremento de massa na remoção e capacidade adsorvente

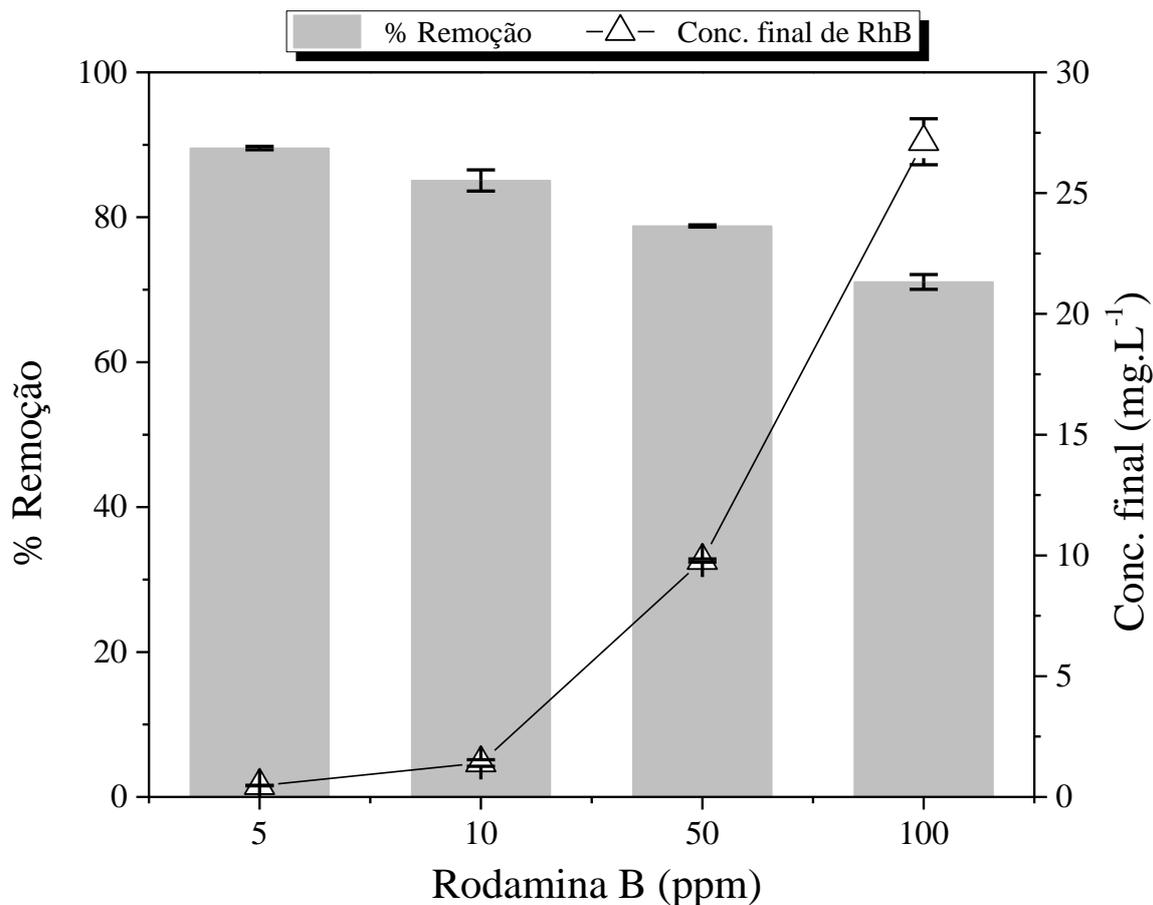
Massa de adsorvente	Incremento de massa	Aumento na remoção de corante	q_{Ads} mg.g⁻¹
0,01 g	5x	41%	8,61
	10x	54,4%	4,42
	50x	65,21%	0,91

Fonte: Autor, 2022.

Por se tratar de um adsorvente natural e de baixo custo, o incremento da massa melhora significativamente a remoção de corante, e aumentando a massa de 0,01 g para 0,05 g a remoção de corante passou de 29 para cerca de 70%; quando a massa de 0,05 g passa para 0,1 g a remoção vai de 70 para 83%. No entanto, comparando as massas de 0,1 e 0,5 g, observa-se que o aumento do percentual de remoção foi de apenas 10,83%, ou seja, de 83 para cerca de 94%, tal redução da capacidade adsorvente do material pode estar associada à aglomeração das partículas do adsorvente em solução, uma vez que a maior concentração de material sólido disperso em solução, aliada à baixa rotação do sistema de agitação em batelada pode ter corroborado para a ineficiência na transferência de massa do adsorvato até a superfície do adsorvente, não sendo possível vencer a camada limite e reduzindo o contato entre as fases, conseqüentemente minimizando a capacidade adsorvente do material e o percentual de remoção.

Diante disso, a escolha da massa de 0,1 g para os demais ensaios foi justificada pelo desempenho expressivo, reduzindo a concentração final da solução de 9,14 para apenas 1,43 mg.L⁻¹. Além disso, embora a capacidade adsorvente do material com 0,01 g tenha sido de 39,29 mg.g⁻¹, a concentração final de Rodamina B em solução ficou elevada quando comparada com os demais resultados, em cerca de 6,41 mg.L⁻¹. Utilizando 0,1 g de material adsorvente e o pH natural da solução, foi avaliada a interferência da concentração do corante no processo adsorvente, como pode ser observado na Figura 24, sob variações de 5, 10, 50 e 100 ppm.

Figura 24 - Estudo de influência da concentração de Rodamina B na capacidade adsortiva da cápsula do kapok



Fonte: Autor (2022).

De acordo com a Figura 24, o percentual de remoção calculado foi de 89 % para 5 ppm, 85 % em 10 ppm, 78% com 50 ppm e 70 % em 100 ppm. Pode-se então observar que esse valor foi significativamente alto mesmo diante das concentrações mais elevadas, levando a crer que o processo adsortivo foi melhorado quando houve a elevação da concentração de corante. Diante das características topográficas da vagem do kapok, supõe-se que a maior concentração de adsorvato em solução, melhorou o processo adsortivo, devido o possível preenchimento de sítios ativos presentes nos poros e arcabouços da superfície interna do adsorvente, uma vez, um maior quantitativo de moléculas está percorrendo o sistema. A capacidade adsortiva do material medida está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Capacidade adsortiva da vagem do kapok frente a Rodamina B para concentrações variadas.

Concentração inicial (mg.L⁻¹)	Concentração final (mg.L⁻¹)	q Ads (mg.g⁻¹)
5	0,47	2,01
10	1,408	4,01
50	9,78	18,18
100	27,12	33,34

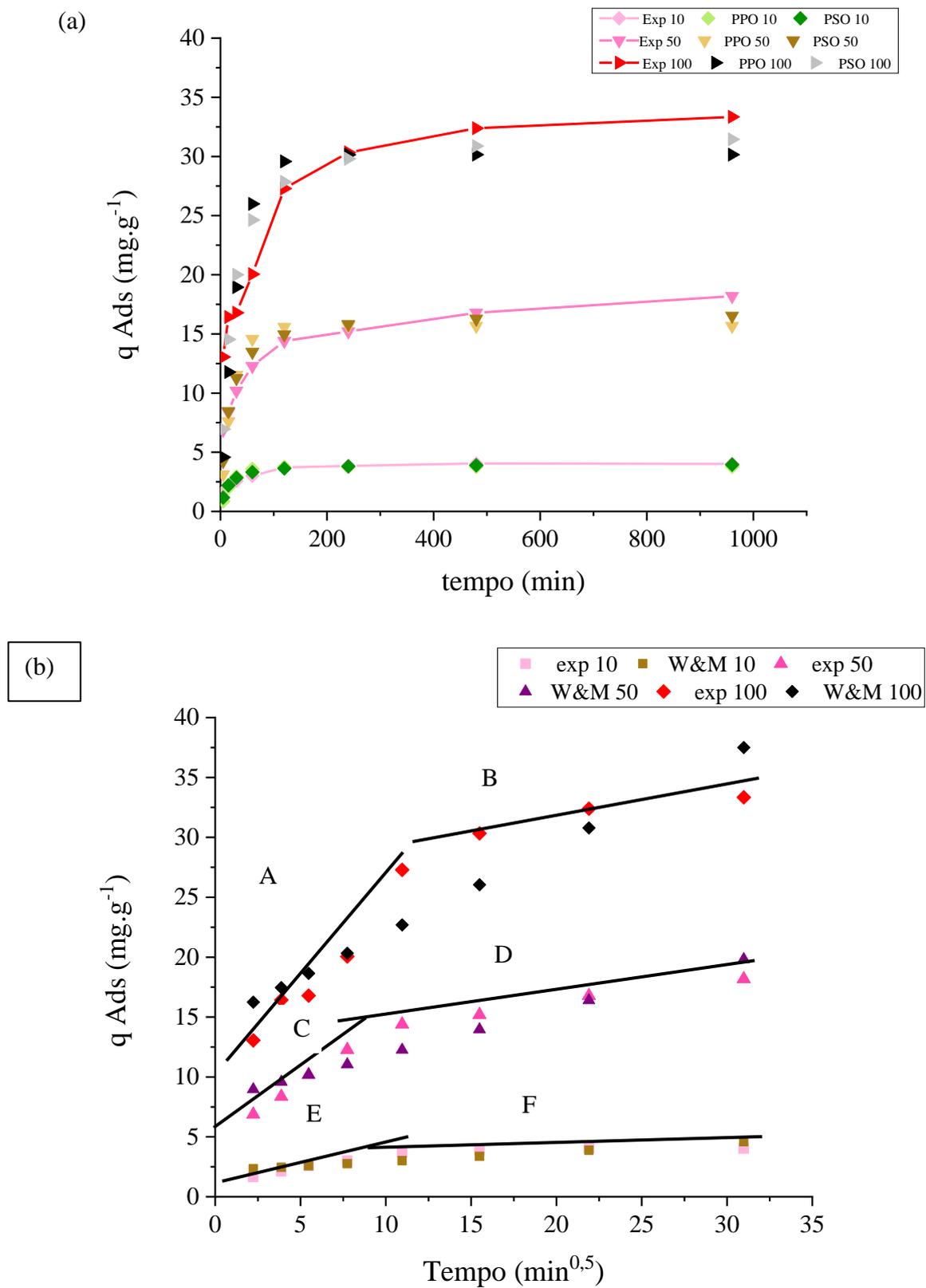
Fonte: Autor (2022).

De acordo com a Tabela 4, constatou-se que a capacidade adsortiva da casca da vagem aumentou consideravelmente com o aumento da concentração do corante, e tal situação pode estar ligada ao maior contato entre as fases, uma vez que o aumento das moléculas de adsorvato em solução pode ter proporcionado distribuição mais uniforme por toda superfície e poros do adsorvente, contribuindo para formação de novas ligações ou interações nos sítios ativos disponíveis.

6.1.10. Estudo cinético

As curvas cinéticas experimentais de adsorção da vagem do kapok, bem como os ajustes cinéticos, estão apresentados na Figura 25 a seguir:

Figura 25 - Ajuste cinético PPO e PSO em (a) e Weber & Morris em (b).



Observando as curvas experimentais da Figura 25 (a) nas soluções 10, 50 e 100 ppm, constatou-se que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 400 min de contato. Em 240 min foi alcançada cerca de 90 % da capacidade máxima de adsorção nos três ensaios realizados, com valores de 3,84; 15,19 e 30,33 mg.g⁻¹ para 10, 50 e 100 ppm respectivamente. Em 120 min cerca de 80 % da capacidade máxima adsortiva foi atingida, e em apenas 60 min, mais de 60 %. Tais respostas estão no mesmo patamar de outros estudos referentes à remoção de Rodamina B, conforme podem ser observados na Tabela 5.

No modelo de Weber e Morris, Figura 25 (b), foram observadas a formação de dois segmentos de reta em cada das concentrações analisadas especificadas em A e B; C e D; E e F, para 100, 50 e 10 ppm respectivamente e nenhuma das retas intersectam o eixo x.

Tabela 5: Comparações de estudos adsorptivos para remoção de Rodamina B.

Adsorvente	Ci RhB (mg/L)	Dosagem de adsorvente (g)	Remoção (%)	Tempo de eq. Na conc. testada (min)	Qm (mg.g ⁻¹)	Referência
C. A de açúcar branco	50	0,08	98	12	123,46	XIAO, et al., (2020)
Microesferas de carbono enxertadas com poliamida	5	0,02	90	60	19,9	SALEN e ALI, (2018)
Casca de laranja modificada	20	0,01	48,87	60	3,58	OYEKANMI, et al., (2019 b)
Microalga <i>Chorella pyrenoidosa</i>	100	0,1	20	120	29,26	ROSA, et al., (2018)
Cápsula do kapok	100	0,1	70	400	33,34	Este trabalho

Fonte: Autor, 2022.

Comparada aos demais materiais adsorventes, observa-se que a vagem do kapok apresentou performance similar, e até superior, em relação aos adsorventes sintéticos. Embora o tempo de equilíbrio seja elevado, o fato de o material estar *in natura* reduz custos de forma considerável ao processo, que frente a concentrações elevadas de corante apresentam eficiente grau de remoção. Além disso, a velocidade do processo, ainda que em condições controladas, sugere que o material pode ser aplicado como adsorvente em escala maior para este corante.

Avaliando os ajustes aos modelos de adsorção, constatou-se que para as três concentrações aplicadas, o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção

Concentração (ppm)	Pseudoprimeira Ordem				
	R ²	Erro relativo médio (%)	q _e (mg/g)	k1 (l/min)	χ ²
10	0,857	13,014	3,764	0,051	0,995
50	0,811	15,92	15,66	0,044	0,811
100	0,795	20,145	30,154	0,033	0,006
	Pseudosegunda Ordem				
	R ²	Erro relativo médio (%)	q _e (mg/g)	k2 (mg/g.min)	χ ²
10	0,937	7,74	3,996	0,021	0,999
50	0,904	9,94	16,779	0,004	0,956
100	0,859	14,30	32,04	0,001	0,409
	Weber & Morris				
	R ²	Erro relativo médio (%)	Kd	C	χ ²
10	0,715	14,36	0,078	2,156	0,999
50	0,858	11,17	0,377	8,127	0,985
100	0,836	11,44	0,739	14,594	0,879

Fonte: Autor, 2022.

Os modelos de pseudoprimeira ordem e de Weber e Morris não apresentaram bom ajuste diante de R^2 inferior a 0,86, com erros médios relativos entre 11 e 20%. No entanto, pelos valores de χ^2 , se leva a crer que embora o ajuste não tenha sido ideal, a flutuação dos dados experimentais e do modelo não divergem de forma considerável. O modelo pseudosegunda ordem obteve o melhor ajuste, com R^2 superior 0,86, e erros relativos médios mais baixos nas três concentrações de estudo, e da mesma forma, o valor χ^2 baixo corrobora com a aproximação dos dados.

Diante dos ajustes não é possível inferir uma única forma para explicar o comportamento adsorptivo do biossorvente, já que: No caso do ajuste PPO, este é ideal para explicar cinéticas rápidas, inferiores a 30 min, e para o caso deste trabalho o equilíbrio é atingido em um tempo quase 10 vezes superior, tornando o modelo bem ajustado apenas nas frações iniciais de contato, e sugerindo inicialmente um fraco processo de fisissorção. No ajuste de Weber e Morris, a flutuação dos dados também foi baixa e como o coeficiente linear é diferente de zero, sugere-se certa resistência à adsorção e que esta possa estar ligada à difusão intrafilme, visto que este apresenta um baixo coeficiente de difusão intraparticular e elevada constante de resistência à difusão, a qual pode ser atribuída ao tempo elevado para se atingir o equilíbrio. Quando se avalia o bom ajuste de PSO, pode-se sugerir a ocorrência de quimissorção. Aqui, o processo de adsorção química está relacionado com a união de moléculas, átomos ou íons na superfície do adsorvente através de ligações químicas estáveis. Os sítios ativos presentes na superfície do material, evidenciados pelos espectros de FTIR, indicam que grupos funcionais ácidos, tais como os grupos carboxílicos e grupo hidroxila, apresentavam-se disponíveis, os quais podem ser responsáveis pela interação entre o adsorvente e o adsorvato, com a tendência a realizar ligações mais estáveis.

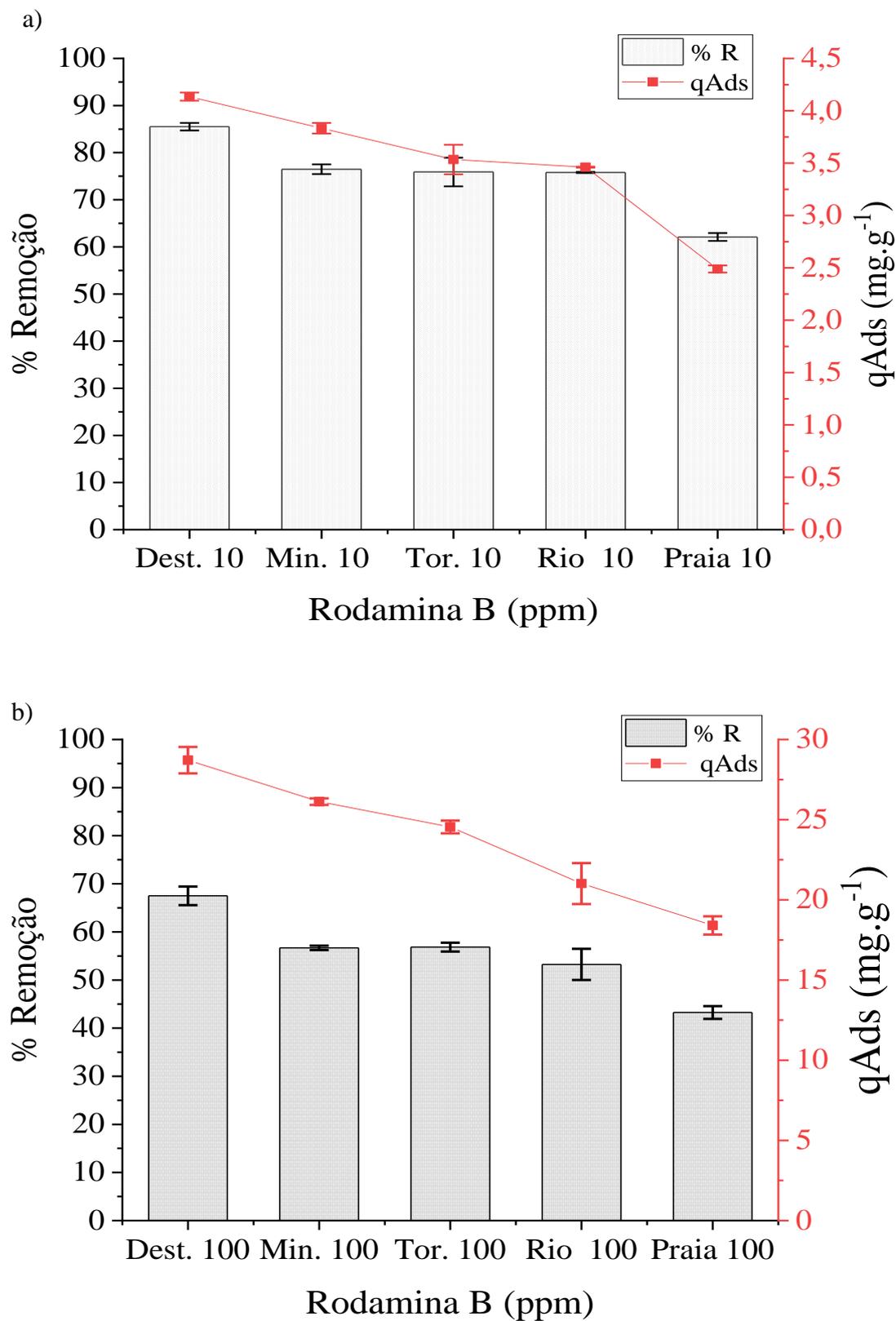
6.1.11. Ensaio em água real

Com os dados obtidos anteriormente, optou-se por realizar os estudos em água real e a interação entre o adsorvente e o adsorvato nos sistemas foi avaliada com a medição do percentual de remoção e capacidade adsorptiva do material, como pode ser observado na Figura 26.

Foi possível constatar que na concentração mais baixa (10 ppm) o percentual de remoção e a capacidade adsorptiva foram praticamente iguais nos sistemas compostos por água mineral, torneira e o do rio, e seus respectivos percentuais de remoção foram: 76,48,

77,74 e 75,79%. O sistema montado com água destilada apresentou o melhor resultado 85,51%, enquanto que o sistema montado com a água do mar, apresentou a maior divergência nos resultados, visto que houve uma queda no percentual de remoção, chegando a apenas 59,85%, a capacidade adsortiva apresentou pequenas variações em todos os casos, indicando valores entre 3,0 e 4,0 mg.g⁻¹. Avaliando a concentração mais elevada (100 ppm), o percentual de remoção do sistema montado em água destilada mais uma vez apresentou o melhor resultado, com cerca de 67% de corante removido, já os sistemas testados com água mineral, da torneira e do rio mantiveram os percentuais de remoção próximos a 55%. Na água do mar foi onde se constatou maiores interferências, visto que o percentual de remoção não passou de 43%. Tais divergências nos valores de remoção e capacidade adsortiva podem estar ligadas a não seletividade do material.

Figura 26 - Comparativo da adsorção de soluções de Rodamina B e estudo da influência de interferentes utilizando sistemas constituídos por efluentes reais. Em a) concentração de 10 ppm de Rodamina B e b) concentração de 100 ppm.



Os sistemas avaliados em água real, possuem diversas substâncias químicas e sais dispersos em solução, e a presença destes no sistema faz com que o adsorvente interaja não só com as moléculas do corante Rodamina B devido a uma maior competição pelos sítios ativos.

Segundo Milleiro et al.. (2008), a composição da água do mar é extremamente complexa, nela existem diversos íons dissolvidos, em sua grande maioria sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-), numa proporção de cerca de 31 e 55 %, respectivamente do total de íons dissolvidos, seguidos de sulfato (SO_4^{2-}), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}) e potássio (K^+) e bicarbonato (HCO_3^-), que a depender da região irá alterar a concentração dessas espécies químicas.

As águas do rio Mundaú desde a sua nascente sofrem interferência das atividades humanas, uma vez que diversos despejos irregulares ocorrem ao longo do curso do rio, estima-se no período seco a presença de 130,54 mg/L de cloretos e 185 mg/L de sódio, além da presença de potássio, sulfatos, alguns metais pesados em baixas concentrações como cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn), presença de matéria orgânica (nitrogênio amoniacal ~ 0,7 mg/L) e até Coliformes termotolerantes, que com exceção desse último, todos os item encontram-se dentro dos limites estabelecidos por lei no padrão de potabilidade (CAVALCANTI, 2013).

Diante dos fatos descritos, fica evidente o motivo dos sistemas constituídos pela água mineral, da torneira e do rio terem apresentado respostas similares no tratamento, uma vez que suas composições também são similares. Isto ocorre devido a necessidade das águas da torneira e mineral atenderem a portaria de controle e qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Portaria GM/MS nº 888/ 2021).

Interferências no processo adsorptivo mediante a competição por sítios ativos também foram sugeridas por outros autores. Nascimento Júnior, Silva e Vieira (2019), fazendo uso de resíduos acidificado e não acidificado de *Sargassum filipendula*, observaram que na adsorção competitiva de Cu e Ag, houve maior interação entre o adsorvente o cobre metálico e sugerem que a taxa de difusão externa é a etapa limitante para remoção do Cu (II), enquanto que a Ag (I) seja controlada pela a difusão intraparticular. Nos dois casos foi sugerida a existência de interações por troca iônica e complexação eletrostática. Além disso, a existência de macroporos no material também sugere biossorção por preenchimentos dos poros pelos cátions metálicos.

Avaliando o processo de biossorção, utilizando fibras de linho e multimetais (Zn, Cu e Pb) em solução, Kajeiou et al.. (2020), observaram que a eficiência do processo foi diferente, comparando os resultados da forma competitiva e não competitiva, uma maior afinidade pelo chumbo foi observada, enquanto que o zinco apresentou menor afinidade. Diante das análises cinéticas, os autores sugerem que a maior afinidade dos grupos funcionais pelos metais bivalentes ocorre devido às fortes ligações químicas no processo de quimissorção, já em relação ao zinco a adsorção pode ter sido controlada por ligações mais fracas, tais como van der Waals.

A biossorção de poluentes como metais pesados, corantes, compostos fenólicos e produtos farmacêuticos foi avaliada utilizando pellets de fungos e constatou-se o efeito interferente de ânions comumente encontrados em águas naturais e residuais, tais como cloretos, nitratos, sulfatos e cloratos. Dentre todos esses, só os cloretos chegaram a reduzir a eficiência a biossorção em cerca de 50 % (CASTAÑEDA et al..., 2020).

Com intuito de tratar águas subterrâneas com elevado teor de sais e alcalinidade, Araújo, Medeiros Filho e Silva (2020), fizeram uso de cortiça como adsorvente natural e constatou-se que o uso do biossorvente apresentou elevada eficiência no tratamento de redução de alcalinidade, turbidez e sódio e potássio presentes nas águas subterrâneas do município de Baraúna- PB, embora não tenha atingido o padrão de potabilidade, os resultados obtidos foram satisfatórios uma vez que houve redução em todos os parâmetros avaliados. A concentração de sódio na amostra do poço A, passou de 1377 ppm para apenas 293 ppm, utilizando a cortiça de 250 μm como adsorvente.

Observa-se que em condições severas a competição por sítios ativos em adsorventes naturais é extremamente relevante, uma vez que os íons dissolvidos nas águas reais pois podem ocupar os sítios ativos e até formar complexos com o biossorvente, o que acarreta na redução do potencial de adsorção do material estudado.

6.1.12. Ensaio em coluna de adsorção

As amostras de efluente na saída da coluna apresentaram um padrão de cores que pode ser observado a Figura 27.

Figura 27 - Coleta de amostras no ensaio da coluna de adsorção para construção da curva de ruptura. Da esquerda para a direita tem-se o primeiro tubo de ensaio como a solução de entrada da coluna, e os demais o efluente da saída nos diversos tempos avaliados.

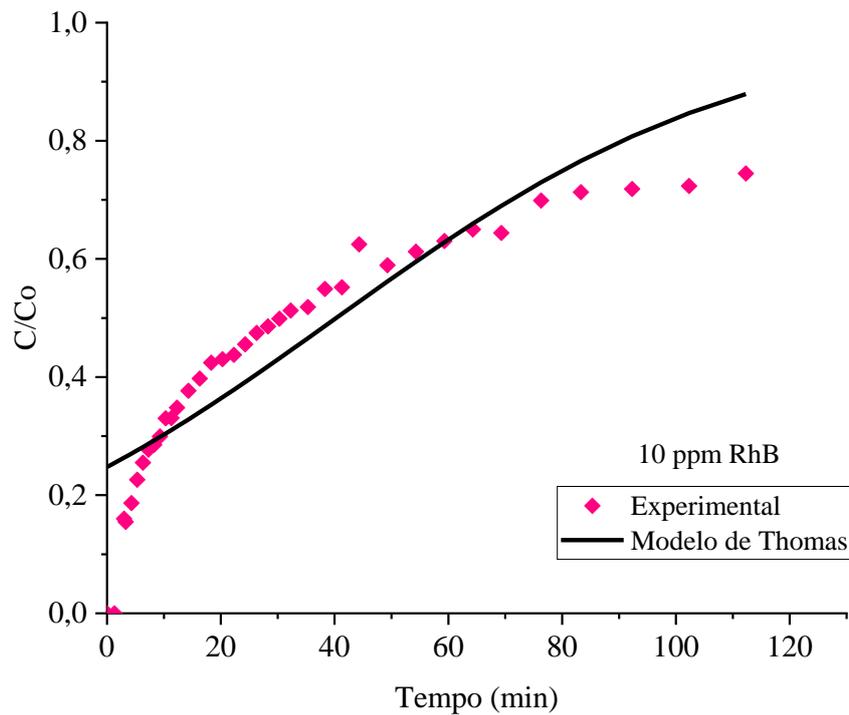


Fonte: Autor, 2022

Inicialmente foi observada uma coloração amarelada no efluente na saída da coluna, sugerindo o desprendimento de alguma substância presente na superfície da cápsula do kapok à medida que o corante RhB estava sendo adsorvido na superfície do material. De acordo com o perfil de coloração fica perceptível que a remoção do corante foi praticamente completa nos primeiros minutos de tratamento e foi aumentando gradativamente com o passar tempo.

Na Figura 28, observou-se que a concentração (C_b) de ruptura foi atingida em $0,856 \text{ mg.L}^{-1}$ e a concentração de exaustão (C_e) foi calculada em $7,707 \text{ mg.L}^{-1}$. Para a concentração aplicada de 10 ppm de RhB, a capacidade máxima de adsorção da coluna (q_m) foi de $1,340 \text{ mg.g}^{-1}$ e a taxa de uso do adsorvente $0,074 \text{ g.mL}^{-1}$. De acordo com o modelo de Thomas, o ajuste foi satisfatório apresentando R^2 de 0,82 onde o parâmetro q_m do modelo foi de $1,792 \text{ mg.g}^{-1}$ e K_{th} (constante de Thomas) $0,003 \text{ mL.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, e a somatória dos erros quadrados (SSE) não ultrapassou 0,27. Comparando os dados experimentais e da modelagem, observa-se que a q_m calculada foi superior a experimental.

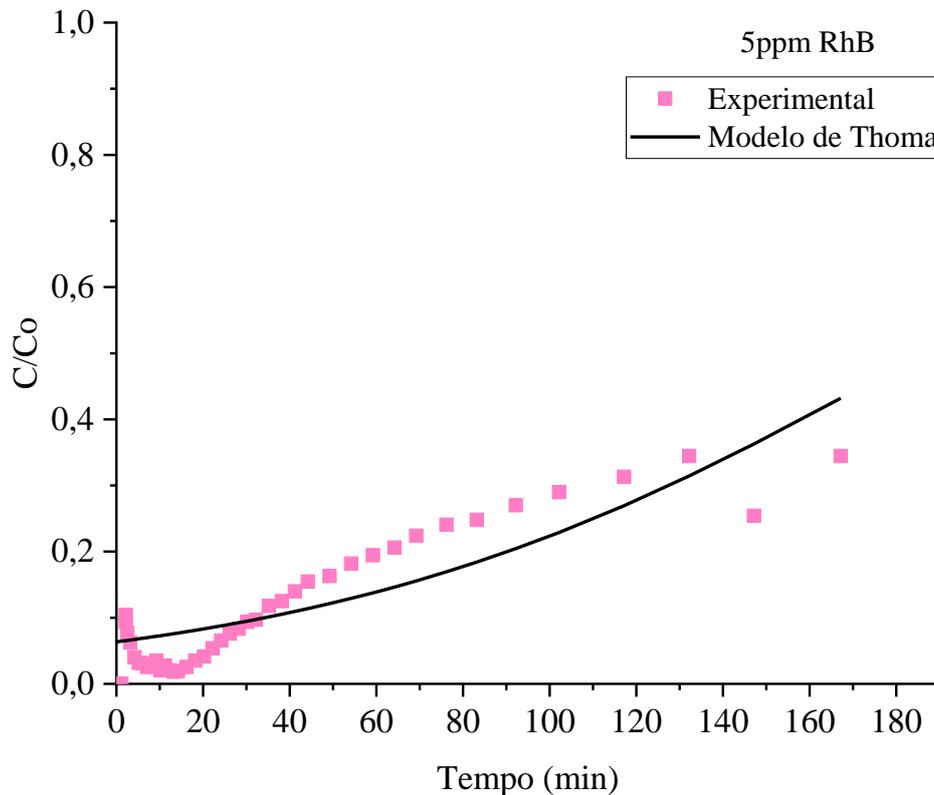
Figura 28 - Dados experimentais de teste adsorptivo em coluna de adsorção a 10 ppm de RhB, com ajuste ao modelo Thomas.



Dados de operação da coluna			
Co (mg.L ⁻¹)	8,563	Altura do leito (cm)	6,000
Vol total (L)	3,000	M adsorvente (g)	5,004
Vazão (mL.min ⁻¹)	26,000	M poluente (mg)	25,690

Na Figura 29, foi realizado o ensaio aplicando uma solução de 5 L de RhB a 5 ppm, sob uma vazão de 54 mL.min⁻¹. Neste caso, notou-se que a C_b foi determinada em 0,478 mg.L⁻¹, a C_e 4,303 mg.L⁻¹, a q_m experimental foi calculada em 0,864 mg.g⁻¹ e a taxa de uso do adsorvente calculada em 0,064 g.mL⁻¹. Comparando com a juste do modelo de Thomas, que apresentou q_m de 5,34 mg.g⁻¹, notou-se que o valor de capacidade máxima adsorptiva modelado é muito superior ao cálculo da q_m experimental. O ajuste do modelo R² foi de 0,87 e SSE de 0,10 e K_{th} foi estimada em 0,003 mL.mg⁻¹.min⁻¹.

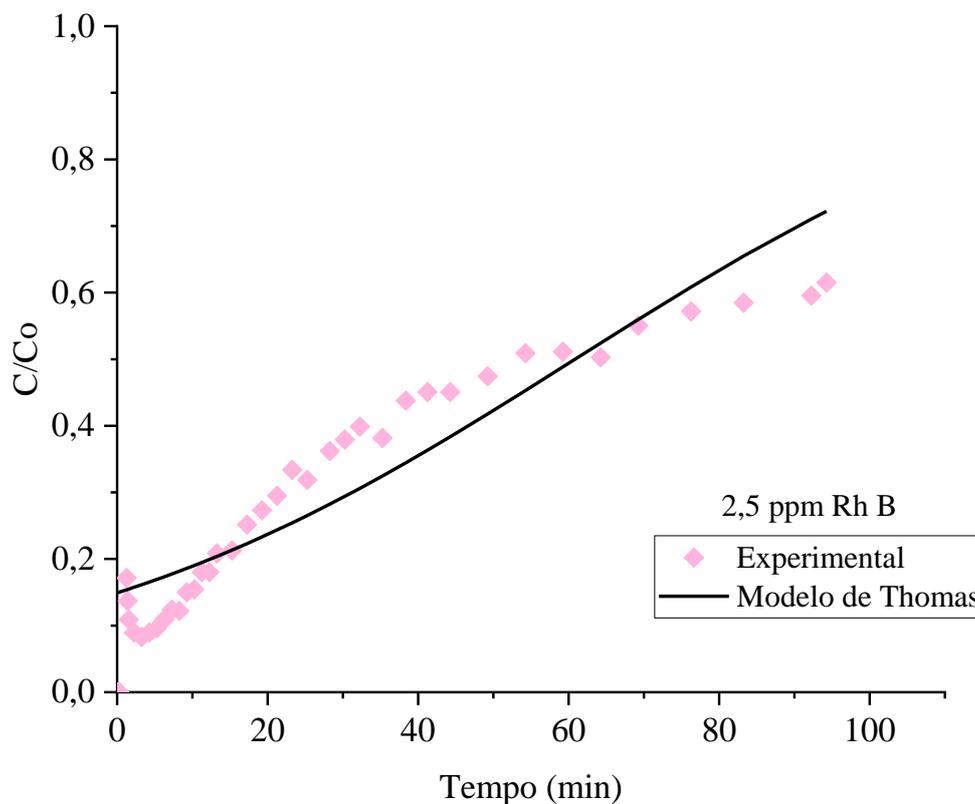
Figura 29 - Dados experimentais de teste adsorptivo em coluna de adsorção a 5 ppm de RhB, com ajuste ao modelo Thomas.



Dados de operação da coluna			
Co (mg.L ⁻¹)	4,781	Altura do leito (cm)	6,000
Vol total (L)	5,000	M adsorvente (g)	5,004
Vazão (mL.min ⁻¹)	30,000	M poluente (mg)	23,908

A Figura 30, apresenta os dados experimentais e da modelagem na coluna de adsorção, aplicando 2,5 ppm de adsorvato, 5 L de solução de efluente, com fluxo de 54 mL. min⁻¹. Nesse caso, foi observado que concentração de ruptura foi determinada em 0,232 mg.L⁻¹ e a concentração de exaustão foi calculada em 2,08 mg.L⁻¹. A capacidade máxima adsorptiva experimental foi de 0,754 mg.g⁻¹ e a taxa de uso do adsorvente 0,0254 g.mL⁻¹. No ajuste segundo o modelo de Thomas a qm calculada foi de 1,524 mg.g⁻¹ e a constante de Thomas igual 0,012 mL.mg⁻¹.min⁻¹, com R² igual 0,87 e SSE de 0,18.

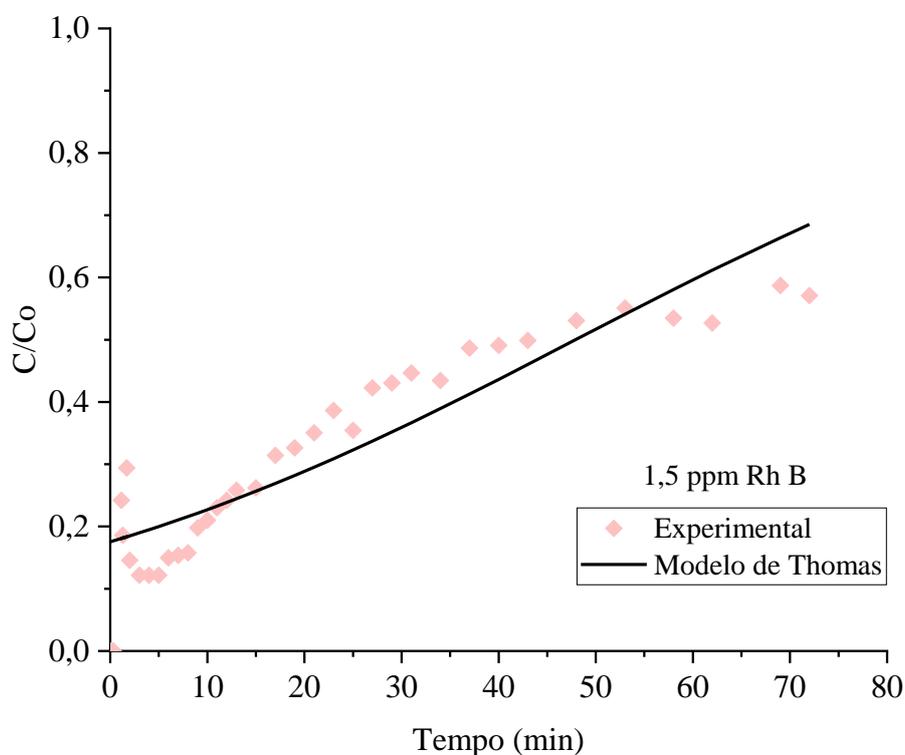
Figura 30 - Dados experimentais de teste adsorptivo em coluna de adsorção a 2,5 ppm de RhB, com ajuste ao modelo Thomas.



Dados de operação da coluna			
Co (mg.L ⁻¹)	2,319	Altura do leito (cm)	6,000
Vol total (L)	5,000	M adsorvente (g)	5,004
Vazão (mL.min ⁻¹)	54,000	M poluente (mg)	11,594

Ainda foi avaliado o comportamento da coluna frente a uma concentração de 1,5 ppm de adsorvato, como observado na Figura 31. Nesse caso, constatou-se que a C_b foi atingida em 0,125 mg.L⁻¹, a C_e 1,125 mg.L⁻¹, q_m 0,753 mg.g⁻¹ e a taxa de uso do adsorvente 0,019 g.mL⁻¹. Avaliando o ajuste pelo modelo de Thomas, foi determinada q_m de 0,82 mg.g⁻¹, K_{th} de 0,034 mL.mg⁻¹.min⁻¹, R^2 de 0,85 e SSE de 0,23.

Figura 31 - Dados experimentais de teste adsorptivo em coluna de adsorção a 1,5 ppm de RhB, com ajuste ao modelo Thomas.



Dados de operação da coluna			
Co (mg.L ⁻¹)	1,251	Altura do leito (cm)	6,000
Vol total (L)	5,000	M adsorvente (g)	5,004
Vazão (mL.min ⁻¹)	100,000	M poluente (mg)	6,253

Em todos os casos observou-se que a zona de transferência de massa (ZTM) foi determinada em 5,95 cm, o tempo de ruptura (t_b) em 2,61 min, a fixação do t_b em todos os casos pode ter sido ocasionada pelo aumento da vazão de fluxo em cada um dos casos, onde em 10; 5; 2,5 e 1,5 ppm de RhB as vazões foram de 26, 30, 54 e 100 mL.min⁻¹, respectivamente e mesmo com a redução na concentração de adsorvato, o tempo necessário para obtenção dos pontos de ruptura manteve-se constante.

Foi observado que a taxa de uso do adsorvente e a capacidade adsorptiva da coluna caíram à medida que ocorreu a redução da concentração e aumento da vazão de fluxo. Tal situação pode ter corroborado para manutenção dos tempos de ruptura, já que o tempo de residência do efluente no interior da coluna é reduzido e, portanto, minimizando o contato entre as fases, que também pode ter levado a manutenção da ZTM. Além disso, houve diferença entre os valores qm teóricos e experimentais, sendo os teóricos superiores aos dados experimentais. O uso do aumento de fluxo na coluna foi relatado como

proporcionador de redutor do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e que consequentemente ocasionou na redução da capacidade de adsorção da coluna, visto que provocou a redução da principal força motriz da adsorção que é o gradiente de concentração (HUSEIN, AL-RADADI, DANISH, 2017; GIZAW et al..., 2022). Ou seja, à medida que o adsorvente iniciasse a saturação, a diferença de concentração de adsorvato na superfície do adsorvente e na fase fluida impulsiona a adsorção em regiões do adsorvente com sítios ativos não preenchidos. No entanto, quando o tempo de residência não é satisfatório para preencher todos os sítios, pode acarretar na redução da capacidade adsortiva.

Avaliando a modelagem, observou-se que a constante de Thomas (K_{th}), manteve-se baixa em todos os casos, no entanto, a redução da concentração de Rodamina B, associada ao aumento da vazão de fluxo, proporcionou o aumento de K_{th} , sugerindo que a resistência a transferência de massa foi reduzida. Comparando esse dado com a q_m baixa, é sugestível que, embora o fluxo elevado tenda a reduzir a resistência a transferência de massa, a baixa concentração de adsorvato e o baixo tempo de residência, tenham ocasionado uma saturação ineficiente do leito.

Com base nas respostas da avaliação da adsorção em leito fixo, infere-se que o material possui grande potencial para aplicação de tratamento de efluentes contaminados com corantes em modo de fluxo contínuo, cabendo apenas ajustes de otimização aos parâmetros de operação da coluna, como a altura do leito, fluxo de entrada e concentração de poluente no efluente.

Comparando a adsorção em leito fixo com o processo em batelada, observou-se que a quantidade de adsorvato removida (q_t) no sistema contínuo foi de 6,70; 4,32; 3,77 e 3,77 mg, para as concentrações iniciais de 10; 5; 2,5 e 1,5 mg.L^{-1} de Rh B, respectivamente. Neste caso, os percentuais de remoção global foram de aproximadamente 26, 18, 32 e 60% para as mesmas concentrações, respectivamente. Já no tratamento em batelada, cerca de 84 % do adsorvato foi transferido para superfície de adsorvente em sistema constituído com 50 mL de solução em pH natural com 10 ppm de Rh B, tal resultado foi obtido devido a quantidade fixa de adsorvato no sistema, que embora seja um resultado excelente, não expressa de forma realística o cotidiano de uma unidade de tratamento de efluentes. Diante disso, os dados do tratamento em leito fixo apresentam-se extremamente promissores para o uso da cápsula do kapok em sistemas contínuos de tratamento de efluentes contaminados com Rh B.

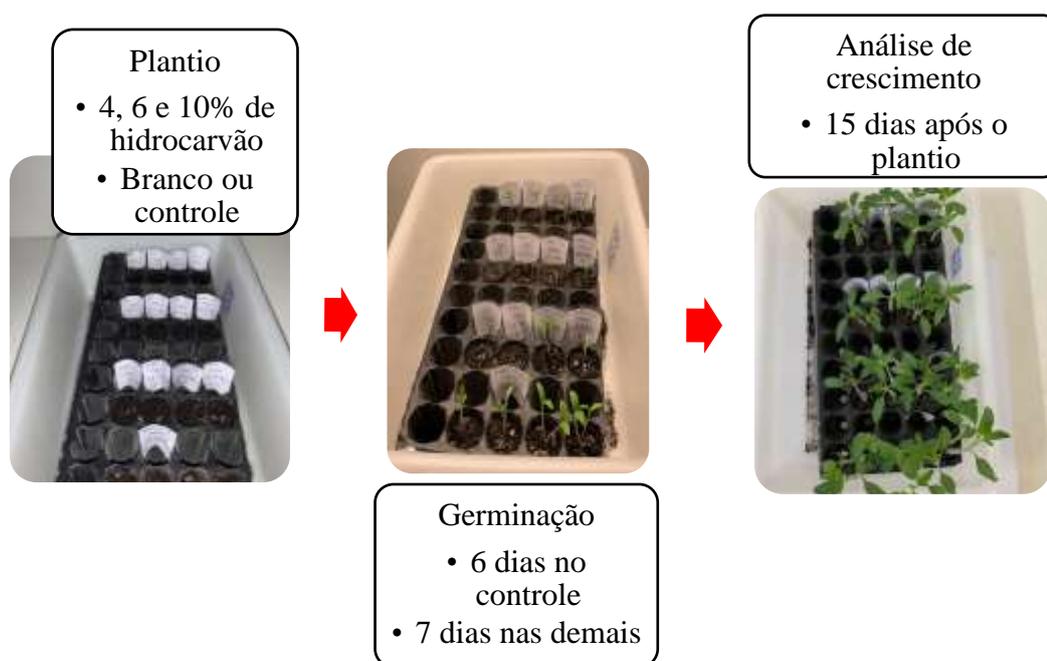
6.1.13. Produção do hidrocarvão

Com a produção do hidrocarvão, duas alternativas para destinação final do mesmo foram propostas: 1) aplicação do material como condicionante de solo e 2) verificação da usabilidade como adsorvente.

6.1.13.1. Condicionante de solo

O ensaio foi realizado segundo esquema apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Esquema de plantio no teste de toxicidade em solo utilizando semente de tomate rasteiro Rio Grande- 265- *Solanum lycopersicum*



Fonte: Autor, 2022.

Após o período determinado, realizou-se a amostragem como pode ser observado na Figura 33. Foram realizadas as aferições de altura de parte aérea, tamanho de radícula e número de folhas segundo apresentado na Figura 34.

Figura 33 - Amostras de plântulas do teste de toxicidade em quadruplicata após 15 dias de crescimento vegetativo, com percentuais de 0, 4, 6 e 10 % de hidrocarvão no solo.

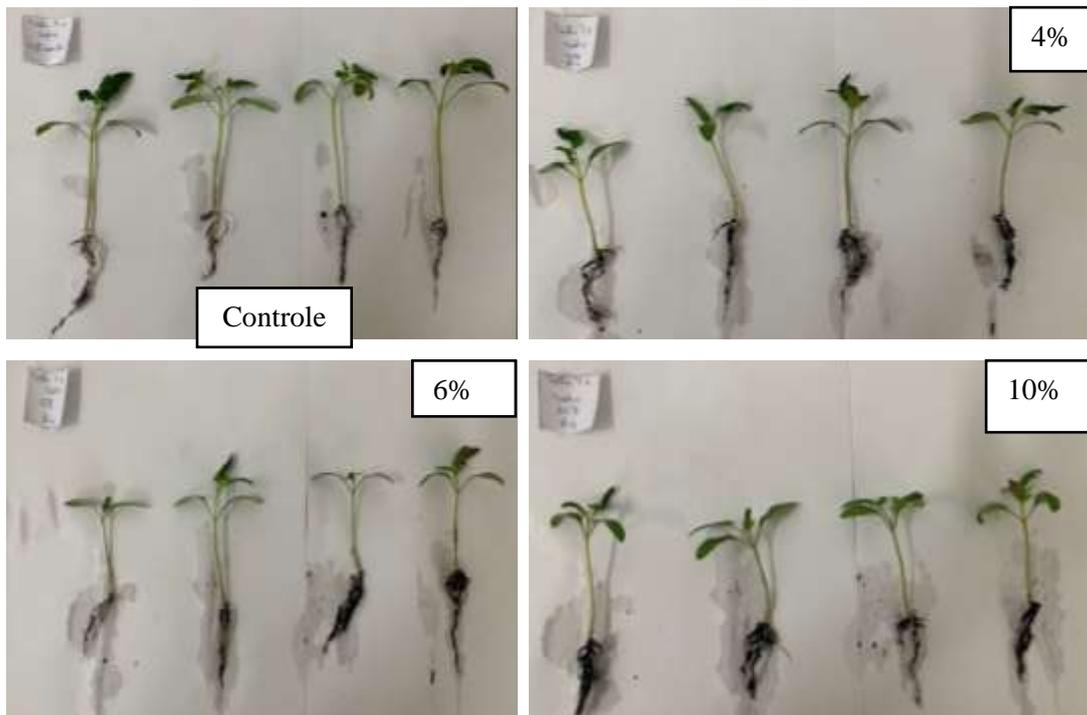
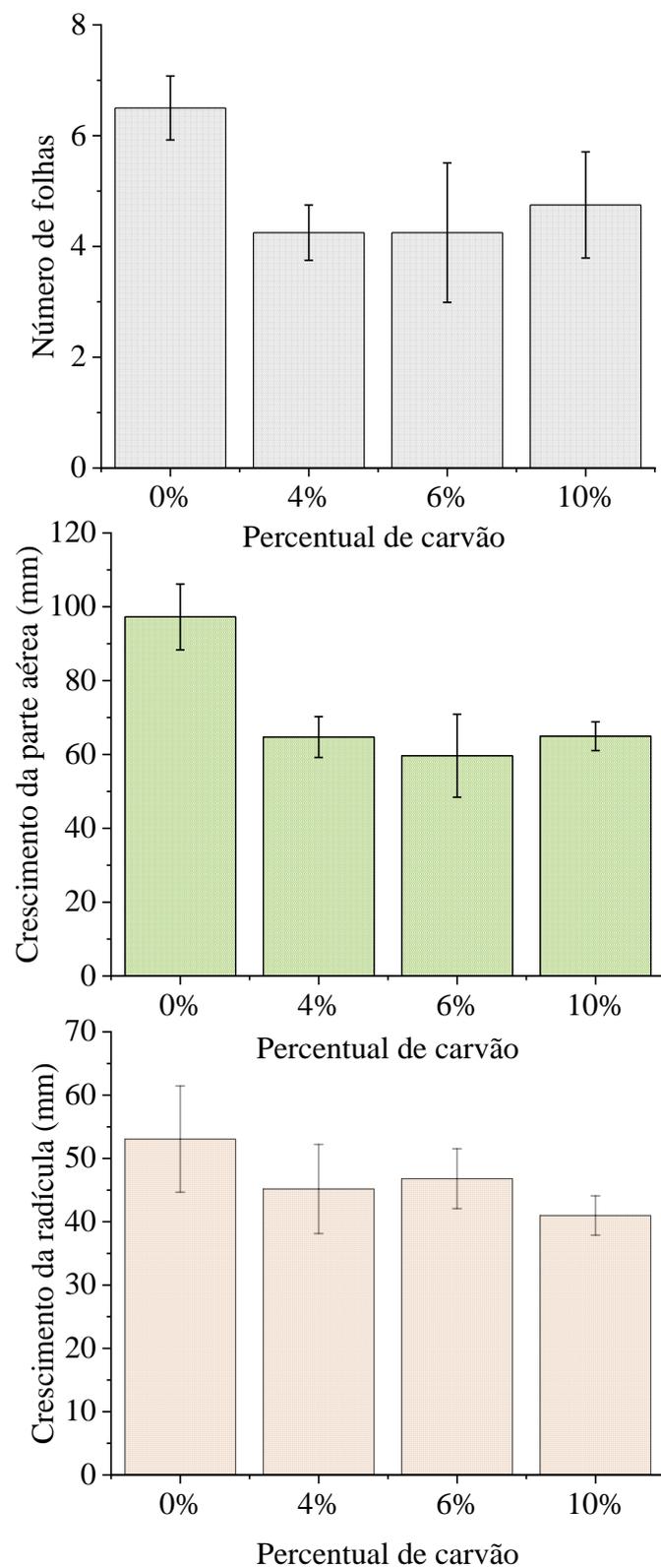


Figura 34 - Avaliação dos parâmetros de crescimento das plântulas após 15 dias de incubação, com variação do percentual de hidrocarvão no solo.



Foi observado que a aplicação do hidrocarvão no solo não contribuiu de forma plena para o crescimento das plantas, uma vez que comparado ao referencial foi expresso um menor número de folhas, menor crescimento da parte aérea e menor crescimento da radícula. O número médio de folhas no parâmetro de controle foi de 6,5, enquanto que nos demais foram 4,24; 4,24 e 4,75, para as composições de 4, 6 e 10 % de hidrocarvão, respectivamente. No quesito crescimento da parte aérea foram observadas as taxas de crescimento de 97,25; 64,72; 59,65 e 64,95 cm, para 0, 4, 6 e 10 % de aplicação de hidrocarvão no solo, respectivamente. A menor diferença foi observada no crescimento da radícula, onde o parâmetro de controle chegou a 53,05 cm e os demais 45,17; 46,8 e 40,97 cm, para 4, 6 e 10 % de hidrocarvão na composição do solo, respectivamente. Tal situação pode ter ocorrido devido à adsorção de nutrientes presentes no solo tais como, nitrogênio, fósforo e potássio, na superfície do hidrocarvão e assim tornando o mesmo indisponível a curto prazo, visto que os nutrientes são liberados gradualmente ao longo do tempo, e é provável que os 15 dias pré-determinados não tenham sido suficientes para a liberação dos nutrientes retidos. A suspeita de adsorção de nutrientes fica mais contundente quando observada a coloração do percolado durante a rega das plantas, foi constatado que em todos os percentuais de carvão aplicados o percolado apresentava coloração translúcida, enquanto que no referencial um tom de marrom característico foi apresentado. Entretanto, não foi observado efeito deletério no uso do hidrocarvão para as plantas, uma vez que não ocorreu nem inibição de germinação e nem de crescimento. Há ainda a possibilidade que os nutrientes adsorvidos venham a ser liberados em longo prazo e contribuir com o desenvolvimento da planta em um período muito superior aos testes elaborados.

A efetividade da aplicação do hidrocarvão como fertilizante em solo depende muito da forma de produção, matéria prima, características do hidrocarvão e tipo de solo a ser aplicado. Em geral sua utilização é mais indicada em solos tropicais, degradados ou inférteis, combinados com suplementação de fertilizantes (KAMBO e DUTTA, 2015). Além disso, alguns pesquisadores relataram um efeito deletério no uso de hidrocarvão em altas concentrações como fertilizante para solos, avaliando o crescimento do *Taraxacum officinale* e *Lolium perene* (SCHIMMELPFENNING et al., 2014; RILLING et al., 2010). Com isso, é possível concluir que os percentuais de carvão aplicados no estudo foram satisfatórios para verificar a boa atuação do material como condicionante de solo, uma vez que não foi observada inibição de germinação das sementes. Além disso, o eventual

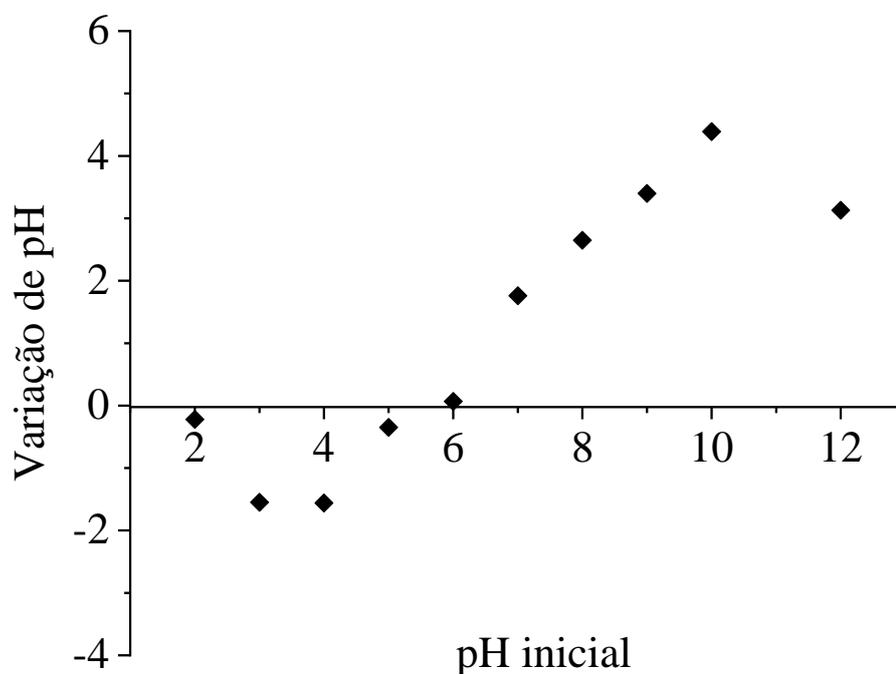
crescimento inferior das plantas que continham hidrocarvão na composição do solo quando comparado ao modelo referencial, deu-se pela adsorção de nutrientes e não suplementação de fertilizante no processo produtivo. Diante disso, é possível sugerir que a disposição deste hidrocarvão no solo como substrato é uma excelente alternativa, principalmente em solos com elevado índice de degradação e/ou condicionados a períodos de descanso, sem plantio imediato, com intuito de melhorar a porosidade e evitar o carreamento de nutrientes devido a lixiviação.

6.1.13.2. Caracterização e afinidade

- pH PCZ

Após a produção do hidrocarvão a partir do adsorvente residual, foram realizadas as caracterizações pertinentes, dentre elas o potencial de carga zero, conforme apresentado na Figura 35.

Figura 35 - Avaliação do potencial de carga zero do hidrocarvão produzido a partir do adsorvente residual, utilizando 0,1 g de adsorvente e 40 mL de solução de NaCl a 0,05 mol/L, variando o pH de 2 a 12.



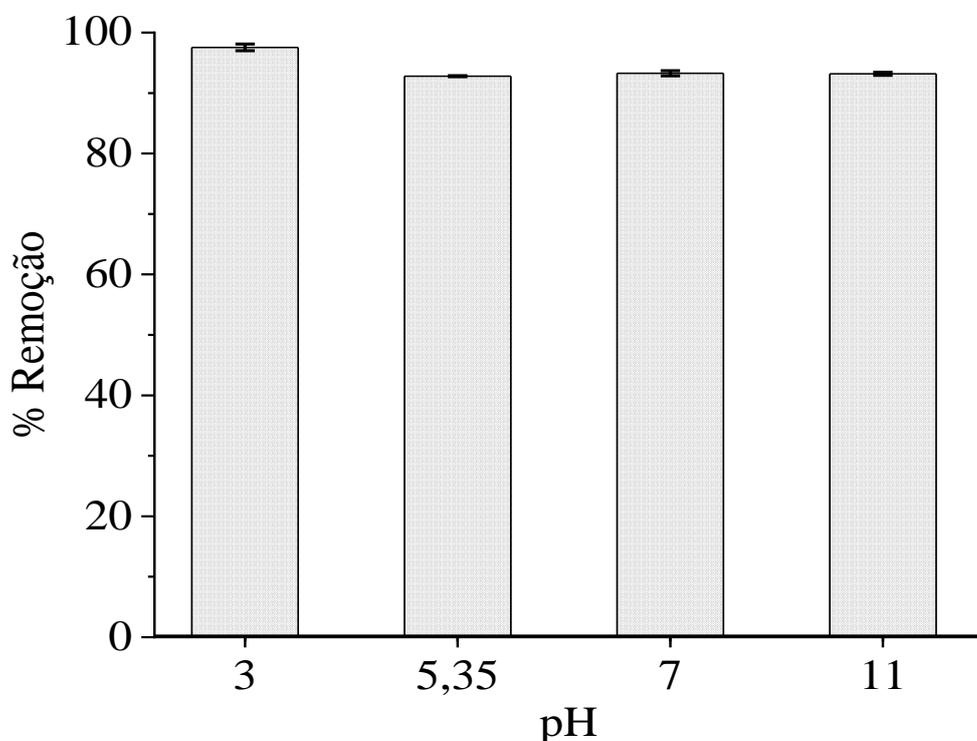
Avaliando o potencial de carga zero do hidrocarvão, observou-se que a região de neutralidade do material gira em torno de pH 6,0. Neste caso, quando o pH da solução for superior a 6 a superfície do material estará carregada negativamente e quando esta mesma solução apresentar pH inferior ao pH PCZ, ocorrerá a protonação da superfície.

Diante das informações já obtidas com o estudo da cápsula do kapok, sabe-se que a Rodamina B pode ser adsorvida em ambas as regiões de pH, e a intensidade do contato entre as fases vai depender dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente

- Ensaio de afinidade

O ensaio de afinidade com o hidrocarvão foi realizado de forma similar ao ensaio com a cápsula do kapok e observou-se que, assim como no material in natura, houve interação entre o hidrocarvão e o poluente em todas as faixas de pH aplicadas, conforme pode ser observado na Figura 36.

Figura 36 - Ensaio de afinidade e influência do pH no potencial adsorptivo do hidrocarvão oriundo do adsorvente residual da cápsula do kapok frente a Rodamina B a 10 ppm.



De forma global, a atuação do hidrocarvão apresentou performance superior ao da capsula da vagem como material adsorvente, apresentando percentuais de remoção de 97,54 %, 92,78 %, 93,26 % e 93,20 %, para os pH 3; 5,45 (natural); 7 e 11 respectivamente. Diante alto percentual de remoção do hidrocarvão como adsorvente frente a RhB, é possível afirmar que uma excelente alternativa para a destinação final da casca da vagem do kapok residual é a produção de seu hidrocarvão e o reuso deste como material adsorvente no processo.

7 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi apresentar o potencial da cápsula do kapok como material adsorvente de baixo custo para ser empregado no uso de tratamento de efluentes líquidos contaminados com Rodamina B. Pela caracterização da cápsula do kapok foi observada que sua estrutura morfológica sugere um potencial adsortivo elevado pelo indicativo de alta área superficial. Os grupos funcionais observados foram característicos de materiais lignocelulósicos e indicaram a possibilidade de interação a partir de ligações de hidrogênio e/ou dipolo-dipolo. Por se tratar de um material de origem vegetal natural, as características amorfas do mesmo foram confirmadas e, embora composto por estruturas cristalinas, o arranjo final entre celulose, lignina e hemicelulose torna-o amorfo.

Diante dos testes de afinidade foi possível constatar que a cápsula do kapok interagiu fortemente com o corante Rodamina B em todas as pHs nas faixas aplicadas, apresentando um máximo de remoção superior a 96% em pH 3, confirmando o potencial do material. Fazendo uso do pH natural, o percentual de remoção foi superior a 89% frente a 5 mg.L⁻¹ de concentração do corante e cerca de 71% em 100 mg. L⁻¹.

No estudo em água real a não seletividade do material foi evidenciada, porém, não foi comprometido o potencial adsortivo, uma vez que, em águas doces, o percentual de remoção manteve-se elevado nas duas concentrações aplicadas, havendo uma leve redução da eficiência no estudo em água salgada.

A cinética de adsorção evidenciou que o tempo necessário até atingir o equilíbrio foi cerca de 400 min. No entanto, 80% da capacidade adsortiva foi atingida em apenas 240 min. Nos três modelos cinéticos os dados experimentais foram ajustados razoavelmente, mas diante da complexidade do material não foi possível inferir apenas um mecanismo para o controle da adsorção.

Nos ensaios de adsorção em leito fixo, foi possível constatar que o material apresenta bons resultados para sistemas de tratamento contínuos, principalmente quando aplicado em concentrações mais baixas, fazendo uma alusão a sua usabilidade no refino de tratamentos de efluente, quando efluente apresenta apenas concentrações traço. Em cada estudo, sob condições controladas, foi possível constatar a excelente performance

da cápsula do kapok como material adsorvente natural, de baixo custo e que pode ser usado em sistema de adsorção em coluna de fluxo contínuo.

Visando a reutilização do material adsorvente saturado, através da produção de hidrocarvão, nos testes de toxicidade, constatou-se que as frações de hidrocarvão aplicadas não foram tóxicas para o desenvolvimento das plantas. Entretanto, a não suplementação com fertilizante e o efeito adsorvente do material, contribuíram para uma pequena redução no crescimento das plantas. Diante das suas características o hidrocarvão é uma excelente alternativa no emprego como condicionante de solos degradados.

Porém, o hidrocarvão produzido apresentou-se como excelente adsorvente frente a ensaios de afinidade e influência do pH utilizando o corante Rodamina B, mostrando performance superior à cápsula do kapok nas mesmas condições aplicada, com percentual mínimo de remoção do corante superior a 92 % na condição de pH natural e com isso, designando-se como excelente alternativa ao adsorvente residual.

8. PERSPECTIVAS

Com intuito de aprofundar a pesquisa, tem-se como perspectivas a realização estudos de adsorção em coluna de leito fixo utilizando a cápsula do kapok em sistemas em serie e com variação da altura de leito fixo, aprimorando o entendimento do funcionamento do adsorvente e sua viabilidade de aplicação frente a outros poluentes. Com intuito de fechar o ciclo de utilização do adsorvente, é possível ainda realizar testes de regeneração e reutilização do hidrocarvão produzido a partir do adsorvente residual, visto que o mesmo apresentou excelente performance como material adsorvente frente ao poluente Rodamina B. Bem como a realização de estudos aplicação o hidrocarvão suplementado com aditivos em solos degradados.

Além dos ensaios já realizados, esses testes irão corroborar para conhecer a versatilidade e potenciais de aplicação para cápsula do kapok e do hidrocarvão produzido a partir do adsorvente residual, enaltecendo as características de subproduto de pouco interesse comercial e científico.

REFERÊNCIAS

- ACETO, M.. Pigments—the palette of organic colourants in wall paintings. *Archaeological and Anthropological Science*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01392-3>
- AHMAD, A., MOHD-SETAPAR, S., CHUONG, C., KHATOON, A., WANI, W., KUMAR, R., & RAFATULLAH, M. . Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY - RSC Advances*, 5, pp. 30801-30818. 2015. doi:10.1039/c4ra16959j
- ANGUIBY, B., BOMISSO, E. L., N'GORAN, K. S., & AKE, S. Supply of Compost and Arbuscular Mycorrhizal Fungi for Enhancing Quality of Ceiba pentandra (Kapok Tree) Seedlings. *International Journal of Plant & Soil Science*, 9, pp. 79-85. 2020.
- ARAÚJO, A., MEDEIROS FILHO, F., & SILVA, D. APLICAÇÃO DE ADSORVENTE NATURAL UTILIZANDO METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA “CLEAN-UP” DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. *Educação Ciência e Saúde*, 7(1), pp. 38-57. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.20438/ecs.v7i1.240>
- AREIAS, A., CRUZ JÚNIOR, J., & YAMAJI, F. Market study on the use of biomass for burning in the State of São Paulo. *RESEARCH SOCIETY AND DEVELOPMENT*, 9(11). 2020. doi:10.33448/RSD-V9I119566
- BARRERA, G., LOSADA, J., & -HERNÁNDEZ, C.. Caracterización vibracional por espectroscopia Raman del grano de Café tipo comercial. *Scientia Et Technica*, 18(1), pp. 275-279. 2013.
- BAZARGAN, A., TAN, J., & McKAY, G. Standardization of oil sorbent performance testing. *Journal of Testing and Evaluation*, 43, pp. 1-6. 2015.
- BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., & MARTIN, G.. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.*, 18(12), pp. 1501-1507. 1984.
- BONILLA-PETRICIOLET, A., MENDOZA-CASTILLO, D., & REYNEL-ÁVILA, H.. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer. 2017. doi: 10.1007/978-3-319-58136-1

BUGS, L., CUPERTINI, P., WOLF, T., & TREICHEL, H.. Uso da biomassa de algas como biossorvente para remoção de metais pesados: uma revisão. *Revista de Ciências Exatas Aplicadas e Tecnológicas da Universidade de Passo Fundo*, 10. 2018. <https://doi.org/10.5335/ciatec.v10il.7183>

CARDON, D.. Natural dyes:sources, tradition, technology and science. *Aschetype Publication*. 2007.

CARVALHO, P. C. *Tratamento combinado: filtração, adsorção e foto-fenton da gua produzida de petróleo*. Tese de Doutorado, Rio Grande do Norte, Natal. 2016.

CASTAÑEDA, A., CONSTANTINO, A., HERNÁNDEZ, R., OLIVARES, C., & RODRÍGUEZ, G.. Biosorption of Water Pollutants by Fungal Pellets. *WATER*(12). 2020. doi:10.3390/w12041155

CAVALCANTI, H.. *Avaliação ambiental de nascentes do rio Mundaú - Garanhuns-PE*. Dissertação de Mestrado , UFS, São Cristóvão. 2013

CEPEA, & CNA. Pib do Agronegócio. Cepea (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada) & Cna(Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil). 2020.

CHAIARREKIJ, S., APIRAKCHAIKUL, A., SUVARNAKICH, K., & KIATKAMJORNWONG, S. Kapok I: Characteristics of kapok fiber as a potential pulp source for papermaking. *BioResources*, 7(1), pp. 475-588. 2011.

CHEMAT, F., ROMBAUT, N., SICAIRE, A. G., MEULLEMIESTRE, A., FABIANO-TIXIER, A. S., & ABERT VIAN, M.. Ultrasound assisted extraction of food and natural products.Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, pp. 540-560. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06>

COONEY, D. Adsorption Design for Wastewater Treatment. *CRC Press*. 1999.

CORREIA, F., BARROS, J., MARINHO, A., CLERICUZI, G., & SOUZA, K.. Aproveitamento do bagaço de malte como adsorvente para remoção do corante azul de metileno. *Research Society and Development*, 9(9). 2020.

DE FRANCO, M., DE CARVALHO, C., . BONETTO, M., DE PELEGRINI SOARES, R., & FÉRIS, L.. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough

curves modeling. *J. Clean. Prod.*, 181, pp. 145-154. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>.

Dinâmica LTDA.. *FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS*.
Indaiatuba-SP: Dinâmica Química Contemporânea LTDA. 2020.

DOTTO, G., SALAU, N., PICCIN, J., CADAVAL, T., & PINTO, L. Adsorption kinetics in liquid phase: modeling for discontinuous and continuous systems. In: Bonilla-Petriciolet. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. 2017.

DRAMAN, S. F., DAIK, R., & MOHD, N. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from lignocellulosic fibre. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(16), pp. 1-5. 2016.

DRAMAN, S. F., DAIK, R., LATIF, F. A., & EL-SHEIKH, S.. Characterization and Thermal Decomposition Kinetics of Kapok (*Ceiba pentandra* L.) – Based Cellulose. *Bioresources*, 9(1), pp. 8-23. 2014.

EL HADDAD, M., REGTI, A., LAAMARI, M., SLIMANI, R., MAMOUNI, R., EL ANTRI, S., & LAZAR, S. Calcined mussel shells as a new and ecofriendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45, pp. 533-540. 2014.

ELHACHAM, E., BEN-UR, L., GROZOVSKI, J., BAR-ON, Y. M., & MILO, R. Global human-made mass exceeds all living biomass. *Nature*, 588, pp. 442-444. 2020.
doi:10.1038/s41586-020-3010-5

EMBRAPA. *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Sumaúma (Ceiba pentandra (L.) Gaertn.)*. EMBRAPA. 2002.

EMBRAPA. *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Sumaúma (Ceiba pentandra (L.) Gaertn.)*. EMBRAPA. 2005.

EMBRAPA. *Visão 2030 : o futuro da agricultura brasileira*. Embrapa. 2018.

EMBRAPA; JÚNIOR, S. V.; *Aproveitamento de resíduos agroindustriais Uma abordagem sustentável*. Embrapa Agroenergia. 2020.

FAO; BENÍTEZ, R.O. Perdas e desperdícios de alimentos na América Latina e no Caribe. (E. R. Caribe, Ed.) *Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO)*. 2013.

GAPUSAN, R., & BALELA, M. Adsorption of anionic methyl orange dye and lead(II) heavy metal ion by polyaniline-kapok fiber nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 243. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122682>

GIZAW, A., ZEWGE, F., CHEBUDE, Y., MEKONNEN, A., & TESFAYE, M. Simultaneous nitrate and phosphate abatement using calcium silicate hydrate adsorbent: Fixed bed column adsorption study. *Surfaces and Interfaces*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101961>

GUNDUZ, G., ORAL, M., AKYUZ, M., AYDEMIR, D., YAMAN, B., ASIK, N., . . . ALLAHVERDIYER, S. PHYSICAL, MORPHOLOGICAL PROPERTIES AND RAMAN SPECTROSCOPY OF HESTNUT BLIGHT DISEASED CASTANEA SATIVA MILL. WOOD. *CERNE*, 22, pp. 43-58. 2016. [doi:10.1590/01047760201622012101](https://doi.org/10.1590/01047760201622012101)

HASSAN, M., & CARR, C. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, pp. 201-219. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043>

HUSEIN, D., AL-RADADI, T., & DANISH, E.. Adsorption of phosphate using alginate-zirconium-grafted newspaper pellets: fixed-bed column study and application. *J. Sci. Eng*, 42, pp. 1399-1412. 2017. <https://doi.org/10.1007/s13369-016->

JUNG, K., LEE, S., & LEE, Y. Facile one-pot hydrothermal synthesis of cubic spinel-type manganese ferrite/biochar composites for environmental remediation of heavy metals from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 261, pp. 1-9. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.003>

KAJEIOU, M., ALEM, A., MEZGHICH, S., AHFIR, N.-D., MIGNOT, M., DEVOUGE BOYER, C., & PANTET, A. Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers. *Chemosphere*, 260. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127505>

KAMADA, Y., WANG, N., KOTANIGAWA, T., KAWABATA, J., ARAKI, M., & MUKAIDA, K.. Wet friction materials for continuous slip torque converter clutch – Fuel

economy improvement of passenger cars equipped with automatic transmission. *Tribology Series*, 34, pp. 527-533. 1998.

KAMBO, H., & DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45., pp. 359-378. 2015. doi:10.1016/j.rser.2015.01.050

LAGERGREN, S.. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*, 24, pp. 1-39. 1898.

LAMBERT, S., & DAVY, A. Water quality as a threat to aquatic plants: discriminating between the effects of nitrate, phosphate, boron and heavy metals on charophytes. *New Phytologist Foundation*, pp. 1051-1059. 2011. doi:https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03543.x

LEITE, R. O retorno dos corantes naturais. *Industria Textil e do Vestuário - Textile Industry* XIV. 2019. from <https://textileindustry.ning.com/m/discussion?id=2370240%3ATopic%3A905160>.

Acesso em: 8 de Fevereiro de 2022.

LOPS, C., ANONA, A., Di CESERE, K., DUMONTEL, B., GARINO, N., CANAVESE, G., & CAUDA, V. Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 629-640. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.078>

MADHAV, S., AHAMAD, A., SINGH, P., & MISHRA, P.. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*, 27(3), pp. 31-41. 2018. <https://doi.org/10.1002/tqem.21538>

MANJUNATH, S., & KUMAR, M. Simultaneous removal of antibiotic and nutrients via *Prosopis juliflora* activated carbon column: performance evaluation, the effect of operational parameters and breakthrough modeling. *Chemosphere*, 262. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127820>.

MARIN, P., BORBA, C., MÓDENES, A., OLIVEIRA, S., PASSAIA, N., & FIGUEIREDO, L. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA, PH E GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G. *Engevista*, 17(1), pp. 59-68. 2015.

MATIAS, C., OLIVEIRA, L., GEREMIAS, R., & STOLBERG, J.. Biodoption of Rhodamine B from Aqueous Solution using Araucaria Angustifolia Sterile Bracts. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 36(1). 2020.

MAZZALANI, C. (S/A).. Efluentes da Industria Textil. *FOXWATER*. 2022. from <https://www.foxwater.com.br/225/efluentes-da-industria-textil>. Acesso em: 8 de Fevereiro de 2022.

MEKONNEN, D., ALEMAYEHU, E., & LENNARTZ, B. Fixed-bed column technique for the removal of phosphate from water using leftover coal. *Materials (Basel)*, 14. 2021. doi:<https://doi.org/10.3390/ma14195466>.

MEROUANI, S., HAMDAROU, O., SAOUDI, F., & CHIHA, M. Snochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chem. Eng. J.*, 158, pp. 550-557. 2010.

MILLEIRO, F., FEITSEL, R., WRIGHT, D., & McDOUGALL, T. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(1), pp. 50-72. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>

MITTER, E. Corantes da Industria têxtil: Impactos e Soluções. *Jornal Biosfera*. 2022., from <http://www.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html>. Acesso em: 8 de Fevereiro de 2022.

MU, P., BAI, W., FAN, Y., ZHANG, Z., SUN, H., ZHU, Z., & LI, A.. Conductive hollow kapok fiber-PPy monolithic aerogels with excellent mechanical robustness for efficient solar steam generation. *Journal of Materials Chemistry A*, pp. 9673-9679. 2019.

NASCIMENTO JÚNIOR, W., S. M., & VIEIRA, M. Competitive biosorption of Cu²⁺ and Ag⁺ ions on brown macro-algae waste: kinetic and ion exchange studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, pp. 23416-23428. 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05471-w>

NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C., VIDAL, C. B., MELO, D., & RAULINO, G.. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais* (2 ed.). Fortaleza, Ceará, Brasil: Imprensa Universitária - UFC. 2020.

NASRA, E., KURNIAWATI, D., ETIKA, S., S. R., & RAHMATIKA, A. Effect of pH and Concentration on Biosorption Malachite Green and Rhodamine B Dyes using Banana

Peel (*Musa balbisiana* Colla) as Biosorbent. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. doi:10.1088/1742-6596/1788/1/012003

NKOUAM, G., ADJOH, G., LEUDEU, C., KOUEBOU, C., TCHIEGANG, C., KAPSEU, C., & .. Local uses of kapok (*Ceiba pentandra* Gaertn.) Tree from the Northern Part of Cameroon. *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology (IJEAB)*. 2017. doi:http://dx.doi.org/10.22161/ijeab/2.4.82

OLIVEIRA, L., OLIVEIRA, L., SONSIN, A., DUARTE, J., SOLETTI, J., FONSECAE.J.S, . . . MEILI, L. Ultrafast diesel oil spill removal by fibers from silk-cotton tree: Characterization and sorption potential evaluation. *J. Cleaner Production*, 263. 2020.

OLIVEIRA, M., ABREU, K., ROMÃO, A., DAVI, D., MAGALHÃES, C., CARRILHO, E., & ALVES, C.. Carnauba (*Copernicia prunifera*) palm tree biomass as adsorbent for Pb(II) and Cd(II) from water medium. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, pp. 18941-18952. 2021. doi:https://doi.org/10.1007/s11356-020-07635-5

OYEKANMI, A., AHMAD, A., HOSSAIN, K., & RAFATULLAH, M.. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid treated banana peel: Response surface methodology, kinetics and isotherm studies. *PLOS ONE* 2019 a). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0216878

OYEKANMI, A., AHMAD, A., HOSSAIN, K., & RAFATULLAH, M.. Statistical optimization for adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 281, pp. 45-58. 2019 b). https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.057

PARADKAR, M., & IRUDAYARAJ, J.. Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy. *Food Chemistry*, 76, pp. 231-239. 2001.

POPP, J., KOVÁCS, S., OLÁH, J., DIEVÉKI, Z., & BALÁZS, E. Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. *New BIOTECHNOLOGY*, 60, pp. 76-84. 2021. doi:10.1016/j.nbt.2020.10.004

QUINTELA, D. U. *Derramamento de petróleo em ambiente aquático: Uso de adsorventes naturais como agente de remediação*. Monografia de Graduação, Universidade Federal de Alagoas. 2017.

- QUINTELA, D., HENRIQUE, D., LINS, P., IDE, A., ERTO, A., DUARTE, J., & MEILI, L.. Waste of Mytella Falcata shells for removal of a triarylmethane biocide from water: Kinetic, equilibrium, regeneration and thermodynamic studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 195. 2020. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111230>
- RAMIREZ, A., GIRALDO, S., GARCÍA-NUNEZ, J., FLOREZ, E., & ACELAS, N. Phosphate removal from water using a hybrid material in a fixed-bed column. *J. Water Process Eng.*, 26, pp. 131-137. 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.008>.
- RICHARDSON, S., & KIMURA, S. Water Analysis: Emergeng Contaminants and Current Issue. *Analitical Chemistry*, 88, pp. 546-582. 2016. doi:10.1021/acs.analchem.5b04493
- RILLING, M., WAGNER, M., SALEM, M., ANTUNES, P., GEORGE, C., & RAMKE, H.-G. Material derived from hydrothermal carbonization: effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. *Appl Soil Ecol.* 2010.
- RIVERS, M. C., & MARK, J.. Ceiba pentandra. *The IUCN Red List of Threatened Species*. 2017 <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2017-3.RLTS.T61782438A61782442.en>
- ROBALDS, A., NAJA, G., & KLAVINS, M.. Highlighting inconsistencies regarding. *J. Hazard. Mater*, 304, pp. 553-556. 2016
- ROSA, A. J., CARVALHO, R. S., & XAVIER, J. A. *Engenharia de Reservatórios*. 2011.
- ROSA, A., CARISSIMI, E., DOTTO, G., SANDER, H., & FERIS, L.. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Journal of Cleaner Production*, 198, pp. 1302-1310. 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.128>
- SALEN, T., & ALI, I.. Synthesis of polyamide grafted carbon microspheres for removal of rhodamine B dye and heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, pp. 5361-5386. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.033>
- SANTOS, L., & AZEVEDO, G. Uso de Adsorventes como Alternativa no Tratamento de Contaminantes Orgânicos em Águas e Efluentes Líquidos. *Boletim do Observatório Ambiental: Alberto Ribeiro Lamego*, 13(1), pp. 68-78. 2019. doi:10.19180/2177-4560.v13n12019p68-78

SAUFI, H., EL ALOUANI, M., ARIDE, J., & TAIBI, M. Rhodamine B Biosorption from Aqueous Solution using Eichhornia Crassipes Powders: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Chemical Data Collections*, 25. 2020.

SCHIMMELPFENNING, S., MULLER, C., GRUNHAGE, L., KOCH, C., & KAMMANN, C.. Biochar, hydrochar and uncarbonized feedstock application to permanent grassland-effects on greenhouse gas emissions and plant growth. *Agric. Ecosyst Environ.* 2014.

SELLEY, R. C. *Geologia do Petróleo* (Vol. (3^a)). 2016.

SEPÚLVEDA, M., URZÚA, C., CÁRCAMO-VEGA, J., CASANOVA-GONZALEZ, E., GUTIERREZ, S., -ROJAS, M., . . . -SIL, J.. Colors and dyes of archaeological textiles from Tarapacá in the Atacama Desert (South Central Andes). *Heritage Science*, 59(9). 2021. <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00538-9>

SERAFIN, J., BACA, M., BEIGUN, M., MIJOWSKA, E., KALENCZUK, R., SRENSCEK-NAZZAL, J., & MICHALKIEWWICZ, B. Direct conversion of biomass to nanoporous activated biocarbons for high. *Applied Surface Science*, 497, 2019. doi:10.1016/j.apsusc.2019.143722

SILVA, T., BUENO, V., VIERA, M., MONTEIRO, W., MVEH, J., SCHUTZ, M., . . . LIGABUE, R.. Assessment of a raffia fiber-based biosorbent in hydrocarbon sorption. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 24(Especial). 2020. <https://doi.org/10.5902/2236117062673>

SING, K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the. *Pure and Applied Chemistry*, 57, pp. 603-619. 1985.

SONG, P., CUI, J., DI, J., LIU, D., XU, M., TANG, B., & LIU, Z. Carbon Microtube Aerogel Derived from Kapok Fiber: An Efficient and Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents. *ACS NANO*, 14(1), pp. 595-602. 2020. doi:<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07063>

SOUZA, E., PORTO, M., POMPERMAYER, N., & BERGAMO, M.. Comparação dos processos de síntese e do desempenho de fotocatalisadores para a degradação do corante rodamina B. *Eng. Sanit. Ambient.* 2018. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018149826>

- SUN, J., LEI, E., MA, C., WU, Z., XU, Z., LIU, Y., & LIU, S. Fabrication of three-dimensional microtubular kapok fiber carbon aerogel/RuO₂ composites for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 300, pp. 225-234. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.095>
- TABRIZI, N., & YAVARI, M. Fixed bed study of nitrate removal from water by protonated cross-linked chitosan supported by biomass-derived carbon particles,. *J. Environ. Sci. Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng*, pp. 777-787. 2020. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1741998>
- THOMAS, H. C.. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of American Chemical Society*, 66(10), pp. 1664-1666. 1944. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01238a017>
- THOMAS, H. C.. Chromatography: a problem in kinetics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 49, pp. 161-182. 1948. [doi:http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/nyas.1948.49.issue-2/issuetoc](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/nyas.1948.49.issue-2/issuetoc)
- TRAN, H. N., CHAO, H., & YOU, S.. Activated carbons from golden shower upon different chemical activation methods: Synthesis and characterization. *Adsorption Science & Technology*, 36, pp. 95-113. 2017 b). doi: 10.1177/0263617416684837
- TRAN, H., WANG, Y., YOU, S.-J., & CHAO, H.-P.. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: the importance of pi-pi interactions. *Process Saf. Environ*, 107, pp. 168-180. 2017 c).
- TRAN, H., YOU, S., HOSSEINI-BANDEGHARAREI, A., & CHAO, H.. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, pp. 88-116. 2017 a). [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014](http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014)
- TWARDOWSKI, J., & ANZENBACHER, P. Raman and IR spectroscopy in biology and biochemistry. *New York: Ellis Horwood Limited*. 1994.
- WANG, J., ZHENG, Y., & WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorvency. *Industrial Crops and Products*, 40, pp. 178-184. (2012).
- WANG, Z., SHEN, D., SHEN, F., WU, C., & GU, S.. Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies on Biosorption of Rhodamine B from Aqueous Solution by

Earthworm Manure Derived Biochar. *Int. Biodeterioration e Biodegradation*, 120, pp. 104-114. 2017.

WANG, Z., SHEN, D., WU, C., & GU, S. State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass. *Green Chemistry*. 2018. doi:<https://doi.org/10.1039/C8GC01748D>

WEBER, W. J., & MORRIS, J. C.. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*, 89(2), pp. 31-60. mar/abr de 1963.

XIAO, W., GARBA, Z., SUN, S., LAWAN, I., WANG, L., LIN, M., & YUAN, Z. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. *Journal of Cleaner Production*, 253. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119989>

YAO, F., WU, Q., LEI, Y., GUO, W., & XU, Y.. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 93, pp. 90-98. 2008

Yoon, Y., & Nelson, J.. Application of gas adsorption kinetics: part 1: a theoretical model for respirator cartridge service time. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1984.

YUAN, J., ZHU, Y., WANG, J., LIU, Z., WU, J., & ZHANG, T.. Agricultural bamboo leaf waste as carbon precursors for the preparation of Cu-Al/biomass fiber adsorption and its application in the removal of ammonia nitrogen pollutants from domestic wastewater. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 41, pp. 137-149. 2021. <https://doi.org/10.1080/02773813.2021.1914110>

ZANONI, M., & YAMAANAKA, H.. *Corantes: caracterização química, toxicologia, métodos de detecção e tratamento*. São Paulo: Cultura Acadêmica. 2016.