UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Coordenação de Engenharia Química/CCET Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



THÁLIA CRISTINA ARAÚJO RODRIGUES

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO DIESEL POR BIOADSORVENTES DE FIBRAS DE BANANEIRA (Musa acuminata balbisiana)

THÁLIA CRISTINA ARAÚJO RODRIGUES

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO DIESEL POR BIOADSORVENTES DE FIBRAS DE BANANEIRA (Musa acuminata balbisiana)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique da S. L. Coelho

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a). Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Rodrigues, Thália Cristina Araújo.

Estudo cinético da adsorção de óleo diesel por bioadsorventes de fibras de bananeira Musa acuminata balbisiana / Thália Cristina Araújo Rodrigues. - 2024. 64 f.

Orientador(a): Paulo Henrique da Silva Leite Coelho. Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2024.

1. Adsorção. 2. Bioadsorvente. 3. Fibra de Bananeira. 4. Diesel. 5. . I. Coelho, Paulo Henrique da Silva Leite. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE COELHO Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr ELMO DE SENA FERREIRA JÚNIOR DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr^a. AUDIRENE AMORIM SANTANA PAIXÃO DEEQ/CCET/UFMA

23 de agosto de 2024

DADOS CURRICULARES

Thália Cristina Araújo Rodrigues

NASCIMENTO 30/04/1999 – PINHEIRO / MA

FILIAÇÃO Neuton Rodrigues

Neuton Rodrigues Vânia de Jesus Araújo

2017/2024 Curso de Graduação

Curso de Graduação Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho às minhas avós, Luzânila Araújo (In memoriam) e Francisca Araújo (In memoriam)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, Vânia, pelo amor e apoio incondicionais dedicados durante a minha trajetória acadêmica e, principalmente, ao longo da minha vida. Seu exemplo enquanto estudante e pesquisadora foi fundamental para o meu desenvolvimento e imprescindíveis nos momentos em que pensei em desistir. Agradeço também a minha irmã e amiga, Larissa, por todo incentivo, amor e por acreditar no meu potencial ao longo de todos esses anos. Ao meu pai, Neuton, por incentivar e oferecer oportunidades para o meu desenvolvimento enquanto pessoa e profissional.

Às minhas amigas, Lanna, Louise, Natalie, Fabiana e Agnes, por todo companheirismo, cuidado, empatia, escuta e pelos momentos incríveis que vivenciei com vocês ao longo desses anos. Agradeço também Ana Nathalia, Gilson, Helena e Ana Caroline por todo apoio que me deram ao longo do curso.

Ao meu orientador, Prof. Paulo Henrique da Silva Leite Coelho, pela orientação, auxílio, incentivo e compreensão durante toda a minha jornada acadêmica enquanto aluna e pesquisadora. O conhecimento compartilhado foi fundamental durante o PIBIC e na realização do presente trabalho.

Ao Prof. Helder Machado Passos, que disponibilizou a matéria prima (bananeiras) necessária para realização deste estudo.

Ao Prof. Harvey Alexander da Silva, que cedeu seu laboratório e equipamentos para que o tratamento físico das fibras pudesse ser realizado.

Aos Prof. Elmo de Sena Ferreira e Prof.^a Audirene Amorim Santana Paixão, por terem aceitado o convite para compor minha banca examinadora e pela colaboração e paciência.



RODRIGUES, Thália Cristina Araújo. **Estudo cinético da adsorção de óleo diesel por bioadsorventes de fibras de bananeira** (*Musa Acuminata Balbisiana.*) 2024. (65 f.). Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2024.

RESUMO

À medida que a legislação ambiental se tornou mais rigorosa, novas tecnologias para a remoção de contaminantes fizeram-se necessárias, visando o tratamento de forma efetiva e com custos viáveis para a sua implantação. Assim, a utilização do método de adsorção, com a utilização de bioadsorventes, consolida-se como um mecanismo ainda mais acessível e vantajoso. Para o desenvolvimento do estudo em questão, a fibra de bananeira (Musa sp.) foi utilizada para o estudo da cinética de adsorção do óleo diesel, com o objetivo de avaliar a sua eficiência, in natura e após tratamento básico, mediante o processo de adsorção do diesel, além de definir o modelo cinético que melhor adequou-se ao sistema. Para avaliar a sorção de óleo através do biossorvente in natura, realizou-se um planejamento experimental fatorial 2³ com ponto central para os parâmetros: tempo de contato, granulometria e concentração das fibras. A análise dos testes com a fibra in natura mostrou que a otimização da adsorção foi mais eficaz em 45 minutos, 400 mg e 500 µm, alcançando cerca de 40% de eficiência de sorção (relação g/g de fibra para óleo). Comparativamente, o tratamento químico aumentou significativamente a eficiência do biossorvente, sendo 7 vezes maior em relação à fibra in natura. No que tange aos experimentos sobre a cinética, foram realizados nas temperaturas de 25, 50 e 75°C, com o ajuste dos dados experimentais pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intraparticular e Elovich, a fim de obter o modelo que tivesse a melhor adequação para o mecanismo. No estudo da cinética de adsorção, os resultados obtidos demonstraram que o modelo que apresentou melhor adequação foi o de pseudo-segunda ordem, com $R^2 = 0.99$ na temperatura de 75°C, indicando que o processo ocorreria por interação química entre adsorvente e adsorvato. A energia de ativação obtida para o processo foi de 3,218 KJ/mol.

Palavras-chave: Adsorção. Bioadsorvente. Fibra de Bananeira. Diesel. Cinética.

RODRIGUES, Thália Cristina Araújo. **Kinetic study of the adsorption of diesel oil by bioadsorbents made from banana fibers** (*Musa Acuminata Balbisiana*) 2024. (65 f.). Completion work for the Chemical Engineering Course at the Center for Exact Sciences and Technology at the Federal University of Maranhão, São Luís, 2024.

ABSTRACT

As environmental legislation has become stricter, new technologies for contaminant removal have become necessary, aiming for effective treatment with economically viable implementation costs. Thus, the use of adsorption methods employing bioadsorbents has emerged as an even more accessible and advantageous mechanism. For the development of this study, banana fiber (Musa sp.) was used for testing and studying the adsorption kinetics of diesel oil, aiming to evaluate its efficiency both in its naturais state and after basic treatment, through the diesel adsorption process, and to define the kinetic model that best suited the system. To evaluate the oil sorption via the natural biosorbent, a 2³ factorial experimental design with a central point was employed for the parameters: contact time, particle size, and fiber concentration. Analysis of tests with natural fiber showed that optimization of adsorption was most effective at 45 minutes, 400 mg, and 500 µm, achieving approximately 40% sorption efficiency (g/g fiber-to-oil ratio). Comparatively, chemical treatment significantly increased biosorbent efficiency, being 7 times greater (from 0,3295 to 2,1543 g/g) compared to natural fiber. Regarding kinetic experiments, these were conducted at temperatures of 25, 50, and 75°C, with experimental data fit to pseudo-first order, pseudo-second order, intraparticle diffusion, and Elovich models to determine the most suitable model for the mechanism. In the adsorption kinetics study, the results demonstrated that the model that best fit the data was the pseudo-second-order model, with $R^2 = 0.99$ at a temperature of 75°C, indicating that the process occurred through a chemical interaction between the adsorbent and the adsorbate. The activation energy obtained for the process was 3.218 kJ/mol.

Keywords: Adsorption. Bioadsorbent. Banana Fiber. Diesel. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de Adsorção	19
Figura 2 – Mapa de Distribuição do cultivo de Bananas no Maranhão.	24
Figura 3 – Etapas da Cinética de Adsorção	26
Figura 4 – Fibras de bananeira após a etapa de secagem	30
Figura 5 – Sistema de refluxo para tratamento básico das fibras.	31
Figura 6 – Fibras de bananeira após preparação: a) fibra in natura, b) fibra após tratamento	
básico e secagem na estufa e c) fibra após a raspagem.	31
Figura 7 – Valores médios de sorção para a variável granulometria	34
Figura 8 – Valores médios de sorção para a variável tempo de contato	35
Figura 9 – Valores médios de sorção para a variável concentração das fibras	35
Figura 10 – Valores preditos versus valores observados	36
Figura11 – Gráfico de Pareto para os parâmetros adotados	37
Figura 12 – Gráfico da superfície de resposta da sorção para concentração e granulometria	38
Figura 13 – Gráfico de superfície de resposta da sorção para concentração e tempo de	
contato	38
Figura 14 – Gráfico da superfície de resposta da sorção para a granulometria e o tempo de	
contato	39
Figura 15 – Comparação da sorção da fibra in natura e após o tratamento básico	39
Figura 16 – Sorção de óleo diesel em fibras de bananeira em função do tempo de contato	42
Figura 17 – Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem	42
Figura 18 – Modelagem cinética de pseudo-segunda ordem	43
Figura 19 – Modelagem cinética para o modelo de Difusão Intraparticular	45
Figura 20 – Modelagem cinética para o modelo de Elovich	46
Figura 21 – Ajuste linear para a equação de Arrhenius	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenças entre a adsorção física e a adsorção química	20
Tabela 2 – Classificação taxonômica da <i>Musa sp</i> .	23
Tabela 3 – Estudos de adsorção com resíduos da bananicultura.	25
Tabela 4 – Planejamento fatorial para experimentos de adsorção	32
Tabela 5 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos	47
Tabela A1 – Corridas planejamento fatorial 2 ³	57
Tabela B1 – Efeitos estimados	58
Tabela C1 – ANOVA	59
Tabela D1 – Sorção de óleo diesel ao decorrer do tempo de contato	60
Tabela D2 – Dados ajustados ao modelo de Difusão	60
Tabela D3 – Dados ajustados ao modelo de Elovich	61
Tabela D4 – Dados ajustados ao modelo de Pseudo-segunda ordem	62
Tabela D5 – Dados ajustados ao modelo de Pseudo-primeira ordem	62
Tabela D6 – Dados e parâmetros da equação de Arrhenius	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA Analysis of Variance

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MAPA Ministério da Agricultura e Pecuária

SAGRIMA Secretaria de Agricultura, Pecuária e Pesca do Maranhão

LISTA DE SÍMBOLOS

$q_{_{e}}$	quantidade de soluto adsorvido no equilibrio
$q_t^{}$	quantidade adsorvida em um tempo t
$k_2^{}$	constante de equilíbrio de segunda ordem (g/mg ⁻¹ min ⁻¹);
α	taxa inicial de adsorção
β	constante de dessorção no equilíbrio
$k_{_{P}}$	taxa de difusão intrapartícula
C	espessura da camada de resistência à adsorção
E_a	tempo em min energia de ativação
A	constante de Arrhenius
S	quantidade adsorvida de óleo diesel

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	ADSORÇÃO	19
3.1.1	Fatores que influenciam no processo de adsorção	20
3.1.1.	1 Temperatura	20
3.1.1.	2 Área superficial disponível	20
3.1.1.	3 pH	21
3.1.1.	4 Adsorvente	21
3.1.1.	5 Adsorvato	21
3.2.1	Aplicação da adsorção para remoção de contaminantes	22
3.3.1	Materiais adsorventes	22
3.2	BIOADSORVENTES	22
3.3	FIBRA DE BANANEIRA	23
3.4	ÓLEO DIESEL	25
3.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	26
3.5.1	Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	27
3.5.2	Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	27
3.5.3	Modelo de Elovich	28
3.5.4	Modelo de Difusão Intraparticular	28
3.5.5	Energia de ativação	29
4	METODOLOGIA	30
4.1	MATERIAIS	30
4.2	PREPARAÇÃO DAS FIBRAS DE BANANEIRA	30
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	32
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	32
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	34
5.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA	36
5.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	40
5.4	MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	42
5.5	MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	43
5.6	MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTICULAR	44
5.7	MODELO DE ELOVICH	45
5.8	PARÂMETROS DE AJUSTE	46

5.9	ENERGIA DE ATIVAÇÃO	48
6	CONCLUSÃO	50
6.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	50
	REFERÊNCIAS	51
	APÊNDICE A - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	57
	APÊNDICE B - EFEITOS ESTIMADOS DAS VARIÁVEIS DO MODELO	
	DA EQUAÇÃO 8	58
	APÊNDICE C - ANÁLISE ANOVA	59
	APÊNDICE D - DADOS CINÉTICOS	60

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o desenvolvimento sustentável e a remediação de impactos ambientais causados pela indústria química tem sido pauta de diversos estudos nas últimas décadas. Com o avanço da tecnologia e da economia, nota-se que as ações humanas ocasionam desequilíbrios e alterações em solos, corpos hídricos e outros ecossistemas. Em consonância, com a criação de leis e parâmetros mais rigorosos, necessita-se que o tratamento desses ambientes seja feito de maneira efetiva e possua custos reduzidos para sua implantação. Dessa forma, como evidenciado por Botrel (2013), a aplicação de novas tecnologias para esse processo surge como alternativa para prevenção de danos aos ecossistemas.

Como forma de remediar essas consequências, a adoção de operações para o tratamento torna-se um caminho viável de recuperação dos ambientes contaminados por diferentes atividades. Assim sendo, visando a descontaminação de efluentes, um dos processos que pode ser empregado é a adsorção. Esse processo baseia-se na separação de uma substância líquida ou gasosa através de superfícies sólidas, que são nomeadas adsorventes (Nascimento *et al.*, 2014). Quanto maior for a superfície de contato disponível, mais eficaz será a sorção obtida pela técnica. Em relação ao material adsorvente, os componentes mais utilizados são o carvão ativado, as aluminas, zeólitas e as sílicas (Fernandes, 2021). Em contrapartida, a busca por novos materiais que pudessem diminuir os gastos demandados pela operação propiciou a utilização de bioadsorventes.

De acordo com Borba (2011), os bioadsorventes são insumos provenientes de organismos vivos, como algas, plantas, partes de animais, bactérias e fungos. Um dos principais benefícios atrelados ao uso desses componentes na adsorção são a disponibilidade e abundância em que se encontram na natureza. Tendo como exemplo, a bananeira (*Musa acuminata balbisiana*) é amplamente cultivada no Brasil e a colheita dos seus frutos gera material residual, do qual podem ser extraídas fibras naturais. Esse biossorvente contém propriedades físico-químicas fundamentais para as técnicas de sorção e, ao serem submetidos a tratamentos químicos, como por exemplo, tratamentos ácidos ou básicos, garantem uma eficiência ainda maior no processo (Piquet; Martelli, 2022).

No que diz respeito aos efluentes, concebe-se que esses resíduos possuem origens em uma gama de atividades econômicas e o seu tratamento é primordial para a manutenção do meio ambiente e a garantia de saúde pública, uma vez que a composição de diversos efluentes apresenta óleos e ácidos graxos. Para Waelkens (2010), indústrias como siderúrgicas,

alimentícias, têxteis, curtume e a petroquímica apresentam elevados teores desses componentes em seus efluentes.

Em relação à petroquímica, um dos principais produtos derivados do petróleo, o óleo diesel, de acordo com Peixoto *et al.* (2015), apresenta uma função essencial na economia brasileira, uma vez que é o derivado mais consumido no país (48,1%), a frente da gasolina (30,9%).

Conforme Ripari (2017), o investimento em novas tecnologias tornou-se uma necessidade constante no tratamento de efluentes. À vista disso, visando a utilização de metodologias inovadoras, a biossorção pode ser utilizada para remoção dessas substâncias.

Dessa forma, o presente trabalho visa contribuir e fornecer resultados relevantes para a área de pesquisa, por meio da análise dos parâmetros cinéticos que envolvem a adsorção do óleo diesel pelas fibras de bananeira, atuando como segunda etapa do estudo realizado pela autora durante o PIBIC, cujo foco principal foi avaliar a sorção das fibras *in natura* e após tratamento químico básico (hidróxido de sódio).

2 OBJETIVOS 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho proposto é avaliar a eficiência no processo de adsorção de óleo diesel de biossorventes compostos por fibras de bananeira (*Musa acuminata balbisiana*), *in natura* e após tratamento básico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os parâmetros básicos (concentração de fibras, tempo de contato, e granulometria) referentes à preparação, tratamento e processo de adsorção das fibras de bananeira;
- Realizar a análise estatística da influência dos parâmetros básicos no processo;
- Comparar a eficiência de adsorção das fibras in natura e das fibras tratadas;
- Determinar a melhor adequação de modelos teóricos cinéticos no processo de adsorção, avaliando o efeito da temperatura e a energia de ativação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3.1 ADSORÇÃO

A adsorção consiste em uma operação de transferência de massa, onde uma substância gasosa ou líquida é retida na superfície externa de um componente sólido (Nascimento et al., 2014; Lermen, 2017). Visto que os compostos adsorvidos se concentram na superfície externa, quanto maior for a área superfícial total disponível, mais favorável será o processo de adsorção. Nesta técnica, a espécie que é retida na superfície, é denominada adsorvato e o sólido que a retém é o adsorvente (Ruthven, 1984).

Na Figura 1, pode-se observar o esquema do mecanismo de adsorção, na qual as moléculas presentes no fluido (líquido ou gasoso) são atraídas para a interface do sólido (adsorvente) por meio de forças atrativas (Ramalho, 1977 apud Oliveira, 2013).

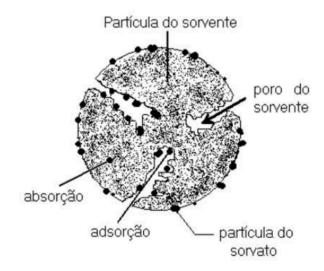


Figura 1 – Processo de Adsorção

Fonte: Adaptado de Kehl (2015).

Segundo Rothschild (2003), esse processo apresenta dois principais tipos: a físissorção (adsorção física) e a quimissorção (adsorção química). Oliveira (2013) elenca que a maior parte dos processos de adsorção ocorrem por meio da físissorção, que envolve forças intermoleculares fracas e interações eletrostáticas. No caso da quimissorção, predomina a ocorrência de ligações químicas entre as superfícies do material adsorvente e do adsorvato. As principais diferenças entre os dois tipos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Diferenças entre a adsorção física e a adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação	Pode envolver dissociação
das espécies adsorvidas	
Significante somente a temperaturas	Possível em ampla faixa de temperatura
baixas	
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons	Transferência de elétrons com formação de
Pode ocorrer polarização do adsorvato	ligações entre adsorbato e adsorvente

Fonte: Ruthven (1984) apud Oliveira (2013).

Como observado na Tabela 1, as principais diferenças apresentadas para os dois mecanismos de adsorção indicam que variáveis como a temperatura, superfície de contato disponível, pH e pressão devem ser levadas em consideração durante o processo.

3.1.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

3.1.1.1 Temperatura

Os efeitos da temperatura no processo de adsorção estão relacionados, principalmente, à velocidade de adsorção do sistema. À medida que ocorre um aumento da temperatura, a taxa de adsorção tende a aumentar em virtude da elevação da energia cinética das moléculas do adsorvato, proporcionando maior facilidade para ligarem-se aos sítios ativos. Outra condição associada a esse efeito é a redução da energia de ativação, que ocasiona em aceleração do processo. "Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato" (Dogan; Alkan; Demirbas, 2006).

3.1.1.2 Área superficial disponível

A área superficial do adsorvente é um fator crítico para o processo de adsorção, em razão de uma superfície maior proporcionar um maior número de sítios ativos para as

moléculas do adsorvato aderirem-se. Outro aspecto está relacionado a difusão da substância adsorvida, pois uma área superficial maior facilita o acesso das moléculas ao interior do adsorvente. De acordo com Sekar *et al.* (2004), partículas maiores apresentam uma menor resistência à difusão.

3.1.1.3 pH

Conforme Nascimento *et al.* (2014), o pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. Esse fator pode acarretar algumas condições no processo de adsorção, como a ionização do adsorvato e da superfície do adsorvente, pois as moléculas podem ionizar de acordo com o pH do meio e ter alteração na carga superfícial, respectivamente. Ademais, pode ocorrer uma competição entre íons H⁺ e OH pelos sítios disponíveis do adsorvente.

3.1.1.4 Adsorvente

Segundo Domingues (2005) elenca que a natureza físico-química do adsorvente é determinante. No que se refere ao material, algumas características precisam ser levadas em consideração, como o tamanho e formato dos poros do elemento, uma vez que a distribuição deles influencia no acesso das partículas do adsorvato à superfície interna do adsorvente. Além disso, outro aspecto fundamental para a adesão das moléculas é a polaridade e a presença de grupos funcionais na superfície, que podem aumentar a interação com o adsorvato e facilitar o mecanismo adsortivo.

3.1.1.5 Adsorvato

Em relação ao adsorvato, o formato e tamanho influenciam significativamente, pois quando este apresenta moléculas mais simples e menores, o processo de adsorção ocorre com maior facilidade. Outro aspecto importante é a concentração, visto que a capacidade do material em ser adsorvido pode aumentar dependendo da quantidade em que se encontra no meio, até atingir o ponto de saturação. Além dessas propriedades, a polaridade afeta o adsorvato pela presença de grupos funcionais (hidroxilas, carboxilas, aminas) que possuem uma afinidade maior com íons metálicos (Ngah; Hanafiah, 2018 apud Nascimento *et al.*, 2014).

3.2.1 Aplicação da adsorção para remoção de contaminantes

A adsorção, como processo de separação, tem sido cada vez mais empregada para a remoção de contaminantes ambientais, como no tratamento de águas residuais, controle de poluição do ar e purificação de água, sendo amplamente utilizada para a remoção de metais pesados, como mercúrio(Vieira; Beppu, 2003) e chumbo (Batista *et al.*, 2012), além de compostos orgânicos, como herbicidas e pesticidas (Rubio; Bergamasco; Yamaguchi, 2016) e solventes industriais e corantes (Carvalho, 2010).

Outros fatores imprescindíveis para a aplicação da adsorção consistem na eficiência e versatilidade dos materiais e sistemas utilizados, o custo - benefício com a aplicação de materiais adsorventes de baixo custo, além de ser fundamental para a proteção ambiental, saúde pública e sustentabilidade.

3.3.1 Materiais adsorventes

Consistem em materiais que apresentam a capacidade de reter moléculas de substâncias líquidas ou gasosas, em suas superfícies, através da adsorção. De acordo com Piquet e Martelli (2022), os compostos como argilominerais, óxidos de metal, celulose e fibras naturais podem ser obtidos diretamente na natureza, assim como apresentam baixo custo e abundância. Outros materiais também são utilizados em processos adsortivos, como o carvão ativado, zeólitas, alumina e a sílica mesoporosa.

3.2 BIOADSORVENTES

Para Ahdamy (2015), a bioadsorção é aplicada para definir quando um adsorvente é oriundo de um ser vivo. Esses recursos podem ser provenientes de fonte biológica, como algas, fungos, bactérias e estruturas presentes em animais e plantas, como a quitosana e fibras retiradas de espécies vegetais.

Esses componentes necessitam, em grande parte dos casos, passar por um pré-tratamento, como lavagem, secagem, trituração e peneiramento, visando atingir as características ideais para sua utilização (Moreira, 2010). Além desse tratamento físico, algumas estruturas podem necessitar de tratamento químico, com substâncias básicas e ácidas, como apresentado nos trabalhos de Gisi *et al.* (2016) e de Lima *et al.* (2018).

A utilização de biossorventes, nas últimas décadas, tornou-se uma das alternativas primordiais para o tratamento e remoção de poluentes em soluções aquosas (Piquet; Martelli,

2022). A aplicação de materiais naturais é cada vez mais notória, como: quitosana para adsorção de íons Fe³⁺ (Hennig, 2009), madeira residual de *Pinus* para adsorção de chumbo (Antonelli, 2015), folha de palma para adsorver resíduos oleosos (Hayawin *et al.*, 2020), casca de amendoim para remoção do corante azul de metileno (Barros *et al.*, 2020) entre outros estudos.

Para a escolha do material adsorvente, Quintelas (2007), discorre sobre alguns requisitos que devem ser considerados nessa etapa, como: ser naturalmente abundante e de baixo custo, apresentar elevada capacidade de biossorção, ser reutilizável e facilmente adaptável. Ademais, a matéria-prima que constitui o biossorvente deve ser preferencialmente um material residual ou um subproduto, visto que o custo de produção poderia tornar inviável o processo à escala industrial (Vieira, 2009).

3.3 FIBRA DE BANANEIRA

A bananeira (*Musa acuminata balbisiana*) é uma planta que apresenta origem no sul e sudeste da Ásia, sendo amplamente cultivada em todo o Brasil (Dias, 2011). Essa variedade botânica pertence à família *Musaceae*, que possui plantas herbáceas, com tronco curto e subterrâneo, o rizoma. Além disso, possui um pseudocaule resultante do enrolamento das bainhas foliares, terminando em uma copa larga e podendo atingir de 2 a 6 metros de comprimento, perenes e com abrangência em regiões tropicais do globo (Oliveira, 2008; Dantas, 1997). A classificação taxonômica da *Musa acuminata balbisiana* é evidenciada na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação taxonômica da Musa acuminata balbisiana.

Reino	Plantae	
Filo	Tracheophyta	
Classe	Monocotyledoneae	
Ordem	Zingiberales	
Família	Musaceae	
Gênero	Musa	
Espécie	Musa acuminata balbisiana	

Fonte: Adaptado de Freitas (2002).

O ciclo de produção da bananeira, do plantio ao florescimento, possui em média nove meses e, do florescimento à colheita, são três meses e meio. Como a planta dá frutos uma única vez, o corte do seu pseudocaule é uma prática comumente adotada no cultivo (Oliveira, 2008).

Segundo a Portaria nº 263, de 03 de setembro de 2019, do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA): "A banana (Musa sp.) é alimento básico para milhões de pessoas e é considerada uma das principais fontes alimentares do mundo. O fruto está presente diariamente na mesa do brasileiro independente da classe social, garantindo emprego e renda para milhares de produtores".

No Brasil, em 2022, a produção atingiu uma área colhida de 457.910 Hectares e a quantidade produzida foi de 6.854.222 toneladas do fruto (IBGE, 2022). A região nordeste correspondeu a 35,1% do total produzido, ocupando o 1° lugar no ranking de participação na produção nacional (EMBRAPA, 2023).

No Maranhão, a área colhida foi de 4.514 ha e a produção de bananas alcançou o valor de 75.872 toneladas do fruto no estado. Em consonância aos dados da Secretaria do Estado de Agricultura e Pesca - SAGRIMA (2022), o cultivo da banana concentra-se, principalmente, nos municípios de Itinga do Maranhão, São Raimundo das Mangabeiras, São João do Paraíso, Ribamar Fiquene, Porto Franco, Lajeado Novo, Vila Nova dos Martírios, Grajaú, Balsas e Santo Antônio dos Lopes. A produção em toneladas, no ciclo de 2021-2022, é apresentada na Figura 2.

Banana (T)
Ouantidade Produzida

Figura 2 – Mapa de Distribuição do cultivo de Bananas no Maranhão.

Fonte: SAGRIMA (2022).

Conforme Gonçalves Filho (2011), a colheita da banana gera três tipos de materiais residuais: pseudocaule, folhas e engaço (pedúnculo que sustenta as pencas de banana). Após a separação das frutas, outros resíduos são originados, como os frutos que apresentam baixa qualidade e as cascas que são descartadas. Para Oliveira (2008), esse resíduo torna-se um problema para o produtor. Assim, o reaproveitamento desse material como insumo é fundamental para a redução de danos ambientais e uma forma de atribuir valor ao cultivo da bananeira.

Nesse contexto, esses biomateriais, como as fibras do pseudocaule e outros componentes da bananeira, são utilizados em diversos estudos para remoção de contaminantes, como demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Estudos de adsorção com resíduos da bananicultura.

Adsorvato	Adsorvente	Autor
Corante Têxtil	Pseudocaule de Bananeira	Perini <i>et al</i> (2012)
Azul de Metileno	Fibra de Bananeira	Felizardo et al (2013)
Metais Pesados	Casca de Banana	Santana et al (2020)
Cobre	Fibra do caule	Silva et al (2018)
Petróleo	Fibra de Bananeira	Borges (2015)

Fonte: Autora (2024).

3.4 ÓLEO DIESEL

O diesel é um combustível líquido derivado do petróleo, amplamente utilizado em motores do ciclo diesel, que consistem em motores de combustão interna com ignição por compressão. Em sua composição, predominantemente, apresenta de 8 a 16 carbonos, sendo proveniente das etapas de processamento do petróleo bruto. Essa substância pode ser classificada de acordo com a quantidade de biodiesel adicionada (A, B ou C) e em relação à quantidade de enxofre total (S10 e S500) (PETROBRAS, 2014).

De acordo com a Resolução da ANP N° 968, de 30/04/2024, o óleo diesel A "é produzido a partir de derivados de petróleo ou outras matérias-primas não renováveis, destinado a veículos ou equipamentos dotados de motores do ciclo diesel". Essa norma ainda define que o teor máximo de enxofre nos tipos A S10, B S10 e C S10 é de 10 mg/kg.

Em seu estudo, Mitre, Leão e Alvarenga (2012), apresentam que a contaminação por

óleo diesel pode acontecer por acidentes durante o transporte em navios, caminhões ou dutos e durante o armazenamento em tanques, ocorrendo vazamentos da substância e gerando problemas ambientais de grande impacto, com a poluição do solo e das águas, afetando a biota existentes nesses locais. No tratamento de ambientes contaminados com diesel, pode-se empregar métodos físicos, químicos ou biológicos (Imron, 2020).

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. O processo também depende das características físicas e químicas tanto do adsorvente quanto do adsorvato. Na Figura 3, observa-se o mecanismo, que ocorre em três etapas: transferência de moléculas do fluido para a superfície externa da partícula adsorvente; movimento das moléculas do fluido para o interior dos poros e a adsorção nos sítios superficiais externos (Lermen, 2017).

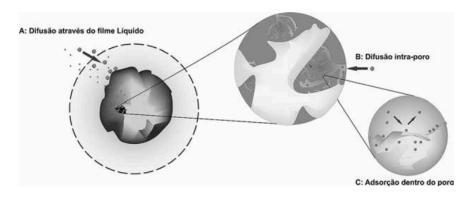


Figura 3 – Etapas da Cinética de Adsorção

Fonte: Nascimento et al. (2014).

Para entender como atuam o mecanismo controlador do processo de adsorção, as reações químicas envolvidas, o controle da difusão entre os poros e a transferência de massa que acontece durante as etapas, são utilizados alguns modelos cinéticos, sendo os mais empregados o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que se apresentam como modelos lineares. Entretanto, como esses modelos podem não definir o processo adsortivo, outros modelos como difusão intraparticular e Elovich são aplicados (Rocha *et al.*, 2012; Nascimento *et al.*, 2014).

No que tange ao processo de biossorção, os modelos utilizados desempenham um papel fundamental para tentar descrever e modelar a cinética de adsorção, visando compreender os

mecanismos envolvidos e quais fatores são limitantes em relação aos biossorventes (Nwidi; Agunwamba, 2016 apud Ribas, 2022).

3.5.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem fundamenta-se no conceito de que a taxa de adsorção é proporcional aos sítios disponíveis (Lermen, 2017). A equação para este modelo pode ser expressa da seguinte forma:

$$ln(q_{e} - q_{t}) = ln(q_{e}) - k_{1}t \tag{1}$$

Onde:

 q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g);

 q_t : quantidade de soluto adsorvido no tempo t (mg/g);

 k_1 : Constante de equilíbrio de primeira ordem (min⁻¹);

t: tempo em min.

O gráfico de $ln(q_e-q_t)$ versus t fornece o coeficiente angular k_1 e o coeficiente linear $ln(q_e)$ (Silva, 2005).

3.5.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem também é embasado na capacidade de adsorção da fase sólida e descreve o comportamento da reação em todo o tempo de contato (Kehl, 2015). O modelo é representado abaixo na Equação 2:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{2}$$

Onde:

 q_t : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g);

 k_2 : Constante de equilíbrio de segunda ordem (g/mg-lmin-l);

t: tempo em min.

Utiliza-se esta equação para determinar os parâmetros q_e e k_2 , que se dá pela construção de um gráfico de 1/qt em função de t, onde serão utilizados os valores obtidos no experimento de cinética (SILVA, 2010).

3.5.3 Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich é aplicado para adsorção de vários adsorvatos em meio líquido tendo sido desenvolvido para processos que envolvem quimissorção (Nascimento et al., 2014). A Equação 3 descreve, de forma linear, esse modelo:

$$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) ln(t) \tag{3}$$

Onde:

q : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g);

t: tempo em min;

α: taxa inicial de adsorção (mg·g⁻¹·min⁻¹);

β: constante de dessorção no equilíbrio.

3.5.4 Modelo de Difusão Intraparticular

O modelo cinético de adsorção por difusão intraparticular é utilizado quando se considera que existe resistência ao processo de adsorção na superfície do adsorvente e um gradiente de concentrações (FANG et al., 2020).

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \tag{4}$$

Onde:

 q_t : quantidade adsorvida em um tempo t, (mg/g);

 k_p : taxa de difusão intrapartícular (g/mg·min^{1/2});

t: tempo em min;

C : espessura da camada de resistência à adsorção.

3.5.5 Energia de ativação

A energia de ativação (*Ea*) consiste em uma constante cinética que indica a dinâmica de um processo cinético, podendo ser obtida através do ajuste linear das constantes cinéticas (k) em função do inverso da temperatura (Selen *et a.l*, 2016).

$$ln(k) = ln(A) - \frac{Ea}{RT}$$
 (5)

onde k é a constante cinética, T representa a temperatura (Kelvin), R é a constante dos gases ideais e A é o fator de frequência ou constante de Arrhenius.

4 METODOLOGIA

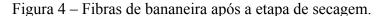
Para a obtenção dos dados de adsorção, foi necessária a adoção de algumas etapas preliminares de tratamento do adsorvente, como a preparação das fibras de bananeira *in natura* e o tratamento básico. Em seguida, realizou-se um planejamento experimental dos parâmetros a serem estudados sobre o processo. Posteriormente, executou-se os testes de adsorção da fibra *in natura* e tratada, além dos testes envolvendo a cinética de adsorção.

4.1 MATERIAIS

As fibras de bananeira foram extraídas da região rural de São Luís - MA e o óleo Diesel S10, da refinaria Shell, foi adquirido em um posto local. Para o tratamento básico, utilizou-se hidróxido de sódio P.A. (Microperolas-Isofar).

4.2 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS DE BANANEIRA

Na primeira fase, realizou-se mecanicamente a extração das fibras do caule da bananeira *Musa sp.*, seguida pela lavagem em água corrente e a seleção das que apresentavam o melhor aspecto em relação à impurezas.. Logo após, as fibras foram levadas para uma estufa de secagem, da marca Tecnal - Modelo 393/1, a 100° C por aproximadamente 72 horas até que atingissem uma massa constante. Na Figura 4, pode-se observar a aparência das fibras após o pré-tratamento.





Fonte: Autora (2024).

Na segunda fase, as fibras secas foram trituradas utilizando-se um equipamento do tipo moinho de facas da marca Tecnal–Modelo TE-330 para redução do tamanho das fibras e aumento da área da superfície de contato. Posteriormente, o material bioadsorvente passou por um tratamento químico com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 4g do reagente para 100 mL de água destilada. Esse tratamento básico ocorreu num sistema em refluxo por duas horas à temperatura de 150°C, como indicado na Figura 5.

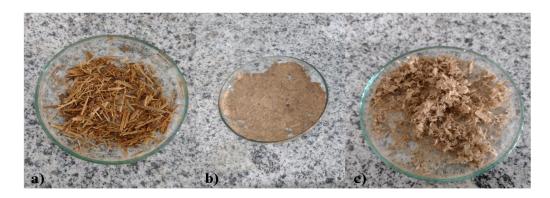


Figura 5 – Sistema de refluxo para tratamento básico das fibras.

Fonte: Autora (2024).

Após esse intervalo, as fibras foram colocadas em estufa por aproximadamente 8h, à 100°. Na Figura 6, estão representadas a fibra após o processo de separação mecânica e à primeira secagem, posteriormente ao tratamento básico e a segunda secagem, além do material após raspagem para retirada da placa de petri.

Figura 6 – Fibras de bananeira após preparação: a) fibra *in natura*, b) fibra após tratamento básico e secagem na estufa e c) fibra após a raspagem.



Fonte: Autora (2024).

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a execução do planejamento experimental, utilizou-se o software *Statistica* 7.0, no qual traçou-se um planejamento fatorial para os experimentos utilizando-se dois níveis e três fatores, com ponto central, para a análise das fibras de bananeira. Os parâmetros adotados para o estudo foram o tempo de contato, concentração das fibras e granulometria do material, como informado na Tabela 4, propiciando um termo fatorial de 2³, com 8 experimentos para cada fator, utilizando triplicata e ponto central, assim totalizando 27 experimentos de adsorção.

Tabela 4 – Planejamento fatorial para experimentos de adsorção.

Níveis	Tempo (min)	Concentração (mg)	Granulometria (μm)
-1	15	200	125-350
0	30	300	250-500
+1	45	400	500-1180

Fonte: Autora (2024).

Como variável dependente dos parâmetros traçados no planejamento experimental temos a Sorção, representada neste estudo por S.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Após o processo de tratamento químico dos bioadsorventes, deu-se prosseguimento aos testes de adsorção. Em béqueres de 100 mL, colocou-se cerca de 25 g de óleo diesel (adsorvato) com as fibras de bananeira tratadas (adsorvente). Posteriormente, a mistura foi colocada em agitação utilizando agitador magnético (modelo SOLAB SL-91) de acordo com o planejamento experimental.

Ao término da etapa anterior, filtrou-se o óleo utilizando um kitassato e uma bomba à vácuo (modelo TBV12, TANDER) por cerca de 60 segundos, visando garantir que o óleo em excesso fosse removido das fibras. Em seguida, o material foi retirado cuidadosamente e pesado em balança analítica (modelo AE220, SHIMADZU), para determinar a massa e quantificar o óleo adsorvido no processo. Para medir o grau de eficiência para a sorção (S), foi aplicada a seguinte equação:

$$S = \frac{M_{ads,f} - M_{ads,i}}{M_{ads,i}} \times 100 \tag{6}$$

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para realização do estudo cinético, foram considerados os parâmetros de temperatura e tempo de contato, visando obter a constante cinética de adsorção. Foram realizados ensaios com os seguintes tempos de contato: 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 75 minutos. Esses experimentos foram executados utilizando 500mg de fibras, com a variação de temperatura de 25, 50 e 75 °C, sendo acompanhadas com a utilização de um termômetro de mercúrio. O controle da temperatura fez-se necessário para a construção do gráfico da constante cinética versus o inverso da temperatura, para obter a energia de ativação da adsorção.

Os dados obtidos através desse procedimento foram tratados e ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão e Elovich, visando verificar qual modelo se ajustaria melhor ao sistema, bem como determinar os parâmetros para cada um deles.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho foi realizado como segunda etapa do estudo de adsorção de óleo diesel por fibras de bananeira, onde foram analisados os parâmetros de concentração, granulometria e tempo de contato desse processo. Nesta etapa, o estudo foi direcionado para avaliação dos parâmetros cinéticos que influenciam na adsorção do óleo pelo bioadsorvente.

5.1 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A Figura 7 apresenta as sorções médias, juntamente com os respectivos desvios médios, para três diferentes granulometrias: 125 μm, 250 μm e 500 μm. Os dados ilustram como a variação na granulometria influencia a eficiência da sorção, fornecendo uma comparação entre os tamanhos de partícula das fibras de bananeira e a consistência dos resultados obtidos.



Figura 7 – Valores médios de sorção para a variável granulometria

Fonte: Autora (2024).

Ao realizar o comparativo entre as granulometrias testadas, observou-se que as fibras com 500 µm demonstraram uma maior sorção em relação às outras condições analisadas. Como expõe Marchi *et al.* (2015), por ser um fenômeno superficial, à medida que existe um aumento da granulometria, ocorre um aumento do contato entre o bioadsorvente e o adsorvato.

A Figura 8 representa as sorções médias e os desvios médios para testes com tempos de contato de 15, 30 e 45 minutos. Isso permite avaliar como a duração do contato afeta a eficiência de sorção do óleo diesel, propiciando a identificação do tempo ótimo para maximizar o processo.

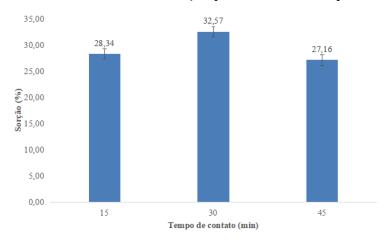


Figura 8 – Valores médios de sorção para a variável tempo de contato

Fonte: Autora (2024).

Observou-se que o aumento do tempo de contato das fibras de 15 para 30 minutos resultou em uma variação positiva na adsorção do teor de óleo. No entanto, aos 45 minutos, o sistema apresentou um comportamento inesperado, havendo um decréscimo na sorção pelas fibras, pois esperava-se um aumento da adsorção devido ao maior tempo de interação entre as fibras do adsorvente e o adsorvato. Em seu estudo utilizando biossorventes (banana, coco e laranja) para remoção de óleos contaminantes, Moreira (2018), também verificou essa divergência em relação ao tempo de contato.

Na Figura 9 são representadas as sorções médias e os desvios para três concentrações de fibra: 200 mg, 300 mg e 400 mg.

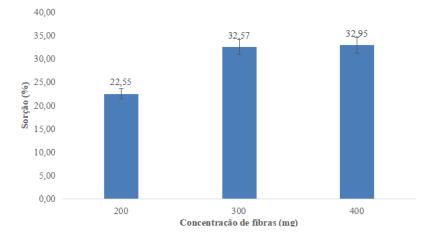


Figura 9 – Valores médios de sorção para a variável concentração das fibras

Fonte: Autora (2024).

A variação na quantidade de fibras influenciou a adsorção do óleo diesel, resultando em um aumento de 50% na sorção entre as concentrações de 200 mg e 400 mg, indicando

uma tendência de maior quantidade adsorvida com o aumento da quantidade de fibras. No entanto, os valores de sorção de 0,33 g/g (fibra/óleo) obtidos neste estudo com 400 mg de fibra estão abaixo dos encontrados na literatura. Abdelwahab et al. (2017) utilizaram concentrações de fibras de 0,1 a 0,5 g para 10 mL de óleo diesel puro, observando um aumento na eficiência de sorção de 0,1 para 0,2 g. Após esse ponto, as fibras adsorveram menos óleo em relação ao seu peso. A eficiência máxima de remoção foi de 75% da quantidade inicial de óleo, correspondente a uma sorção de 35 g/g.

Martins *et al.*(2020) estudaram a influência da concentração de fibras em compósitos de poliuretano/fibra de palma na adsorção de óleo diesel S10. Descobriu-se que biocompósitos com 15% e 20% m/m de fibras apresentaram melhor sorção, alcançando 10 g/g. O aumento da concentração de fibras reduziu o tamanho dos poros da espuma e aumentou o número de poros, o que elevou a área superficial e, consequentemente, a capacidade de adsorção do material.

5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para investigar a influência dos parâmetros abordados neste estudo, foi empregado um planejamento experimental fatorial 2^3 com ponto central. Os resultados foram analisados estatisticamente utilizando o software *Statistica*, com um nível de confiança de 95%. Estabeleceu-se uma relação entre os valores preditos e observados para os parâmetros determinados. A Equação 7 apresenta o modelo preditivo gerado pelo software, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,94765, indicando um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Isso viabiliza a previsão de valores intermediários às condições empíricas adotadas para o estudo da sorção.

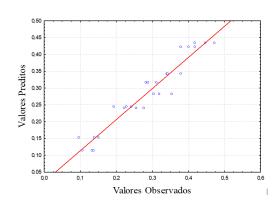


Figura 10 – Valores preditos versus valores observados

Na Equação 7, observa-se o modelo fornecido pela análise estatística para as variáveis estudadas:

$$S(\%)=0.282851+0.13991c+0.191346g-0.005271cg$$
 (7)

Onde:

g: granulometria;

c : concentração das fibras.

A Figura 11 exibe o gráfico de Pareto, onde realiza-se a análise da significância das variáveis no estudo da sorção de óleo diesel por fibras de bananeira *in natura*, com um intervalo de confiança de 95%. Observou-se que a granulometria das fibras (parâmetro 3) emerge como o fator de maior influência na sorção. Além disso, a concentração das fibras (parâmetro 1) também demonstra uma significativa influência nos resultados do estudo. A interação entre os três parâmetros revelou-se relevante para a capacidade adsortiva das fibras.

Por outro lado, tanto o tempo de agitação (parâmetro 2) quanto a concentração dos biossorventes apresentam efeitos negativos na capacidade adsortiva das fibras. As combinações entre tempo de contato e granulometria, assim como entre concentração e granulometria, exibiram valores negativos, sugerindo que esses parâmetros não exercem influência significativa quando correlacionados.

(3)Granulometria (um)

(1)Concentração de Fibras (mg)

1*2*3

2,782,814

1by2

1,679759

(2)Tempo de contato (min)

1by3

2by3

2by3

2,782,814

1,679759

-988858

-440973

2by3

2by3

439,6636

F=.05

Efeitos Estimados Normalizados

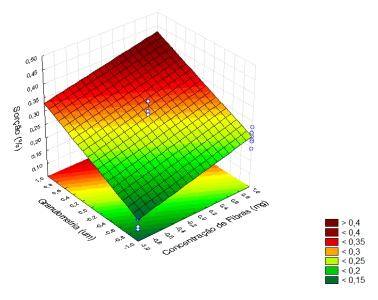
Figura 11 – Gráfico de Pareto para os parâmetros adotados.

Fonte: Autora (2024).

As Figuras 12, 13 e 14 representam os gráficos de superfície de resposta para indicação de uma tendência de otimização (região em vermelho) dos parâmetros utilizados nos testes de adsorção de acordo com o modelo predito através da análise estatística.

A Figura 12 mostra que a concentração e a granulometria influenciam os valores de sorção do óleo diesel. Observou-se que, em níveis superiores (+1), o aumento na granulometria e na concentração otimiza a sorção. Os melhores resultados foram obtidos com granulometria de 500 μm e concentração de 400 mg.

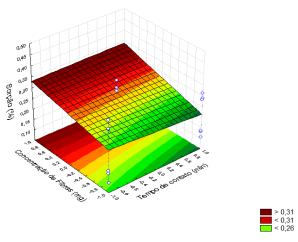
Figura 12 – Gráfico da superfície de resposta da sorção para concentração e granulometria.



Fonte: Autora (2024).

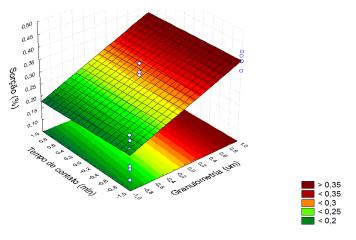
A Figura 13 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a análise dos valores correspondentes à concentração das fibras de bananeira e ao tempo de contato. Verificou-se que, para o nível superior da concentração de fibras (400 mg), a otimização dos valores de sorção é positiva, independentemente das variações no tempo de contato.

Figura 13 – Gráfico de superfície de resposta da sorção para concentração e tempo de contato.



A Figura 14 mostra o gráfico de superfície de resposta para a análise da relação entre a granulometria e o tempo de contato. A análise indica que o nível superior de granulometria (500 μm) otimiza os valores de sorção, independentemente das variações no tempo de contato. Isso confirma a análise da Figura 12 e é consistente com o gráfico de Pareto (Figura 11), que revela a não significância estatística da variável independente tempo de contato.

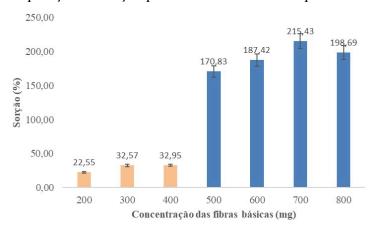
Figura 14 – Gráfico da superfície de resposta da sorção para a granulometria e o tempo de contato.



Fonte: Autora (2024).

Analisando as fibras *in natura*, observou-se que as concentrações de 200 mg e 400 mg apresentaram valores significativos de sorção. A sorção de óleo diesel aumentou em 50% ao passar da faixa de 200 mg para 400 mg de fibras. Dessa forma, para analisar de maneira mais eficiente, realizou-se um estudo com as fibras após tratamento básico, onde se variou as concentrações das fibras de 500 a 800 mg. Esses resultados são apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Comparação da sorção para a fibra *in natura* e após o tratamento básico.



Ao analisar as superfícies de resposta das combinações de tempo, concentração e granulometria (Figuras 7 a 9), concluiu-se que o tempo ideal para o tratamento químico é de 45 minutos, com uma concentração de 500 mg e um tamanho de fibras de 500 μm.

No que tange aos resultados obtidos para os testes de adsorção após tratamento básico, estes mostraram que o aumento na concentração das fibras tratadas resultou em maior sorção de óleo diesel, atingindo o pico de adsorção em 700 mg e apresentando desvios notáveis até 800 mg. Comparado às fibras *in natura*, o tratamento básico (mercerização) potencializou significativamente a eficiência do biossorvente, alcançando uma sorção aproximadamente 7 vezes maior (de 0,3295 para 2,1543 g/g).

O aumento na eficiência do sistema após o tratamento com base, conhecido como mercerização, pode ser explicado pela remoção eficaz de lignina, ceras, hemicelulose e óleos das fibras. Essa ação não apenas aumenta a superfície disponível do biossorvente, mas também melhora sua capacidade de aderência (Clímaco, 2009). Para Zimmermann (2013), a ação do tratamento alcalino também altera o caráter hidrofilico da fibra de bananeira.

Paul *et al.* (2010) evidenciaram que as ceras vegetais presentes nas fibras são compostas por álcoois, formando uma camada hidrofóbica protetora na superfície. O tratamento alcalino ameniza essa estrutura, aumentando a capacidade de adsorção do material fibroso. Além disso, o tratamento pode causar a desagregação molecular das fibras, rompendo ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas e permitindo um rearranjo mais eficiente dos feixes de fibras.

5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para os estudos da cinética de adsorção, foram adotadas três temperaturas diferentes: 25, 50 e 75°C. Os valores obtidos para a sorção do óleo diesel pela fibra de bananeira *in natura* e após tratamento químico demonstraram uma maior adsorção para concentrações a partir de 400 mg de fibra. Dessa forma, estabeleceu-se a massa de 500 mg para realização de todos os ensaios cinéticos.

Os testes foram realizados para avaliar a velocidade de adsorção do óleo diesel pelas fibras do pseudocaule da bananeira. Posteriormente, os valores obtidos foram aplicados nos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, difusão e Elovich, como foi realizado por Sousa (2021) no estudo cinético utilizando fibra do mesocarpo de coco.

Como pode-se observar na Figura 16, verifica-se que as temperaturas apresentaram comportamentos distintos. Em 25 ° C, notou-se um aumento da sorção até o tempo de 45 min, verificou-se o valor de sorção de 1,627 g/g, sofrendo posteriormente um decréscimo e, em seguida, encaminhando-se para atingir o equilíbrio. Em relação a temperatura de 50° C, percebe-se um crescimento de sorção até o tempo de 30 min, atingindo o valor de sorção de 1,699 g/g, passando por um decréscimo em 45 min e, em seguida, retorna em seu crescimento até 75 min, alcançando a sorção de 1,730 g/g. No que diz respeito à temperatura de 75°C, pode-se notar que ela apresentou uma queda da sorção em 30 min, posteriormente ocorrendo um aumento em 45 min, de 1,456g/g para 1,541 g/g.

Neste caso, é possível constatar que a quantidade adsorvida de óleo aumenta com a elevação da temperatura, visto que esse fator favorece o aumento da taxa de difusão das moléculas e proporciona uma redução da viscosidade da solução, como verificado por Megale (1994), em seu trabalho sobre a casca da semente de seringueira como biossorvente.

Em relação aos pontos que apresentaram variações bruscas durante o tempo de contato para a adsorção, Júlio (2015 apud Biron, 2016) discorre que a quantidade mássica do adsorvente possui relação direta com a quantidade de sítios disponíveis para que ocorra o processo. Todavia, quando o adsorvente apresenta excesso no sistema, isso pode acarretar aglomeração das partículas do biossorvente e impactar na redução de pontos adsortivos disponíveis. Silva (2005 apud Souza, 2021) elenca que interações de Van der Waals podem levar a esse aglomerado de fibras, principalmente, quando os sítios de adsorção atingem sua máxima capacidade.

De acordo com o estudo de Abdelwahab, Nasr e Thabet (2017), no qual empregaram a fibra de palma, observaram que a eficiência do processo de sorção crescia, atingia o seu pico, decrescia e depois alcançava o equilíbrio. Outro aspecto importante, segundo Dogan, Alkan e Demirbas (2006), é que o aumento da temperatura pode alavancar a taxa de difusão das partículas do adsorvato em toda área superficial do adsorvente, promovendo assim uma saturação dos sítios ativos disponíveis.

1,800 1,600 1,200 1,000 0,800 0.600 25°C - ● - 50°C - ★ · 75°C 0.400 0,200 0,000 0 10 20 30 40 80 t (min)

Figura 16 – Sorção de óleo diesel em fibras de bananeira em função do tempo de contato.

De acordo com Silva (2005), as variações na temperatura propiciam mudanças na velocidade com que as moléculas do adsorvato são difundidas, pois ocorre uma diminuição na viscosidade e, consequentemente, um aumento da temperatura promove uma difusão maior do adsorvato pela área superficial externa e nos poros do bioadsorvente.

5.4 MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

Na Figura 17, observou-se o comportamento dos dados experimentais para o ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Como o modelo de pseudo-primeira ordem necessita do valor prévio do *qe* no equilíbrio, sendo este dado é obtido experimentalmente, mas com um grau de exatidão incerto em decorrência de possíveis erros experimentais, adotou-se o valor do último ponto para efetuação dos cálculos e correlação com o ajuste linear

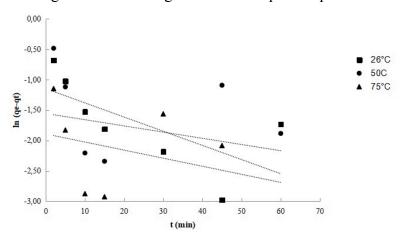


Figura 17 – Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem.

Constatou-se que, em relação às três temperaturas, os dados não apresentaram ajustes adequados para a cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem. Para a temperatura de 25 °C, o valor foi de R^2 = 0,463, para 50° C esse conjunto apresentou o menor valor de ajuste, com R^2 = 0,0505. Em relação à 75°C, notou-se que apontou um valor de ajuste do R^2 = 0,1517. Pode-se identificar através do gráfico que a adsorção se ajustou melhor ao modelo nos primeiros 15 minutos, ocorrendo com mais rapidez nos estágios iniciais do processo, o que foi observado por Oliveira et al (2019), que elenca que esse comportamento é justificado pela existência de sítios ativos na superfície do bioadsorvente que não estavam ocupados inicialmente.

Outro fator importante para os dados não terem se adequado a esse modelo é a concentração do adsorvato. De acordo com Souza (2021), em decorrência do adsorvato (óleo diesel) ser utilizado de forma pura, ele se mantém constante e não possibilita a variação no tempo considerada pelo modelo.

5.5 MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem pode ser observado na Figura 18. O gráfico relaciona os valores da razão entre a quantidade adsorvida e tempo (t/qt) no decorrer do tempo de contato (t).

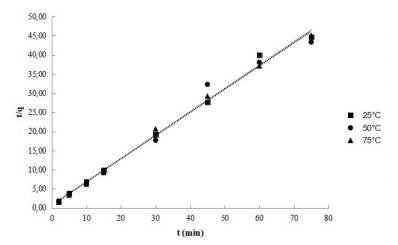


Figura 18 – Modelagem cinética de pseudo-segunda ordem.

Fonte: Autora (2024).

Observou-se que, em relação às três temperaturas, o modelo apresentou ajustes satisfatórios. Para a temperatura de 25° C, o valor foi de R^2 = 0,9946, para 50° C esse valor apresentou o menor valor de ajuste, com R^2 = 0,9847. Em relação à 75° C, notou-se que

apontou o maior valor de ajuste do $R^2 = 0,9966$. De acordo com Sousa (2021), o modelo cinético de segunda ordem pode ser utilizado para todos os dados experimentais obtidos, mostrando assim que a adsorção de diesel pela fibra de bananeira apresentou uma adequação eficiente a esse modelo. Diante deste fator, o melhor ajuste a esse modelo cinético indica que a adsorção do óleo pelo biossorvente pode ter como etapa limitante uma interação química, uma vez que ocorreria uma troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (Chen *et al.*, 2019).

Verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou uma correlação notável, indicando que o modelo teórico descreveu de forma satisfatória os dados experimentais para a cinética de adsorção. Tural *et al.*(2016) explica que nesse modelo de adsorção, as moléculas formam uma monocamada, em um primeiro estágio, pois não são atraídas por toda superfície do sólido, mas por sítios ativos específicos.

De acordo com Ho e Mackay (1998), esse modelo também depende da quantidade da espécie química adsorvida quando o sistema está em equilíbrio. Para as fibras de bananeira, o ajuste adequado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem sugere uma maior interação química entre adsorvato e adsorvente.

5.6 MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTICULAR

O modelo de difusão, representado na Figura 18, apresenta um melhor ajuste dos dados quando a difusão intraparticular é um fator limitante do processo. Para o conjunto de dados obtidos após os testes da cinética de adsorção, observou-se que a difusão não apresentou o comportamento esperado, ocorrendo discrepâncias em relação aos valores de R², pois os pontos experimentais não mostraram concordância com as tendências lineares.

Como demonstrado no gráfico da Figura 19, os valores de correlação para a difusão intraparticular foram de $R^2 = 0.7316$ para a temperatura de 25°C, $R^2 = 0.3522$ para 50°C e $R^2 = 0.3915$ para a temperatura de 75°C, representando que esse modelo não se adequou aos resultados esperados.

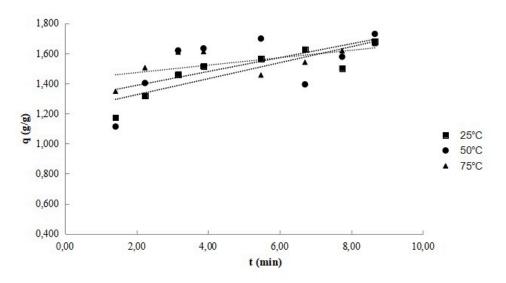


Figura 19 – Modelagem cinética de difusão intraparticular.

Nascimento *et al.* (2014), explica que os adsorventes apresentam uma distribuição de tamanhos ao longo dos poros, no interior das partículas, muito diversa. Dessa forma, esses materiais estão sujeitos a vários mecanismos de difusão quando se considera o tamanho dos adsorvatos que podem se ligar a eles, promovendo a difusão intrapartícula de duas formas: nos macroporos e nos microporos.

Para a adsorção pelas fibras de bananeira, após o tratamento químico, ocorre uma reorganização estrutural das cadeias de celulose e hemicelulose presentes na fibra (Albinante, 2021), propiciando alterações no tamanho dos poros. Assim, o tamanho dos sítios disponíveis para o processo de sorção do diesel pela fibra de bananeira é um dos fatores que implica na taxa de adsorção do sistema.

5.7 MODELO DE ELOVICH

O modelo de Elovich foi desenvolvido para adsorção gasosa, mas sua aplicação é bem-sucedida em diferentes espécies químicas em meio líquido (Roginsky; Zeldovich, 1934 apud Nascimento *et al.*, 2014). Na Figura 20, observou-se os dados cinéticos obtidos ajustados ao modelo de Elovich. Os dados revelaram que o comportamento não correspondeu ao esperado, resultando em discrepâncias significativas nos valores de R² entre as faixas de temperatura. Isso indica que os pontos experimentais não seguiram as tendências lineares previstas pelo modelo teórico.

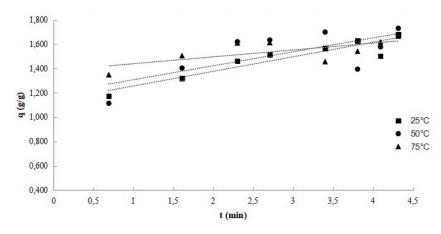


Figura 20 – Modelagem cinética para o modelo de Elovich.

Como elucida Wang e Guo (2020), esse modelo foi desenvolvido para expressar a transferência de massa quando ocorre por quimissorção, além de considerar que uma diminuição na concentração do adsorvato implica na variação da energia de ativação. Como os testes foram realizados com a mesma concentração de 25 mL de diesel puro, o modelo pode não representar a cinética de adsorção para o sistema e que o processo seria regido pela fisissorção, mas não descartando a quimissorção com um dos mecanismos presentes no sistema. Além desse fator, os dados experimentais não se ajustaram ao modelo teórico, o que pode ser verificado pelos valores baixos do coeficiente de correlação (R²), em que a temperatura de 25°C apresentou o melhor ajuste, com R² = 0,8654, com o R² = 0,5048 para 50°C e R² = 0,474 para 75°C.

5.8 PARÂMETROS DE AJUSTE

Os parâmetros obtidos com a análise dos ajustes para cada um dos modelos cinéticos empregados estão relacionados na Tabela 5, assim como os valores de R² para cada modelo. Quanto mais próximo de 1 for o valor do coeficiente de correlação, maior é o ajuste dos dados experimentais.

Baseando-se nos parâmetros obtidos para cada um dos modelos cinéticos, notou-se que o processo de adsorção do diesel por meio das fibras de bananeira tratadas se ajusta mais adequadamente ao modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando os melhores resultados quando comparado aos modelos de Difusão intraparticular e de Elovich.

Como indicado pelo estudo de Syed *et al.* (2011 apud Oliveira *et al.*, 2019), os dados experimentais para a cinética de adsorção quando se utiliza óleos, que têm em sua composição hidrocarbonetos, como o diesel, possuem um melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda

ordem. Souza (2021), elenca que outro fator a ser considerado é que o diesel apresenta em sua composição diversas cadeias carbônicas com estruturas, tamanhos e possuem afinidades diferentes com os sítios ativos. Assim, as cadeias menores e mais leves são adsorvidas em um primeiro momento e, posteriormente em uma segunda etapa, são adsorvidas as cadeias maiores.

Ao analisar os valores de q_e para o modelo de pseudo-segunda ordem, constatou-se que os resultados obtidos experimentalmente para o equilíbrio, nas três temperaturas, estão condizentes com os valores observados para a quantidade que foi adsorvida. No estudo dos autores Diraki *et al.*(2019), com óleo diesel emulsionado e utilizando óxido de grafeno como material adsorvente, constatou-se que a maior adequação dos valores também compreendeu o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo a etapa limitante da taxa desse modelo a adsorção química ou quimissorção, seguindo uma cinética de segunda ordem e sendo dificultado pela difusão intraparticular ou pela camada limite, uma vez que o processo envolve forças de atração entre adsorvente e o adsorvato.

Tabela 5 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos.

PARÂMETROS DE AJUSTE						
Temperaturas	26°C	50°C	75°C			
Pseudo-primeira ordem						
k1 (min-1)	0,0233	0,0102	0,0133			
qe (g/g)	0,3168	0,2108	0,1505			
R2	0,463	0,0505	0,1517			
Pseudo-segunda ordem						
k2 (g/mg-1min-1)	0,4750	0,5272	0,5723			
q_e	1,6412	1,6524	1,6453			
R^2	0,9946	0,9847	0,9966			
Difusão intraparticular						
K_p (g/mg-1min-1)	0,0532	0,0461	0,0247			
C(g/g)	1,2188	1,2951	1,4229			
R^2	0,7316	0,3522	0,3915			
Elovich						
α (mg.g-1min-1)	1,55E+03	3,85E+03	2,50E+09			
β (g/mg-1)	8,333	8,734	17,730			
R^2	0,8652	0,5048	0,4740			

5.9 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Para Souza (2021), a velocidade do processo de adsorção está diretamente relacionada com a constante cinética. Assim, através da Equação 5, pode-se determinar o fator de frequência para prever a constante de velocidade em qualquer faixa de temperatura adotada experimentalmente.

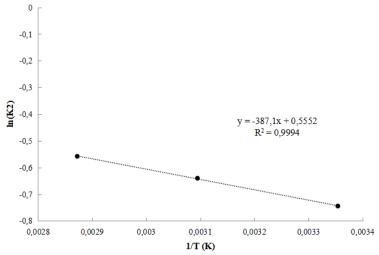


Figura 21 – Ajuste linear para a equação de Arrhenius.

Fonte: Autora (2024).

O gráfico da Figura 21 foi plotado utilizando-se os valores de constantes cinéticas obtidas através do modelo de pseudo-segunda ordem, visto que este apresentou um melhor ajuste. Este gráfico representa a reação linear entre a constante cinética e o inverso da temperatura, em Kelvin.

A equação de Arrhenius, descrita na Equação 5, demonstrou um ótimo ajuste aos dados experimentais. Através da linearização da mesma, obteve-se o valor de ajuste do coeficiente R^2 = 0,9994, o fator de frequência ou constante de Arrhenius A = 1,74 e a constante E_a , equivalente a energia de ativação para o processo cinético, apresentou o valor de 3,218 KJ/mol. Figueiredo, Leão e Leão (2018) elencam em seu estudo, que para valores entre 5 KJ/mol e 20 KJ/mol, o processo representa uma adsorção física (físissorção), que consiste em um processo reversível. Para valores acima de 40 KJ/mol, o processo se dá através da adsorção química (quimissorção).

Em contraposição, no estudo elaborado por Fontana *et al.*(2016), a energia de ativação com um valor abaixo de 4,2 KJ/mol demonstra que o processo teria a fisissorção como mecanismo principal, visto que as forças envolvidas são mais tênues. Para processos

onde a quimissorção predomina, os valores de E_a são superiores a essa quantidade, existindo uma predominância da troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Assim, diante do exposto pelos autores, pode-se inferir que a adsorção do diesel pelas fibras se desencadeou como um processo de fisissorção. Entretanto, a adsorção química ainda está presente no processo, ainda que com uma influência menor quando comparada ao primeiro mecanismo.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo investigou a eficiência das fibras de bananeira, tanto *in natura* quanto após tratamento químico, como biossorventes no processo de adsorção de óleo diesel. A análise estatística dos parâmetros estabelecidos, como tempo, concentração e granulometria, permitiu determinar os valores ótimos para a sorção das fibras naturais, além de proporcionar uma base para o tratamento químico subsequente.

No que diz respeito ao tratamento básico das fibras, foi observado um aumento significativo na eficiência do biossorvente. A remoção das substâncias hidrofílicas, como lignina e celulose, resultou em um aumento considerável na capacidade de adsorção de óleo pelas fibras de bananeira.

Em termos cinéticos, o processo de adsorção do diesel pela fibra de bananeira apresentou um melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem. Esse resultado ocorreu devido ao modelo ser aplicado a toda à faixa de temperatura escolhida, uma vez que a adsorção tende a acontecer em uma monocamada, com ligação em sítios preferenciais. Sobre os modelos de pseudo-primeira ordem, difusão intraparticular e elovich, os ajustes mostraram que os valores obtidos através desses modelos cinéticos não se adequaram aos dados experimentais.

Em relação a energia de ativação, determinou-se o valor de 3,218 KJ/mol para o processo de sorção do diesel pelas fibras. De acordo com a literatura, esse dado demonstra que o processo apresentou a adsorção física como mecanismo predominante. Em contrapartida, ainda que o valor da E_a e a não adequação dos modelos cinéticos corroborem uma predominância da físissorção, a quimissorção ainda está atuando no sistema, como atesta o modelo de pseudo-segunda ordem.

6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para estudos futuros utilizando a fibra de bananeira na adsorção de diesel, recomenda-se avaliar a variação da concentração do óleo, assim como aumentar o gradiente de temperaturas e do tempo de contato com o material adsorvente. Outro ponto a ser estudado é a estrutura da fibra *in natura* e após o tratamento químico, a fim de verificar quais componentes químicos estão presentes nesse bioadsorvente e o tamanho dos poros em sua área superficial.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; NASR, S. M.; THABET, W. M. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. **Alexandria Engineering Journal**, v. 56, n. 4, p. 749-755, dez. 2017.
- ALBINANTE, S. R. et al.. Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 460-466, 2012.
- ALMEIDA, I. L. S. Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa Oleifera para BTEX em amostras aquosas. 2010. 88 p. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
- AHMADY, S. A.; SAFARI, M.; VARPOSHTI, M. Biosorption optimization of Cr (VI) using response surface methodology and thermodynamics modeling onto Azolla filiculoides. **Separation Science and Technology**, v. 50, n. 4, p. 554-563, 2015.
- ANTONELLI, J. Utilização de madeira residual de pinus na adsorção de chumbo e posterior gaseificação e geração de energia elétrica. 2015. 61 p. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução ANP nº 968**, de 30 de abril de 2024. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 01 mai. 2024.
- BARROS, J. M. H. F.; et al. Utilização da casca de amendoim como adsorvente na remoção do corante azul de metileno / Use of peanut shell as adsorbent in removing the methylene blue. **Brazilian Journal of Development**, [S. l.], v. 6, n. 9, p. 65459-65474, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n9-105.
- BATISTA, T. S. et al.. Remoção de Chumbo (II) em efluentes utilizando diferentes biomassas adsorventes. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2012, Paraíba. Anais [...]. Paraíba: UEPB, 2012.
- BIRON, C. Caroço de Azeitona (Olea europea L.): preparação, caracterização e sua aplicação como biossorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa. 2016. 102 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2016.
- BORBA, T. R. Estudo da aplicação de biossorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos contendo amerício-241. 2011. 79 p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- BOTREL, B. M. C. Aproveitamento de resíduos agroindustriais na adsorção do corante azul de metileno: aliança favorável entre viabilidade econômica e desenvolvimento. 2013. 81 p. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-graduação em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- CARVALHO, T. E. M. de. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. 2010. 119 p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

- CHEN, S.; QIN, C.; WANG, T.; CHEN, F.; LI, H.; HOU, H.; ZHOU, M. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, p. 62-74, Jul. 2019.
- CLÍMACO, A. R.; BECKER, D.; BALZER, P. S. Compósitos de polipropileno e fibra de bananeira: estudo da influência do tratamento alcalino das fibras de bananeira nas propriedades dos compostos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais** [...]. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 2009.
- DANTAS, L. L.; SHEPHERD, K.; OLIVEIRA E SILVA, S. de; SOARES FILHO, W. dos S. Classificação botânica,origem, evolução e distribuição geográfica. *In*: ALVES, E. J. (Org.). **A cultura da banana: aspectos técnicos, socioeconômicos e agroindustriais.** Brasília, DF: Embrapa SPI; Cruz das Almas: Embrapa-CNPMF, 1997. 587 p.
- DE GISI, S.; GRASSI, M.; LOFRANO, G.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. Sustainable Materials and Technologies, v. 9, p. 10-40, 2016. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- DIAS, J. S. A.; BARRETO, M. C. Aspectos agronômicos, fitopatológicos e socioeconômicos da sigatoka-negra na cultura da bananeira no Estado do Amapá. Embrapa Amapá: Macapá, 2011. 95 p. 1 CD-ROM. ISBN 978-85-61366-14-8
- DIRAKI, A.; MACKEY, H. R.; MCKAY, G.; ABDALA, A. Removal of emulsified and dissolved diesel oil from high salinity wastewater by adsorption onto graphene oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 1-9, 2019.
- DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, O. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.
- DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.
- EMBRAPA. **Produção Brasileira de Banana em 2022.** Disponível em: https://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/banana/b1_banana.pdf>. Acesso em: 4 jul. 2024.
- FANG, D.; ZHUANG, X.; HUANG, L.; ZHANG, Q.; SHEN, Q.; JIANG, L.; XU, X.; JI, F. Developing the new kinetics model based on the adsorption process: From fitting to comparison and prediction. **Science of the Total Environment**, v. 725, p. 1-11, 2020.
- FELIZARDO, C. C.; DOMINGUINI, L. Análise da influência do pH e da temperatura na remoção de azul de metileno em solução aquosa. *In*: SEMINÁRIO DE PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO DO IFSC, 3., 2013, Lages. **Anais** [...]. Lage: IFSC, 2013.
- FERNANDES, S.G.S. Materiais Adsorventes e suas aplicações: uma revisão bibliográfica. 2011. 52 f. Monografia, Universidade Federal Rural do Semiárido, Rio Grande do Norte, 2011.

- FIGUEIREDO, R. S.; LEAO, S. S.; LEAO, V. A. Cinética de adsorção de manganês em zeólitas exauridas. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 8-14, jan./mar. 2018.
- FREITAS, R.; ULLMANN, S. Características Botânicas da Banana. Disponível em: https://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/mpfruta/banana/cabot.htm. Acesso em: 4 jul. 2024.
- FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (Bixa orellana) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Química nova**, v. 39, n. 5, p. 1078-1084, 2016.
- GONÇALVES FILHO, L. C. Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato de fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização. 2011. 96 p. Dissertação (Mestrado), Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2011.
- GUIMARÃES, Bárbara M. R. **Tratamento químico de partículas de pseudocaule da bananeira visando à produção de painéis aglomerados**. 2012. 94 p. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.
- HAYAWIN, N. Z.; IBRAHIM, M. E.; FAIZAH, J. N.; ROPANDIA, M.; ASTIMAR, A. A.; NOORSHAMSIANA, A. W.; AZIZ, S. A. Palm oil mill final discharge treatment by acontinuous adsorption system using oil palm kernel shell activated carbon produced from two in-one carbonization activation reactor system. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 1-6, 2020.
- HENNIG, E. L. **Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de adsorção de íons Fe3+**. 2009. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering Journal, v. 70, p. 115-124, 1998.
- IBGE. **Mapa: Banana -Valor da produção**. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/banana/br. Acesso em: 4 jul. 2024.
- IMRON, M. F.; KURNIAWAN, S. B.; ISMAIL, N. I.; ABDULLAH, S. R. S. Future challenges in diesel biodegradation by bacteria isolates: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 1-18, 2020.
- LERMEN, A. M. Adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado produzido a partir da pinha de *Pinus Taeda*. 2017. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária), Universidade da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2017.
- KEHL, C.C.P.L. **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado.** 2015. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- MESQUITA, A. L.; BARRERO, N. G.; FIORELLI, J.; CHISTOFORO, A. L.; DE FARIA, L. J. G.; LAHR, F. A. R. (2018). Eco-particleboard manufactured from chemically treated fibrous vascular tissue of acai (Euterpe oleracea Mart.) Fruit: A new alternative for the particleboard industry with its potential application in civil construction and furniture. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 644-651, 2018. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.074.

- MITRE, T. K.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 129-136, abr. 2012.
- MARCHI, H.F.; SOEIRO, T.N.; HALASZ, M.R.T. Estudo da adsorção do corante básico azul de Metileno por cascas de eucalyptus grandis lixiviadas. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 11., 2015, Campinas. **Anais [...].** São Paulo: Blucher, 2015.
- MARTINS, L.S.; MONTICELLI, F. M.; MULINARI, D. R. Influence of the granulometry and fiber content of palm residues on the diesel S-10 oil sorption in polyurethane /palm fiber biocomposites. **Results in Materials**, v. 8, p. 1-10, 2020.
- MEGALE, E. Z. Avaliação da Casca da Semente da Seringueira como Adsorvente no Tratamento de Efluentes Aquosos: Estudo Cinético e Termodinâmico. 2019. 99 p. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2019.
- MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 2010. 79 p. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2010.
- MOREIRA, T. M. Avaliação da viabilidade de biossorventes alternativos na recuperação de corpo hidricos contaminados por derramamento de derivados do petróleo. 2018. 111 p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- NASCIMENTO, R. F. do; et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- OLIVEIRA, J. S. de. A matéria e a plasticidade da fibra da bananeira: uma abordagem entre o conhecimento tácito e asmetodologias científicas no fabrico do papel artesanal como insumo às artes plásticas. 2008. 104 p. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Artes), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- OLIVEIRA, L. H. de; SOUZA, S. M. A. G. U. de; SOUZA, A. A. U. de. Aplicação de adsorventes para o tratamento de emulsões óleo/água / Aplicação de adsorventes para tratamento de emulsões óleo/água. **Revista Brasileira de Desenvolvimento**, v. 4, p. 2641-2661, 2019. DOI: 10.34117/bjdv5n4-1347. Disponível em: https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/1347. Acesso em: 5 ago. 2024.
- OLIVEIRA, R. F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações.** 2013. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- PEIXOTO, C. G. D.; COSTA, Y. L. de S.; ARAUJO, A. S. de; FERNANDES JUNIOR, V. J. Caracterização físico-química de óleo diesel rodoviário e marítimo por técnicas convencionais e destilação simulada por cromatografia gasosa. Anais CONEPETRO...Campina Grande: Realize Editora, 2015.
- PERINI, B. L. B.; DREWS, J. L.; CUNHA, S. K. K.; KROHL, D. R.; SELLIN, N. Adsorção de corantes de efluente têxtil por resíduos da Bananicultura. *In*: CONGRESSO

- BRASILEIRODE GESTÃO AMBIENTAL, 3., 2012, Goiânia. Anais [...]. Bauru: IBEAS, 2012.
- PETROBRAS. Manual de informações técnicas sobre óleo diesel, 2014.
- QUINTELAS, C. Implementação e desenvolvimento de sistemas para a fixação de metais pesados. 2007. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica), Universidade do Minho, Braga, 2007.
- RIBAS, F. B. T.; SILVA, W. L. DA. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 2, p. 13212, 2022.
- RIPARI, J. L. **Avaliação da capacidade de adsorção de cobalto pelas folhas de bananeira em pó**. 2017. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2017.
- ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>. Acesso em: 2 set. 2013.
- RODRIGUES, T. C. A. Estudo da Eficiência de Fibras de Bananeira (Musa Sp.) na Adsorção de Óleo Diesel. 2021. 21 f. Relatório PIBIC.
- ROTHSCHILD, Z.; ROTHSCHILD, A. M.; ASSIS-PANDOCHI, A. I. de; et al. **Princípios de físico-química em farmácia**. São Paulo: EDUSP, 2003.
- RUBIO, A. J.; BERGAMASCO, R.; YAMAGUCHI, N. U. Removal of the herbicide Glyphosate using activated carbon impregnated with metallic compounds of silver and copper to improve water quality. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 450–455, 2016. DOI: 10.5902/2236117019991. Disponível em: https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/19991. Acesso em: 4 jul. 2024.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SAGRIMA-SECRETARIA DE AGRICULTURA, P. E. P. Perfil da Agropecuária Maranhense. 2022. Disponível em:
- https://sigite.sagrima.ma.gov.br/wp-content/uploads/2023/02/PERFIL-DA-AGRICULTURA-2021-2022-01.02.23.pdf. Acesso em: 4 jul. 20204
- SANTANA, J. S.; SANTOS, B. R. dos; RESENDE; B. de O. Utilização da casca de banana como biossorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica. **INOVAE**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 143-157, jan-dez, 2020.
- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004.
- SELEN, V.; GULER, O.; OZER, D.; EVIN, E. Synthesized multi-walled carbon nanotubes as a potential adsorbent for the removal of methylene blue dye: kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 8826-8838, 2016.

- SILVA, A. T. da S. Influência da temperatura na adsorção do corante azill de metileno utilizando serragem de Pinus elliotti como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. 2005. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- SILVA, J. C. da et al. Uso da fibra do caule da bananeira pacovan ken como biossorvente para a extração de cobre. *In*: CONGRESSO NACIONAL DA DIVERSIDADE DO SEMIÁRIDO, 2018, **Anais** [...]. Campina Grande: Realize Editora, 2018. Disponível em: https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/50882. Acesso em: 04 jul. 2024
- SOUSA, L. de. Estudo cinético da adsorção de óleo diesel por bioadsorventes de fibras in natura de coco Cocus nucifera. 2021. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.
- TURAL, S.; et. al.; Removal of hazardous azo dye Metanil Yellow from aqueous solution by cross-linked magnetic biosorbent; equilibrium and kinetic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 13347-13356, 11 jun. 2016.
- VIEIRA, P. M. C. Utilização de materiais de baixo custo (cascas de camarão) para a remoção de crómio. 2009. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2009.
- VIEIRA, R.S.; BEPPU, M,M. Remoção de mercúrio utilizando membranas de quitosana natural e reticulada. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 7., 2003, Belo Horizonte. **Anais** [...]. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 2003.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 1-18, 2020.
- ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; ZATTERA, A. J; SANTANA, R. M. C. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compostos de poli (etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 58-64, 2014.

APÊNDICE A - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Tabela A1 – Corridas planejamento fatorial 23

|Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet3)

	Design: 2^^(3-0) design (Spreadsheet3)									
Standard Run	Replicat	CenterPt	Concentração de Fibras (mg)	Tempo de contato (min)	Granulometria (um)	Sorção (%)				
1	1	1	200	15	125	9,58%				
2	1	1	400	15	125	27,75%				
3	1	1	200	45	125	13,28%				
4	1	1	400	45	125	22,78%				
5	1	1	200	15	500	34,01%				
6	1	1	400	15	500	37,90%				
7	1	1	200	45	500	28,83%				
8	1	1	400	45	500	41,81%				
9 (C)	1	0	Center	Center	Center	31,85%				
10	2	1	200	15	125	13,95%				
11	2	1	400	15	125	22,19%				
12	2	1	200	45	125	13,73%				
13	2	1	400	45	125	24,17%				
14	2	1	200	15	500	37,97%				
15	2	1	400	15	500	41,83%				
16	2	1	200	45	500	28,21%				
17	2	1	400	45	500	47,25%				
18 (C)	2	0	Center	Center	Center	35,39%				
19	3	1	200	15	125	15,20%				
20	3	1	400	15	125	25,55%				
21	3	1	200	45	125	10,57%				
22	3	1	400	45	125	19,44%				
23	3	1	200	15	500	34,16%				
24	3	1	400	15	500	40,00%				
25	3	1	200	45	500	31,12%				
26	3	1	400	45	500	44,73%				
27 (C)	3	0	Center	Center	Center	30,46%				

APÊNDICE B - EFEITOS ESTIMADOS DAS VARIÁVEIS DO MODELO DA **EQUAÇÃO 8**

Tabela B1 - Efeitos Estimados

Effect Estimates; Var.:Sorção (%); R-sqr=,92623; Adj:,9041 (Fibras_Banana_Thalia.sta) 2**(3-0) design; MS Residual=,0011475 DV: Sorção (%)

	DV. Surçau	DV. 301ção (%)								
	Effect	Std.Err.	t(20)	р	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	-95,%	+95,%
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.	Cnf.Limt	Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,282851	0,006519	43,38787	0,000000	0,269252					
(1)Concentração de Fibras (mg)	0,103991	0,013829	7,51970	0,000000	0,075144	0,132838	0,051996	0,006915	0,037572	0,066419
(2)Tempo de contato (min)	-0,011820	0,013829	-0,85469	0,402845	-0,040667	0,017027	-0,005910	0,006915	-0,020333	0,008514
(3)Granulometria (um)	0,191346	0,013829	13,83645	0,000000	0,162499	0,220193	0,095673	0,006915	0,081250	0,110097
1 by 2	0,020078	0,013829	1,45185	0,162050	-0,008769	0,048925	0,010039	0,006915	-0,004385	0,024462
1 by 3	-0,005271	0,013829	-0,38114	0,707116	-0,034118	0,023576	-0,002635	0,006915	-0,017059	0,011788
2 by 3	0.005255	0.013829	0.38001	0.707942	-0 023592	0.034102	0.002628	0.006915	-0.011796	0.017051

APÊNDICE C - ANÁLISE ANOVA

Tabela C1 - ANOVA

ANOVA; Var.:Sorção (%); R-sqr=,92623; Adj:,9041 (Fibras_Banana_Thalia) 2**(3-0) design; MS Residual=,0011475 DV: Sorção (%)

Factor	SS	df	MS	F	р	
(1)Concentração de Fibras (mg)	0,064885	1	0,064885	56,5459	0,000000	
(2)Tempo de contato (min)	0,000838	1	0,000838	0,7305	0,402845	
(3)Granulometria (um)	0,219680	1	0,219680	191,4473	0,000000	
1 by 2	0,002419	1	0,002419	2,1079	0,162050	
1 by 3	0,000167	1	0,000167	0,1453	0,707116	
2 by 3	0,000166	1	0,000166	0,1444	0,707942	
Error	0,022949	20	0,001147			
Total SS	0,311104	26		1	<i>2</i>	

APÊNDICE D - DADOS CINÉTICOS

Tabela D1 – Sorção de óleo diesel ao decorrer do tempo de contato

	Temperatura								
Tempo (min)		25°C			50°C			75°C	
. , .	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
2	1,157	1,190	1,173	1,191	1,036	1,114	1,353	1,343	1,348
5	1,262	1,376	1,319	1,491	1,316	1,403	1,509	1,500	1,505
10	1,591	1,331	1,461	1,541	1,699	1,620	1,550	1,669	1,609
15	1,452	1,578	1,515	1,619	1,649	1,634	1,668	1,556	1,612
30	1,507	1,624	1,566	1,771	1,626	1,699	1,257	1,189	1,456
45	1,658	1,597	1,627	1,367	1,422	1,394	1,557	1,525	1,541
60	1,431	1,571	1,501	1,604	1,552	1,578	1,652	1,584	1,618
75	1,717	1,639	1,678	1,620	1,840	1,730	1,548	1,783	1,665

Fonte: Autora (2024).

]

Tabela D2 – Dados ajustados ao modelo de Difusão

	Difusão						
t¹/²	qt						
	25°C	50°C	75°C				
1,41	1,17	1,11	1,35				
2,24	1,32	1,40	1,50				
3,16	1,46	1,62	1,61				
3,87	1,51	1,63	1,61				
5,48	1,57	1,70	1,46				
6,71	1,63	1,39	1,54				
7,75	1,50	1,58	1,62				
8,66	1,68	1,73	1,67				

Tabela D3 – Dados ajustados ao modelo de Elovich

Elovich						
ln(t) -		qt				
m(t)	25°C	50°C	75°C			
0,693147181	1,173	1,114	1,348			
1,609437912	1,319	1,403	1,505			
2,302585093	1,461	1,620	1,609			
2,708050201	1,515	1,634	1,612			
3,401197382	1,566	1,699	1,456			
4,094344562	1,501	1,578	1,618			
4,317488114	1,678	1,730	1,665			
3,80666249	1,627	1,394	1,541			

Tabela D4 – Dados ajustados ao modelo de Pseudo-segunda ordem

Pseudo-segunda ordem						
t(min)		t/q				
t(min)	25°C	50°C	75°C			
2	1,70	1,80	1,48			
5	3,79	3,56	3,32			
10	6,84	6,17	6,21			
15	9,90	9,18	9,31			
30	19,16	17,66	20,60			
45	27,65	32,28	29,20			
60	39,97	38,02	37,08			
75	44,69	43,36	45,03			

Tabela D5 – Dados ajustados ao modelo de Pseudo-primeira ordem

	Pseudo-primeira ordem							
ln(t)	qt							
m(t)	25°C	50°C	75°C					
2	-0,68	-0,48	-1,15					
5	-1,02	-1,12	-1,83					
10	-1,53	-2,21	-2,88					
15	-1,81	-2,34	-2,93					
30	-2,18	-3,47	-1,56					
45	-2,98	-1,09	-2,08					
60	-1,73	-1,89	-3,05					
75	#NUM!	#NUM!	#NUM!					

Tabela D6 – Dados e parâmetros da equação de Arrhenius

T (° C)	Coef. Linear 1/q _e	Coef.Angular 1/k ₂ q _e ²	\mathbf{q}_{e}	$\mathbf{k_2}$	1/T (K)	ln(k ₂)
25	0,6093	0,7815	1,64123	0,47504	0,003354	-0,74435
50	0,6052	0,6947	1,65235	0,52723	0,003095	-0,64012
75	0,6078	0,6455	1,64528	0,57230	0,002872	-0,55809