



LAILSON DE SOUSA

**ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO
DIESEL POR BIOADSORVENTES DE FIBRAS IN NATURA
DE COCO *COCUS NUCIFERA***

São Luís
2021



LAILSON DE SOUSA

**ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO
DIESEL POR BIOADSORVENTES DE FIBRAS IN NATURA
DE COCO *COCUS NUCIFERA***

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 S. L. Coelho

São Luís
2021

de Sousa, Lailson.

Estudo cinético da adsorção de óleo diesel por bioadsorventes de fibras in natura de coco *Cocos nucifera* / Lailson de Sousa. - 2021.

66 f.

Orientador(a): Paulo Henrique da Silva Leite Coelho.
Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

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

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VELEZ
DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dra. AUDIRENE AMORIM SANTANA
DEEQ/CCET/UFMA

29 de abril de 2021

DADOS CURRICULARES**Lailson de Sousa**

NASCIMENTO	17/05/1998 – SÃO DOMINGOS DO MARANHÃO/MA
FILIAÇÃO	Francisca Francinete do Nascimento José Livanaldo Queiroz de Sousa
2016/2021	Curso de Graduação Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus avós Miguel Ferreira de Sousa (*in memoriam*), Antônia Queiroz de Sousa (*in memoriam*) e José Libório do Nascimento (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, aquele em quem estão ocultos todos os tesouros poderosos e inexplorados da sabedoria e do conhecimento e que supriu todas as minhas necessidades nesta etapa da minha vida.

A minha família nas pessoas dos meus pais José Livanaldo Queiroz de Sousa e Francisca Francinete de Sousa, por todo amor, cuidado e suporte que me deram em todo momento.

Agradeço a minha tia Francisca Francilene do Nascimento Lima e minha prima Ediglene Lima Duarte por todo acolhimento e suporte durante minha graduação.

Ao professor Paulo Henrique da Silva Leite Coelho que me instruiu em toda minha graduação dedicando tempo e zelo, pela orientação em projetos de pesquisa, ensino e neste presente trabalho, pelo conhecimento transmitido e pela amizade que espero levar para a vida.

Ao professor Harvey A. Villa Vélez por todo suporte durante este trabalho.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Química, o profissional que me torno é um pouco de cada um de vocês.

Aos meus colegas de turma, obrigado pela amizade e cada momento vividos, vocês fizeram meus dias mais felizes.

Cada descoberta nova da ciência é uma porta nova pela qual encontro mais uma vez Deus, o autor dela.

Albert Einstein

SOUSA, Lailson de. **Estudo cinético da adsorção de óleo diesel por bioadsorventes de fibras in natura de coco *Cocos nucifera***. 2021. (66 f.). Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

RESUMO

A adsorção é uma operação unitária que vem sendo largamente aplicada na indústria para o tratamento de efluentes contaminados com diesel. A escolha do adsorvente é essencial para a eficácia do processo e bioadsorventes como as fibras do mesocarpo do coco *Cocos nucifera* têm sido empregados, sendo ambientalmente corretos e economicamente viáveis. Assim, este trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência de fibras de coco como bioadsorventes de diesel com base em dados gerados através de um planejamento experimental 2^3 com um ponto central onde foram estudadas as melhores condições de concentração de fibras, granulometria do adsorvente e tempo de contato que proporcionariam uma maior sorção. Os experimentos sobre a cinética de adsorção foram realizados nas temperaturas de 26, 51 e 77 °C, os dados experimentais foram ajustados pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intraparticular e Elovich, visando à adequação do melhor modelo ao mecanismo de adsorção. Dentre as caracterizações realizadas nas fibras, a termogravimetria, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, destaca-se a última citada, que evidenciou uma estrutura superficial macroporosa, indicando o seu potencial uso como bioadsorventes. Por meio do planejamento experimental notou-se uma maior sorção para granulometria de 125-250 μm , 45 minutos e 200 mg de fibras, alcançando a sorção de 0,67 g de óleo por grama de fibra. Com essa eficiência, para níveis médios de contaminação por diesel, 1 kg de fibras coco pode ser utilizado para tratamento de até 10 m^3 de efluentes. Os resultados cinéticos ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem para as três temperaturas estudadas. Através dos modelos cinéticos observou-se que a energia de ativação foi de 210,13 J/mol com constante de Arrhenius equivalente a 60,47, revelando que adsorção ocorreu por fisissorção, através da difusão superficial do adsorvato no adsorvente

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

SOUSA, Lailson de. **Kinetic study of the adsorption of diesel oil by bioadsorbents of in natura fibers of coconut *Cocos nucifera***. 2021. (66 f.). Conclusion work of Chemical Engineering Course of the Center of Exact Sciences and Technology of the Federal University of Maranhão, São Luís, 2021.

ABSTRACT

Adsorption is a unit operation that has been widely applied in the industry for the treatment of effluents contaminated with diesel fuel. The choice of adsorbent materials is essential for the process efficiency, since in this case the coconut mesocarp fibers from *Cocos nucifera* if shows a environmentally friendly and economically viable. Thus, this work aims to evaluate the efficiency of coconut fibers as bioadsorbent of diesel based on data generated through an experimental planning 2^3 with a central point through the best conditions of fiber concentration, granulometry of the adsorbent and contact time. All experiments were performed at 26, 51 and 77 °C. The experimental data were modeling using pseudo-first-order, pseudo-second-order, intra-particle diffusion and Elovich models in order to fit the best accuracy description of the adsorption mechanism. Among the characterizations performed on the fibers, the thermogravimetry, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy, the last one, which evidenced a macroporous surface structure, indicating its potential use as bioadsorbent. Through experimental design, a higher sorption for granulometry of 125-250 μm , 45 minutes and 200 mg of fibers was obtained, reaching the sorption of 0,67 g of oil per gram of fiber, with this efficiency, for average levels of contamination by diesel, 1 kg of coconut fibers could be used to treat up to 10 m^3 of effluents. In the modeling, the pseudo-second order model show the best fitting results for the three temperatures studied and, through their constants was possible to observe a value of activation energy from 210,13 J/mol with Arrhenius constant equivalent to 60,47. These results revealed that adsorption occurred by physisorption through the surface diffusion of the adsorbate on the adsorbent.

Keywords: Adsorption. Bioadsorbent. Coconut fiber. Diesel. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da adsorção em materiais porosos	4
Figura 2 – Seis mecanismos de adsorção propostos por Langmuir.....	6
Figura 3 – Sistema de adsorção em leito fixo.....	6
Figura 4 – Fibras antes da secagem.	12
Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura a) 600x; b)2000x	17
Figura 7 – Espectroscopia FTIR da fibra de coco	18
Figura 8 – Sorção média para três granulometrias de fibra estudadas	19
Figura 9 – Sorção média para três concentrações de fibra estudadas.....	20
Figura 10 – Sorção média para três tempo de contato estudados	22
Figura 11 – Relação linear entre os valores observados e os previstos pelo modelo	23
Figura 12 – Gráfico de Pareto para a sorção	23
Figura 13 – Efeito da granulometria e concentração sobre a sorção média	24
Figura 14 – Superfície de resposta da sorção para concentração e granulometria	25
Figura 15 – Efeito da concentração de fibras e tempo de contato sobre a sorção média	25
Figura 16 – Superfície de resposta da sorção para o tempo de contato e concentração de fibras	26
Figura 17 – Efeito do tempo de contato e granulometria de fibra sobre a sorção média	27
Figura 18 – Superfície de resposta da sorção para granulometria de fibra e tempo de contato	27
Figura 19 – Sorção de óleo diesel em fibras de coco em função do tempo de contato	28
Figura 20 – Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem	32
Figura 21 – Modelagem cinética de pseudo-segunda ordem	33
Figura 22 – Modelagem cinética para o modelo de difusão intraparticular.	34
Figura 23 – Modelagem cinética para o modelo de Elovich	35
Figura 24 – Modelagem cinética pra a equação de Arrhenius	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento experimental 2 ³	14
Tabela 2: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos.....	31
Tabela 3: Parâmetros do modelo de Arrhenius	36
Tabela A1 – Corridas planejamento fatorial 2 ³	47
Tabela B1 – Efeitos estimados	48
Tabela C1 – ANOVA	49
Tabela D1 – Sorção de diesel no decorrer do tempo.....	50
Tabela D2 – Dados ajustados ao modelo de Difusão	50
Tabela D3 – Dados ajustados ao modelo de Elovich	50
Tabela D4 -Dados ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem.....	51
Tabela D5 – Dados ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem.....	51
Tabela D6 – Dados e parâmetros da equação de Arrhenius	51
Tabela E1 – Ficha de informações de segurança do diesel S10 Shell.....	52
Tabela E2 – Classificação dos componentes do diesel S10 Shell de acordo com o Globally Harmonized System.....	52

SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA	ii
BANCA EXAMINADORA	iii
DADOS CURRICULARES	iv
DEDICATÓRIA	v
AGRADECIMENTOS	vi
EPIGRAFE	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos gerais	3
2.1 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Adsorção	4
3.2 Bioadsorventes	7
3.3 Óleo diesel	8
3.4 Cinética de adsorção	9
4 METODOLOGIA	12
4.1 Preparação das fibras	12
4.2 Diesel	12
4.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	13
4.4 Análise termogravimétrica (TGA)	13
4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	13
4.6 Análise do tempo de adsorção, concentração e granulometria das fibras	14
4.7 Ensaio de adsorção	14
4.8 Cinética de adsorção	15
5 RESULTADOS	16
5.1 Ensaio termogravimétrico	16
5.2 Microscopia eletrônica de varredura	17
5.3 Espectroscopia no infravermelho	18
5.4 Estudos de Adsorção	19
5.5 Análise Estatística	22
5.6 Cinética de adsorção	28

5.6.1 MODELAGEM CINÉTICA DA ADSORÇÃO.....	30
5.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	32
5.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	33
5.6.1.3 Modelo de difusão intraparticular.....	34
5.6.1.4 Modelo de Elovich	35
5.6.2 MODELAGEM CINÉTICA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	36
6 CONCLUSÃO.....	38
7 REFERÊNCIAS	39
APÊNDICE A – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	47
APÊNDICE B – EFEITOS ESTIMADOS DAS VARIÁVEIS DO MODELO DA EQUAÇÃO 8	48
APÊNDICE C – ANÁLISE ANOVA	49
APÊNDICE D – DADOS CINÉTICOS	50
APÊNDICE E – PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DO DIESEL S10 SHELL.....	52

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Se por um lado a rápida industrialização ocorrida nas últimas décadas contribuiu para o bem estar humano, por outra via ocasionou a escassez e destruição de muitos recursos naturais (MUDAKKAR et al., 2013). A geração de grandes volumes de efluentes industriais tem ocasionado a poluição ou redução de muitos recursos naturais (ZHANG et al., 2018; FENG et al., 2018) como a água, que por sua vez são escassos e necessários para suprir necessidades ilimitadas de uma população cada vez crescente.

Os efluentes industriais são uma complexa mistura de compostos orgânicos (GOLUB; PIEKUTIN, 2018), metais pesados (KUMAR; NARAYANASAMY; VENKATESH, 2018), emulsões (YANG et al., 2019), toxinas (DIXIT et al, 2020) e fármacos, dentre outros. Essa gama de misturas faz com que o tratamento de efluentes e de água para reuso, seja uma etapa desafiadora de um processo (BENGANI-LUTZ et al., 2017).

Mais do que produzir, as indústrias são hoje desafiadas a promover a sustentabilidade de toda a sua cadeia produtiva, este desafio vem impulsionando inúmeras pesquisas sobre tratamento de efluentes e fomentando um mercado de inovações crescentes (KAMALI et al., 2019).

Hoje, como nunca, as organizações são pressionadas a adotar medidas que visem o seu desenvolvimento sustentável diante de relações comerciais que prezam cada vez mais por cuidados ambientais (DARNALL; HENRIQUES; SADORSKY, 2010). Neste cenário, atitudes ambientalmente irresponsáveis podem gerar enormes prejuízos para a empresa. Dentro deste contexto, surge a necessidade de modelos econômicos acompanhados de novas tecnologias para promoção de práticas econômicas sustentáveis, a chamada ecoinovação.

Segundo Hellstrom (2007) a ecoinovação consiste em produtos e processos inovadores que forneçam valor ao cliente e ao negócio, mas reduza os impactos ambientais do negócio. A ecoinovação têm se tornado uma chave para a sustentabilidade e competitividade econômica. Assim, as indústrias adquirem cada vez mais protagonismo ao conciliarem produtividade com redução no consumo de recursos naturais (DOGARU, 2020).

Como exemplo de ecoinovação pode-se citar os bioadsorventes. Os meios adsorventes sintéticos tradicionais, embora possuam boa afinidade com o adsorvato, geralmente são materiais tóxicos e que possuem alto custo de preparação (CASTRO et al., 2011). Bioadsorventes por sua vez, geralmente são feitos de resíduos, agrícolas, florestais, materiais reciclados e requerem pouco ou nenhum pré-tratamento.

A adsorção é uma operação unitária de separação, onde o adsorvato é adsorvido pelo adsorvente. É aplicada tanto na purificação de produtos como no tratamento de efluentes. Estudos apontam, por exemplo, a viabilidade da aplicação de fibras naturais lignocelulósicas como bons adsorventes de substâncias oleosas (ALMAGRO et al., 2015), dentre essas fibras pode-se citar por exemplo a fibra de coco, proveniente do mesocarpo do fruto, que tem sido aplicada na adsorção de resíduos oleosos (OLIVEIRA et al., 2011).

Resíduos oleosos de diesel estão presentes em efluentes de refinarias de biodiesel, águas residuais de limpezas de oficinas, postos de combustíveis, estabelecimentos de lavagem de carros e terminais de distribuição de combustíveis (VIEIRA et al., 2007). Além de presentes em efluentes, o derramamento causa o lançamento de milhões de litros deste combustível no mar, estima-se que entre 2010 e 2013 tenham ocorrido o derramamento de 500 toneladas de óleo diesel no mar (OLIVEIRA et al., 2020).

A remoção de diesel em águas residuais, efluentes e ambiente marítimo, por adsorção têm sido estudada por alguns autores (VIEIRA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2020). O uso de bioadsorventes orgânicos, tais como fibras de coco, é impulsionado por serem acessíveis, econômicos e apresentarem facilidade de dessorção (SHAHAWY; HEIKAL, 2018), além de que após a adsorção as fibras podem ser incineradas para produção de energia termelétrica ou simples obtenção de calor (OLIVEIRA et al., 2011).

Ao transitar pelas ruas de São Luís e de muitas cidades, é comum observar o consumo de água de coco, e após o consumo este fruto é jogado fora, o uso de sua casca como meio adsorvente implicaria tanto em uma reciclagem de um material que normalmente é descartado no lixo, assim como em um meio adsorvente de fácil acesso, alta disponibilidade, baixo custo e biodegradável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Estudar a adsorção de diesel em bioadsorventes de fibras de coco, sobre condições experimentais definidas.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Realizar a caracterização das propriedades físico-químicas das fibras de coco desidratadas;
- ✓ Definir através de um planejamento experimental a influência do tempo de contato, granulometria, concentração de adsorvente e temperatura sobre a adsorção de Diesel S10 nas fibras de coco;
- ✓ Modelar as cinéticas de adsorção de Diesel S10 através de modelos cinéticos teóricos;
- ✓ Avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção de Diesel S10 nas fibras de coco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

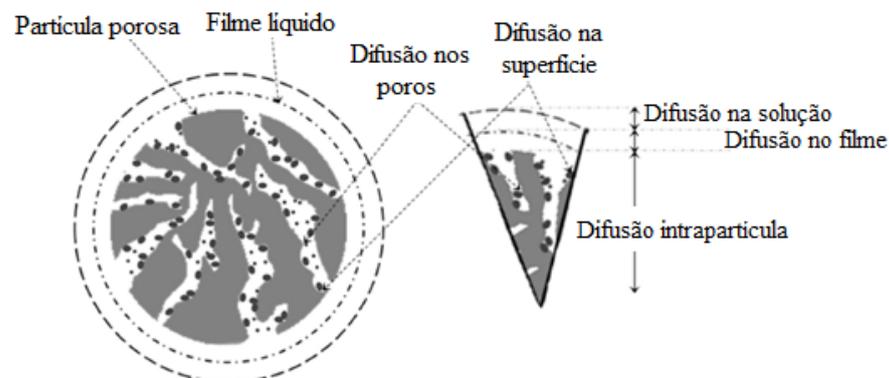
3.1 Adsorção

A adsorção é um método de separação que depende da extensão e superfície de contato do adsorvente, viscosidade da tensão superficial do líquido e das características físico-químicas do adsorvente e adsorvato (GOLUB; PIEKUTIN, 2018). O uso desse processo de separação é impulsionado por ser sustentável, de baixo custo e alta seletividade (SONGSAENG; THAMYONGKIT; POOMPRADUB 2019).

O cerne do processo de adsorção está na escolha do material adsorvente utilizado: quanto mais poroso o material, maior a área superficial e também a eficiência do processo (AL-GHOUTI; DAANA, 2020). O sorvente deve ter alguma interação com o adsorvato de maneira que atraia as moléculas para seus poros e estabeleça uma interação, seja esta física ou química, fazendo com que o adsorvato fique aderido à sua superfície.

A adsorção ocorre em três etapas, na primeira o adsorvato se difunde por um filme líquido ao redor do adsorvente; num segundo momento a difusão ocorre no líquido intraparticular, já dentro dos poros do material. Por último, ocorre a interação, química, eletrostática, ou por força de Van der Waals entre o adsorvato e adsorvente (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019). A figura 1 ilustra uma porção de adsorvente onde se pode ver partículas adsorvidas no interior de seus poros.

Figura 1 – Etapas da adsorção em materiais porosos



Fonte: Adaptado de (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019).

A adsorção é uma operação unitária que tem sido aplicada na separação de metais de meio aquosos (FABRE et al., 2020), tratamento de águas residuais oleosas (GOLUB; PIEKUTIN, 2018), tratamento de efluentes industriais (AWAD et al., 2019) e estações de

tratamento de esgoto (OLIVEIRA et al., 2014). Nestes processos adsorptivos, cada adsorvato é removido do meio utilizando diferentes adsorventes.

Os materiais adsorventes são frequentemente agrupados em três grupos: os inorgânicos (CARMODY et al., 2017), onde se inserem as terras de diatomáceas, diatomitas e sílica gel; os sintéticos (LI et al., 2015), como os polipropilenos, poliuretanos e poliacrilatos; e os naturais, ou bioadsorventes (FABRE et al., 2020), com destaque para serragem, madeira, algodão e casca de arroz, dentre outros.

Em seu trabalho, Golub e Piekutin (2018), utilizaram casca de bétula como adsorvente natural para adsorção de n-alcanos de águas oleosas sintéticas produzidas a partir de uma mistura de água enriquecida de gasolina e óleo diesel; como resultado, observaram uma eficiência de 85,3% na remoção de óleo em batelada, contra 98% de eficiência de remoção dos resíduos oleosos quando utilizaram leito fixo com recirculação.

A casca de banana foi utilizada por Fabre et al. (2020) como biosorvente para remoção de mercúrio em meio aquoso em batelada. Os autores constataram que o material se apresentou promissor para o tratamento de água e efluentes industriais. Quando feito em leito fixo em contracorrente, o processo empregado possibilitou a obtenção de água em qualidade potável.

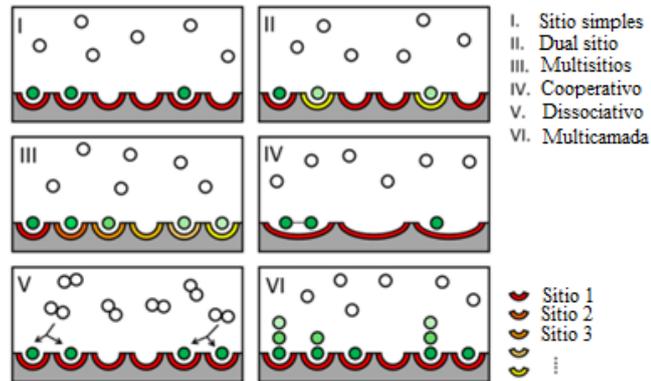
A adsorção física ou fisissorção pode ocorrer via forças de Van der Waals, ou por meio de interações eletrostáticas entre o sorvente e o adsorvato. Assim, as cargas desses componentes são importantes para o processo adsorptivo. Tais cargas podem ser manipuladas com a submissão dos adsorventes a um pré-tratamento de ativação, seja este ácido ou básico, com o controle do pH e agitação da solução durante a adsorção (AWAD et al., 2019).

Devido as diferentes estruturas dos sólidos e as interações químicas que podem ocorrer na superfície de adsorção, Langmuir (1918) definiu seis mecanismos de adsorção: o primeiro ocorre em um adsorvente com sítios idênticos em que é adsorvido um único átomo, similar ao segundo caso, que, no entanto, permite a existência de dois diferentes sítios. A terceira abordagem possibilita infinitos sítios diferentes. Um outro mecanismo, chamado de adsorção cooperativa, considera que em um sítio podem ser adsorvidos mais de um átomo, porém com mesma intensidade de interação com o adsorvente. O quinto mecanismo, chamado de dissociativo, estabelece que o átomo antes de ser adsorvido têm suas ligações químicas quebradas, e na dessorção ele refaz tais ligações. A última abordagem considera sítios idênticos, porém um átomo pode ser adsorvido sobre outro. Todas as formas de adsorção propostas por Langmuir estão representadas na figura 2.

A ativação de adsorventes é uma etapa importante para o sucesso do processo, por isso os pesquisadores se esforçam na busca por novos métodos de pré-tratamento de adsorventes ou

sinergias entre diferentes materiais no intuito de otimizar a atração entre adsorvente e adsorvato (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019).

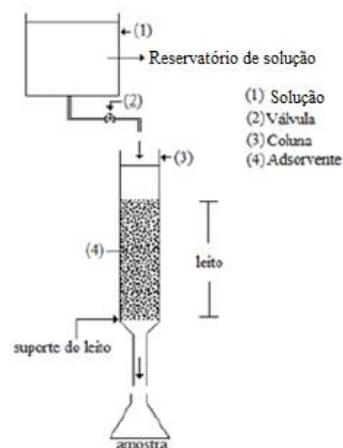
Figura 2 – Seis mecanismos de adsorção propostos por Langmuir



Fonte: (SWENSON; STADIE, 2019).

A área da superfície do adsorvente é uma das principais variáveis que interferem diretamente na eficiência do processo, quando essa área aumenta surgem mais sítios ativos e consequentemente maior adsorção do soluto (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019). Em processos em bateladas, conforme se aumenta o tamanho de partícula do adsorvente, reduz-se a quantidade adsorvida, enquanto que em leito fixo, o tempo de ruptura é reduzido (ARAÚJO et al., 2017).

Figura 3 – Sistema de adsorção em leito fixo



Fonte: Adaptado de (ARAÚJO et al. 2017).

Em processos adsorptivos em leito fixo, um solvente contendo o soluto flui por uma coluna preenchida com material adsorvente, como representado na figura 3.

Inicialmente a adsorção ocorre na coluna de maneira rápida e efetiva, com o passar do tempo a coluna satura-se e a concentração de adsorbato na saída sobe, e o tempo necessário para que isso ocorra e alcance um limite definido é chamado de tempo de ruptura (ARAÚJO et al., 2017).

O tratamento adsorvivo de resíduos da indústria de óleo de palma foi realizado em leito fixo por Hayawin et al. (2020). Segundo os autores, o processo reduziu até 95% dos resíduos orgânicos e inorgânicos, com uma coluna preenchida por um leito de carvão ativado, apresentando melhor eficiência que na adsorção em batelada.

Muitos dos trabalhos sobre adsorção são realizados utilizando processos em bateladas (AWAD et al., 2019; GOLUB; PIEKUTIN, 2018; SHAHAWY; HEIKAL, 2018). Na adsorção em batelada, o adsorvente é inserido em um solvente que contém o adsorbato e em seguida o meio é posto em agitação. São processos não contínuos. Durante a agitação o adsorbato é adsorvido. O material utilizado para adsorver pode ser o mesmo utilizado em leito fixo, porém a dinâmica do processo é diferente.

3.2 Bioadsorventes

Diversos materiais podem ser utilizados como adsorventes em um processo. Quando eles são provenientes de matéria viva, como resíduos agrícolas, ou muitas vezes são vivos, como algumas classes de bactérias que são utilizadas para adsorver cromo, eles são chamados de bioadsorventes (REDDY; OSBORNE, 2020). O termo bioadsorção é utilizado quando o adsorvente é um ser vivo, como bactérias, fungos, algas, dentre outros. (AHMADY, 2015).

Materiais naturais têm sido aplicados em vários processos como: fibras de coco na adsorção de substâncias orgânicas (ARAÚJO et al., 2017), casca de banana como adsorvente para íons de Cromo IV (CASTRO et al., 2011), folha de palma para adsorver resíduos oleosos (HAYAWIN ET AL., 2020), casca de bétula e cortiça como opções na adsorção de resíduos de petróleo (GOLUB; PIEKUTIN, 2018), fibra de bananeira como adsorvente de corantes têxteis (PERINI et al., 2012), além de outros.

A utilização de bioadsorventes tem sido impulsionada pela busca cada vez maior por processos inovadores e ecologicamente amigáveis. Assim, a utilização de materiais orgânicos em sistemas de adsorção é uma forma de reduzir a quantidade de resíduos agroindustriais e dar um fim nobre para aquilo que seria jogado no lixo (GRAAFLAND, 2019).

Um resíduo agroindustrial que tem sido utilizado como bioadsorvente é a casca de coco. Estima-se que em 2018 foram produzidos 2,67 milhões de toneladas de coco no Brasil, e

61,3 milhões no mundo (BRAINER, 2018), mas do fruto se consome apenas 85% de sua massa, sendo o resto descartado. Esse descarte poderia deixar de ser resíduo e se tornar um subproduto através de sua aplicação como bioadsorvente, agregando mais valor ao fruto e diminuindo a quantidade de resíduos urbanos e agroindustriais gerados (SANTOS, 2007).

3.3 Óleo diesel

O óleo diesel é um combustível composto por alcanos e hidrocarbonetos aromáticos derivados do petróleo, mas que também pode ser produzido a partir de gorduras ou óleos vegetais, passando a ser denominado biodiesel (AMIN, 2018). O diesel é utilizado em motores que possuem rotação acima de 1000 rpm, como é o caso de carros e navios (IMRON et al., 2020). Assim, em vazamentos, consertos e limpezas desses meios de transporte podem ocorrer a geração de resíduos de diesel que contaminam o solo e a água (WANG et al, 2014).

As substâncias que compõem o diesel, principalmente compostos orgânicos aromáticos, são carcinogênicos, mutagênicos e bioacumulativos, podendo contaminar animais e alimentos. Portanto, a remediação de meios contaminados deve ocorrer de forma imediata (THILAGAVATHI.; KARAN; DAS, 2018).

A perfuração de poços de petróleo *offshore*, vazamentos em oleodutos e navios, derramamentos em refinarias e plataformas são as principais causas de poluição por diesel (IMRON et al., 2018). Também no interior de centros de distribuição durante o abastecimento dos caminhões-tanque frequentemente ocorrem transbordamento sobre o pátio do estabelecimento, dali os resíduos são drenados por valas até lagos ou lagoas onde ficam retidos para posterior tratamento (VIEIRA et al., 2007).

Oficinas mecânicas são outra fonte de lançamento de resíduos oleosos em canais de esgoto. Em seu estudo, Froder (2017) observou que a concentração de óleos nos efluentes despejados destes estabelecimentos pode chegar a 80 mg/L, quantidade maior do que a permitida pela legislação que é de no máximo 20 mg/L. Em oficinas de funilaria e pintura Machado (2013) observou que a concentração média de óleos e graxas nos efluentes gerados é de 243 mg/L, mais de cem vezes maior que a permitida.

O tratamento de ambientes contaminados com óleos pode ser feito através de processos químicos, físicos e biológicos. Um dos principais obstáculos do método químico são os resíduos e o lodo gerado, que se não forem tratados adequadamente podem ser mais impactantes do que o próprio óleo (IMRON et al., 2020). Os meios biológicos baseiam-se na utilização de microrganismos capazes de degradar o diesel, mas para se adaptarem ao substrato e degradá-lo

é necessário que os parâmetros temperatura, pH, inibidores, metabólitos do meio sejam precisamente controlados (VIEIRA et al., 2007).

Dentre os meios físicos de tratamento de efluentes de diesel pode-se citar a decantação, que geralmente já é utilizada como uma primeira etapa de tratamento de resíduos oleosos, mas que pode não atingir a eficiência necessária de modo a reduzir a concentração de óleos abaixo do valor limite estabelecido pelo CONAMA (2007) (FRODER, 2017).

A adsorção de óleos, dentre eles o diesel, têm sido analisada com bons olhos (THILAGAVATHI; KARAN; DAS, 2018) devido a sua eficiência e baixo custo, principalmente quando são utilizados bioadsorventes. Dentre os materiais estudados como potenciais bioadsorventes de diesel pode-se citar as fibras de algodão (OLIVEIRA et al., 2020), fibra de palma (MARTINS; MONTICELLI; MULINARI, 2020) turfa (OLIVEIRA et al., 2011), sumaúma e serralha (THILAGAVATHI; KARAN; DAS, 2018), todas aplicadas ao diesel puro. Dessas fibras são esperadas que possuam boa hidrofobicidade, oleofilicidade, fluutuabilidade, biodegradabilidade e capacidade de retenção (CEYLAN et al., 2009).

3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é geralmente estudada com uso de diferentes modelos, como por exemplo, os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão (SAXENA; SHARMA; SAXENA, 2020). Esses modelos partem dos modelos cinéticos comuns, porém, a concentração é substituída pela quantidade de material adsorvido (FANG et al., 2020).

O modelo de adsorção de primeira ordem é expresso através da equação (1) (SAXENA; SHARMA; SAXENA, 2020).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

Como a equação (1) é linear a constante de primeira ordem k_1 (1/min) pode ser obtida através do ajuste linear dos dados experimentais obtidos plotando $\ln(q_e - q_t)$ vs t (CHANAJAREE et al., 2020), onde q_t (g/g) é a quantidade de adsorvato adsorvido em um determinado instante t (min).

O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela equação (2). Sendo um modelo linear a constante cinética de segunda ordem k_2 (g/mg⁻¹ min⁻¹) pode ser encontrada através do ajuste linear dos dados experimentais (FANG et al., 2020).

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

O modelo cinético de adsorção por difusão é válido quando se considera que existe resistência ao processo de adsorção na superfície do adsorvente (FANG et al., 2020) e um gradiente de concentrações na superfície do adsorvente. O modelo é representado pela equação (3).

$$q_t = K_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

Onde a constante C está relacionada com a espessura da camada de resistência a adsorção e q_t é a quantidade adsorvida em um tempo t , K_p ($\text{g/g}\cdot\text{min}^{1/2}$) é a taxa de difusão intrapartícula. Ao se plotar o gráfico de q_t vs t , se originar uma reta que passa pela origem, o processo é controlado somente pela difusão intraparticular (KUMAR; NARAYANASAMY; VENKATESH, 2018).

Um outro modelo cinético utilizado é o de Elovich que tem sido aplicado para adsorção de vários adsorvatos em meio líquido tendo sido desenvolvido para processos que envolvem quimissorção (NASCIMENTO et al., 2014), sendo sua forma linear expressa pela equação (4).

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad (4)$$

A constante α corresponde a taxa inicial de adsorção ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) e β é a constante de desorção no equilíbrio (ROUMIÉ, 2019).

A partir de um ajuste linear dos dados cinéticos podem ser obtidos os parâmetros $(1/\beta)$ que corresponde ao coeficiente angular da reta gerada e $(1/\beta) \cdot \ln(\alpha\beta)$ representa coeficiente linear, isto é, ponto interceptação do gráfico linear de q_t versus $\ln t$. O valor de $(1/\beta)$ é um indicativo do número de sítios de adsorção disponíveis enquanto o $(1/\beta) \cdot \ln(\alpha\beta)$ é a quantidade de adsorção quando $\ln t$ é igual a zero; ou seja, a quantidade de adsorção quando t é 1 h. Este valor é útil para entender o comportamento de adsorção para processos mais longos (TAN; AHMAD; HAMEED, 2009).

Outra variável cinética que indica a dinâmica de um processo é a energia de ativação (E_a), ela permite, através da equação de Arrhenius realizar previsões da constante cinética para outras temperaturas além da trabalhada. A energia de ativação pode ser obtida realizando um

ajuste linear das constantes cinéticas em função do inverso da temperatura com base na equação (5) (SELEN et al., 2016).

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

Na equação (5), k representa a constante cinética do processo para uma determinada temperatura T (K), A é uma constante conhecida como fator de frequência ou constante de Arrhenius.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação das fibras

As fibras foram extraídas de cocos *Cocos nucifera* adquiridos em mercados da cidade de São Luís - MA. Foram utilizadas fibras do mesocarpo, que corresponde a parte mais espessa e fibrosa do fruto, estas foram separadas do pericarpo e cortadas em pequenas fatias, como mostradas na figura 4 posteriormente secas a 60 °C durante 48 horas em estufa (modelo TE-393/80L, Tecnal, Brasil).

Figura 4 – Fibras antes da secagem.



Fonte: Próprio autor (2021).

Para aumentar a área superficial do material adsorvente, após a secagem, as fibras foram trituradas em um moinho (modelo TE-330, TECNAL, Brasil) obtendo-se uma mistura de pó e material fibroso de diferentes granulações que posteriormente foi peneirado em peneira tipo TYLER para obtenção de resíduos fibrosos em 3 granulações diferentes: 125-250 μm , 250-500 μm e 500-1180 μm .

4.2 Diesel

Para os estudos foi utilizado DIESEL SHEL EVOLUX B S10 da marca Shell obtido em posto da cidade de São Luís - MA. Os dados físico-químicos do diesel estão disponíveis no Apêndice E.

4.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Análises empregando-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier acoplada a um elemento de reflexão total atenuada (ATR) foram realizadas para verificação da composição química da amostra. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro (modelo Spectrum One FT-IR Nicolet 6700, Thermo Scientific, EUA) (resolução 4 cm^{-1} , 100 varreduras) no modo ATR, em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) representa a perda em massa das fibras conforme variação da temperatura. Para realização da termogravimetria foi utilizado um TGA (modelo 7HT, Perkin Elmer, Brasil) de 25 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em uma atmosfera sintética de ar.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fibras de coco foram analisadas morfológicamente com uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo MEV-FEG, JSM 6330F, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LME/LNLS). As características do JSM 6330F usado no LME são:

- Canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, trabalhando em baixa temperatura.
- Voltagem de aceleração de $0,1$ a 25 kV .
- Detectores de elétrons secundários e retroespalhados.
- Resolução de $1,5\text{ nm}$ em 25 kV para elétrons secundários.
- Aquisição de imagem digital com 1280×1024 pixels de resolução.
- Porta-amostra motorizado em dois eixos (x, y) e na rotação.

A voltagem de aceleração aplicada nas amostras foi de 10 kV . Para análise das amostras, um porta amostras de alumínio foi utilizado no MEV-FEG com o objetivo de se obter um maior contraste entre as regiões analisadas.

4.6 Análise do tempo de adsorção, concentração e granulometria das fibras

Para se determinar as condições de adsorção que possibilitaria o melhor valor de q_e foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 , com um ponto central. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. As variáveis independentes foram tempo: concentração e granulometria de fibras. Os resultados foram analisados utilizando o software Statistica 10.0. Na Tabela 1 abaixo estão descritos os níveis de cada variável.

Tabela 1: Planejamento experimental 2^3

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

Fonte: Próprio autor (2021).

4.7 Ensaios de adsorção

Em béqueres de 100 ml foram colocados 25 g do adsorvato óleo diesel S-10 em contato com as fibras de *Cocus nucifera* como adsorvente, cuja massa ($M_{ads,i}$) foi determinada no planejamento fatorial. A mistura de adsorvente e adsorvato foi posta em agitação com um agitador magnético (modelo SL-91, SOLAB, Brasil) durante o tempo de contato estabelecido no planejamento experimental.

Ao término da agitação a mistura fibra e óleo foi filtrada por meio de filtração a vácuo com bomba de estagio duplo (modelo TBV12, TANDER, Brasil) o material fibroso foi então pesado em uma balança analítica (modelo AE220, SHIMADZU, Brasil) para se determinar sua massa ($M_{ads,f}$) para quantificação de óleo adsorvido. A eficiência do processo foi mensurada em termos de sorção (S), que corresponde a massa de óleo adsorvida por massa de fibras e foi calculada através da equação (6).

$$S = \frac{M_{ads,f} - M_{ads,i}}{M_{ads,i}} \quad (6)$$

A sorção também pode ser tratada em termos percentuais de óleo adsorvido em relação a massa de adsorvente, através da equação (7).

$$S = \frac{M_{ads,f} - M_{ads,i}}{M_{ads,i}} \cdot 100 \quad (7)$$

4.8 Cinética de adsorção

Uma vez determinadas a concentração e granulometrias ótimas, para obtenção da constante cinética de adsorção foram realizados ensaios com tempo de contato de 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 75 minutos. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão e Elovich com intuito de se verificar qual deles proporcionaria um melhor ajuste, além de possibilitar a obtenção dos parâmetros de cada modelo.

Foram realizados experimentos de adsorção com 200 mg de fibras nas temperaturas de 26, 51 e 77 °C acompanhadas por meio de um multímetro (modelo A6, POLITERM, Brasil), para construção do gráfico relacionando a constante cinética versus o inverso da temperatura, conforme proposto na equação (5), com intuito de se obter a energia de ativação do processo de adsorção, bem como o fator de frequência.

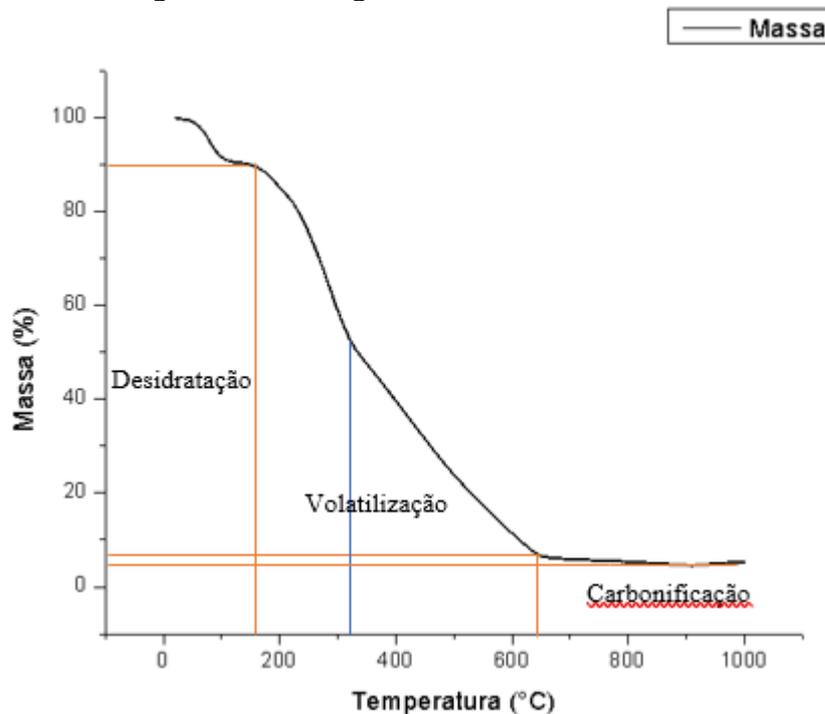
5 RESULTADOS

Este trabalho de conclusão de curso foi realizado como uma segunda etapa de um trabalho mais aprofundado sobre adsorção em fibras de coco, na primeira etapa foram realizados ensaios de adsorção de íons de ferro (II) executada por Roumié (2019). Neste segundo momento foi avaliada a adsorção de óleo diesel com o mesmo adsorvente, fibras de coco. Os ensaios termogravimétricos e FTIR das fibras foram utilizados para as duas etapas do estudo, visto que ambos os trabalhos a utilizaram como adsorvente.

5.1 Ensaio termogravimétrico

A decomposição térmica das fibras de coco aconteceu em três etapas principais, desidratação até a temperatura de aproximadamente 160 °C, a partir daí o corpo de prova passou por uma etapa de volatilização no intervalo de 160 até aproximadamente 640 °C, em uma última etapa ocorreu a carbonização das fibras a partir de 640 °C de maneira mais lenta que a volatilização, como mostra a figura 5.

Figura 5 – Termogravimetria das fibras de coco



Fonte: Adaptado de Roumié (2019).

Na etapa de desidratação das fibras o material perdeu água e algumas outras substâncias de baixo peso molar causando uma perda de massa de aproximadamente 10% de massa, fato já observado por Lopes (2020).

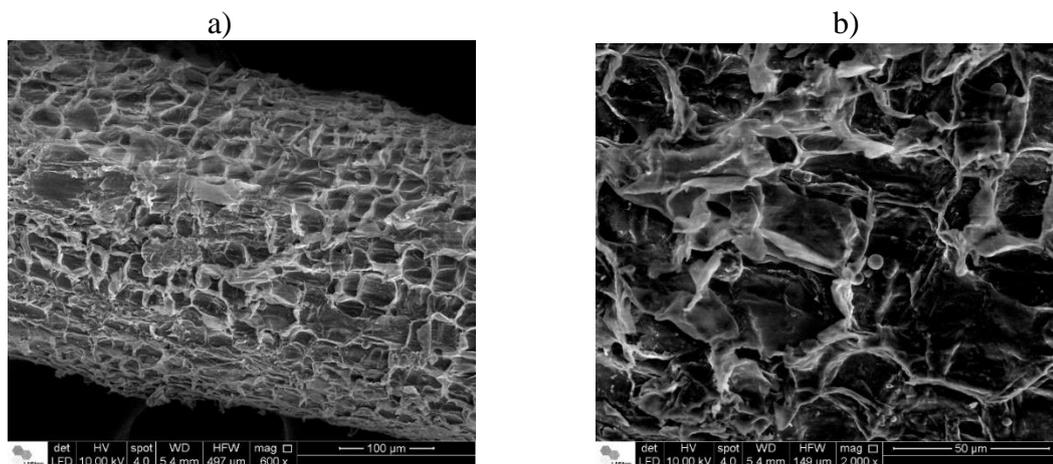
A etapa de volatilização divide-se em dois momentos, pela quebra da hemicelulose no intervalo de 160 °C até 320°C, a partir daí ocorre também a decomposição da celulose de 320 °C até 640 °C. Durante essas duas fases de volatilização ocorre concomitantemente a decomposição parcial da lignina (MARCELINO; MELO; TORRES, 2017) causando uma perda de aproximadamente 83% da massa de fibras.

Na etapa final, a partir de aproximadamente 640 °C a perda de massa é mínima, e ocorre pela carbonização da matéria orgânica restante que se decompõe em gás carbônico e água (LOPES, 2020; MARCELINO; MELO; TORRES, 2017) restando ao fim do TGA apenas 5% da massa da amostra que se manteve constante a partir de 900 °C.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Foi possível notar através da microscopia eletrônica de varredura, figura 6, que a superfície das fibras apresenta grande rugosidade, responsável pela fixação entre as partículas fibrosas e não fibrosa do mesocarpo (CORRADINI et al., 2009). A presença dessas rugosidades também aumenta a área superficial do material fibroso que proporciona uma maior adsorção.

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura a) 600x; b)2000x



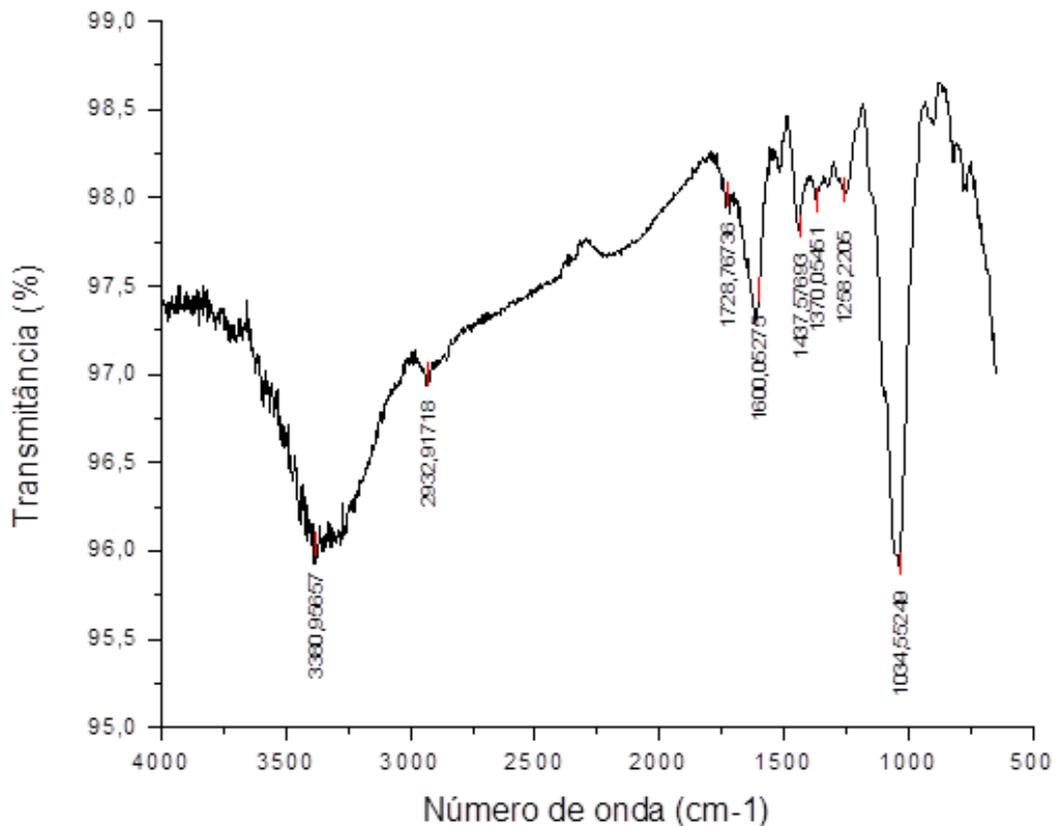
Fonte: Próprio autor (2021).

Através das imagens microscópicas pode-se notar que os diâmetros desses poros estão entre 10 e 60 µm. Segundo Ruthven (1984), poros maiores que 500 Å, como é o caso, são classificados como macroporos.

5.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para se determinar os componentes das amostras através da identificação de grupos funcionais. A presença de um grupo funcional é evidenciada pelo pico de absorbância da radiação infravermelha a um determinado comprimento de onda (LOPES et al., 2017). O FTIR das fibras de coco utilizadas neste trabalho está expresso na figura 7.

Figura 7 – Espectroscopia FTIR da fibra de coco



Fonte: Roumié, (2019).

O pico no comprimento de onda 3380 corresponde a vibração de grupos hidroxilas (OH); as ligações entre (C-OH) absorvem radiação com intensidade próxima a das hidroxilas e seu pico de absorbância ocorreu em 1034 cm^{-1} ; já o pico observado em 2932 cm^{-1} é típico dos grupos CH_2 assimétricos presentes na celulose. Os picos em 1258 e 1600 cm^{-1} revelam a existência de grupos (C-O) dos anéis fenólicos e (COO-) respectivamente, bem com um pico em 1519 cm^{-1} típico de aromáticos presentes na lignina (KRAMER et al., 2014; NETO et al., 2011).

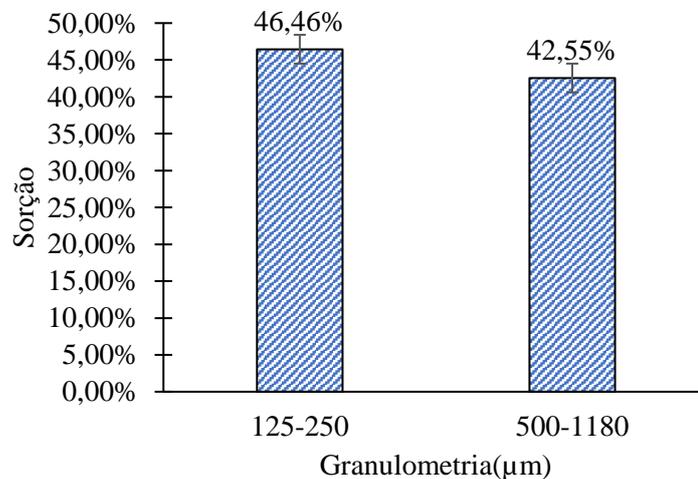
O pico em 1728 cm^{-1} é causado pela sobreposição de duas bandas, a dos grupos carbonilas que exibem picos de absorção em 1712 cm^{-1} e acetila (C=O) presentes em 1750 cm^{-1} , esses grupos são próprios dos ácidos carboxílicos e ésteres respectivamente e estão presentes na hemicelulose. As vibrações entre os picos 1258 e 1370 cm^{-1} ocorrem devido deformações axiais assimétricas nas ligações do anel glicosídico de cadeias poliméricas celulósicas (NETO et al., 2011; RAMÍREZ, 2011).

A caracterização via FTIR revelou a gama de grupos funcionais presentes na casca de coco como: álcoois, ésteres, grupos fenólicos, aromáticos, ácidos carboxílicos, além de outros. Esses grupos são componentes presentes na celulose, hemicelulose e lignina como já reportado pela literatura (RAMÍREZ, 2011).

5.4 Estudos de Adsorção

No gráfico da figura 8 são mostradas as sorções médias para os ensaios realizados com as fibras de maior e menor granulometrias.

Figura 8 – Sorção média para três granulometrias de fibra estudadas



Fonte: Próprio autor (2021).

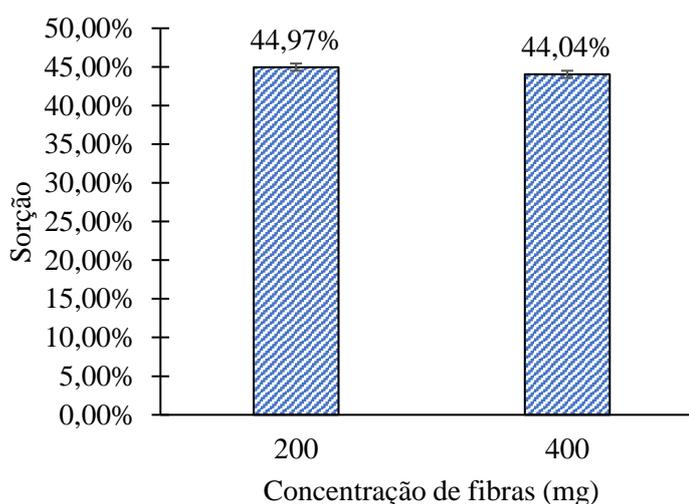
As fibras com $125-250\text{ }\mu\text{m}$ representam o nível experimental (-1), e foram as que apresentaram maior sorção média. No entanto, ao se analisar as barras do desvio padrão das medidas experimentais de cada nível, pode-se observar que o aumento da granulometria para $500-1180\text{ }\mu\text{m}$, por exemplo, mostrou resultados bem próximos, já norteando a hipótese de não significância desta variável no processo de adsorção.

Ao analisar a eficiência da fibra do mesocarpo do coco na adsorção de óleos e graxas, Almagro e Rocha (2015) relataram que a redução da granulometria provocou um aumento da quantidade de óleos adsorvidos. Entre as granulometrias 10-14, 14-20, 20-24 e 24-28 mesh, a penúltima foi a que proporcionou melhor eficiência chegando a 91,8% de óleos removidos, para uma mesma massa de fibras quanto menor a granulometria maior é a área superficial do adsorvente e conseqüentemente a capacidade de adsorção.

Coutinho, Santana e Iguti (2020), estudando a influência da granulometrias de fibras de coco na sorção resíduos oleosos de petróleo em leito fixo, observaram que o aumento no tamanho das fibras causou uma pequena redução na quantidade de benzeno adsorvido para valores superiores à 425 μm ; já para o tolueno, granulometrias menores que 850 μm foram mais eficientes conseguindo uma sorção de 69%, porém estatisticamente o efeito da granulometria foi insignificante.

No gráfico da figura 9 são mostradas as sorções médias para os ensaios realizados com as concentrações de fibras de 200 e 400 mg. Pode-se observar que a variação na quantidade de fibras não apresentou influência sobre a sorção de óleo, de modo que para os níveis experimentais (+1) e (-1), 400 e 200 g/25mL respectivamente, mostraram valores estatisticamente equivalentes.

Figura 9 – Sorção média para três concentrações de fibra estudadas



Fonte: Próprio autor (2021).

Sobre a adsorção de óleo diesel em fibras de palma (*Phoenix dactylifera*) tratadas de forma básica, em seguida ácida, na temperatura de 85°C, o estudo realizado por Abdelwahab, Nasr e Thabet (2017), utilizou cinco diferentes concentrações de fibras, de 0,1 a 0,5 g, para um

volume de 10 ml de óleo diesel puro. Segundo os autores, houve um aumento da eficiência na sorção de 0,1 para 0,2 g, e após isto, as fibras passaram a adsorver uma quantidade menor de óleo em relação aos seus pesos. A eficiência máxima de remoção foi de 75% da quantidade inicial de óleo, o que representou uma sorção de 35 g/g.

Mesmo em compósitos adsorventes, a concentração de fibras pode alterar a quantidade de óleo adsorvida. Martins et al. (2020) estudaram como a concentração de fibras em compósitos poliuretano/fibra de palma pode interferir na adsorção de óleo diesel S10. Os autores notaram que biocompósitos com concentrações 15 e 20% m/m de fibras apresentaram melhor sorção alcançando valores de 10 g/g. Para este caso, o aumento da concentração de fibra permitiu que os poros da espuma fossem menores, gerando conseqüentemente a multiplicação do número de poros que contribuíram para um aumento na área superficial, fator que aumentou diretamente a capacidade adsorção do compósito.

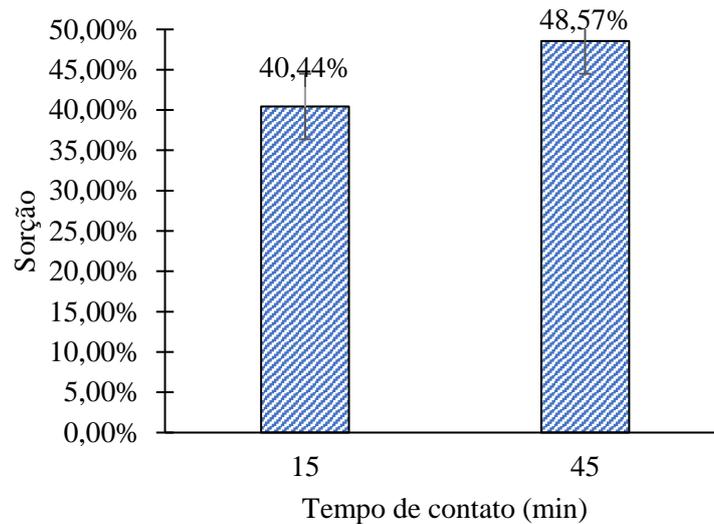
No trabalho sobre a adsorção de resíduos oleosos, Almagro e Rocha (2015) utilizaram fibras de coco para remover óleos residuais de efluentes de postos de combustíveis. Os pesquisadores, ao analisarem diferentes concentrações de fibras para tratamento de 100 ml de efluentes, notaram que 200 mg de fibra foi a concentração que permitiu uma maior sorção, alcançando uma eficiência de 81%.

A figura 10 mostra as sorções médias para os ensaios realizados com os tempos de agitação de 15 e 45 minutos. Pode-se observar que o aumento do tempo de contato das fibras com óleo na agitação proporcionou um acréscimo de 20% na sorção quando se variou de 15 minutos, nível experimental (-1), para 45 minutos, nível (+1). Este resultado apresentou a melhor sorção média, mostrando que o bioadsorvente foi capaz de adsorver uma massa de óleo equivalente a 48,57% de sua própria massa, ou seja, 0,58 ml de óleo por grama de fibras.

A tendência de aumento na adsorção com o tempo de contato sugere que a fibra ainda possuía capacidade para retenção de mais adsorvato. Esta hipótese vai de encontro com os estudos de Almagro e Rocha (2015), onde relataram que o tempo de contato de 60 minutos foi o que proporcionou melhor eficiência na remoção de resíduos oleosos em fibras de coco tratadas, alcançando 95,77% de sorção.

Para adsorção de óleo diesel, óleo vegetal e petróleo em fibras de coco, Abdelwahab, Nasr e Thabet (2017) observaram que o melhor tempo de contato foi o de 30 minutos, antes deste a eficiência era menor, e partir dele a sorção dos óleos não aumentava. O efeito do tempo de contato será melhor discutido adiante onde será analisada a cinética de adsorção.

Figura 10 – Sorção média para três tempo de contato estudados



Fonte: Próprio autor (2021).

Os gráficos das figuras 8, 9 e 10 representam de maneira geral a sorção média para os níveis experimentais (+1) e (-1) dos parâmetros: granulometria, concentração de fibras e tempo de contato respectivamente. Os efeitos de cada um desses parâmetros individualmente ou combinados, bem como os resultados para seus pontos centrais, podem ser melhores discutidos através de uma análise estatística.

5.5 Análise Estatística

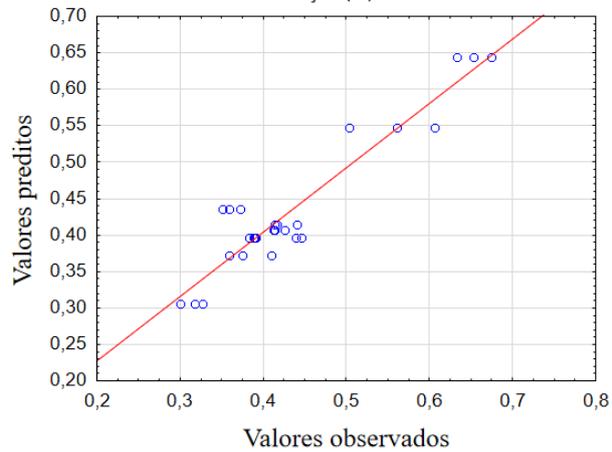
A partir do planejamento experimental fatorial foi realizada uma análise estatística dos resultados utilizando o *software Statistica*, e tomando como base um grau de confiança de 95%.

A figura 11 apresenta a relação entre os valores observados (pontos azuis) e os valores preditos (reta vermelha) pelo modelo gerado pelo software. O modelo gerado pelo *software* (equação 8), obteve um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,89$, e permite prever a sorção nas condições experimentais propostas para a variação dos parâmetros: tempo de contato (t), granulometria (g) das fibras e concentração (c) de fibras.

O modelo obtido é representado pela equação (8).

$$S(t, g, c) = 0,3567 - 0,0391g + 0,0813t - 0,0093c - 0,006gt + 0,1214gc \dots \\ + 0,0122tc + 0,1178gtc \quad (8)$$

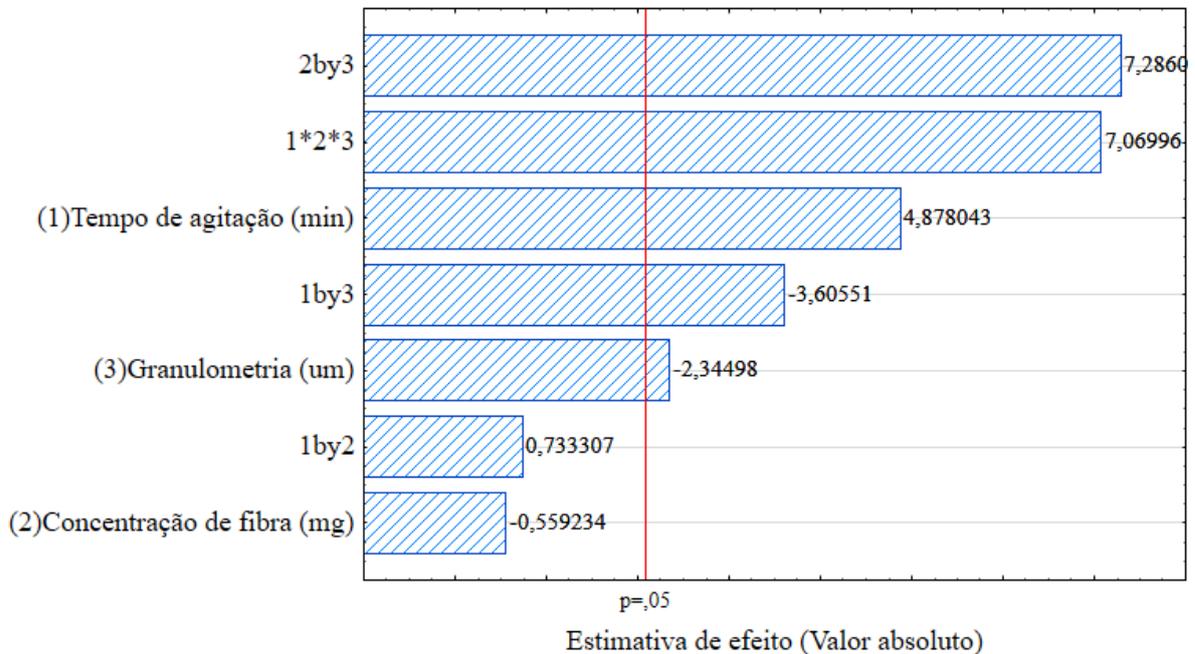
Figura 11 – Relação linear entre os valores observados e os previstos pelo modelo



Fonte: Próprio autor (2021).

A figura 12 mostra o gráfico de Pareto utilizado para analisar a significância estatística das variáveis do modelo sobre a adsorção do óleo diesel por fibras de coco *in natura*, para um intervalo de 95% de confiança dos dados.

Figura 12 - Gráfico de Pareto para a sorção



Fonte: Próprio autor (2021).

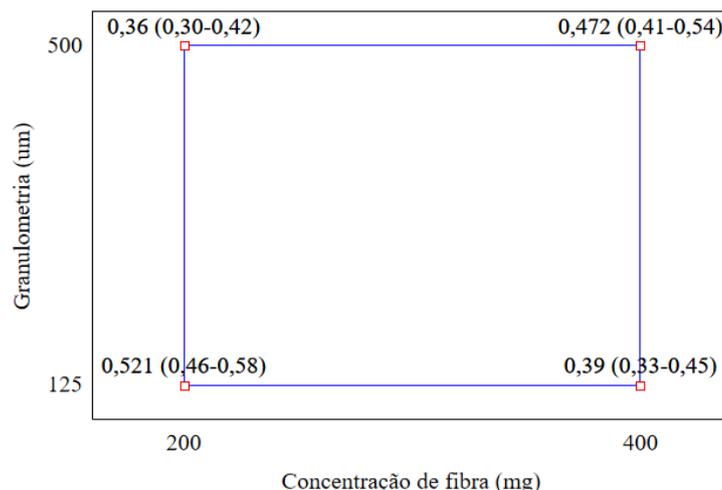
Analisando os resultados do planejamento fatorial observa-se que a variável independente que mais influenciou o processo de adsorção do diesel nas fibras de coco foi o tempo de agitação da mistura.

O gráfico de Pareto revela que o efeito combinado do tempo de contato e granulometria das fibras influenciou de maneira negativa, de modo que o aumento simultâneo desses dois fatores reduziu o poder adsorativo das fibras. Por outra via, o aumento do tempo sincronizado a concentração das fibras provocou um aumento no poder de adsorção, porém, estatisticamente insignificante.

A granulometria e concentração de fibras influenciaram individualmente de maneira negativa na bioadsorção, como mostrado no gráfico de Pareto, porém, a influência da quantidade fibras foi estatisticamente insignificante, no entanto ao analisá-las combinadas, percebeu-se que o aumento de ambas variáveis levou a um aumento na sorção, com grande significância, assim a otimização da adsorção depende de todas as variáveis analisadas, do tempo e granulometria individualmente, e principalmente da granulometria e concentração combinadas.

Na figura 13 os resultados mostram que para as fibras maiores o aumento da concentração melhorou a capacidade de sorção, assim, essa poderia ser uma via a ser analisada para se otimizar a adsorção de óleo diesel em fibras de mesocarpo de coco. Porém, o melhor resultado foi obtido para 200 mg de fibras com granulometria de 125-250 μm como mostra o gráfico da figura 14. Embora trabalhando com soluções aquosas, Almagro et al. (2015) também observaram ser esta a quantidade de fibras que proporciona a melhor sorção de resíduos oleosos.

Figura 13 – Efeito da granulometria e concentração sobre a sorção média

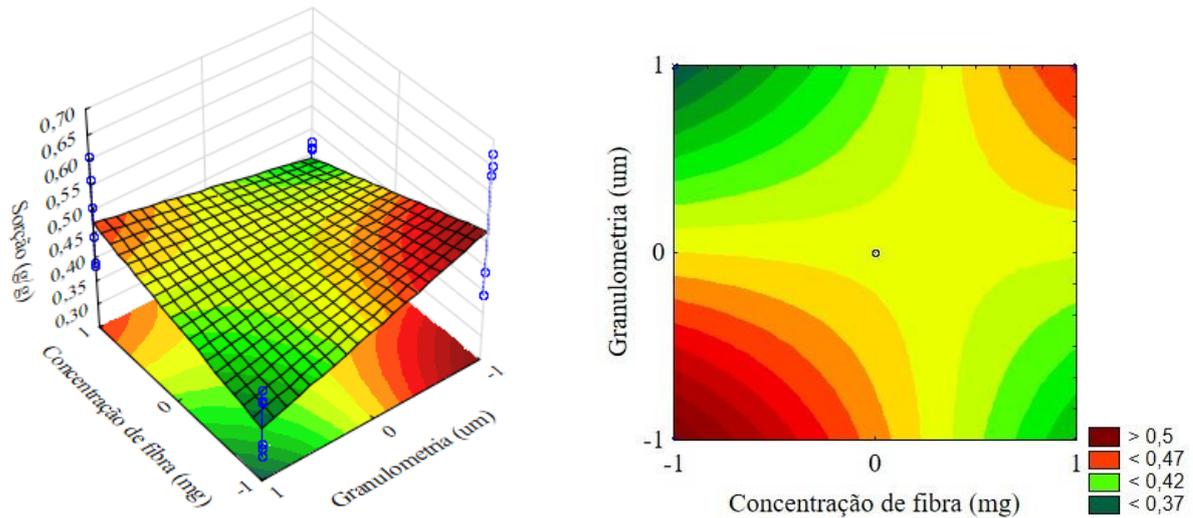


Fonte: Próprio autor (2021).

O decréscimo da quantidade de óleo adsorvido com aumento da granulometria das fibras é explicado pela redução na área de contato, sendo a adsorção um fenômeno de superfície, maiores áreas superficiais de contato representam uma maior quantidade de sítios de adsorção

(ABDELWAHAB; NASR; THABET, 2017) assim, para as fibras de 125-250 μm a sorção média foi 0,52 g/g, com 95% de chance de ocorrer no intervalo de 0,46 – 0,58 g/g.

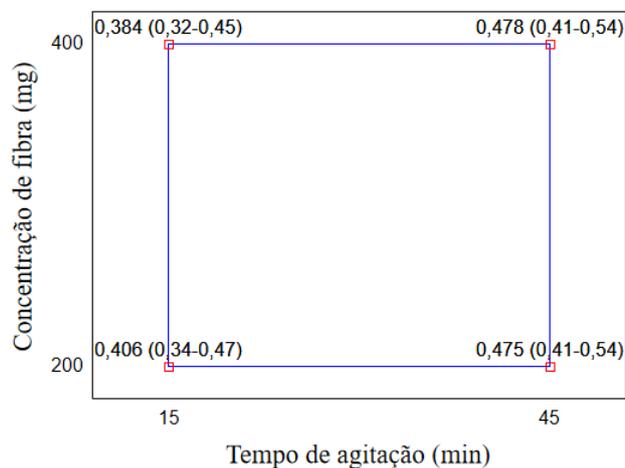
Figura 14 – Superfície de resposta da sorção para concentração e granulometria



Fonte: Próprio autor (2021).

O gráfico da figura 15 mostra o efeito sinérgico entre o tempo de contato e concentração das fibras sobre a sorção de óleo. Pode-se observar que apesar do gráfico de Pareto (figura 12) ter evidenciado que a combinação destes dois parâmetros não era significativa, o aumento conjunto dos fatores mostrou influência positiva na adsorção. Portanto, constata-se que o tempo é o fator mais influente neste sinergismo, de modo que para 45 minutos o aumento da concentração não causou efeito e a sorção média seria de 0,47 g/g, com 95% de chance de estar no intervalo 0,41 – 0,54 g/g.

Figura 15 – Efeito da concentração de fibras e tempo de contato sobre a sorção média

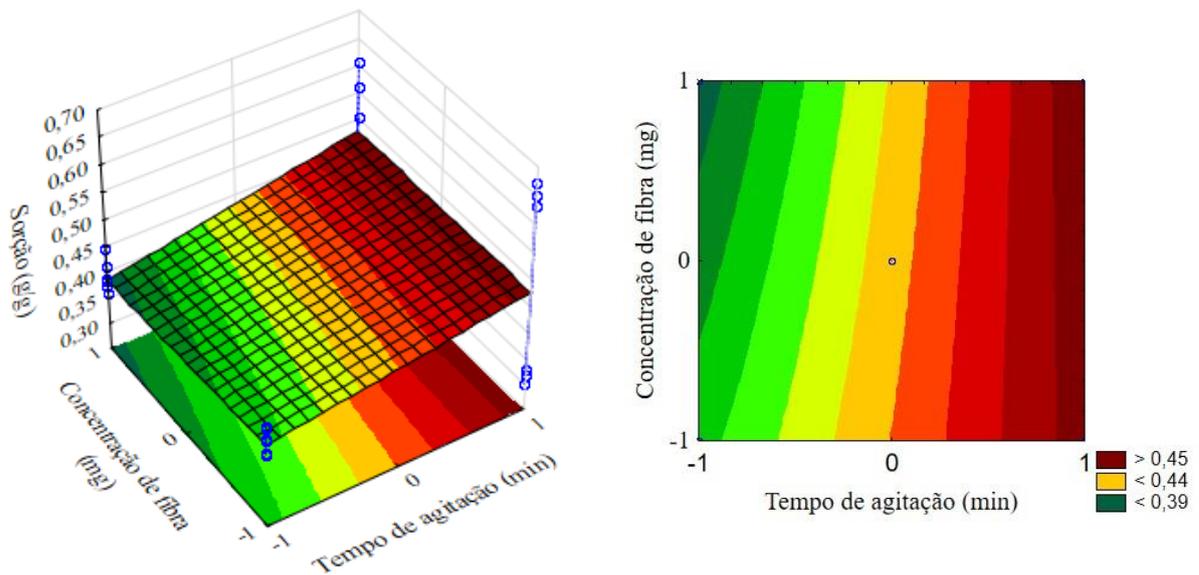


Fonte: Próprio autor (2021).

Os gráficos de Superfície de Resposta e curvas de contorno indicam as melhores orientações experimentais para a otimização das propriedades de adsorção (ROUMIÉ, 2019). A superfície vermelha corresponde à combinação ideal entre duas variáveis (CARVALHO, 2016) que levam ao aumento de adsorção do óleo, para as diferentes combinações das variáveis em estudo.

A superfície de resposta e curva de contorno do efeito tempo e da concentração de fibras no processo de adsorção é exibida na figura 16. Para o nível inferior do tempo de contato o aumento na concentração foi mais influente negativamente do que para tempos maiores, indicando que o ponto de otimização para a adsorção tende ao aumento do tempo, com uma ligeira tendência às menores concentração de fibras. A concentração de 200 mg por 100 ml de resíduos oleosos também se mostrou mais eficiente nos estudos realizados por Abdelwahab, Nasr e Thabet, (2017).

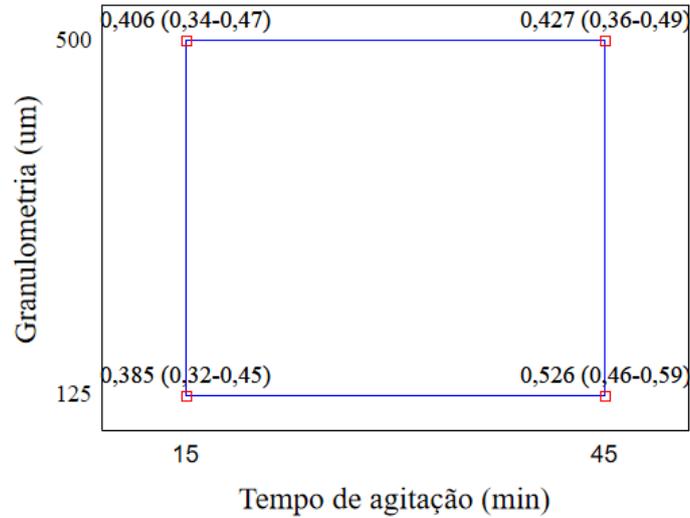
Figura 16 – Superfície de resposta da sorção para o tempo de contato e concentração de fibras



Fonte: Próprio autor (2021).

Para uma concentração de fibras constante, o efeito combinado da granulometria e tempo de contato exibido na figura 17, revelou que a condição experimental que proporcionou uma melhor sorção foi o contato por 45 minutos do diesel com fibras de 125-250 μm , podendo alcançar valores de 0,59 g/g.

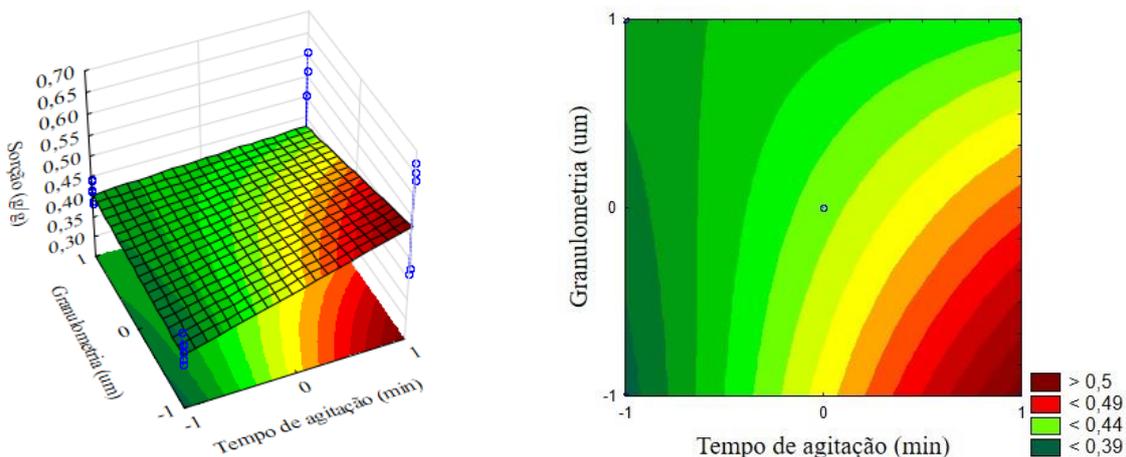
Figura 17 – Efeito do tempo de contato e granulometria de fibra sobre a sorção média



Fonte: Próprio autor (2021).

É possível notar que aumento no tempo de contato de 15 para 45 minutos para as duas granulometrias levou a um aumento da sorção, no entanto, o gráfico de Pareto exibido na figura 12 mostra que aumento combinado destes dois parâmetros diminui a sorção. Infere-se, portanto, que o aumento da granulometria é mais influente neste sinergismo que o tempo de contato, pois individualmente influenciou de forma positiva na adsorção.

Figura 18 – Superfície de resposta da sorção para granulometria de fibra e tempo de contato



Fonte: Próprio autor (2021).

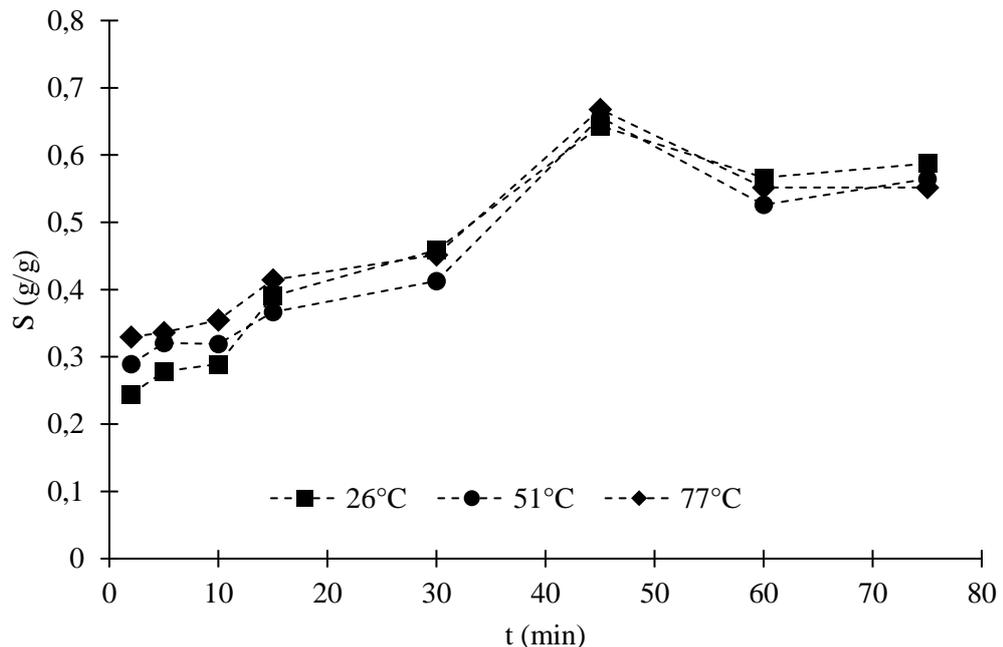
A superfície de resposta do efeito do tempo e da granulometria na adsorção é exibida na figura 18. No gráfico, a superfície vermelha permite observar que a sorção do óleo nas fibras, em relação à sinergia tempo e granulometria, foi mais eficiente quando associada às fibras menores para um maior tempo de contato. Sobre o efeito do tempo de contato, El Shahawy e

Heikal (2018) observaram que a adsorção de óleos e graxas em fibras de junco tratadas era crescente alcançando 0,8 g/g em 120 minutos e após esse tempo se estabilizava.

5.6 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi estudada em três diferentes temperaturas: 26, 51 e 77°C. Todos os testes cinéticos foram realizados com uma massa 200 mg de fibras, pois através do planejamento experimental observou-se que, mesmo de forma estatisticamente insignificante, essa foi a concentração de fibras que proporcionou maior sorção. A granulometria utilizada foi a de 250-500 μm , pois embora as fibras 125-250 μm tenham apresentado sorções médias minimamente superiores, o erro padrão equalizou esta diferença, que permitiu o desenvolvimento do estudo cinético com as fibras que mostraram adequabilidade ao procedimento experimental.

Figura 19 – Sorção de óleo diesel em fibras de coco em função do tempo de contato



Fonte: Próprio autor (2021).

Os testes cinéticos foram realizados com o intuito de analisar a velocidade da adsorção do óleo diesel em fibras de mesocarpo de coco. Os resultados foram plotados ajustando-os aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão e Elovich. De maneira geral, para as três temperaturas, notou-se que a sorção aumentava até 45 minutos, e a partir daí

ocorria um decréscimo na quantidade de óleo adsorvida por grama de adsorvente, como mostrado na figura 19.

Em seus estudos utilizando fibras de Palma (*Phoenix dactylifera*) como bioadsorvente de óleo Diesel, Abdelwahab, Nasr e Thabet, (2017) também observaram que a eficiência de adsorção crescia com o tempo, atingia um pico, decrescia, e se estabilizava, corroborando com o comportamento observado na figura 19.

Oliveira et al. (2011) em seus ensaios reportaram que a sorção máxima de biodiesel em fibras de coco adquiridas comercialmente foi de 1,26 g/g após 60 minutos de contato. Utilizando fibras de coco tratadas, obteve-se uma eficiência máxima de 95% em 60 minutos na sorção de diesel realizada por Almagro e Rocha (2015), após isso houve decréscimo na capacidade de sorção das fibras.

É possível notar graficamente que a quantidade adsorvida cresceu continuamente e de maneira mais pronunciada entre 10 e 45 minutos. Essa observação pode ser explicada pelo uso das fibras *in natura*, que tendem a formar agregados, como mostrada pela microscopia. Posterior a esta fase, o processo de agitação tende a favorecer o desagregar das partículas, aumentando a área superficial do adsorvente, e conseqüentemente a capacidade de sorção. Além disso, o diesel é uma mistura de diversas cadeias carbônicas, com diferentes tamanhos, estruturas e afinidades com os sítios de adsorção onde cadeias menores e mais leves tendem à uma adsorção prioritária, enquanto as moléculas com maiores cadeias são adsorvidas em uma segunda etapa causando um aumento na velocidade de sorção, uma vez que mais massa é adsorvida por unidade de tempo (OLIVEIRA, 2015).

O decréscimo na sorção após atingir um pico em 45 minutos pode ter ocorrido devido às interações entre as partículas adsorventes, levando a formação de aglomerados de fibras através de forças de Van der Waals, reduzindo assim a área superficial de transferência de massa nas fibras de coco. Estas interações podem ocorrer quando os sítios de adsorção atingem sua capacidade máxima (SILVA, 2005).

Observou-se que a quantidade adsorvida no pico aos 45 minutos cresceu com o aumento da temperatura, que causou a redução na viscosidade do meio líquido provocando um aumento na velocidade de difusão do adsorvato. Por outro lado, a sorção no equilíbrio diminuiu uma vez que elevação da temperatura provoca o deslocamento do equilíbrio adsorção/dessorção no sentido da dessorção diminuindo a quantidade máxima adsorvida (SILVA, 2005).

Utilizando o valor máximo de sorção a 26°C que foi 0,67 g/g, pode-se dizer que 1g de fibras pode reter até 0,781 ml de óleo. Segundo Froder (2017) a concentração média de diesel

em efluentes que o contém é de 80 mg/l, assim, 1kg de fibras poderia tratar aproximadamente 10 m³ de efluentes.

Um adsorvente para remediação de derramamento de óleos é Peatsorb ®, importado e feito a partir de fibras de Turfa, uma espécie de alga encontrada no Canadá. Estas fibras após tratadas possuem potencial de adsorção de 1,26 g/g (OLIVEIRA et al., 2011) como citado anteriormente. Pelo fato de a fibra de coco poder ser obtida localmente, ser economicamente viável e ter capacidade de adsorver sem nenhum tratamento químico ela se apresenta como uma boa opção de adsorvente para resíduos de óleo diesel, seja ela aplicada diretamente no diesel puro, em filmes superficiais sobre a água ou na adsorção de resíduos oleosos.

Além de seu uso como bioadsorvente de baixo custo, ambientalmente correto, e de fácil acesso, as fibras pós adsorção possuem alta capacidade calorífica e podem até mesmo ser utilizadas como fontes de energia na geração de calor. Uma biomassa largamente utilizada para geração de energia é o bagaço de cana, segundo Oliveira (2014) após estudar 10 porções de bagaço de diferentes fontes, observou que o poder calorífico médio dos mesmos foi de 15998,1 kJ/kg. As fibras de coco pós adsorção de óleo diesel nos estudos realizados por Oliveira et al. (2011) apresentaram poder calorífico de 24202,3 kJ/kg, que representa um rendimento energético 51% maior que o bagaço de cana.

5.6.1 MODELAGEM CINÉTICA DA ADSORÇÃO

Os parâmetros de ajuste de cada um dos modelos cinéticos ajustados estão descritos na Tabela 2, bem como o valor de ajuste de cada modelo. Quanto mais próximo da unidade for o valor de R^2 melhor os dados se ajustam aos modelos.

Com base no ajuste de cada modelo cinético estudado pode-se notar que a adsorção do óleo diesel em fibras de coco *in natura* é melhor expressa pela modelo cinético de pseudo-segunda ordem que apresentou o melhor valor de R^2 para as três temperaturas trabalhadas. Os ajustes da equação de Elovich e de difusão revelaram ainda que a transferência de massa ocorreu por fisissorção através da difusão superficial do adsorvato.

Tabela 2: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos

	Constantes dos modelos e consistência do ajuste		
	Temperaturas		
	26°C	51°C	77°C
Pseudo primeira ordem			
k_1 (min^{-1})	0,036	0,021	0,030
q_e (g/g)	0,377	0,283	0,243
R^2	0,950	0,961	0,955
Pseudo segunda ordem			
k_2 ($\text{g/mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0,188	0,247	0,363
q_e (g/g)	0,655	0,612	0,601
R^2	0,976	0,962	0,975
Difusão intraparticular			
K_p ($\text{g/mg}\cdot\text{min}^{1/2}$)	0,055	0,045	0,040
C (g/g)	0,161	0,211	0,259
R^2	0,893	0,789	0,789
Elovich			
α ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,294	0,613	1,207
β (g/mg^{-1})	8,850	11,074	12,136
R^2	0,866	0,735	0,735

Fonte: Próprio autor (2021).

Diraki et al. (2019) realizaram estudos sobre a adsorção de óleo diesel emulsificado tendo óxido de grafeno como adsorvente, ao estudarem os modelos de difusão intraparticular, Elovich, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, notaram que este último também se adequou melhor aos dados obtidos. Ainda segundo os autores, as cadeias grandes e apolares do diesel dificultam a quimissorção, ocorrendo assim a fisissorção e de maneira rápida, tais fatores fazem com que o processo de adsorção seja melhor representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem que pelos demais.

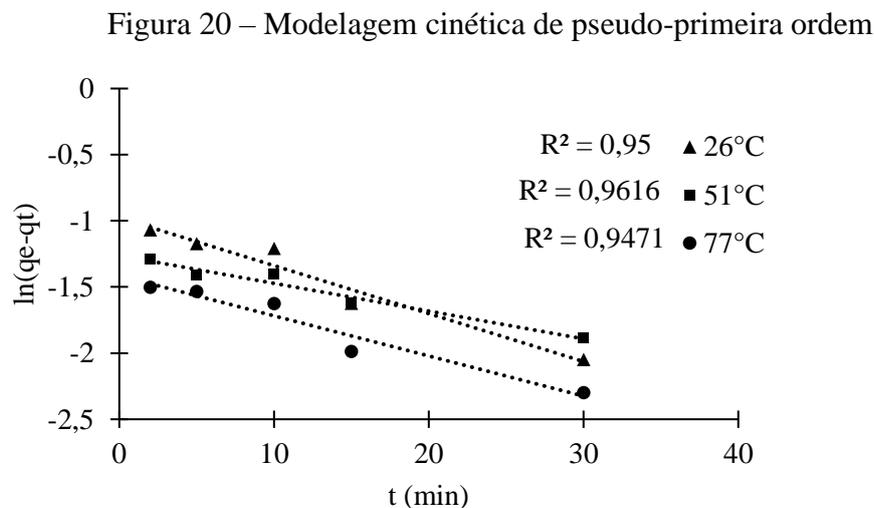
Também para adsorção de diesel em fibras de algodão o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste, pois segundo os autores Oliveira et al (2020), o modelo era capaz de reproduzir bem a adsorção rápida no algodão onde o equilíbrio foi alcançado em 30 minutos, embora não represente fielmente os 10 s iniciais do processo.

As constantes cinéticas do modelo de pseudo-segunda ordem apontam para um aumento na velocidade de adsorção quando se aumentou a temperatura, isto pode ser observado através do aumento do valor de k_2 , o valor de q_e por sua vez sofreu uma redução, significando que a quantidade de óleo adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio diminuiu, esses fatos também podem ser observados na figura 19, mostrando assim que este modelo foi fiel aos dados

experimentais obtidos, embora todos os modelos tenham apresentados coeficientes de correlação acima de 70%.

5.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem pode ser observado na figura 20.



Fonte: Próprio autor (2021).

Diferente do modelo de pseudo-segunda ordem, onde q_e é uma constante encontrada a partir do ajuste linear dos dados, a implementação do modelo de pseudo-primeira ordem requer o conhecimento prévio do valor de q_e no equilíbrio, obtido experimentalmente, mas que não é possível determinar com exatidão, pois cada ponto no equilíbrio pode apresentar pequenos erros experimentais. Assim, esse valor foi estabelecido como sendo o do último ponto analisado aos 75 minutos, conforme proposto por Oliveira et al. (2020) em seus estudos.

Um dos desafios do uso desse modelo foi o fato da sorção apresentar um pico em 45 minutos, sofrer um decréscimo e estabilizar-se. Como modelo apresenta o logaritmo da diferença entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo – no eixo das ordenadas – como mostrada na equação (1), os valores de sorção maiores que o do equilíbrio geram uma diferença negativa, impossibilitando o cálculo do logaritmo.

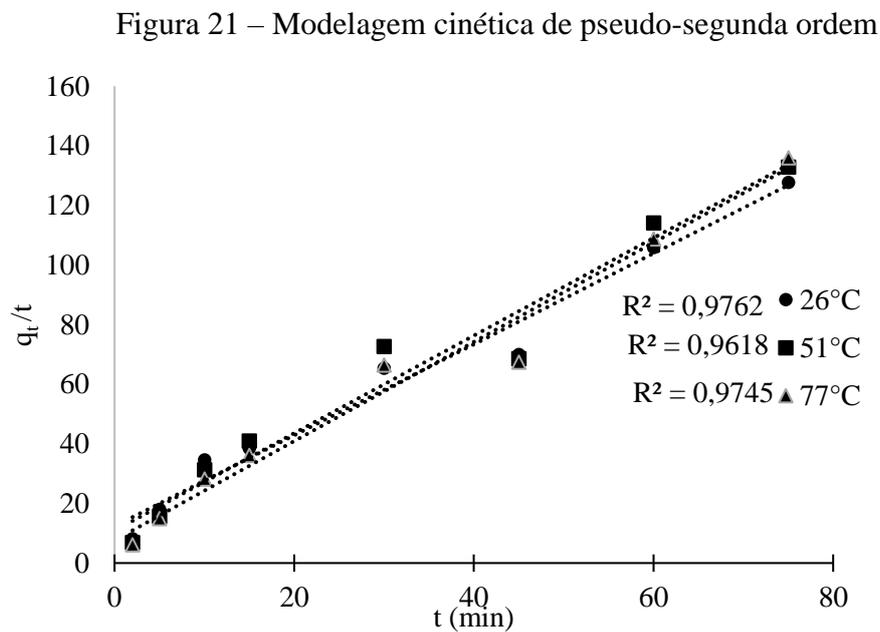
Assim sendo, a equação não pode ser aplicada a todos os pontos experimentais, e segundo Carvalho (2016), estas impossibilidades de adequação são previsíveis, já que este modelo é mais recomendado para processos onde o equilíbrio é alcançado em até 30 minutos.

Por estas razões, segundo Wang e Guo (2020) alguns autores têm aplicado esse modelo somente aos estágios iniciais da adsorção, como feito nesse estudo, contudo para esse estágio inicial, o ajuste possui cerca de 96% de confiabilidade de acordo com os valores de R^2 obtidos.

Este modelo assume que a velocidade de adsorção é proporcional a diferença entre a concentração num dado momento e a concentração de equilíbrio (OLIVEIRA, 2015), o fato deste modelo se adequar menos aos dados que o de segunda ordem, que será visto adiante, pode ocorrer também em razão da concentração de adsorvato, que por ser puro, se mantém constante, ou seja, não varia no tempo como considera o modelo.

5.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem pode ser observado na figura 21, onde o gráfico relaciona os valores da razão entre a quantidade adsorvida e tempo (q_t/t) no decorrer do tempo de contato (t).



Fonte: Próprio autor (2021).

Para as três temperaturas o modelo apresentou ajustes melhores que os obtidos no modelo de primeira ordem, porém diferente deste último, o de segunda ordem pode ser aplicado a todos os dados obtidos, inclusive aos valores de pico, mostrando que a adsorção de óleo diesel em fibras de coco in natura é melhor expressa pelo modelo de pseudo-segunda ordem que pelo o de pseudo-primeira ordem.

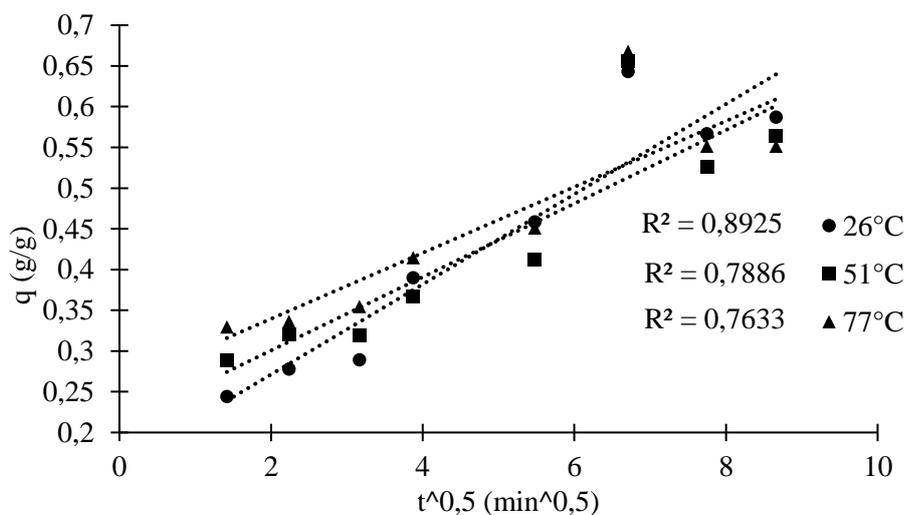
Os valores de q_e do modelo de pseudo-segunda ordem condizem com os valores observados experimentalmente para os equilíbrios nas três diferentes temperaturas, diferente do modelo de primeira ordem onde os valores de q_e diferem muito da quantidade adsorvida no equilíbrio. Ao avaliar a adsorção de Diesel-S50 em crisotila, carvão ativado e fibras de carbono, Oliveira (2015) observou que para os três casos o modelo de pseudo-segunda ordem era o que melhor representava a cinética da adsorção, segundo o autor a adsorção de componentes do petróleo tem se ajustado melhor a esse modelo.

5.6.1.3 Modelo de difusão intraparticular

O modelo de difusão representado pela Equação (3), se adequa melhor quando a difusão intrapartícula for o fator determinante, neste caso a taxa de adsorção do adsorvato varia com a raiz quadrada do adsorvato conforme o gráfico da Figura 22.

Os valores do ajuste mostram que a difusão não é o fator determinante na adsorção do diesel em fibras de coco para todas as temperaturas trabalhadas. Através das microscopias realizadas foi possível verificar que as fibras de coco são materiais macroporosos que apresentam baixa resistência a difusão. O modelo por sua vez, não leva em conta a geometria e a porosidade dos materiais adsorventes (NASCIMENTO et al., 2014), o que pode ter causado um grande desvio entre a quantidade adsorvida observada e aquela predita pelo modelo.

Figura 22 – Modelagem cinética para o modelo de difusão intraparticular.



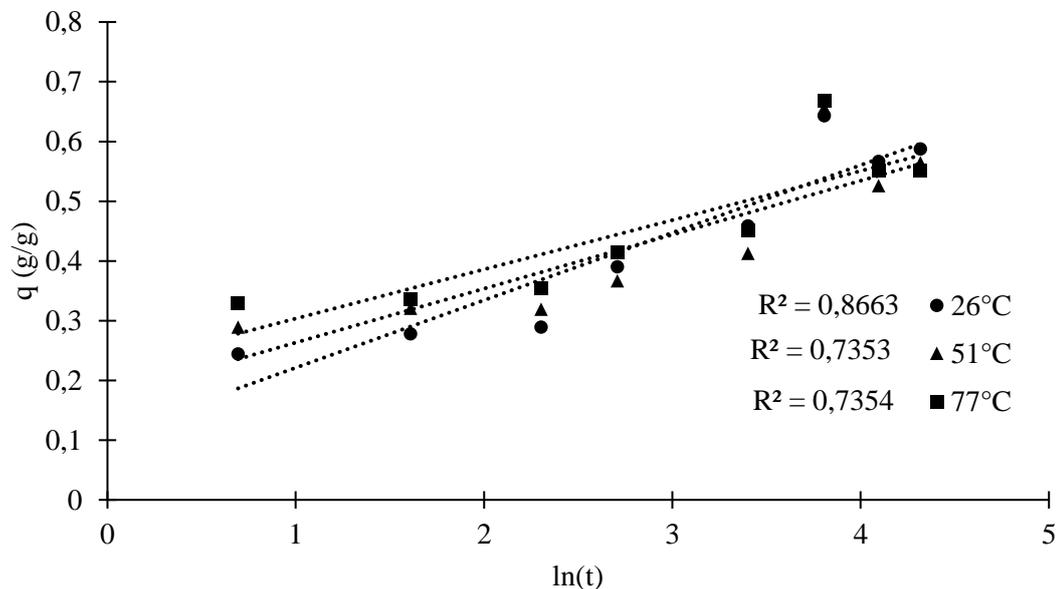
Fonte: Próprio autor (2021).

O fato dos dados não se ajustarem ao modelo de difusão intraparticular não significa que esse fenômeno não ocorra, geralmente nos processos de adsorção o adsorvato é adsorvido superficialmente em um primeiro momento, e posteriormente difunde-se nos poros. No entanto o fato da fibra se apresentar um material macroporoso como revelado pelo MEV, a resistência a difusão não limita a adsorção, isto é, não interfere na velocidade (TAN; HAMEED; AHMAD, 2007).

5.6.1.4 Modelo de Elovich

Os dados experimentais obtido foram ajustados ao modelo de Elovich na figura 23, que foi desenvolvido para expressar a cinética de transferência de massa quando esta acontece por quimissorção, além de considerar que a energia de ativação varia conforme se diminui a concentração de adsorvato (WANG; GUO, 2020), como neste estudo essa concentração permanece constante o modelo pode não representar bem a cinética de adsorção.

Figura 23 – Modelagem cinética para o modelo de Elovich



Fonte: Próprio autor (2021).

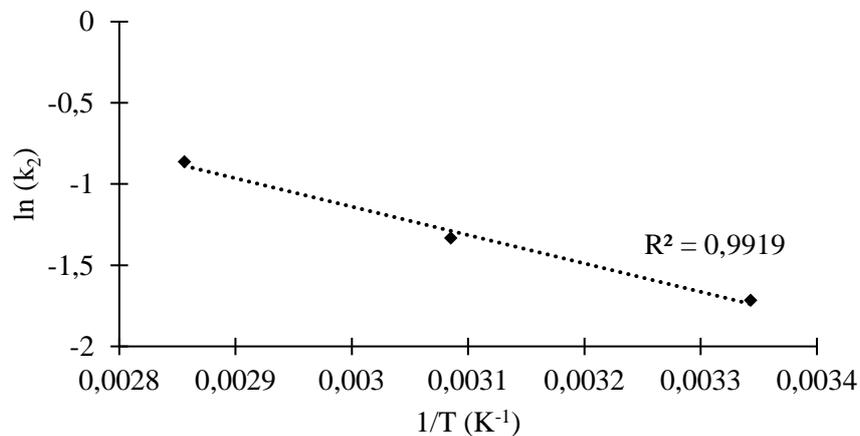
Os baixos valores do ajuste levam a compreensão que a adsorção do óleo diesel em fibra de coco é um processo físico e não químico, o modelo de Elovich também considera que a superfície de contato possui poros distribuídos de forma heterogênea, assim o baixo ajuste ao

modelo permite inferir que a superfície da fibra possui poros distribuídos de forma homogênea (NASCIMENTO et al., 2014).

5.6.2 MODELAGEM CINÉTICA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A velocidade de adsorção de um processo está diretamente relacionada com a constante cinética, e através da equação (5) é possível encontrar a energia de ativação e o fator de frequência, e com isso, pode-se montar uma equação para prever a constante de velocidade para qualquer temperatura de trabalho.

Figura 24 – Modelagem cinética pra a equação de Arrhenius



Fonte: Próprio autor (2021).

O gráfico da figura 24 exibe a relação linear entre a constante cinética e o inverso da temperatura em Kelvin. As constantes cinéticas utilizadas são aquelas obtidas por meio do modelo de pseudo-segunda ordem, que proporcionou um melhor ajuste dos dados.

A equação de Arrhenius expressa pela equação (5) proporcionou um bom ajuste aos dados experimentais, e através da equação de linearização dos pontos, pode-se obter os seguintes parâmetros mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros do modelo de Arrhenius

Parâmetros		
E _a (J/mol)	A	R ²
210,127	60,437	0,992

Fonte: Próprio autor (2021).

O valor da constante E_a que equivale a energia de ativação foi de 210,13 J/mol. De acordo com Fontana et al. (2016), quando esse valor é menor que 420 J/mol no processo a adsorção ocorre por fisissorção, corroborando assim com o ajuste ao modelo de Elovich, que já apontava para esse mecanismo de transferência de massa.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho visou analisar a eficiência de fibras de coco *in natura* como potencial bioadsorvente de óleo Diesel. As caracterizações mostraram que, termicamente a decomposição das fibras aconteceu em três etapas, sendo a etapa de volatilização o momento em que ocorreu a maior perda de massa.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu a observação da superfície das fibras de coco que exibem poros de 10 a 60 μm que permitem classificá-las como materiais macroporosos ideais para processos de adsorção. Por meio da espectroscopia FTIR foi possível identificar a presença de álcoois, aromáticos, ésteres e ácidos graxos nas fibras, típicos de materiais lignocelulósicos e que podem ter afinidade com o óleo diesel potencializando o poder adsorptivo das fibras *in natura*.

O processo de adsorção mostrou que grandes concentrações e granulometrias de fibras tendem a formar aglomerados diminuindo a área superficial do adsorvente, afetando negativamente a eficiência do bioadsorventes. Pensando na dinâmica do processo a sorção foi máxima aos 45 minutos sendo este o tempo ideal de contato onde o processo poderia ser interrompido e caso de sistemas em batelada para se obter a melhor eficiência.

Embora todos os modelos tenham apresentado coeficientes de correlação acima de 73%, alcançando 95% no caso do modelo de primeira ordem, a cinética adsorção do óleo diesel em fibras de coco foi mais bem adequada ao modelo de pseudo-segunda ordem, no qual foi obtido ajuste linear em torno de 97%. Esse ajuste, bem como a energia de ativação de 210 J/mol, revelaram que a transferência de massa entre o adsorvato e adsorvente ocorre por fisissorção, através da difusão do óleo na superfície do adsorvente, sugerindo assim que um tratamento da superfície do adsorvente poderia ampliar ainda mais a capacidade de sorção das fibras de coco.

Pôde-se concluir através deste estudo que a fibra de coco *in natura* apresenta potencial de aplicação para adsorção de óleo diesel puro e em efluentes, apresentando capacidade de sorção de até 0,67 g/g sem nenhum tratamento químico, possuindo um baixo custo de produção visto que necessitaria apenas ser triturada e peneirada. Considerando a contaminação média de 80 mg/L de diesel, 1 kg de fibra poderia tratar até 10 m³ de efluentes, e após adsorção, segundo a literatura, ainda poderia ser utilizada como fonte energética gerando até 24202 kJ/kg de energia.

7 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, 2017.

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.

AL-GHOUTI, M. A.; DAANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393 (122383), p.1-20, 2020.

ALMAGRO, A. S.; ROCHA, S. M. S. Aplicação de bioadsorvente de casca de coco verde para o tratamento de efluentes oleosos In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 1-6, 2015.

AMIN, A. Review of diesel production from renewable resources: Catalysis, process kinetics and Technologies. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 10, p. 821–839, 2019.

ARAÚJO, D. A.; CURBELO, F. D. S.; BRAGA, R. M.; GARNICA, A. I. C. Remoção do óleo da água produzida utilizando o carvão ativado comercial. **Holos**, v. 8, p. 12-31, 2017.

AWAD, A. M.; SHAIKH, S. M. R.; JALAB, R.; GULIED, M. H.; NASSER, M. S.; BENAMOR, A.; ADHAM, S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228 (115719), p. 1-39, 2019.

BENGANI-LUTZ, P.; ZAF, R. K.; CULFAZ-EMECEN, P. Z.; ASATEKIN A. Extremely fouling resistant zwitterionic copolymer membranes with ~ 1 nm pore size for treating municipal, oily and textile wastewater streams. **Journal of Membrane Science**, v. 543, p. 184–194, 2017.

BRAINER, M. S. C. P. Produção de coco: o nordeste é destaque nacional, **Caderno setorial ETENE – Banco do nordeste**, Ano 3, n. 61, p. 1-25, 2018.

CARMODY, O.; FROST, R.; XI, Y.; KOKOT S. Adsorption of hydrocarbons on organoclays implications for oil spill remediation. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 305, n. 1, p. 17–24, 2007.

CARVALHO, P. C. DE A. P. **Tratamento Combinado da água produzida de petróleo: Filtração, Adsorção e foto - fenton**. 2016. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CASTRO, R. S. D.; CAETANO, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, M.; SAEKI, M. J.; ZARA, L. F.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 3446–3451, 2011.

CEYLAN, D.; DOGU, S.; KARACIK, B.; YAKAN, S. D.; OKAY, O. S.; OKAY, O. Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 3846 – 3852, 2009.

CHANAJAREE, R.; SRIUTTHA, M.; LEE, V. S.; WITTAYANARAKUL, K. Thermodynamics and kinetics of cationic/anionic dyes adsorption on cross-linked chitosan. **Journal of Molecular Liquids**, 2020.

CHEN, J. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. **Information**, v. 6, p. 14-22, 2015.

CONAMA. (2007). **Resolução N° 393**, 8 de agosto de 2007.

CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 3, p.837-846, 2009.

COUTINHO, Isadora B.; SANTANA, Inês A. IGUTI, Antonia M. As engenharias e seu papel no desenvolvimento autossustentado. In: HOLZAMANN, Henrique; DALLAMUTA, João; MAZUR, Viviane (Org). **Efeito da granulometria da fibra de coco verde na adsorção de compostos provenientes do petróleo**. 1. ed. Ponta Grossa: Atena, p. 191-202.

DARNALL, N.; HENRIQUES, I.; SADORSKY, P. Adopting Proactive Environmental Strategy: The Influence of Stakeholders and Firm Size. **Journal of Management Studies**, v. 47:6, p. 1072-1094, 2010.

DIXIT, M.; LIU, H.; LUO, J.; SHUKLA, P. Effluents detoxification from pulp and paper industry using microbial engineering and advanced oxidation techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, 122998, 2020.

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(103106), p. 1-9, 2019.

DOGARU, L. Eco-Innovation and the Contribution of Companies to the Sustainable Development. **Procedia Manufacturing**, v. 46, p. 294–298, 2020.

FABRE, E.; LOPES, C. B.; VALE, C. PEREIRA, E.; SILVA, C. M. Valuation of banana peels as an effective biosorbent for Mercury removal under low environmental concentrations. **Science of The Total Environment**, v. 709 (135883), p. 1-34, 2020.

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 (138490), p. 1-11, 2020.

FENG, X.; LIU, Q.; CHEN, Y.; YIN, L.; FU, B. Linking water research with the sustainability of the human - natural system. **Curr. Opin. Environ. Sustainability**, v. 33, p. 99–103, 2018.

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.

FRODER, J. **Gerenciamento dos efluentes oriundos das etapas de lavagem de uma oficina mecânica de motocicletas**. Relatório de Estágio (Técnico em química) – Universidade do Vale do Taquari, Lajeado, 2017.

GOLUB, A.; PIEKUTIN, J. Use of porous materials to remove oil contaminants from water. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 723–732, 2018.

GRAAFLAND, J. Economic freedom and corporate environmental responsibility: The role of small government and freedom from government regulation. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 250-258, 2019.

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 a continuous 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 (101262) p. 1-6, 2020.

HELLSTRÖM, T. Dimensions of Environmentally Sustainable Innovation: the Structure of Eco-Innovation Concepts. **Sustainable Development**, v. 15, p. 148–159, 2007.

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(119716), p. 1 – 18, 2020.

ISMAIL, N. H.; SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F.; HASBULLAH, H.; YUSOF, N.; AZIZ, F.; JAAFAR, J. Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review. **Separation and Purification Technologies**. 233 (2020) 116007.

KAMALI, M.; SUHAS, D. P.; COSTA, M. E.; CAPELA, I.; AMINABHAVI, T. M. Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 474–494, 2019.

KARIMI, S.; YARAKI, M. T.; KARRI, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 535–553, 2019.

KRAMER, D. G.; ROCHA1, B. G.; PEREIRA, M. C. S.; SOUZA, R. S. D.; ALVES, C. R.; JÚNIOR, G. B. C.; NASCIMENTO, J. H. O.; QUINA, M. J.; FERREIRA, L. G.; LADCHUMANANANDASIVAM, R. Determination of the Biosorption of Cd (II) by Coconut Fiber. **Journal of Agricultural Science and Technology B**, v. 4, p. 291-298, 2014.

KUMAR, S.; NARAYANASAMY, S.; VENKATESH, R. P. Removal of Cr(VI) from synthetic solutions using water caltrop shell as a low-cost biosorbent. **Separation, Science and Technology**, v. 54, p. 2783-2799, 2018.

LI, B.; LIU, X.; ZHANG, X.; ZOU, J.; CHAI, W.; LOU, Y. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 11, p. 1-14, 2015.

LOPES, F. C. R.; TANNOUS, K. Coconut fiber pyrolysis decomposition kinetics applying single- and multistep reaction models. **Thermochimica Acta**, v. 691 (178714), p. 1- 12, 2020.

LOPES, I. A.; SANTOS J. J.; DA SILVA D. C.; DA SILVA L. J. S.; BARROS A. K.; VILLAVÉLEZ H. A.; SANTANA A. A. Characterization of Pectin Biofilms with the Addition of Babassu Mesocarp and Whey Protein Concentrate. **American Journal of Materials Science**, v. 7, n. 3, p. 64-70, 2017.

MACHADO, F. P. **Caracterização físico-química dos efluentes líquidos oriundos de uma oficina automotiva: estudo de caso**. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialista em ensino de ciências) – Universidade Federal tecnológica do Paraná – UTFPR, Medianeira, 2013.

MARCELINO, M. M.; MELO, S. A. B. V.; TORRES, E. A. Caracterização da biomassa da casca de coco para obtenção de energia. **Bahia análise e dados**, v. 27, n.1, p.336-355, 2017.

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 (100143), p. 1 - 10 ,2020.

MUDAKKAR, S. R.; ZAMAN, K.; KHAN, M. M.; AHMAD, M. Energy for economic growth, industrialization, environment and natural resources: Living with just enough. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 580–595, 2013.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NETO, V. O. S.; OLIVEIRA, A. G.; TEIXEIRA, R. N. P.; SILVA, M. A. A.; FREIRE, P. T. C.; KEUKELEIRE, D. D.; NASCIMENTO, R. F. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Bio Resources**, v. 6, n. 3, p. 3376 - 3395, 2011.

OLIVEIRA, A. F.; LEÃO, A. L.; CARASCHI, J. C.; OLIVEIRA, L. C.; GONÇALVES, J. E. Características físico-químicas, energética e desempenho da fibra de coco na sorção de óleos diesel e biodiesel. **Botucatu**, v. 26, n.3, p.1-13, 2011.

OLIVEIRA, J. P., ANTUNES, P. W. P.; PINOTTI, L. M.; CASSINI, S. T. A. Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando a conversão em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 597-602, 2014.

OLIVEIRA, L. H. **Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados**. 2015. 225 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Alimentos)-Programa de pós graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

OLIVEIRA, L. M. T. M.; OLIVEIRA, L. F.A.M.; SONSIN, A. F.; DUARTE, J. L. S.; SOLETTI, J. I.; FONSECA E. J. S.; RIBEIRO, L. M. O.; MEILI, L. Ultrafast diesel oil spill removal by fibers from silk-cotton tree: Characterization and sorption potential evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 263(121448), p. 1-13, 2020.

OLIVEIRA, S. F. A. **Avaliação energética da biomassa do bagaço de cana de açúcar em diferentes indústrias sucro energéticas**. 2014. 81 f. Dissertação (Mestrado profissional em produção) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2014.

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. III CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, **Resumos dos trabalhos**. 2012, Goiânia.

Petroffacil. FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico. SHELL EVOLUX DIESEL B S10. Disponível em: <https://www.petroffacil.com.br/admin/arq/produto/4/FISPQ%20Shell%20Evolux%20Diesel%20B10%20S10%20vers%C3%A3o6%20Fev2018.pdf> . Modificado em 15/02/2018. Acessado em 20 de abril de 2021.

RAMÍREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

REDDY, S.; OSBORNE, W. J. Heavy metal determination and aquatic toxicity evaluation of textile dyes and effluents using *Artemia salina*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v.25 (101574), p. 1-8, 2020.

ROUMIÉ, J. P. R. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção de Fe (II) por biossorvente de fibra de coco**. 2019. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Maranhão – UFMA, São Luís, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, R. M. **Avaliação da adição do pó da casca de coco verde, como material estruturante, na biorremediação de solo contaminado por petróleo**. 2007. 156 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SAXENA, M.; SHARMA, N.; SAXENA, R. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Surfaces and Interfaces**, v. 21 (100639), p. 1-10, 2020.

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.

SHAHAWY, A. E.; HEIKAL, G. Organic pollutants removal from oily wastewater using clean technology economically, friendly biosorbent (*Phragmites australis*). **Ecological Engineering**, v. 122, p. 207–218, 2018.

SILVA, A. T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2005. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2005.

SONGSAENG, S.; THAMYONGKIT, P.; POOMPRADUB, S. Natural rubber/reduced-graphene oxide composite materials: Morphological and oil adsorption properties for treatment of oil spills. **Journal of Advanced Research**, v. 20, p. 79–89, 2019.

SWENSON, H.; STADIE, N. P. Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. **Langmuir**, v. 35, p.5409–5426, 2019.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, p. 111–119, 2007.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 164, p. 473–482, 2009.

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

VIEIRA, P. A.; VIEIRA, R. B.; FRANÇA, F. P.; CARDOSO, V. L. Biodegradation of effluente contaminated with diesel fuel and gasoline. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 52–59, 2007.

WANG, X.; WANG, X.; LIU, M.; BU, Y.; ZHANG, J.; CHEN, J.; ZHAO, J. Adsorption–synergic biodegradation of diesel oil in synthetic seawater by acclimated strains immobilized on multifunctional materials. **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, p. 195 – 200, 2014.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390(122156), p. 1-18, 2020.

WU, L.; GE, G.; WAN, J. Biodegradation of oil wastewater by free and immobilized *Yarrowia lipolytica* W29. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 237–242, 2009.

YANG, S.; WANG, F.; TANG, Q.; WANG, P.; XU, Z.; LIANG, J. Utilization of ultra-light carbon foams for the purification of emulsified oil wastewater and their adsorption kinetics. **Chemical Physics**, v. 516, p. 139-146, 2019.

ZHANG, L.; CHENG, L.; CHIEW, F.; FU, B. Understanding the impacts of climate and landuse change on water yield. **Curr. Opin. Environ. Sustainability**, v. 33, p. 167–174, 2018.

APÊNDICE A – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Tabela A1 – Corridas planejamento fatorial 2^3

Standard Run	Design: 2^{3-1} design (Spreadsheet2)					
	Replicat	CenterPt	Concentração de fibra (mg)	Tempo de agitação (min)	Granulometria (um)	Sorção (%)
1	1	1	200	15	125	38,93%
2	1	1	400	15	125	35,92%
3	1	1	200	45	125	67,44%
4	1	1	400	45	125	42,58%
5	1	1	200	15	500	41,65%
6	1	1	400	15	500	44,56%
7	1	1	200	45	500	31,72%
8	1	1	400	45	500	60,68%
9 (C)	1	0	Center	Center	Center	37,25%
10	2	1	200	15	125	43,89%
11	2	1	400	15	125	37,44%
12	2	1	200	45	125	65,24%
13	2	1	400	45	125	41,34%
14	2	1	200	15	500	44,10%
15	2	1	400	15	500	38,89%
16	2	1	200	45	500	30,06%
17	2	1	400	45	500	56,09%
18 (C)	2	0	Center	Center	Center	35,92%
19	3	1	200	15	125	39,12%
20	3	1	400	15	125	41,04%
21	3	1	200	45	125	63,33%
22	3	1	400	45	125	41,21%
23	3	1	200	15	500	41,41%
24	3	1	400	15	500	38,33%
25	3	1	200	45	500	32,74%
26	3	1	400	45	500	50,37%
27 (C)	3	0	Center	Center	Center	35,05%

Fonte: Próprio autor (2021).

APÊNDICE B – EFEITOS ESTIMADOS DAS VARIÁVEIS DO MODELO DA EQUAÇÃO 8

Tabela B1 – Efeitos estimados

Effect Estimates; Var.: Sorção (%); R-sqr=,885; Adj: ,84263 (Design) 2**(3-0) design; MS Residual=,0016653 DV: Sorção (%)										
Factor	Effect	Std. Err.	t(19)	p	-95, % Cnf. Limit	+95, % Cnf. Limit	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-95, % Cnf. Limit	+95, % Cnf. Limit
Mean/Interc.	0,435667	0,007853	55,47454	0,000000	0,419229	0,452104	0,435667	0,007853	0,419229	0,452104
(1)Granulometria (um)	-0,039067	0,016660	-2,34498	0,030041	-0,073936	-0,004198	-0,019533	0,008330	-0,036968	-0,002099
(2)Tempo de agitação (min)	0,081267	0,016660	4,87804	0,000104	0,046398	0,116136	0,040633	0,008330	0,023199	0,058068
(3)Concentração de fibra (mg)	-0,009317	0,016660	-0,55923	0,582535	-0,044186	0,025552	-0,004658	0,008330	-0,022093	0,012776
1 by 2	-0,060067	0,016660	-3,60551	0,001885	-0,094936	-0,025198	-0,030033	0,008330	-0,047468	-0,012599
1 by 3	0,121383	0,016660	7,28605	0,000001	0,086514	0,156252	0,060692	0,008330	0,043257	0,078126
2 by 3	0,012217	0,016660	0,73331	0,472323	-0,022652	0,047086	0,006108	0,008330	-0,011326	0,023543
1*2*3	0,117783	0,016660	7,06996	0,000001	0,082914	0,152652	0,058892	0,008330	0,041457	0,076326

Fonte: Próprio autor (2021).

APÊNDICE C – ANÁLISE ANOVA

Tabela C1 – ANOVA

ANOVA; Var.: Sorção (%); R-sqr=,885; Adj:,84263 (Design) 2**(3-0) design; MS Residual=,0016653 DV: Sorção (%)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Granulometria (um)	0,009157	1	0,009157	5,49894	0,030041
(2)Tempo de agitação (min)	0,039626	1	0,039626	23,79530	0,000104
(3)Concentração de fibra (mg)	0,000521	1	0,000521	0,31274	0,582535
1 by 2	0,021648	1	0,021648	12,99970	0,001885
1 by 3	0,088403	1	0,088403	53,08654	0,000001
2 by 3	0,000895	1	0,000895	0,53774	0,472323
1*2*3	0,083237	1	0,083237	49,98434	0,000001
Error	0,031640	19	0,001665		
Total SS	0,275128	26			

Fonte: Próprio autor (2021).

APÊNDICE D – DADOS CINÉTICOS

Tabela D1 – Sorção de diesel no decorrer do tempo

Tempo (min)	Temperatura								
	qt(g/g) - 26°C			qt(g/g) - 51°C			qt(g/g) - 75°C		
	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
2	0,2873	0,2014	0,24435	0,2701	0,3086	0,28935	0,3339	0,3254	0,32965
5	0,2821	0,2742	0,27815	0,3369	0,3041	0,3205	0,3278	0,3451	0,33645
10	0,2732	0,3054	0,2893	0,3275	0,3109	0,3192	0,3478	0,3621	0,35495
15	0,3893	0,3912	0,39025	0,3752	0,3585	0,36685	0,4286	0,4009	0,41475
30	0,4672	0,4502	0,4587	0,4309	0,3947	0,4128	0,4495	0,4533	0,4514
45	0,6524	0,6339	0,64315	0,6746	0,6381	0,65635	0,6488	0,6875	0,66815
60	0,5467	0,5867	0,5667	0,4889	0,5632	0,52605	0,6024	0,5007	0,55155
75	0,6066	0,56821	0,587405	0,5525	0,5764	0,56445	0,5337	0,5697	0,5517

Fonte: Próprio autor (2021).

Tabela D2 – Dados ajustados ao modelo de Difusão

t^(1/2)	Difusão		
	qt		
	26°C	51°C	77°C
1,414214	0,24435	0,28935	0,32965
2,236068	0,27815	0,3205	0,33645
3,162278	0,2893	0,3192	0,35495
3,872983	0,39025	0,36685	0,41475
5,477226	0,4587	0,4128	0,4514
6,708204	0,64315	0,65635	0,66815
7,745967	0,5667	0,52605	0,55155
8,660254	0,587405	0,56445	0,5517

Fonte: Próprio autor (2021).

Tabela D3 – Dados ajustados ao modelo de Elovich

ln(t)	Elovich		
	Elovich		
	26°C	51°C	77°C
0,693147	0,24435	0,28935	0,32965
1,609438	0,27815	0,3205	0,33645
2,302585	0,2893	0,3192	0,35495
2,70805	0,39025	0,36685	0,41475
3,401197	0,4587	0,4128	0,4514
3,806662	0,64315	0,65635	0,66815
4,094345	0,5667	0,52605	0,55155
4,317488	0,587405	0,56445	0,5517

Fonte: Próprio autor (2021).

Tabela D4 -Dados ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem

t (min)	1ª ordem		
	ln(qe-qt)		
	26°C	51°C	75°C
2	-1,06986	-1,29062	-1,50485
5	-1,17359	-1,41079	-1,53596
10	-1,21031	-1,40548	-1,62582
15	-1,62377	-1,62151	-1,98814
30	-2,05023	-1,88618	-2,29959
45	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!
60	-3,87738	-3,2597	-8,80488
75	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!

Fonte: Próprio autor (2021).

Tabela D5 – Dados ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem

t (min)	2ª ordem		
	t/qt		
	26°C	51°C	75°C
2	8,184981	6,912044	6,067041
5	17,97591	15,60062	14,86105
10	34,56619	31,32832	28,17298
15	38,4369	40,88865	36,16637
30	65,40222	72,67442	66,4599
45	69,96813	68,56098	67,35015
60	105,8761	114,0576	108,7843
75	127,6802	132,8727	135,9434

Fonte: Próprio autor (2021).

Tabela D6 – Dados e parâmetros da equação de Arrhenius

T(°C)	Coef. Linear = 1/qe	Coef angular = 1/k2qe^2	qe	k2	1/T(K)	ln(k2)
26°C	1,5256	12,362	0,65548	0,188275	0,003343	-1,71752
51°C	1,637	10,844	0,610874	0,24712	0,003085	-1,33257
77°C	1,6645	7,6246	0,600781	0,363371	0,002856	-0,86428

Fonte: Próprio autor (2021).

APÊNDICE E – PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DO DIESEL S10 SHELL

Tabela E1 – Ficha de informações de segurança do diesel S10 Shell

Limite de odor	: Dados não disponíveis.
pH	: Não aplicável
Ponto de Ebulição Inicial e Faixa de Ebulição	: 141 - 462 °C / 286 - 864 °F
Ponto de fluidez	: ≤ 6 °C / 43 °F
Ponto de fulgor	: 38 °C / 100 °F (ASTM D-93 / PMCC)
Limites de inflamabilidade ou explosão inferiores /superiores	: Dados não disponíveis.
Temperatura de auto-ignição	: > 225 °C / 437 °F
Pressão de vapor	: 0,4 kPa a 40 °C / 104 °F
Densidade Relativa	: Dados não disponíveis.
Densidade @ 20 °C	: 0,815 a 0,850 g/cm ³ a 20°C
Solubilidade em água	: Dados não disponíveis.
Solubilidade em outros solventes	: Dados não disponíveis.
Coefficiente de partição: n-octano/água	: Dados não disponíveis.
Viscosidade dinâmica	: Dados não disponíveis.
Viscosidade cinemática	: Dados não disponíveis.
Densidade do vapor (ar=1) Velocidade de evaporação (nBuAc=1)	: Dados não disponíveis.
Temperatura de decomposição	: Dados não disponíveis.
Inflamabilidade	: Líquido inflamável.

Fonte: Petroffácil (2018).

Tabela E2 – Classificação dos componentes do diesel S10 Shell de acordo com o Globally Harmonized System

Identidade Química	CAS	Classe de perigo (categoria)	Declarações de perigo	Conc.
Combustíveis, diesel	68334-30-5	Flam. Líq., 3; Asp. Tox., 1; Aguda Tox., 4; Pele Corr., 2; Carc., 2; STOT RE, 2; Aquática Crônica, 2; Aquática Aguda, 2;	H226; H304; H332; H315; H351; H373; H411; H401;	89,50 % a 90,50%
Biodiesel, C16-18 e C18-insaturado, ésteres	67762-38-3	Nenhuma;	Nenhuma;	9,50 % a 10,50%

Fonte: Petroffácil (2018).