

Cinética da adsorção de óleo diesel por bioadsorventes de fibras *in natura* de coco (*Cocus nucifera*)

Lailson de Sousa ; Harvey Alexander Villa-Vélez ; Paulo Henrique da Silva Leite Coelho^a 

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Maranhão, Brasil.

^acoelho.paulo@ufma.br

Fecha recepción: abril 6 de 2022

Fecha aceptación: junio 24 de 2022

Resumo

Bioadsorventes lignocelulósicos têm sido empregados em processos de adsorção, sendo ambientalmente corretos e economicamente viáveis. Neste trabalho, seguindo um planejamento experimental 2^3 com um ponto central, avaliou-se a eficiência das fibras de mesocarpo do coco verde (*Cocus nucifera* L.), como bioadsorventes de diésel. Buscou-se determinar a concentração de fibras, granulometria do adsorvente e tempo de contato que proporcionariam uma maior sorção. Os resultados dos testes cinéticos 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. Notou-se uma maior sorção para granulometria de 125-250 μm , 45 min 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, 1 kg de fibras pode ser utilizado para tratamento de até 10 m^3 de efluentes. Os resultados cinéticos ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. 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; Diésel; Fibra de coco.

Cinética de adsorción de diésel por bioadsorbentes de fibra *in natura* de coco (*Cocus nucifera*)

Resumen

Los bioadsorbentes lignocelulósicos son comúnmente utilizados en los procesos de adsorción debido a sus características de no deteriorar el medio ambiente y ser económicamente rentables. En este trabajo fue realizado un diseño experimental 2^3 con un punto central para evaluar la eficiencia de las fibras del mesocarpio de coco verde (*Cocus nucifera* L.), como bioadsorbente para el diésel. El objetivo fue determinar la concentración de fibras, la granulometría del adsorbente y el tiempo de contacto que proporcionarían una mayor sorción. Los resultados de los ensayos cinéticos se ajustaron a través de los modelos de pseudo primera orden, pseudo segunda orden, difusión interpartícula y Elovich. Se observó una mayor sorción para la granulometría de 125-250 μm , 45 min y 200 mg de fibras, alcanzando la sorción de 0,67 g de diésel por gramo de fibra. Con esta eficacia, para niveles medios de contaminación, se puede utilizar 1 kg de fibras para tratar hasta 10 m^3 de efluente. Además, el modelo de pseudo segunda orden presentó los mejores ajustes a los datos experimentales. La energía de activación fue de 210,13 J/mol con una constante de Arrhenius equivalente a 60,47, mostrando que la adsorción se produjo por fisisorción, a través de la difusión superficial del adsorbato en el adsorbente.

Palabras clave: Adsorción; Bioadsorbente; Cinética; Diésel; Fibra de coco.

Kinetics of diesel adsorption by fiber in coconut nature bioadsorbents (*Cocus nucifera*)

Abstract

Lignocellulosic bioadsorbents are commonly used in adsorption processes due to their characteristics of being environmentally friendly and economically profitable. In this work, an experimental design of 2^3 with a central point was applied to evaluate the efficiency of coconut mesocarp fibers (*Cocus nucifera* L.) as bioadsorbent for diesel. Thus, this research aims to determine the effect of the coconut mesocarp in the bioadsorption of diesel as a function of the concentration of fibers, granulometry and time of exposition. Kinetics results were fitted using the models of pseudo-first-order, pseudo-second-order, intraparticle diffusion and Elovich. The highest sorption was observed for 125-250 μm granulometry, 45 min and 200 mg of fiber, which reached of 0.67 g of oil per gram of fiber. With this efficiency, for average contamination levels, 1 kg of fibers can be used to treat up to 10 m^3 of effluent. A model of pseudo-second presents the best fitted results. The activation energy was 210.13 J/mol with an Arrhenius constant equivalent to 60.47, revealing that the adsorption occurred by physisorption, through the surface diffusion of the adsorbate on the adsorbent.

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

Introdução

A adsorção é um fenômeno baseado nas características intrínsecas de cada adsorvente [1]. Os materiais adsorventes são frequentemente agrupados em três grupos: os inorgânicos [2], os sintéticos [3], e os naturais ou bioadsorventes [4]. Os adsorventes sintéticos tradicionais geralmente são feitos de materiais tóxicos, não reutilizáveis e possuem alto custo de preparação [5]. Por sua parte, os bioadsorventes são provenientes de matéria orgânica como: resíduos agrícolas, florestais, materiais reciclados [6] e muitas vezes requerem pouco ou nenhum tratamento. Os bioadsorventes têm sido aplicados em processos como: fibras de coco na adsorção de substâncias orgânicas [7], casca de banana como adsorvente para íons de Cromo IV [5], folha de palma para adsorver resíduos oleosos [8], casca de bétula e cortiça como opções na adsorção de resíduos de petróleo [9], fibra de bananeira como adsorvente de corantes têxteis [10], além de outros.

Estudos apontam, por exemplo, a viabilidade da aplicação de fibras naturais lignocelulósicas como bons adsorventes de substâncias oleosas [11], dentre essas fibras pode-se citar, por exemplo, a fibra de coco, que tem sido aplicada na adsorção de resíduos oleosos [12]. Estima-se que em 2018 foram produzidos 2,67 milhões de toneladas de coco no Brasil, e 61,3 milhões no mundo [13], mas do fruto se consome apenas 85% de sua massa, sendo o resto descartado.

Dentre os poluentes oleosos, resíduos de diesel estão presentes em efluentes de refinarias, águas de limpezas de oficinas, postos de combustíveis, estabelecimentos de lavagem de carros e terminais de distribuição de combustíveis [14]. O tratamento destes efluentes pode ser feito através de processos químicos, físicos e biológicos. No método químico são gerados lodo e resíduos que podem ser mais contaminantes do que o próprio óleo [15]. Os meios biológicos baseiam-se na utilização de microrganismos capazes de degradar o diesel, mas que necessitam que temperatura, pH, inibidores, metabólitos do meio sejam precisamente controlados [14]. O diesel é composto por alcanos e hidrocarbonetos aromáticos, essas substâncias

são tóxicas, carcinogênicas e mutagênica, podendo contaminar animais e alimentos. Dessa forma, a remediação de meios contaminados deve ocorrer de forma imediata [16]. A adsorção é um meio físico de remoção do diesel que tem sido analisada [16] devido a sua eficiência e baixo custo, principalmente quando são utilizados bioadsorventes. Dentre os materiais estudados como potenciais bioadsorventes de diesel estão: as fibras de algodão [17], fibra de palma [18] turfa [12], sumaúma e serralha [16], todas aplicadas ao diesel puro.

Para entender como ocorrem as interações entre o adsorvato e o adsorvente é necessário um estudo mais aprofundado sobre o comportamento do processo de adsorção e sua cinética [19]. Através da cinética de adsorção é possível compreender os mecanismos de adsorção, o calor liberado no processo, a velocidade do processo, a natureza dos sítios ativos do adsorvente e o tempo ótimo de contato [20]. O conhecimento dessas variáveis permite o *scale-up* e o controle do processo, é também a base para estudos de otimização das interações entre adsorvato e adsorvente com intuito de obter eficiências cada vez maiores [1].

As interações em um processo de adsorção são geralmente estudadas com uso de diferentes modelos cinéticos, como por exemplo, os de pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2) e difusão intraparticular (Equação 3) [21]. Utilizando as formas linearizadas desses modelos descritos pode-se obter as variáveis de cada modelo através do ajuste linear dos dados experimentais. Assim, o modelo de adsorção de primeira ordem é mais adequado para processos lentos [22]. Processos mais rápidos são melhores expressos pelo modelo de pseudo-segunda ordem [23]. O modelo cinético de adsorção por difusão intramolecular é válido quando se considera que existe resistência ao processo de adsorção na superfície do adsorvente [23]. Por último, o modelo cinético de Elovich (Equação 4) tem sido aplicado para adsorção de vários adsorvatos em meio líquido tendo sido desenvolvido para processos que envolvem quimissorção [22].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \Rightarrow \ln(q_e - q_t) \text{ vs } t \quad (1)$$

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

$$q_t = k_p t^{0,5} + C \Rightarrow q_t \text{ vs } t \quad (3)$$

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

Onde, q_t (g/g) é a quantidade de adsorvato adsorvido em um determinado instante de tempo t (min), q_e (g/g) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, k_1 (cm⁻¹), k_2 (g/g·min), C (g/g) são constantes cinéticas, k_p (g/g·min^{0,5}) é a taxa de difusão intrapartícula, α (g/g·min) é a taxa inicial de adsorção e, β (g/g) é a constante de dessorção no equilíbrio.

Além das interações entre adsorbato e adsorvente como difusão e interações química, eletrostática e força de Van der Waals [1], a temperatura tem uma forte influência na velocidade com que ocorrem estes mecanismos na cinética de sorção. A equação de Arrhenius (Equação 5) permite avaliar este efeito das constantes cinéticas, onde a energia de ativação pode ser obtida realizando um ajuste linear das constantes cinéticas dos modelos avaliados como uma função da temperatura [24].

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

Onde, 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, R (J/mol·K) é a constante universal dos gases e, E_a (J/mol) é a energia de ativação.

Baseado na informação anterior o presente trabalho tem como objetivo avaliar as fibras de coco verde *in natura* como material bioadsorvente de água contaminada com diesel em condições controladas de temperatura, concentração de fibras no meio e granulometria.

Metodologia

Foram utilizadas fibras do mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera* L.) separadas do pericarpo, fatiadas, e secas a 60 °C durante 48 h em estufa (modelo TE-393/80L, Tecnal, Brasil). Após a secagem, as fibras foram trituradas em moinho (modelo TE-330, TECNAL, Brasil) obtendo-se uma mistura de pó e material fibroso que foi peneirado em peneiras tipo TYLER para obtenção de fibras em 3 granulações diferentes: 125-250 µm, 250-500 µm e 500-1180 µm. Para os estudos foi utilizado o DIESEL SHEL EVOLUX B S10, marca Shell, obtido em posto da cidade de São Luís - MA. Para determinar as condições de adsorção que possibilitem o melhor valor de q_e foi realizado um planejamento fatorial completo 2³, com um ponto central (Tabela 1).

Os experimentos foram realizados em triplicata, para as variáveis independentes: tempo de contato, concentração e granulometria de fibras. Os resultados foram analisados utilizando o *software* Statistica 10.0.

Tabela 1. Planejamento experimental 2³.

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

Para a preparação das amostras foram colocados em béqueres de 100 mL, 25 g do adsorvato diesel S-10, em contato com as fibras de coco verde, de massa ($M_{ads,i}$) determinada no planejamento fatorial. O meio foi agitado com um agitador magnético (modelo SL-91, SOLAB, Brasil) durante o tempo de contato estabelecido no planejamento experimental à temperatura de 26 °C. Ao término da agitação a mistura fibra e óleo foi filtrada a vácuo com bomba de estágio duplo (modelo TBV12, TANDER, Brasil), o material fibroso foi então pesado em uma balança analítica (modelo AE220, SHIMADZU, Brasil) e determinada sua massa ($M_{ads,f}$) para quantificação de óleo adsorvido. A sorção (S), em termos percentuais de óleo adsorvido em relação à massa de adsorvente, é representada pela Equação 6.

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

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 min. Os dados obtidos foram ajustados

aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão e Elovich.

Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente que era de 26 °C, e nas temperaturas de 51 e 77 °C, acompanhadas por meio de um multímetro (modelo A6, POLITERM, Brasil). Pelo fato do adsorvato ser um combustível, a escolha das temperaturas foi feita visando atender os critérios de segurança do laboratório buscando evitar a formação de vapores inflamáveis. Optou-se por aquecer o adsorvato até cerca da metade da sua temperatura de ebulição que é de 141 °C, e não ultrapassar o dobro de sua temperatura de fulgor que é cerca de 39 °C [25]. Conforme proposto na equação 5, o ajuste linear da constante cinética versus o inverso da temperatura foi realizado com intuito de se obter a energia de ativação do processo de adsorção.

Resultados

Estudos de adsorção

Na [Figura 1](#) são mostrados os resultados das sorções médias para os ensaios realizados com as fibras às diferentes condições experimentais.

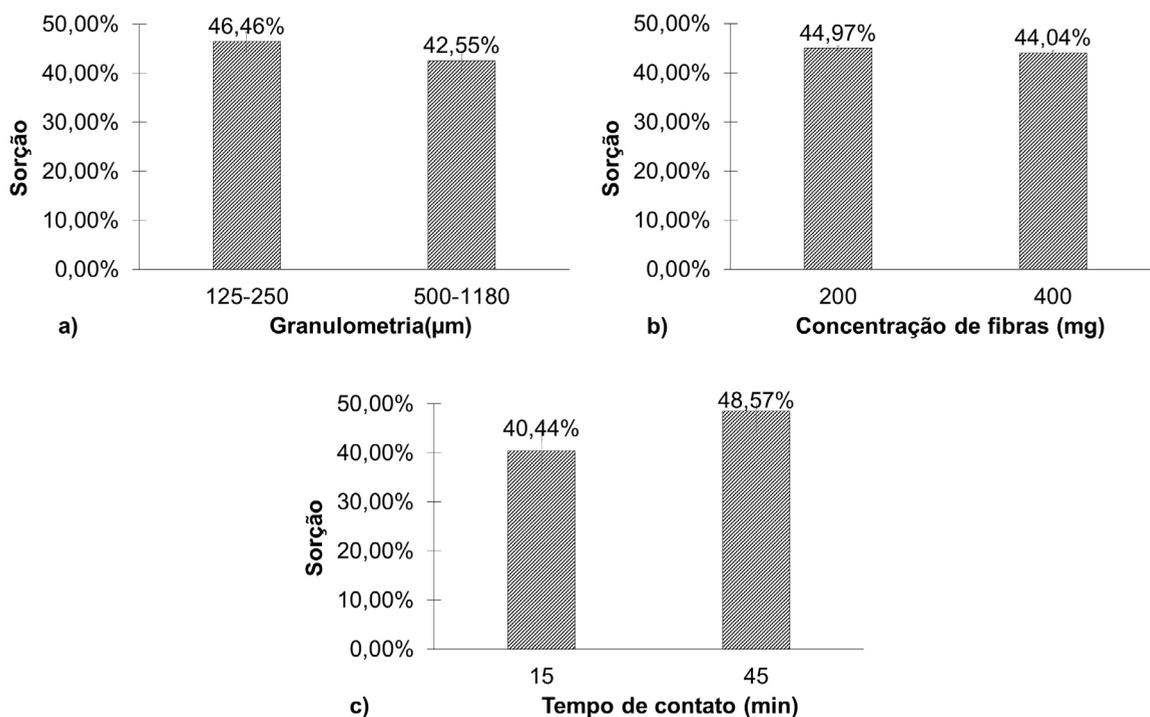


Figura 1. Sorção média para: (a) granulometria; (b) concentração; e (c) tempo de contato.

Pode-se observar pela [Figura 1a](#) que as fibras com 125-250 μm foram as que apresentaram maior sorção média. No entanto, ao se analisar o desvio padrão das medidas experimentais de cada nível, observa-se que o aumento da granulometria para 500-1180 μm mostrou resultados bem próximos, já nortando 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 AS & Rocha SMS [11] relataram que a redução da granulometria provocou um aumento da quantidade de óleos adsorvidos. Coutinho IB, Santana IA e Igti AM [26], estudando a influência da granulometrias de fibras de coco na sorção resíduos oleosos de petróleo em leito fixo, observaram que granulometrias menores que 850 μm foram mais eficientes conseguindo uma sorção de 69 %, porém estatisticamente o efeito da granulometria foi insignificante. A influência da granulometria sobre a capacidade de adsorção observada neste trabalho não teve significância, porém, vai encontro dos relatados na literatura que apontam para uma maior capacidade de adsorção com fibras de menor granulometria.

Já na [Figura 1b](#) são mostradas as sorções médias para os ensaios realizados com as concentrações de fibras de 200 e 400 mg. Embora com 200 mg tenha sido alcançada uma maior sorção, observando o desvio, nota-se que a variação na quantidade de fibras não apresentou influência sobre a sorção de óleo. Sobre a adsorção de óleo diesel em fibras de palma (*Phoenix dactylifera*) tratadas, o estudo realizado por Abdelwahab O, Nasr SM e Thabet WM [27], utilizou cinco diferentes concentrações de fibras, de 0,1 a 0,5 g, para um volume de 10 mL de óleo diesel puro. De forma semelhante ao observado neste trabalho, os autores relataram melhor eficiência na sorção de com 200 mg, confirmando que em concentrações maiores a sorção alcançada diminuí. Almagro AS e Rocha SMS [11] utilizaram fibras de coco para remover óleos residuais de efluentes de postos de combustíveis, e também observaram que 200 mg de fibra em 100 mL de efluentes foi a concentração que permitiu uma maior sorção, alcançando uma eficiência de 81 %. Segundo os resultados obtidos e comprados, uma concentração 200 mg de fibras

naturais proporciona maiores sorções.

Com a variável tempo ([Figura 1c](#)) observa-se que o aumento do tempo de contato das fibras com óleo proporcionou um acréscimo de 20 % na sorção. Quando se variou de 15 para 45 min 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. Almagro AS & Rocha SMS [11] 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 O, Nasr SM e Thabet WM [27] observaram que o melhor tempo de contato foi o de 30 min, onde a partir daí a sorção se manteve constante. Os diferentes tempos de contato ótimos observados neste trabalho e na literatura pode ser em decorrência dos diferentes tratamentos aplicados nas fibras, enquanto os autores citados utilizaram fibras tratadas com ácidos e bases, neste trabalho utilizou-se fibra *in natura*, neste contexto, cada adsorvente apresenta uma cinética de adsorção particular.

Os gráficos das [figuras 1\(a\), 1\(b\) e 1\(c\)](#) apresentam 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 e combinados, bem como os resultados para seus pontos centrais, são melhores discutidos através de uma análise estatística. As condições que proporcionam capacidade máxima de adsorção também podem ser melhor analisadas através da análise estatística.

Análise estatística

A partir do planejamento experimental fatorial 2^3 foi realizada uma análise estatística dos resultados utilizando o *software Statistica*, e tomando como base um grau de confiança de 95 % o modelo gerado pelo *software* (Equação 7), obteve um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,89$, sendo catalogado como bom pelas características das variáveis experimentais propostas.

$$S(t, g, c) = 0,3567 - 0,0391 \cdot g + 0,0813 \cdot t - 0,0093 \cdot c - 0,006 \cdot g \cdot t + 0,1214 \cdot g \cdot c + 0,0122 \cdot t \cdot c + 0,1178 \cdot g \cdot t \cdot c \quad (7)$$

Na **Figura 2**, o gráfico de Pareto mostra a significância estatística das variáveis do modelo, para um intervalo de 95 % de confiança dos dados. A variável independente que mais influenciou o processo de adsorção do diesel nas fibras de coco foi o tempo de agitação da mistura. Já o efeito combinado do tempo de contato e granulometria das fibras influenciou de maneira negativa, reduzindo o poder adsorativo das fibras. A granulometria e concentração de fibras influenciaram individualmente de maneira negativa na adsorção, sendo a influência da quantidade de fibras estatisticamente insignificante. O aumento de ambas variáveis de forma combinada levou a um aumento na sorção, com grande significância, evidenciando que a otimização da adsorção depende de todas as variáveis analisadas, do tempo e granulometria individualmente, e principalmente da granulometria e concentração combinadas.

A **Figura 3** mostra os gráficos de superfície de resposta que indicam as melhores orientações experimentais (indicadas na tendência dos tons mais escuros da escala de cinza) para a combinação ideal entre duas variáveis que levam à otimização de adsorção do óleo pelas fibras. 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 . O decréscimo da quantidade de óleo adsorvido com aumento da granulometria é explicado pela redução na área de contato, sendo a adsorção um fenômeno de superfície, maiores áreas superficiais representam uma maior quantidade de sítios de adsorção [27].

O efeito sinérgico entre o tempo de contato e concentração das fibras sobre a sorção de óleo (**Figura 3b**), mostra um aumento conjunto positivo dos fatores na adsorção, mesmo que o gráfico de Pareto não tenha evidência uma significância estatística. Pode-se constatar que o tempo foi o fator mais influente neste sinergismo, de modo que para 45 min o aumento da concentração não causou efeito na sorção média, além disso, para o nível inferior de 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 concentrações de fibras. A concentração de 200 mg por 100 mL de resíduos oleosos também se mostrou mais eficiente nos estudos realizados por Abdelwahab O, Nasr SM e Thabet WM [27].

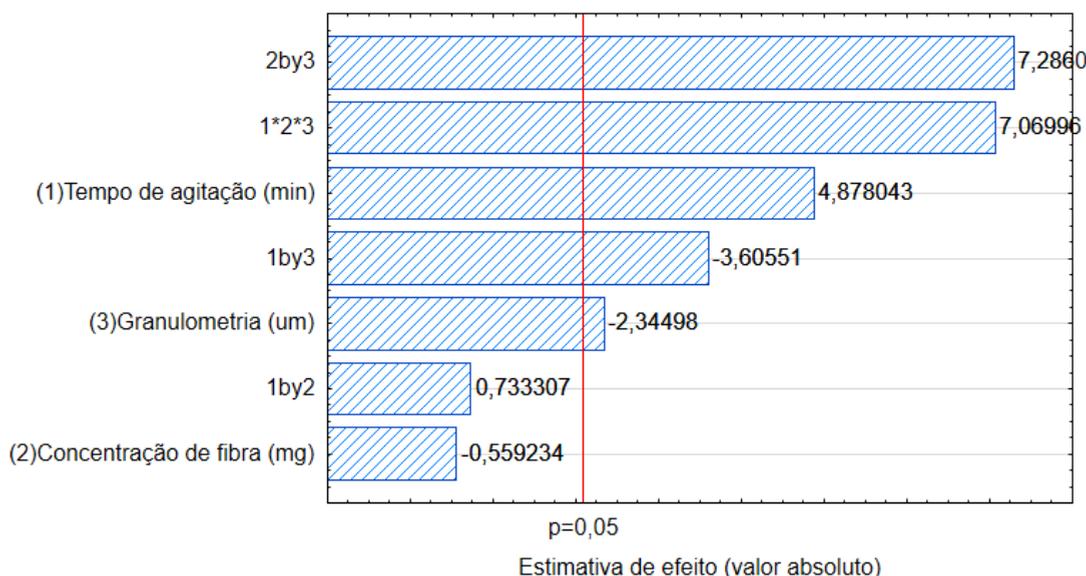


Figura 2. Gráfico de Pareto para a sorção.

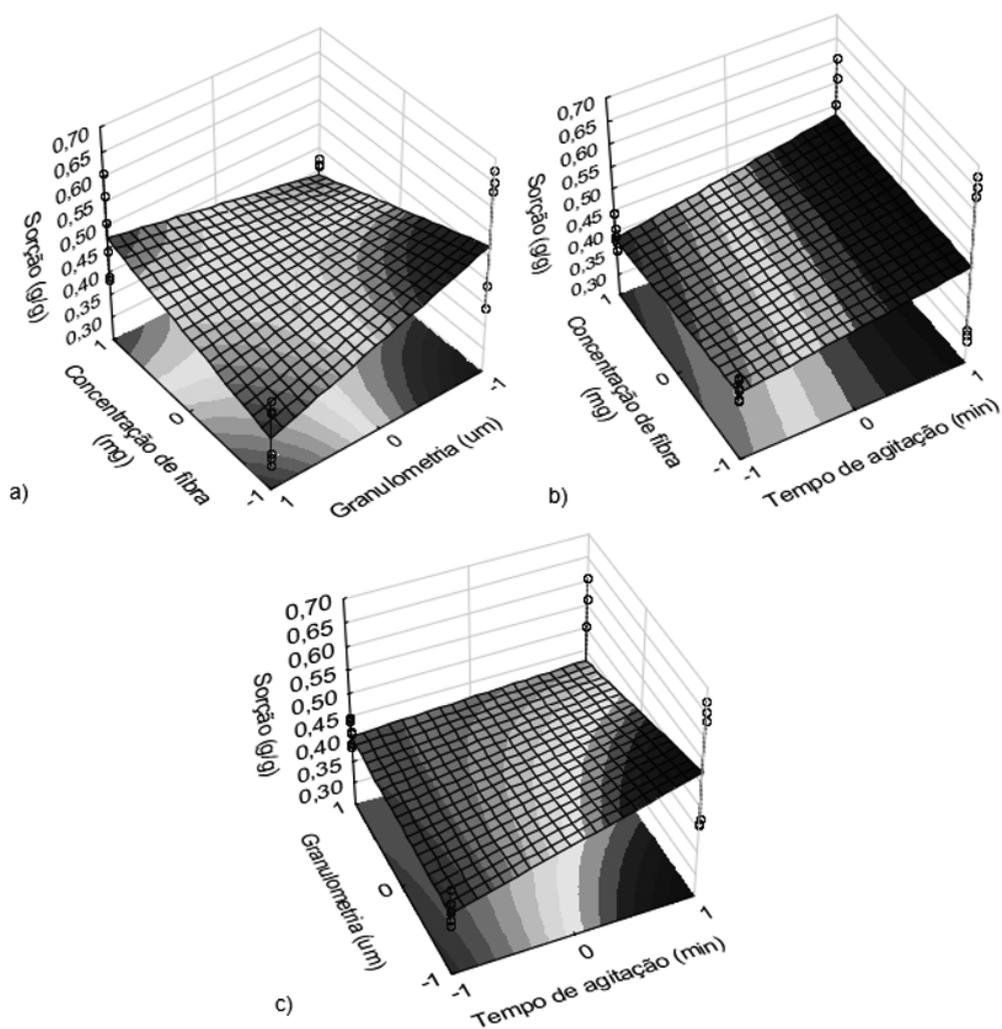


Figura 3. Superfície de resposta da sorção para: a) concentração e granulometria; b) concentração e tempo de agitação; c) granulometria e tempo de agitação.

Para uma concentração de fibras constante, o efeito combinado da granulometria e tempo de contato exibido na [Figura 3c](#) 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. Nesta superfície de resposta, observa-se 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, Shahawy AE e Heikal G [28] observaram que a adsorção de óleos e graxas em fibras de junco tratadas era crescente alcançando 0,8 g/g em 120 min e após esse tempo se estabilizava.

Cinética de adsorção

Nesse experimento fixou-se a massa das fibras em 200 mg pelos resultados mostrados anteriormente. A granulometria utilizada foi a de 250-500 μm devido a que os resultados obtiveram um erro padrão menor que a outra granulometria. Assim, para as três temperaturas estudadas, notou-se que a sorção aumentava até 45 min, e a partir daí ocorria um decréscimo na quantidade de óleo adsorvida por grama de adsorvente, como mostrado na [Figura 4](#). Em seus estudos utilizando fibras de Palma (*Phoenix dactylifera*) como bioadsorvente de óleo Diesel, Abdelwahab O, Nasr SM e Thabet WM [27] também observaram que a eficiência de adsorção crescia com o tempo, atingia

um pico, decrescia, e se estabilizava, corroborando com o comportamento dos resultados obtidos. Oliveira AF *et al.* [12] reportaram que a sorção máxima de biodiesel em fibras de coco adquiridas comercialmente foi de 1,26 g/g após 60 min de contato. Utilizando fibras de coco tratadas, obteve-se uma eficiência máxima de 95% em 60 min na sorção de diesel realizada por Almagro AS e Rocha SMS [11], após isso houve decréscimo na capacidade de sorção das fibras.

A explicação para tal constatação pode estar associada à agitação inicial do sistema, que causa separação dos feixes de fibras aumentando a área superficial do adsorvente, levando a adsorção a um crescimento mais pronunciado após 10 min. Além disso, as cadeias menores e mais leves do diesel 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 [29]. O decréscimo na sorção após atingir um pico em 45 min 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 [30].

A quantidade adsorvida no pico, aos 45 min, 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 [30].

Utilizando o valor máximo de sorção a 26 °C que foi 0,67 g/g, pode-se dizer que 1 g de fibras pode reter até 0,781 mL de óleo. Segundo Froder J [31] a concentração média de diesel em efluentes que contém é de 80 mg/L, assim, 1 kg 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 [12]. Pelo fato de a fibra de coco ser localmente abundante, economicamente viável e ter capacidade de adsorção sem 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. Até o presente momento, poucos estudos tem sido realizados na aplicação de fibras naturais como adsorvente de óleos puros, a Tabela 2 traz as capacidades de adsorção observadas em alguns dos poucos trabalhos realizados.

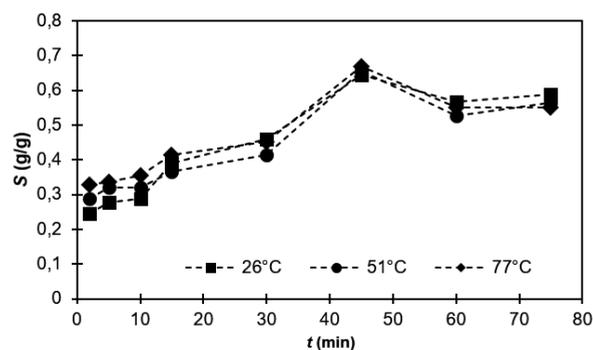


Figura 4. Sorção de óleo diesel em fibras de coco em função do tempo de contato.

Tabela 2. Capacidade de adsorção de óleos em fibras naturais.

Adsorvente	Adsorvato	Sorção (g/g)	Referência
Fibra de coco tratada	Diesel	1,20	[11]
Fibra de coco tratada	Diesel	0,72	[12]
Turfa tratada	Diesel	1,26	[12]
Folha de <i>Phoenix sylvestris</i>	Diesel	0,44	[32]
Fibra de coco	Óleo lubrificante	0,58	[33]
Fibra de coco acetilada	Petróleo bruto	1,32	[33]
Fibra de coco verde <i>in natura</i>	Diesel	0,67	Este trabalho

Na **Tabela 2**, os trabalhos que obtiveram as maiores capacidades de adsorção foram aqueles que utilizaram fibras tratadas previamente. As fibras utilizadas por Almagro AS e Rocha SMS [11] foram tratadas com canadense, tratada quimicamente e adquiridas a um preço de R\$ 26,73. Fibras de coco acetiladas foram preparadas por Cardoso CKM *et al.* [33] através de uma lavagem com solventes sintéticos Extran®, após isso foram lavadas com solução alcalina de hidróxido de sódio, posteriormente imersas em uma mistura de anidrido acético e ácido sulfúrico. Estes tratamentos requerem um controle de processo e utilizam substâncias químicas corrosivas e contaminantes que requerem um descarte mais controlado ao fim do processo, tais fatores encarecem o custo do adsorvente afinal.

Diferente dos adsorventes tratados, as fibras naturais utilizadas neste trabalho podem ser aplicadas como adsorvente após uma simples trituração e secagem, sem o risco de contaminação ambiental e com um custo mais baixo, visto que os cocos descartados são encontrados com facilidade em muitos locais, sem a necessidade de importação como a turfa [12] que é produzida no Canadá. Dentre os adsorventes não tratados, as fibras utilizadas neste trabalho apresentaram capacidade de adsorção de óleo superior às utilizadas por Renita AA *et al.* [32] e Cardoso CKM *et al.* [33]. Oliveira AF *et al.* [12] também utilizaram fibras sem tratamento químico, mas que foram tratadas fisicamente por trituração, moagem para separar as fibras e prensagem, mesmo com esses

processos adicionais, os autores alcançaram uma capacidade de adsorção similar à observada neste estudo. Frente ao exposto, nota-se que as fibras de coco verde *in natura* utilizadas neste trabalho, em relação a outros métodos de preparação, apresentam boa performance como adsorvente de óleo diesel. Ademais 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 Aquino Oliveira SF [34] 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 AF *et al.* [12] apresentaram poder calorífico de 24202,3 kJ/kg, que representa um rendimento energético 51% maior que o bagaço de cana.

Modelagem cinética da adsorção

A adsorção do óleo diesel em fibras de coco *in natura* foi melhor expressa pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que apresentou o melhor valor de R^2 para as três temperaturas trabalhadas, conforme expresso na **Tabela 3**. 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 3. Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos.

Modelos	Parâmetros	Temperatura		
		26 °C	55 °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 (g/g·min)	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 (g/g·min ^{0,5})	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 (g/g·min)	0,294	0,613	1,207
	β (g/g)	8,850	11,074	12,136
	R^2	0,866	0,735	0,735

De acordo com Oliveira LMTM *et al.* [17], a cinética da adsorção de diesel em fibras de algodão é melhor representada modelo de pseudo-segunda ordem, pois o modelo era capaz de reproduzir bem a adsorção rápida no algodão onde o equilíbrio foi alcançado em 30 min, embora não represente fielmente os instantes iniciais do processo. O ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem pode ser observado na Figura 5. No modelo de pseudo-segunda ordem, q_e é uma constante encontrada a partir do ajuste linear dos dados, já para implementação do modelo de pseudo-primeira necessita-se o conhecimento prévio do valor de q_e no equilíbrio. Neste estudo esse valor foi estabelecido como sendo o do último ponto analisado aos 75 min, conforme proposto por Oliveira LMTM *et al.* [17] em seus estudos.

Um dos desafios do uso desse modelo foi o fato da sorção apresentar um pico em 45 min, 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 ordenada, os valores de sorção maiores que o do equilíbrio geram uma diferença negativa, impossibilitando o cálculo do logaritmo. Por estas razões, o modelo nem sempre pode ser aplicado a todos os pontos experimentais [35]. Segundo Wang J e Guo X [36] alguns autores têm aplicado esse modelo somente aos estágios iniciais da adsorção, como feito nesse estudo, onde para esse estágio inicial, o ajuste aproximado de 96 % de confiabilidade de acordo com os valores de R^2 obtidos.

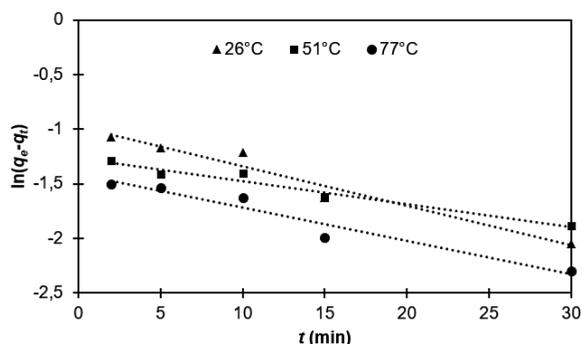


Figura 5. Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem.

O ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem é exibido na Figura 6. Para as três temperaturas o modelo apresentou ajustes melhores que os obtidos no modelo de primeira

ordem, além disso, o de segunda ordem pode ser aplicado a todos os dados obtidos, inclusive aos valores de pico. Diferente do modelo de primeira ordem, os valores de q_e do modelo de pseudo-segunda ordem condizem com os valores observados experimentalmente. Ao avaliar a adsorção de Diesel-S50 em crisotila, carvão ativado e fibras de carbono, Oliveira LH [29] 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.

Os valores do ajuste na Figura 7 mostram que a difusão não é o fator determinante na adsorção do diesel em fibras de coco para todas as temperaturas trabalhadas. Estudo realizado por Roumie JPR *et al.* [37] mostrou através das micrografias realizadas no bioissorvente *in natura*, que as fibras de coco são materiais macroporosos que apresentam baixa resistência à difusão [38,39]. O modelo por sua vez, não leva em conta a geometria e a porosidade dos materiais adsorventes [22], o que pode ter causado um grande desvio entre a quantidade adsorvida observada e aquela predita pelo modelo. O fato dos dados não se ajustarem ao modelo de difusão intraparticular não significa que esse fenômeno não ocorra. No entanto pelo fato da fibra se apresentar como um material macroporoso, a resistência a difusão não limita a adsorção, isto é, não interfere na velocidade [40].

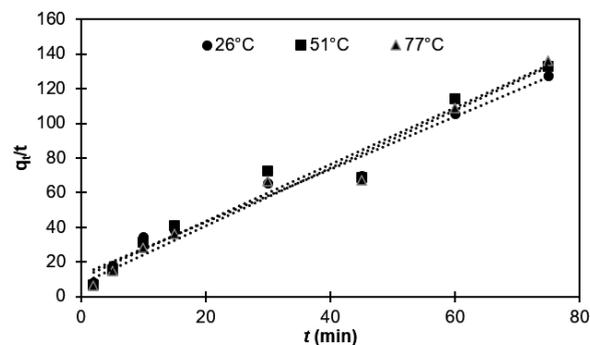


Figura 6. Modelagem cinética de pseudo-segunda ordem.

O ajuste dos dados ao modelo de Elovich é mostrado na Figura 8. O modelo de Elovich considera que a energia de ativação varia conforme se diminui a concentração de adsorvato [36], como neste estudo essa concentração permanece constante o modelo pode não representar bem a cinética de adsorção.

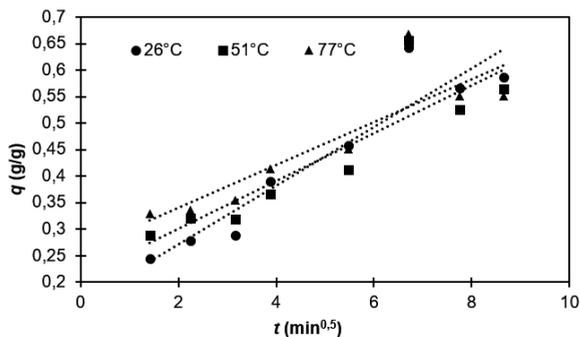


Figura 7. Modelagem cinética para o modelo de difusão intraparticular.

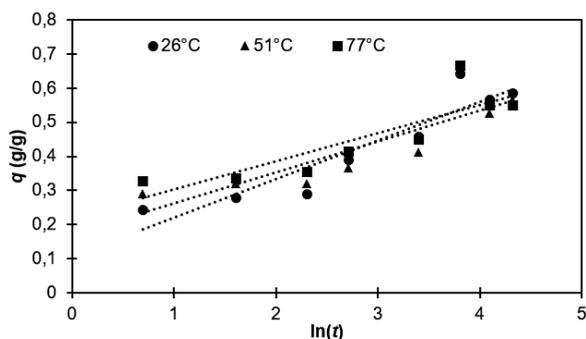


Figura 8. Modelagem cinética para o modelo de Elovich.

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 [22], no entanto o MEV realizado pelos autores Roumie JPR *et al.* [37] da fibra de coco *in natura* revelou a presença de poros distribuídos de forma homogênea.

Modelagem cinética da energia de ativação

A Figura 9 mostra a representação da constante de cinética do modelo de pseudo-segunda ordem nas três temperaturas de estudo. Portanto, por meio da regressão linear ($R^2 = 0,9919$) foi possível encontrar os valores da equação de Arrhenius, os quais se encontram descritos na Equação 8.

Na Equação 8, o valor da energia de ativação (E_a) foi de 210,13 J/mol. De acordo com Fontana KB *et al.* [41], quando esse valor é menor que 420 J/mol o 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. Já o valor do parâmetro da constante de Arrhenius foi de 60,437.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram 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, e com um baixo custo de produção. Como exemplo, considerando a contaminação média de 80 mg/L de diesel, 1 kg de fibra poderia tratar até 10 m³ de efluentes. O aumento da temperatura apresentou pequena influência sobre a capacidade máxima de adsorção, assim, é mais viável economicamente e tecnicamente realizar o processo em temperatura ambiente. Por se tratar de uma adsorvente de baixo custo, a regeneração do adsorvente é desnecessária, pode-se assim, após adsorção, utilizar o adsorvente gasto como fonte energética gerando até 24202 kJ/kg de energia.

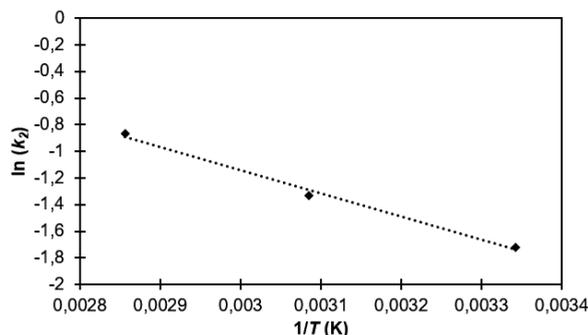


Figura 9. Regressão linear da constante cinética em função da temperatura.

$$\ln(k) = \ln(60,437) - \frac{210,127}{RT} \quad (8)$$

Conclusão

Nos estudos de sorção foram determinadas as condições experimentais ótimas de concentração de bioadsorvente, granulometria e tempo de imersão das fibras de coco na bioadsorção de diesel. Na validação das cinéticas de adsorção, o modelo foi o que melhor representou os resultados experimentais, sendo este modelo empregado na obtenção do valor da energia de ativação (210 J/mol), indicando 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. O estudo cinético da adsorção permitiu entender

melhor como o óleo diesel interage com as fibras de coco e mostrou que o tempo de contato é a variável que mais influencia na capacidade adsorptiva do material. A velocidade de adsorção, o tempo de contato ótimo, a capacidade máxima de adsorção, o calor de adsorção liberado, a interação entre as moléculas de adsorvato e adsorvente, são parâmetros importantes para o controle do processo de adsorção em grande escala e para futuros estudos sobre técnicas ativação da superfície do adsorvente que sejam mais ecológicas que as utilizadas atualmente, visando assim maior interação com o adsorvato. Finalmente, o uso de fibras naturais permite o desenvolvimento de processos ecológicos e de baixo custo. O melhoramento das propriedades de superfície das fibras de coco *in natura* pode ser melhor estudado buscando formas de tratamento de baixo custo e ambientalmente corretas. Estudos também podem ser feitos sobre a capacidade adsorptiva do pericarpo e endocarpo do coco. Por fim, pode-se investigar melhor as diferentes interações entre os adsorventes fibrosos e óleos de diferentes densidades e viscosidades.

Referências

- [1] Karimi S, Yarak MT, Karri RR. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019;107:535–553. doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025
- [2] Carmody O, Frost R, Xi Y, Kokot S. Adsorption of hydrocarbons on organoclays implications for oil spill remediation. *J. Colloid Interface Sci.* 2007;305(1):17–24. doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.032
- [3] Li B, Liu X, Zhang X, Zou J, Chai W, Lou Y. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2015;90(11):1-14. doi.org/10.1002/jctb.4646
- [4] Fabre E, Lopes CB, Vale C, Pereira E, Silva CM. Valuation of banana peels as an effective biosorbent for Mercury removal under low environmental concentrations. *Sci. Total Environ.* 2020;709(135883):1-34. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135883
- [5] Castro RSD, Caetano L, Ferreira G, Padilha M, Saeki MJ, Zara LF *et al.* Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50:3446-3451. dx.doi.org/10.1021/ie101499e
- [6] Reddy S, Osborne WJ. Heavy metal determination and aquatic toxicity evaluation of textile dyes and effluents using *Artemia salina*. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2020;25(101574):1-8. doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101574
- [7] Araújo DA, Curbelo FDS, Braga RM, Garnica AIC. Remoção do óleo da água produzida utilizando o carvão ativado comercial. *Holos.* 2017;8:12-31. doi.org/10.15628/holos.2017.5891
- [8] Hayawin NZ, Ibrahim ME, Faizah JN, Ropandia M, Astimar AA, *et al.* 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. *J. Water Process. Eng.* 2020;36(101262):1-6. doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101262
- [9] Golub A, Piekutin J. Use of porous materials to remove oil contaminants from water. *Sci. Total Environ.* 2018;627:723–732. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.238
- [10] Perini BLB, Drews JL, Cunha SKK, Krohl DR, Sellin N. Adsorção de corantes de efluente têxtil por resíduos da Bananicultura. III Congresso Brasileiro De Gestão Ambiental; 19 – 22 de novembro de 2012; Goiânia, Brasil. Goiânia: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais; 2012. p. 1 – 6.
- [11] Almagro AS, Rocha SMS. Aplicação de bioadsorvente de casca de coco verde para o tratamento de efluentes oleosos. Anais XI Congresso Brasileiro De Engenharia Química Em Iniciação Científica; 19 – 22 de julho de 2015; Campinas, Brasil. São Paulo; Blucher Chemical Engineering Proceedings; 2007. 1(3). p. 1 - 6.
- [12] Oliveira AF, Leão AL, Caraschi JC, Oliveira LC, Gonçalves JE. Características físico-químicas, energética e desempenho da fibra de coco na sorção de óleos diesel e biodiesel. *Botucatu.* 2011;26(3):1-13. dx.doi.org/10.17224/EnergAgric.2011v26n3p01-13
- [13] Brainer MSCP. Produção de coco: o Nordeste é destaque nacional. *Caderno setorial ETENE.* 2018;3(61):1-25.
- [14] Vieira PA, Vieira RB, França FP, Cardoso VL. Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. *J. Hazard. Mater.* 2007;140:52-59. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.048

- [15] Imron MF, Kurniawan SB, Ismail NI, Abdullah SRS. Future challenges in diesel biodegradation by bacteria isolates: A review. *J. Clean. Prod.* 2020;251(119716):1-18. doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119716
- [16] Thilagavathi G, Karan CP, Das D. Oil sorption and retention capacities of thermally-bonded hybrid nonwovens prepared from cotton, kapok, milkweed and polypropylene fibers. *J. Environ. Manage.* 2018;219:340-349. doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.107
- [17] Oliveira LMTM, Oliveira LFAM, Sonsin AF, Duarte JLS, Soletti JI, Fonseca EJS, *et al.* Ultrafast diesel oil spill removal by fibers from silk-cotton tree: Characterization and sorption potential evaluation. *J. Clean. Prod.* 2020;263(121448):1-13. doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121448
- [18] Martins LS, Monticelli FM, Mulinari DR. 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.* 2020;8(100143):1-10. doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100143
- [19] Saeed M, Riaz A, Intisar A, Zafar MI, Fatima H, Howari H, Alhodaib A, Waseem A. Síntese, caracterização e aplicação de argilas organofílicas para dessulfuração adsorviva de óleo combustível. *Sci Rep.* 2022;12(7362):1–12. doi.org/10.34115/basrv5n2-042
- [20] Sadare OO, Ayeni AO, Daramola MO. Evaluation of adsorption and kinetics of neem leaf powder (*Azadirachta indica*) as a biosorbent for desulfurization of dibenzothiophene (DBT) from synthetic diesel. *J. Saudi Chem. Soc.* 2022;26(101433):1–13. doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101433
- [21] 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. *Surf. Interfaces.* 2020;21(100639):1-10. doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100639
- [22] Nascimento RF, Lima ACA, Vidal CB, Melo DQ, Raulino GSC. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Brasil: Imprensa universitária da Universidade Federal do Ceará; 2014.
- [23] Fang D, Zhuang X, Huang L, Zhang Q, Shen Q, Jiang L, *et al.* Developing the new kinetics model based on the adsorption process: From fitting to comparison and prediction. *Sci. Total Environ.* 2020;725(138490):1-11. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138490
- [24] 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 Water Treat.* 2016;57:8826-8838. doi.org/10.1080/19443994.2015.1025851
- [25] FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico. SHELL EVOLUX DIESEL B S10. Petrofacil Combustíveis Ltda. Disponível em: <https://www.petroffacil.com.br/admin/arq/produto/4/FISPQ%20Shell%20Evolux%20Diesel%20B%20S10%20vers%C3%A3o%20Fev2018.pdf>. Modificado em 15/02/2018. Acessado em 20 de abril de 2021.
- [26] Coutinho IB, Santana IA, Iguti AM. Efeito da granulometria da fibra de coco verde na adsorção de compostos provenientes do petróleo. Em: *As engenharias e seu papel no desenvolvimento autossustentado*. Holzamann H, Dallamuta J, Mazur V. Brasil: Atena, 2020.
- [27] Abdelwahab O, Nasr SM, Thabet WM. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. *Alex. Eng. J.* 2017;56(4):749-755. doi.org/10.1016/j.aej.2016.11.020
- [28] Shahawy AE, Heikal G. Organic pollutants removal from oily wastewater using clean technology economically, friendly biosorbent (*Phragmites australis*). *Ecol. Eng.* 2018;122:207–218. doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.08.004
- [29] Oliveira LH. Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados (Tese Doutorado em Engenharia Química e Alimentos). Florianópolis, Brasil: Universidade Federal de Santa Catarina; 2015.
- [30] Silva AT, Felix T, Debacher NA. Efeito da temperatura na adsorção de azul de metileno em serragem. Em: Bolzani, VS, editores. 25ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química; 2006 maio 19-22; Águas de Lindóia, Brasil. Anais da 25ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.
- [31] Froder J. Gerenciamento dos efluentes oriundos das etapas de lavagem de uma oficina mecânica de motocicletas (Relatório de Estágio Técnico em química). Lajeado, Brasil: Universidade do Vale do Taquari; 2017.
- [32] Renita AA, Sathish S, Kumar JA, Nagarajan L, Kumaran SJS, Sangeeth S. Surface treated *Phoenix sylvestris* for bioadsorption

- of oil from aqueous solution: Isotherms and kinetic studies. *Environmental Research*. 2022;209(112836):1–11. doi.org/10.1016/j.envres.2022.112836
- [33] Cardoso CKM, Mattedi S, Lobato AK, Moreira IT. Remediation of petroleum contaminated saline water using value-added adsorbents derived from waste coconut fibres. *Chemosphere*. 2021;279(130562):1–11. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130562
- [34] Aquino Oliveira SF. Avaliação energética da biomassa do bagaço de cana de açúcar em diferentes indústrias sucro energéticas (Dissertação de Mestrado). São José dos Campos, Brasil: Instituto Tecnológico de Aeronáutica; 2014.
- [35] Araujo Puglia de Carvalho PC. Tratamento Combinado da água produzida de petróleo: Filtração, Adsorção e foto – fenton (Tese de Doutorado em Engenharia Química). Natal, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2016.
- [36] Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.* 2020;390(122156):1-18. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156
- [37] Roumie JPR, Dantas G, Coelho PHSL, Villa-Velez, HA. Estudo de um sistema de adsorção de metais pesados por filtros de fibra de coco. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), Belém, 2019;2(1):116607.
- [38] Corradini E, Rosa MF, Macedo BP, Paladin PD, Mattoso LHC. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. *Rev. Bras. Frutic.* 2009;31(3):837-846. doi.org/10.1590/S0100-29452009000300030
- [39] Ruthven DM. Principles of Adsorption and Adsorption Process. United States of America: John Wiley & Sons; 1984.
- [40] Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbono. *Chem. Eng. J.* 2007;127:111–119. doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.010
- [41] Fontana KB, Chaves ES, Sanchez JDS, Watanabe ERLR, Pietrobelli JMTA, Lenzi GG. Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (*Bixa orellana*) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. *Quim nova*. 2016;39(5):1078-1084. doi.org/10.5935/0100-4042.20160113