



FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA

**IMPLEMENTAÇÃO DO CABELO HUMANO COMO BIO-ADSORVENTE DE ÓLEO
COMBUSTÍVEL DERRAMADO NAS ÁGUAS DO MAR EM MOÇAMBIQUE**

Autora:

Iara Vaz Lopes Menete

Supervisor:

Prof. Doutor Jonas Valente Matsinhe, Eng.º

Maputo, Maio de 2024



FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA

**IMPLEMENTAÇÃO DO CABELO HUMANO COMO BIO-ADSORVENTE DE ÓLEO
COMBUSTÍVEL DERRAMADO NAS ÁGUAS DO MAR EM MOÇAMBIQUE**

Autora:

Iara Vaz Lopes Menete

Supervisor:

Prof. Doutor Jonas Valente Matsinhe, Eng.º

Maputo, Maio de 2024



FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE ENTREGA DE RELATÓRIO DO TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que a estudante **Iara Vaz Lopes Menete** entregou no dia ___/___/2024 as ___
cópias do relatório do seu Trabalho de Licenciatura com a referência: _____,
intitulado: **Implementação do cabelo humano como bio-adsorvente de óleo
combustível derramado nas águas do mar em Moçambique.**

Maputo, ___ de _____ de 2024

O chefe de Secretaria

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, Iara Vaz Lopes Menete, declaro por minha honra que o conteúdo deste trabalho como tema **Implementação do cabelo humano como bio-adsorvente de óleo combustível derramado nas águas do mar em Moçambique** foi realizado por mim sob supervisão do Prof. Doutor Jonas Valente Matsinhe, Eng.º e que nunca foi apresentado por nenhum outro autor para a obtenção de qualquer grau ou título.

Maputo, ____ de _____ de 2024

A autora

(Iara Vaz Lopes Menete)

Supervisor

(Prof. Doutor Jonas Valente Matsinhe, Eng.º)

Chefe do departamento

(Prof. Doutor Clemêncio Nhantumbo, Eng.º)

DEDICATÓRIA

Esta é para o Eu que, mesmo com tantas batalhas que enfrento, não desisto
Eu que me carrego depois das mais profundas dores e quedas, sim persisto
Eu que, mesmo diante da mais turbulente turbulência, piloto o avião da minha
existência

Eu que, no momento certo, silencio o *rock* da vida e *valso* ao meu próprio ritmo
Eu que não me perco
Eu que sempre sou e sei,
No ser Eu sou mestre, sou dono, sou sensei

Nos meus pés ninguém melhor faria
Esta é para todo o Eu que existe
Esta é para o Eu que está em ti!

Iara Vaz Lopes Menete
deus de mim

21 de Dezembro de 2023

Dedico esta jornada, que fecha a sua emissão com este trabalho, ao **EU**.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, **Plínio Elísio Paraíso Lopes Menete** e **Sandra Mira do Amaral Vaz**, por fornecerem os “blocos” que me edificaram e tornaram no ser que hoje sou. Agradeço por terem ensinado, desde tenra idade, que o trajecto rumo ao nosso melhor é minado de desafios, mas a maestria com a qual lidamos com os mesmos tornam o processo, ainda que longo, meritório.

Aos meus irmãos, **Plínio Elísio Paraíso Lopes Menete Júnior** e **Ílian Aniel Lopes Menete**, pelo amor incondicional e calor que, como mais velho e mais novo, respectivamente, dão. **Plínio Menete Júnior**, tens carregado o peso de ser o melhor ser humano com o qual convivo e, por isso, sei que palavras não chegam para expressar os sentimentos que em mim nutres... mas eu, por tudo, profundamente agradeço.

Aos meus professores, em especial ao meu supervisor Prof. Doutor **Jonas Valente Matsinhe**, Eng.^o, por incessantemente cumprirem e reafirmarem o compromisso de tornar resiliente o engenheiro do amanhã.

Ao **António Saine Chirico Júnior**, pela incontornável fonte de abrigo, alegria, alento e ternura que se tornou. Ao Multifuncional, com destaque à **Akavale Ngunga**, **Iracema Bernardo** e **Sífia Rapulua**, pelo apoio neste percurso e por, principalmente, tornarem os dias e vida mais leves na academia. Serei eternamente grata por ter cruzado o vosso caminho, ter “combatido este bom combate”, sem esquecer, obviamente, que “isto é arena!”.

RESUMO

Moçambique, um país costeiro subdesenvolvido, usado como corredor para o transporte de combustível para países internos, está sujeito à ocorrência de derramamentos, recordando a necessidade da existência de medidas de baixo custo e bio-gradáveis que possam ser implementadas na limpeza e contenção de tais desastres. Este trabalho de pesquisa estuda o uso de dois tipos de cabelo humano, liso e crespo, como adsorventes de óleo combustível para comprovar a eficiência deste material na remoção de óleo da água em casos de derramamento. Na experiência laboratorial, gasóleo e gasolina foram usados, juntamente com água do mar, para a análise dos efeitos do tempo de contacto e quantidade de adsorvente através do espectrofotómetro UV-Visível. Determinaram-se os comprimentos de onda nos quais as leituras no espectrofotómetro deviam ser feitas, construíram-se as curvas de calibração que permitiam a definição das concentrações residuais, realizaram-se as experiências de adsorção e especificaram-se os modelos de isoterma e cinético nos quais os dados experimentais adequavam-se. O cabelo crespo foi o adsorvente com melhor capacidade de adsorção da gasolina e o cabelo liso o adsorvente com melhor capacidade de adsorção do gasóleo, onde 77% e 56%, de gasolina e gasóleo, respectivamente, foram obtidos. No equilíbrio, o cabelo crespo adsorveu 69% de gasolina e 41% de gasóleo e o cabelo liso 67% e 46%. Os dados experimentais adequam-se ao modelo de isoterma Freundlich, indicando um fenómeno de quimissorção, com coeficientes de correlação 0.9422 e 0.9536, na adsorção de gasolina, e 0.932 e 0.9622, na adsorção de gasóleo. O modelo cinético que descreveu a adsorção dos óleos foi o de pseudo segunda ordem, com coeficiente de correlação 0.9936 e 0.9998, adsorvendo gasolina, e 0.9949 e 0.9756, adsorvendo gasóleo. O presente trabalho confirma a aplicabilidade do cabelo humano como adequada para a limpeza de combustível derramado.

Palavras-chave: cabelo humano, gasolina, gasóleo, adsorção, isoterma de adsorção, cinética de adsorção, UV-Vis.

ABSTRACT

Mozambique, an underdeveloped coastal country, used as a corridor for transporting fuel to landlocked countries, is subject to oil spills occurrences, which reminds us of the necessity of having low-cost and environmentally friendly measures on standby that can be implemented in such disasters. This research studies the use of two types of human hair, straight and kinky, as fuel adsorbents to prove the efficiency of the material in removing oil from water in cases of its spillage. Gasoil and gasoline were used throughout the experiment together with sea water, where parameters such as contact time and adsorbent dosage were analyzed using a UV-Visible spectrophotometer. The wavelengths, at which the spectrophotometer readings should be taken, were determined along with the calibration curves, which allowed the calculus of the residual concentrations, the adsorption experiments were conducted and the isotherm and kinetic models were specified. Kinky hair was the adsorbent with better capacity for gasoline adsorption, obtaining 77% of maximum adsorption, and straight hair adsorbed gasoil better, since the maximum quantity adsorbed of 56% were obtained by it. The experimental data were described by Freundlich isotherm model, indicating a chemisorption phenomenon, with correlation coefficients of 0.9422 and 0.9536, in the adsorption of gasoline, and 0.932 and 0.9622, in the adsorption of gasoil. The kinetic model that described the oils adsorption was pseudo-second order, with correlation coefficients of 0.9936 and 0.9998, adsorbing gasoline, and 0.9949 and 0.9756, adsorbing gasoil. After concluding all the study, the experiment confirmed the applicability of human hair as a suitable fuel cleanup method.

Keywords: human hair, gasoline, gasoil, adsorption, adsorption isotherms, adsorption kinetics, UV-Vis.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Objectivos	2
1.1.1. Geral	2
1.1.2. Específicos.....	2
1.2. Descrição do problema	2
1.3. Justificativa.....	3
1.4. Metodologia.....	3
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Petróleo e derivados	5
2.1.1. Óleo combustível como poluente marítimo	7
2.1.2. Métodos de contenção e limpeza de combustível derramado no mar	9
2.2. Adsorção como método de limpeza	10
2.2.1. Factores que influenciam na adsorção	11
2.2.2. Determinação da concentração em soluções	13
2.2.3. Isotermas de adsorção.....	14
2.2.4. Cinética de adsorção	17
2.2.5. Adsorventes empregues na limpeza de derramamentos de petróleo e/ou derivados.....	18
2.3. Cabelo humano como adsorvente.....	18
2.3.1. Reutilização do cabelo humano	19
2.3.2. Caracterização do cabelo humano.....	20
3. Materiais e métodos	21
3.1. Materiais.....	21
3.2. Métodos	22
3.2.1. Preparação do adsorvente.....	23
3.2.2. Preparação das amostras	23
3.2.3. Determinação do comprimento de onda	24
3.2.4. Construção da curva de calibração.....	25
3.2.5. Estudo do efeito do tempo de contacto.....	25
3.2.6. Estudo do efeito da quantidade de adsorvente	25
4. Resultados e discussão.....	26
4.1. Preparação das amostras	26
4.2. Determinação do comprimento de onda	27
4.3. Análise da emulsão gasolina-água.....	28
4.3.1. Curva de calibração	28

4.3.2.	Estudo do efeito do tempo de contacto	28
4.3.3.	Estudo do efeito da quantidade de adsorvente	30
4.3.4.	Isoterma de adsorção	33
4.3.5.	Cinética de adsorção	35
4.4.	Análise da emulsão gasóleo-água	37
4.4.1.	Curva de calibração	37
4.4.2.	Estudo do efeito do tempo de contacto	37
4.4.3.	Estudo do efeito da quantidade de adsorvente	39
4.4.4.	Isoterma de adsorção	42
4.4.5.	Cinética de adsorção	44
5.	Conclusões e recomendações	46
5.1.	Conclusão	46
5.2.	Recomendações	47
	Bibliografia.....	48
	Apêndice.....	

LISTA DE SÍMBOLOS

q_e : óleo adsorvido por unidade de massa de adsorvente.

C_e : concentração de óleo residual.

$\frac{g}{ml}$: grama por mililitro.

ml : mililitro.

min : minuto.

h : hora.

g : grama.

ppm : partes por milhão.

$^{\circ}C$: graus celsius.

ρ : densidade.

l : litro.

rpm : rotações por minuto.

nm : nanómetro.

$UV - Vis$: UV-Visível.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Petróleo (Fonte: Larsson, 2023).....	5
Figura 2: Coluna de destilação (Fonte: Refining, s.d.).....	6
Figura 3: Diagrama de coluna de destilação fraccionada (Fonte: Adaptado de Basic Petroleum Refining, Chemistry Tutorial, s.d.).....	7
Figura 4: Componentes do processo de adsorção (Fonte: Adaptado de J. Sun, 2014).....	11
Figura 5: Espectro electromagnético (Fonte: Universidade Federal de Juíz de Fora).....	13
Figura 6: Componentes do espectrofotómetro UV-Vis (Fonte: Souza, 2018).....	14
Figura 7: Composição do fio de cabelo humano (Fonte: Adaptado de Deshpande, 2019).....	19
Figura 8: Tipos de cabelo (Fonte: Adaptado de Cox, 2023).....	19
Figura 9: Componentes do espectroscópio IR (Fonte: Adaptado de O Que é Espectroscopia Infravermelha e FT-IR? Há Alguma Diferença?, s.d.).....	20
Figura 10: Água do mar, cabelo crespo, cabelo liso e combustível (da esquerda para a direita).....	22
Figura 11: Diagrama das etapas de realização do projecto.....	22
Figura 12: Amostras de cabelo usadas na experiência de adsorção (Crespo - esquerda e Liso - direita).....	23
Figura 13: Determinação das massas do picnómetro com água do mar, gasolina e gasóleo (da esquerda para a direita).....	24
Figura 14: Amostras usadas na construção da curva de calibração (A - Gasolina e B - Gasóleo).....	26
Figura 15: Amostras emulsificadas (Gasolina – esquerda e Gasóleo – direita).....	26
Figura 16: Varredura de comprimentos de onda.....	27
Figura 17: Curva de calibração da solução de gasolina emulsificada.....	28
Figura 18: Efeito do tempo de contacto no percentual de gasolina adsorvido.....	30
Figura 19: Efeito da quantidade de adsorvente no percentual de gasolina adsorvido.....	32
Figura 20: Capacidade de adsorção de gasolina pelos cabelos liso e crespo.....	32
Figura 21: Isoterma de Langmuir da adsorção de gasolina.....	33
Figura 22: Isoterma de Freundlich da adsorção de gasolina.....	34
Figura 23: Modelo de pseudo primeira ordem aplicado na adsorção de gasolina.....	35
Figura 24: Modelo de pseudo segunda ordem aplicado na adsorção de gasolina.....	36
Figura 25: Curva de calibração da solução de gasóleo emulsificado.....	37
Figura 26: Efeito do tempo de contacto no percentual de gasóleo adsorvido.....	39

Figura 27: Efeito da quantidade de adsorvente no percentual de gasóleo adsorvido. ..	41
Figura 28: Capacidade de adsorção do gasóleo pelo cabelo liso e crespo.	41
Figura 29: Isoterma de Langmuir da adsorção de gasóleo.	42
Figura 30: Isoterma de Freundlich da adsorção de gasóleo.	43
Figura 31: Modelo de pseudo primeira ordem aplicado na adsorção de gasóleo.	44
Figura 32: Modelo de pseudo segunda ordem aplicado na adsorção de gasóleo.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Terminologia usada para intervenientes do processo de adsorção (Fonte: Rouquerol et al., 1999).	11
Tabela 2: Comparação da adsorção física e química (Fonte: da Silva, 2005; Kecili e Hussain, 2018).	11
Tabela 3: Lista de materiais e equipamentos.	21
Tabela 4: Concentrações de gasolina e gasóleo nas amostras.	24
Tabela 5: Dados de absorvâncias à diferentes comprimentos de onda.	27
Tabela 6: Efeito do tempo de contacto na quantidade de gasolina adsorvida por grama de cabelo crespo.	29
Tabela 7: Efeito do tempo de contacto na quantidade de gasolina adsorvida por grama de cabelo liso.	29
Tabela 8: Efeito da quantidade de adsorvente na quantidade de gasolina adsorvida por grama de cabelo crespo.	31
Tabela 9: Efeito da quantidade de adsorvente na quantidade de gasolina adsorvida por grama de cabelo liso.	31
Tabela 10: Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de gasolina.	35
Tabela 11: Parâmetros de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a adsorção de gasolina.	37
Tabela 12: Efeito do tempo de contacto na quantidade de gasóleo adsorvida por grama de cabelo liso.	38
Tabela 13: Efeito do tempo de contacto na quantidade de gasóleo adsorvida por grama de cabelo crespo.	38
Tabela 14: Efeito da quantidade de adsorvente na quantidade de gasóleo adsorvido por grama de cabelo liso.	40
Tabela 15: Efeito da quantidade de adsorvente na quantidade de gasóleo adsorvido por grama de cabelo crespo.	40
Tabela 16 : Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de gasóleo.	43
Tabela 17: Parâmetros de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem da adsorção de gasóleo.	45

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Moçambique é um país em vias de desenvolvimento, localizado no sul do continente africano, que da área que possui, 799.380 km², 4500 km² é marinha (Hoguane, 2014). O país é banhado pelo Oceano Índico numa extensão de cerca de 2700 km, sendo que esta costa e área marinha, não obstante às inúmeras vantagens, podem atrair diversos infortúnios, a nível ambiental, quando evidenciada a exposição à perigos causados pela poluição marinha.

Parte da poluição da costa de Moçambique e contaminação dos mares provém dos derramamentos de petróleo no seu transporte (*Environmental Problems In Mozambique*, 2020), o que se torna deveras alarmante quando considerado o facto de apenas 1 litro de petróleo contaminar 1 milhão de litros de água (Tyllianakis, 2022).

As consequências dos derramamentos de petróleo e/ou derivados foram observados em casos como o do petroleiro Katina P que, saindo da Venezuela ao Golfo Pérsico em 1992, sofreu um acidente que culminou no seu reboque ao canal de Moçambique, onde se quebrou ao meio, lançando 500 toneladas de petróleo e, conseqüentemente, afectando a biodiversidade do local. A limpeza deste acidente foi orientada pela Guarda Costeira dos Estados Unidos da América com auxílio de barreiras flutuantes (*Katina P*, 2012).

Cenários como o de Katina P, e outros já ocorridos, reforçam a ideia da necessidade de adopção, por parte de Moçambique, de soluções criativas e de fácil acesso, por este possuir recursos limitados, que possam fazer face à potenciais casos de derramamento, à luz da realidade que é a exploração e transporte de recursos petrolíferos actualmente.

O presente trabalho sugere a adsorção como método de limpeza de derramamentos de petróleo e seus derivados com recurso ao cabelo como bio-adsorvente, por este ser de baixo custo e limpo, contornando assim a escassez de recursos, adoptando uma solução abundante e bio-gradável. A avaliação deste método tem como ponto de partida o estudo da aplicabilidade dos cabelos liso e crespo na adsorção de combustíveis, seguido da comparação destes adsorventes com os demais existentes e finaliza com sugestões de pesquisas que, combinadas, sustentam a implementação desta técnica.

1.1. OBJECTIVOS

1.1.1. Geral

- Avaliar a remoção do óleo combustível em emulsões óleo-água pela adsorção em cabelo liso e cabelo crespo.

1.1.2. Específicos

- Investigar como o tempo de contacto afecta a capacidade adsortiva do cabelo humano;
- Examinar o impacto do efeito da quantidade de adsorvente na remoção do óleo;
- Identificar o modelo de isoterma que descreve a adsorção de óleo combustível em cabelo humano;
- Determinar o modelos de cinética de adsorção de óleo combustível.

1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Cerca de 343200000 galões de petróleo, a nível mundial, são lançados anualmente ao mar, sendo que 37% da quantidade corresponde ao seu uso e consumo e 12% ao seu transporte (*How Does Oil Get into the Ocean?*, 2020)¹.

No acidente de derramamento no Golfo do México, considerado um dos 9 piores casos da história, estima-se que mais de 134 milhões de galões de petróleo foram lançados ao mar (Rafferty, 2023). Os impactos negativos do caso mencionado anteriormente, a nível ambiental, foram vastos: elevado número de mortes de peixe por sufocamento e infecções intra-uterinas em golfinhos, ocasionando mais de 170 nados-mortos pelos 6 anos subsequentes; perda de 8.3 milhões de ostras pela costa do Golfo de Louisiana devido à adição de água doce como um método de impedimento da migração do óleo à costa e, segundo especialistas, devido ao uso dos dispersantes químicos, o óleo afundou afectando às águas subterrâneas (*Gulf Of Mexico Oil Spill Milestones*, s.d.).

O evento acima retratado, exemplo não excepcional, denota a influência significativa da escolha do método de limpeza a aplicar em casos de derramamento de petróleo e seus derivados no mar, sob risco de criação de repercussões desfavoráveis ao ambiente marinho com impacto negativo na biodiversidade.

¹ Citado em National Research Council (US) Committee on Oil in the Sea: Inputs, Fates, and Effects. Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects. Washington (DC): National Academies Press (US); 2003. PMID: 25057607.

1.3. JUSTIFICATIVA

Moçambique, limitado por países como Malawi, Zâmbia, Zimbábwe e Essuatíni, é considerado, sob ponto de vista económico, como estrategicamente localizado devido à dependência que estes países internos têm para aceder aos mercados globais (*Moçambique: Aspectos Gerais*, 2023). Este acesso tem como porta de entrada os três (3) portos marítimos profundos, Maputo, Beira e Nacala, localizados no Canal de Moçambique, que permitem, entre outros, o *downstream* da indústria de petróleo através do uso de oleodutos (*Oil & Gas Industry in Mozambique*, 2021) e da recente forma de transporte ferroviário de combustíveis líquidos de Nacala à Malawi (*Mozambique: Fuel to Malawi Transported by Rail from Nacala*, 2023). Este movimento resulta em uma costa moçambicana vulnerável a ocorrências de derramamentos, tornando-se então necessária a adopção de medidas de contenção dos mesmos, às quais a realidade do subdesenvolvimento do país não obste.

O derramamento de petróleo e/ou derivados e o conseqüente uso de químicos na sua limpeza são considerados alguns dos maiores causadores da poluição marítima (*Ocean Pollution: Causes, Effects and Prevention*, 2020), mostrando-se evidente a recorrência à alternativas bio-gradáveis, preferencialmente de fácil acessibilidade, que possam higienizar os derramamentos com menor impacto à integridade oceânica.

A necessidade do não acúmulo de rejeitos que possam causar problemas ambientais, a aplicabilidade de produtos de baixo custo em projectos de alto valor e a demanda do uso de materiais biodegradáveis tornam o cabelo humano, que é massivamente descartado após o corte, como um objecto de estudo propício. Este, por possuir maiores propriedades lipofílicas que hidrofílicas, separa emulsões óleo-água (Gupta, 2014), permitindo assim que possa ser usado como bio-adsorvente de óleo combustível na ocorrência de um derramamento, salvaguardando assim a necessidade da ampla recorrência à soluções que visem a preservação do ambiente.

Este trabalho propõe, por intermédio de estudos e análises, uma solução ao controlo das poluições marítimas que possam existir em Moçambique, causadas pelo derramamento destes poluentes, com recurso ao cabelo humano como adsorvente.

1.4. METODOLOGIA

Para que se estude os efeitos de tempo de contacto e quantidade de adsorvente para a remoção de óleo em emulsões óleo-água, tendo como adsorventes os cabelos liso e o

cresto, o presente trabalho prevê quatro (4) etapas principais, nomeadamente: (1) Revisão bibliográfica; (2) Aquisição do material; (3) Trabalho laboratorial; e (4) Elaboração do relatório final.

A revisão bibliográfica compreenderá três (3) tópicos: (1) Petróleo e derivados: visão geral sobre o surgimento do petróleo, formas de obtenção dos seus derivados, com destaque para a gasolina e gasóleo, e casos de poluição marítima causada por este poluente; (2) Adsorção: factores que a influenciam, isoterma, cinética e adsorventes implementados para limpeza de derramamento de petróleo e/ou derivados e (3) Cabelo humano: propriedades que permitem que seja adsorvente e técnicas de caracterização do mesmo.

A aquisição do material, etapa necessária e incontornável do presente trabalho, dá-se pela recolha de cinco (5) materiais essenciais: água, cabelos liso e cresto e óleos diesel e gasolina. A água será recolhida na praia do Costa do Sol, os cabelos em salões da Cidade e Província de Maputo e os óleos nas bombas de abastecimento da Província de Maputo.

O trabalho laboratorial, a ser realizado nos Laboratórios do departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane, terá como partida a preparação do adsorvente, seguida da segunda fase que é a preparação das amostras. Subsequentemente serão feitas as análises que determinam a capacidade adsorptiva do cabelo:

- Efeito do tempo de contacto;
- Efeito da quantidade de adsorvente.

O relatório final, que é a última etapa, consistirá na compilação das informações teóricas e os resultados obtidos pelas experiências laboratoriais realizadas, para que, após a análise e discussão dos mesmos, conclusões possam ser identificadas, extraídas e relatadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PETRÓLEO E DERIVADOS

O material orgânico depositado no fundo do mar, após ser submetido por milhões de anos à altas pressão e temperatura, transformou-se resultando em substâncias ricas em carbono denominadas combustíveis fósseis (Turgeon e Morse, 2023). Um destes combustíveis é o petróleo, líquido encontrado em formações rochosas porosas da crosta terrestre (Petruzzello, 2023), com cor preta, como ilustra a Figura 1, podendo também ser castanha escura, castanha, amarelada, avermelhada ou esverdeada, consoante as composições químicas existentes no mesmo (Turgeon e Morse, 2023).

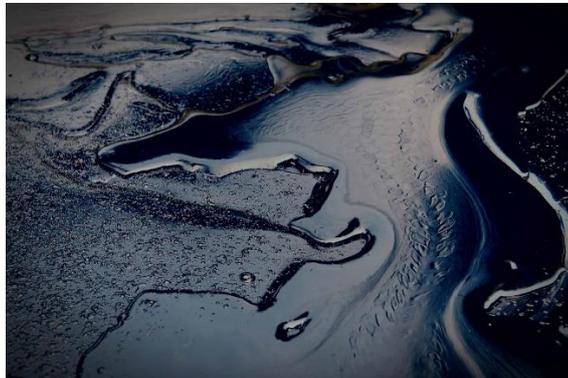


Figura 1: Petróleo (Fonte: Larsson, 2023).

Segundo Turgeon e Morse (2023) o petróleo é composto por hidrocarbonetos, carbono (aproximadamente 85%) e hidrogénio (aproximadamente 13%), outros elementos como o oxigénio (1%), nitrogénio (0.5%), enxofre (0.5%) e outros metais como o ferro, níquel e cobre (abaixo de 0.1%). As aplicações deste, no estado bruto, são limitadas pela existência dos diferentes hidrocarbonetos, optando-se então pela separação dos mesmos por um processo denominado refinação do petróleo (Ashraf e Aftab, 2012).

A Petruzzello (2023) afirma que a refinação do petróleo compreende três (3) passos: (1) Destilação fraccionada: separação dos diferentes tipos de hidrocarbonetos; (2) Processamento químico: conversão dos hidrocarbonetos separados em produtos mais desejáveis e (3) Purificação dos produtos: remoção das impurezas.

Conforme Ashraf e Aftab (2012), a destilação fraccionada ocorre devido ao facto de diferentes substâncias, no presente caso hidrocarbonetos, atingirem o ponto de ebulição à diferentes temperaturas. O petróleo passa, inicialmente, por um forno que o aquece

até atingir, aproximadamente, 600 °C, passando a ser uma mistura maioritariamente em fase gasosa. A mistura entra pela base da coluna de destilação, exibida nas Figura 2 e Figura 3, que possui pratos com aberturas que permitem a passagem do vapor que sobe pela coluna. Ao encontrar os pratos à diferentes alturas e temperaturas o vapor arrefece, permitindo que se forme um condensado quando a substância atinge a sua temperatura de ebulição, sendo de seguida retirada e submetida, quando necessário, à processos químicos subsequentes.



Figura 2: Coluna de destilação (Fonte: Refining, s.d.).

A gasolina, uma mistura complexa de hidrocarbonetos, é um produto da destilação fraccionada do petróleo, produzido originalmente pela fracção de nafta e actualmente, de modo a se alcançar a demanda, por processos químicos que convertem outras fracções que aumentam o seu rendimento (Hendrikse et al., 2016). A Figura 3 ilustra o prato e a temperatura que a gasolina é recolhida.

O gasóleo ou diesel, como comumente designado, é obtido directamente da corrente de 170 à 360 °C, como ilustra a Figura 3 (Hendrikse et al., 2016).

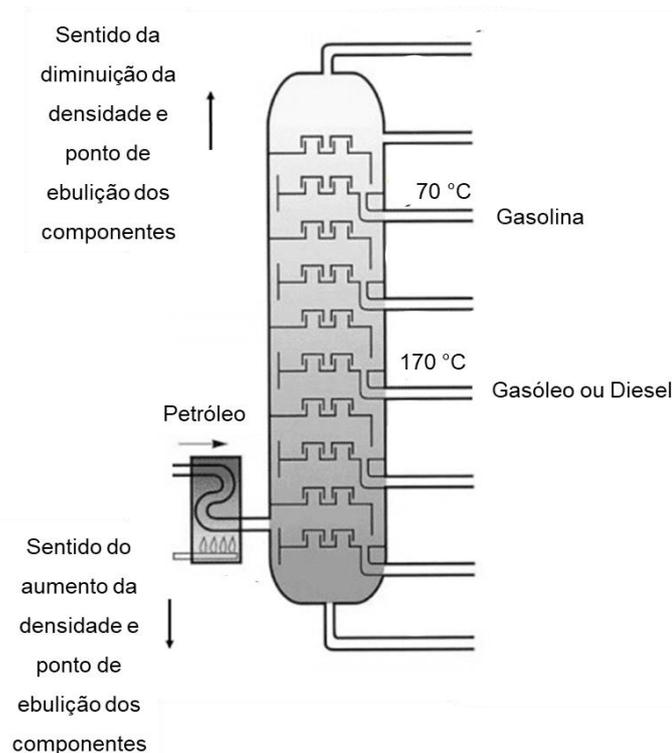


Figura 3: Diagrama de coluna de destilação fracionada (Fonte: Adaptado de Basic Petroleum Refining, Chemistry Tutorial, s.d.).

2.1.1. Óleo combustível como poluente marítimo

A indispensabilidade do petróleo, que origina produtos usados no abastecimento de automóveis, navios e outros veículos, resulta na crescente criação de locais para a sua extração e formas que permitam transportá-lo, factos que vêm causando cada vez mais derramamentos ao longo dos anos (Rafferty, 2023), com destaque para os seguintes cinco (5) casos:

- i. Em 1991 registou-se o pior caso de derramamento de petróleo da história, denominado derramamento da Guerra do Golfo, onde o exército iraquiano sabotou parte dos poços petrolíferos dos Emirados, que se estima ter causado a perda de 700000 à 900000 toneladas de petróleo, culminando na morte de populações de peixes, aves marinhas e tartarugas (*Gulf War*, 2007). Da quantidade de óleo derramada, parte evaporou e acima de um milhão de barris foram recuperados pelo uso de *skimmers* (Krupp, 1997).
- ii. A explosão da Deepwater Horizon, ocorrida em 2010, para além de ter ocasionado a morte de 11 trabalhadores e ferimento de outros 17, derramou 210 milhões de galões de petróleo no Golfo do México e vitimou mamíferos marinhos, tartarugas marinhas, aves, peixes e outras espécies que sofreram, desde então, novas

consequências para a saúde (Farrell, 2023). Para impedir que o óleo chegasse à costa, foram implementadas três estratégias no mar, *skimmers*, dispersantes químicos e queima *in-situ*, das quais a primeira permitiu a recuperação de 13 mil metros cúbicos de emulsão água-óleo, e três estratégias em terra, uso combinado de barreiras e absorventes e remoção manual e mecânica (*Deepwater Horizon*, 2010).

- iii. Ixtoc I, uma plataforma *offshore*, explodiu em 1979 derramando uma quantidade de até 140 milhões de galões de petróleo (Rafferty, 2023). Para a recuperação do óleo foram colocadas barreiras e absorventes, mas também foram usados dispersantes químicos para controlar a mancha de óleo (Jernelov e Lindén, 1981).
- iv. Em 1978 o petroleiro Amoco Cadiz colidiu em rochas provocando um derramamento de cerca de 230 mil toneladas de petróleo bruto na costa britânica. Foram estudadas várias técnicas de limpeza deste óleo: queima *in-situ*, rejeitada por se considerar que a quantidade não abrangida pela técnica fosse continuar a perigar de forma excessiva; barreiras usadas, com êxito, para a protecção de uma baía, e sem sucesso para a protecção de dois rios devido às condições meteorológicas que as destruíram; *skimmers* de diferentes tipos, técnica ineficaz devido às plantas marinhas que bloqueavam os equipamentos; remoção manual e mecânica em praias; alguns absorventes foram testados e rejeitados, uma vez que os mais leves voavam com o vento e os mais pesados necessitavam de energia manual; dispersantes químicos foram usados em locais que não afectassem a biodiversidade; fertilizantes para que ocorresse a biorremediação foram sugeridos, mas tal técnica não foi estudada pelo fraca possibilidade de análise laboratorial e água quente à alta pressão foi também usada e produziu resultados satisfatórios (Bellier e Massart, 1979).
- v. O Torrey Canyon, um navio petroleiro, colidiu em rochas e afundou em 1967 na costa inglesa, derramando 100 mil toneladas de petróleo e ocasionando a morte de 15 mil aves e mamíferos marinhos. Este caso ganhou notoriedade pela forma exagerada do uso da técnica de limpeza, esta que gerou ainda mais danos às condições ecológicas. O plano inicial em benefício do turismo, de quebrar o óleo e permitir que este se dispersasse, foi alcançado, porém, o uso de mais de 2 milhões de galões de dispersantes químicos aumentou a quantidade de morte de espécies e afectou desde pequenos animais invertebrados à mamíferos marinhos que entravam em contacto com tais químicos. Foram necessários 13-15 anos

para que as áreas tratadas fossem recuperadas, período 5 vezes mais longo quando comparado às áreas que o óleo foi disperso naturalmente (Bell e Cacciottolo, 2017).

Uma das rotas marítimas de petróleo bruto tem origem no médio oriente e chega à Europa através do Cabo da Boa Esperança (*Transporting Oil by Sea*, 2015), fazendo com que o Canal de Moçambique fique vulnerável à acidentes de derramamento de petróleo e/ou seus derivados como foi visto no caso do petroleiro Katina P.

Katina P, um petroleiro que viajava de Venezuela ao Golfo Pérsico, após ser atingido por ondas gigantes ao largo de Moçambique, quebrou-se ao meio, afundou e derramou a sua carga de 66700 toneladas na totalidade no Oceano Índico, onde, da mesma, cerca de 500 toneladas poluíram a costa moçambicana. Este acidente impactou negativamente o país à nível sócio-económico, uma vez que a área afectada era explorada para alimentação e comércio (*Katina P*, 2012).

Um caso recente de derramamento de petróleo ocorreu no porto da Beira, situado no centro do país, província de Sofala, no bairro da Munhava, onde uma conduta de combustível diesel rompeu-se, espalhando o líquido que foi parcialmente recolhido ilegalmente pela população (“MIREME Cria Comissão de Inquérito Para Apurar As Causas Do Derrame de Combustível No Porto Da Beira,” 2023).

No norte do país, na província de Cabo Delgado, foi estimado que cerca de 10 mil litros de combustível, que se acredita ser gasóleo, foram derramados na Baía de Pemba, o que contaminou os solos aquando da recolha feita pela população (*Que Impactos Terá Derrame de Combustível Na Baía de Pemba?*, 2021).

2.1.2. Métodos de contenção e limpeza de combustível derramado no mar

Como forma de contornar os impactos negativos que se possam registar após um derramamento, têm sido aplicadas metodologias que dependem, essencialmente, das quatro (4) respostas pretendidas do óleo: (1) Contenção; (2) Recuperação; (3) Dispersão e (4) Consumo (*How to Clean Oil Spills - 14 Unique Methods*, 2022).

As barreiras, uma técnica de contenção, impedem que o óleo se espalhe e garante que seja mantido confinado. São geralmente usadas junto de métodos de recuperação, *skimmers*, adsorventes ou absorventes (Agarwal, 2021).

A biorremediação ou biodegradação, técnica de consumo, é um procedimento demorado que consiste no uso de microrganismos vivos, como fungos, bactérias ou algas, que se alimentam do petróleo transformando-o em biomassa, água, dióxido de carbono e outros compostos (Szewczyk, 2011). A queima *in-situ*, também de consumo, é um método extremamente eficaz que consiste na queima do óleo no local onde este tenha sido derramado, sendo capaz de remover de 100 à 300 toneladas do óleo por hora (Al-Majed et al., 2012).

Os dispersantes químicos são um método de dispersão que emprega substâncias que desintegram o óleo, permitindo que o mesmo se solubilize na água (*How to Clean Oil Spills - 14 Unique Methods*, 2022).

Skimmers, método de recuperação, são filtradores que removem mecanicamente o óleo que pode ser recuperado posteriormente (Agarwal, 2021). O uso de absorventes ou adsorventes é um método que emprega materiais lipofílicos e hidrofóbicos que são colocados por cima da mancha de óleo e colectados após o término da operação para a qual sejam aplicados. Estes, na maioria, permitem a sua reutilização do material e recuperação do óleo (Al-Majed et al., 2012).

Al-Majed et al. (2012) informa ainda que a implementação das técnicas pode depender de três (3) factores: (1) condições do mar: condições da maré, comprimento e período das ondas; (2) direcção e velocidade do vento; (3) Temperatura e condições atmosféricas.

2.2. ADSORÇÃO COMO MÉTODO DE LIMPEZA

O processo que ocorre em uma interface entre duas fases, sistema líquido-líquido, gás-sólido, gás-líquido ou líquido-sólido, é denominado “adsorção” quando há acúmulo de substâncias na superfície. Em sistemas sólido-líquido, onde o sólido é exposto à fase fluída, há enriquecimento de uma ou mais espécies do material líquido na interface (da Silva, 2005). Na Figura 4 são encontrados os elementos do processo de adsorção que são definidos na Tabela 1.

Tabela 1: Terminologia usada para intervenientes do processo de adsorção (Fonte: Rouquerol et al., 1999).

Terminologia	Definição
Adsorvente	Material sólido onde ocorre a adsorção
Adsorvato	Substância no estado adsorvido
Adsorbato	Substância a adsorver (no estado fluido)

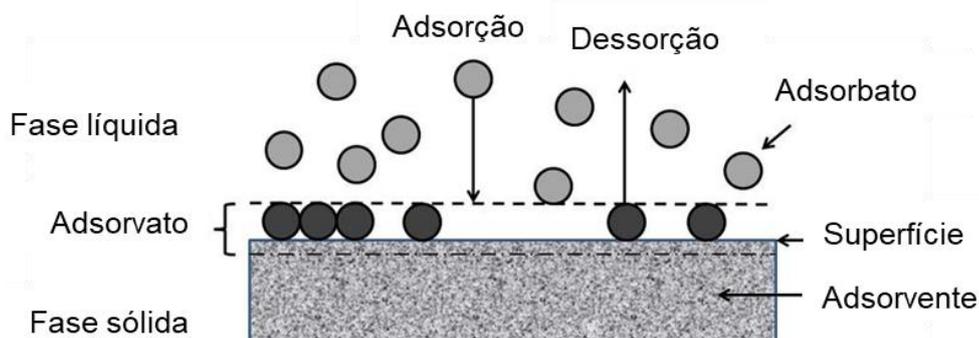


Figura 4: Componentes do processo de adsorção (Fonte: Adaptado de J. Sun, 2014).

A atracção da fase líquida à interface ocorre devido à existência de interações na superfície do adsorvente que podem ser processadas de dois modos distintos: fisissorção ou adsorção física e quimissorção ou adsorção química (Kecili e Hussain, 2018). A Tabela 2 contém as principais diferenças destes mecanismos.

Tabela 2: Comparação da adsorção física e química (Fonte: da Silva, 2005; Kecili e Hussain, 2018).

Fisissorção	Quimissorção
Acção de forças Van der Waals	Ocorrência de ligações químicas
Reversível	Irreversível
Temperaturas usualmente baixas	Temperaturas elevadas
Não necessita de energia de activação	Necessita de energia de activação

2.2.1. Factores que influenciam na adsorção

O fenómeno de adsorção pode ser afectado por sete (7) efeitos, a saber: (1) Área superficial do adsorvente; (2) Concentração inicial de adsorbato; (3) Potencial

Hidrogeniónico (pH); (4) Quantidade de adsorvente; (5) Temperatura; (6) Tempo de contacto e (7) Velocidade de agitação.

1) Área superficial do adsorvente

De acordo com da Silva (2005), a área total disponível para a adsorção, também designada por área superficial específica, é de extrema importância dado que este fenómeno ocorre na superfície. A avaliação da influência deste factor é feita diminuindo o tamanho das partículas de adsorvente, mantendo a massa, e tendo em conta a porosidade do material.

2) Concentração inicial de adsorbato

A realização de experiências que seja variada a concentração inicial de adsorbato permite estabelecer a quantidade máxima que possa ser adsorvida em uma massa fixa de adsorvente, assim, quanto maior esta for, mais moléculas competem para ser adsorvidas (da Silva, 2005).

3) pH

Conforme Ewis et al. (2020), a variação do pH influencia na carga da superfície, na estabilidade do adsorvente e na estrutura do adsorbato, portanto, alterá-lo pode diminuir ou aumentar a atracção do adsorbato com o adsorvente.

4) Quantidade de adsorvente

O aumento da quantidade de adsorvente resulta no aumento de lugares disponíveis para a adsorção, porém, a mesma por unidade de massa de adsorvente pode diminuir devido à interferência causada pela interacção desses lugares activos (Iftekhar et al., 2018).

5) Temperatura

A difusão da fase fluída depende da temperatura, pois, o aumento da mesma diminui a viscosidade da solução, aumentando assim a velocidade na qual as moléculas de adsorbato difundem-se. Portanto, o aumento da temperatura melhora as difusões externa, do meio à superfície do adsorvente, e interna, da superfície ao interior dos poros (da Silva, 2005).

6) Tempo de contacto

Segundo Ifelebuegu et al. (2015), este estudo, que também permite determinar o tempo de equilíbrio, estima que haja um aumento rápido da quantidade adsorvida no início da experiência devido à existência de lugares activos disponíveis. A indisponibilidade desses lugares activos resulta no gradual decréscimo da quantidade adsorvida até que se atinja o equilíbrio.

7) Velocidade de agitação

O aumento da velocidade de agitação resulta na diminuta resistência à difusão externa, aumentando a possibilidade de ocorrência da adsorção (da Silva, 2005).

2.2.2. Determinação da concentração em soluções

A espectrofotometria UV-Vis é um método analítico instrumental que mede os comprimentos de onda das luzes ultravioleta e visível que são absorvidas ou transmitidas por uma amostra, sendo estes comparados aos obtidos no branco². Os dados obtidos ao usar esta técnica são, comumente, apresentados em gráficos de absorbância, no eixo das ordenadas, e comprimento de onda, no eixo das abcissas, onde a leitura é feita no pico mais alto por este assegurar máxima sensibilidade (Tom, 2021). A Figura 5 ilustra os comprimentos de onda do espectro electromagnético, destacando a banda de luz visível.

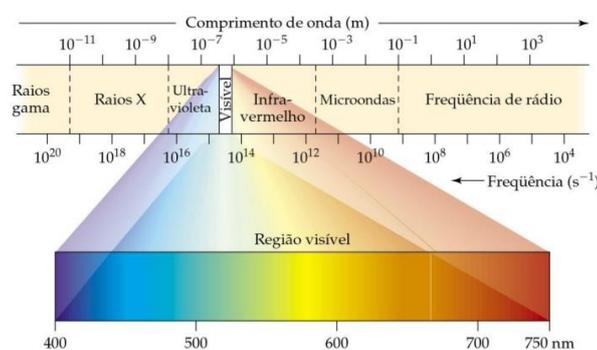


Figura 5: Espectro electromagnético (Fonte: Universidade Federal de Juíz de Fora).

Segundo da Silva (2005), a absorbância é proporcional ao comprimento do caminho óptico e à concentração das espécies que absorvem, relação essa que é descrita pela Lei de Beer-Lambert, Equação 1, usada para a obtenção da concentração de substâncias que parte pelo traçado de uma curva de calibração:

² Solvente puro, que contém os constituintes do sistema, excepto a amostra a ser estudada, usado para calibragem.

$$A = \varepsilon \times L \times c$$

Equação 1

Onde ε é a absorptividade molar, L o caminho óptico e c a concentração da espécie.

O espectrofotómetro UV-Vis é composto, essencialmente, por cinco (5) componentes, como demonstra a Figura 6: (1) fonte de luz; (2) selector que permite a passagem apenas da luz pretendida; (3) cubeta; (4) detector e (5) processador electrónico (Souza, 2018).

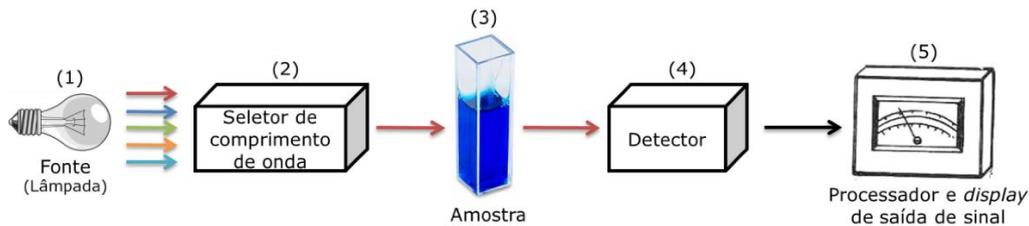


Figura 6: Componentes do espectrofotómetro UV-Vis (Fonte: Souza, 2018).

A determinação da concentração pode também ser feita por métodos analíticos clássicos pela equação abaixo:

$$C_0 = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 10^6 = \frac{\rho_{\text{soluto}} \times V_{\text{soluto}}}{\rho_{\text{solução}} \times V_{\text{solução}}} \times 10^6$$

Equação 2

A densidade que permite calcular a equação acima, dentre diversos métodos, pode ser determinada pela picnometria medindo as massas dos líquidos em um picnómetro de volume conhecido e aplicando a fórmula abaixo (*Pycnometer: Meaning, Types, Applications and Other Details*, 2023):

$$\rho_{\text{líquido}} = \frac{\text{massa do picnómetro com o líquido} - \text{massa do picnómetro vazio}}{\text{volume do picnómetro}}$$

Equação 3

2.2.3. Isotermas de adsorção

Em adsorção, um sistema diz-se estar em equilíbrio quando não há mudanças líquidas nas concentrações do adsorvato e do adsorbato. Este equilíbrio, que representa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, é apresentado por gráficos denominados isotermas de adsorção (da Silva, 2005).

- Isoterma de Langmuir

Como descrito em Kecili e Hussain (2018), possui quatro (4) assunções: (1) A adsorção ocorre em lugares activos específicos que estão localizados na superfície do adsorvente; (2) Todos os lugares de adsorção na superfície do adsorvente são idênticos e homogêneos; (3) Ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente e (4) Não há interacção entre as moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente.

Este modelo é descrito pela Equação 4 e seu modelo linear Equação 5. Para determinar a favorabilidade da isoterma usa-se a Equação 6.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$

Equação 4

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \times C_e$$

Equação 5

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_0)}$$

Equação 6

C_e e q_e são as concentrações de equilíbrio do soluto nas fases líquida e sólida, respectivamente. K_L , denominada constante de equilíbrio de Langmuir, relacionada à adsorvidade do adsorbato, $q_{m\acute{a}x}$ à capacidade máxima de adsorção e C_0 à concentração inicial do adsorbato. R_L pode assumir quatro (4) possibilidades: (1) maior que 1 quando desfavorável; (2) igual à 1 quando linear; (3) $0 < R_L < 1$ quando favorável e (4) igual à 0 quando irreversível (da Silva, 2005; Ewis et al., 2020).

- Isoterma de Freundlich

Este modelo, usado em casos de adsorção em superfícies heterogêneas e em casos de formação de multicamadas de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente, é descrito pela Equação 7 e é expresso, linearmente, na Equação 8 (da Silva, 2005; Okiel et al., 2011).

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

Equação 7

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e$$

Equação 8

K_F e n são constantes empíricas, onde a primeira representa a adsorvidade do adsorbato e a segunda indica a heterogeneidade da superfície. O coeficiente de correlação R^2 permite avaliar o melhor ajuste dos dados, portanto, quanto mais próximo à 1, melhor foi aplicado o modelo de isoterma (da Silva, 2005).

- Isoterma de Temkin

Kecili e Hussain (2018) descreve que este modelo considera o efeito do calor da adsorção que decresce devido à interação entre as moléculas adsorvidas na superfície. É expresso pela equação abaixo:

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \times \ln(A \times C_e)$$

Equação 9

Onde T é a temperatura, R a constante dos gases ideais, b_T a constante de Temkin e A é a constante de equilíbrio da adsorção.

- Isoterma de Dubinin–Radushkevich

Este método considera que a adsorção seja feita pelo enchimento dos poros do adsorbente e usada para descrever quantitativamente a adsorção de gases e vapores em adsorbentes microporosos (Alaqarbeh, 2021). É expresso pela equação abaixo:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \times \varepsilon^2$$

Equação 10

$$\varepsilon = R \times T \times \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Equação 11

Onde q_e é a quantidade adsorvida de moléculas por massa de adsorvente, q_m representa a capacidade adsortiva, β o coeficiente relacionado à energia de adsorção e ε , determinado pela

Equação 11, é o potencial de Polanyi (Kecili e Hussain, 2018).

2.2.4. Cinética de adsorção

A velocidade de retenção de um adsorbato na interface sólido-líquido é descrita pela cinética de adsorção (Musah et al., 2022), que permite a determinação e otimização das condições operatórias em projectos de maior escala (Ifelebuegu et al., 2015). A cinética de adsorção pode ser estudada implementando os seguintes modelos:

2.2.4.1. Pseudo primeira ordem

Este modelo considera a taxa de variação do adsorbato em um tempo específico da reacção como sendo directamente proporcional à diferença na concentração na qual o adsorbato é removido com o tempo (da Silva, 2005; Musah et al., 2022). Este comportamento é descrito pelo diferencial da equação de Lagergren abaixo:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_{obs} \times t$$

Equação 12

Onde q_e é a quantidade de adsorbato no equilíbrio, q_t a quantidade de adsorbato em um determinado tempo t e k_{obs} a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (da Silva, 2005).

2.2.4.2. Pseudo segunda ordem

Segundo Musah et al. (2022), este modelo é expresso pela seguinte equação:

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

Equação 13

Onde k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem.

As Equação 12 e Equação 13, que formam uma linha recta, permitem avaliar os dados através do parâmetro R^2 , uma vez que quanto mais próximo este for de 1, maior a probabilidade da adsorção ser do modelo aplicado (da Silva, 2005).

A capacidade de adsorção, q_e , aplicada tanto na determinação da isoterma como da cinética, é calculada através da equação abaixo:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V$$

Equação 14

Onde m e V são a massa do adsorvente e o volume da solução, respectivamente.

2.2.5. Adsorventes empregues na limpeza de derramamentos de petróleo e/ou derivados

Os adsorventes são usados para a limpeza e, em alguns casos, a recuperação do óleo. Estes podem ser separados em três (3) categorias: (1) adsorventes minerais inorgânicos: zeólitas (Muir e Bajda, 2016), carvão activado (Okiel et al., 2011) e argila organofílica (Carmody et al., 2007); (2) adsorventes orgânicos sintéticos: pós para pneus (Lin et al., 2008) e (3) adsorventes orgânicos naturais: bagaço de cana-de-açúcar (X. Sun et al., 2004), capoca (Xiang, 2011), casca de arroz (Al-Majed et al., 2012) e cabelo humano (Ifelebuegu et al., 2015; Xiang, 2011).

2.3. CABELO HUMANO COMO ADSORVENTE

De acordo com *Hair Bonds 101: What They Are and How to Repair Them*, (2022), o fio de cabelo humano que é constituído por água, lípidos e cerca de 65-95% de proteínas, sendo que a queratina se apresenta em maior quantidade, possui ligações de hidrogénio, salinas e covalentes (dissulfetos). Este é composto por três (3) estruturas como ilustra a Figura 7: (1) Cutícula: componente que cobre o fio, contendo uma camada externa fina, a epicutícula, composta por lípidos que formam uma região hidrofóbica; (2) Córtex: compreende a maior parte do fio de cabelo e (3) Medula (Velasco et al., 2009).

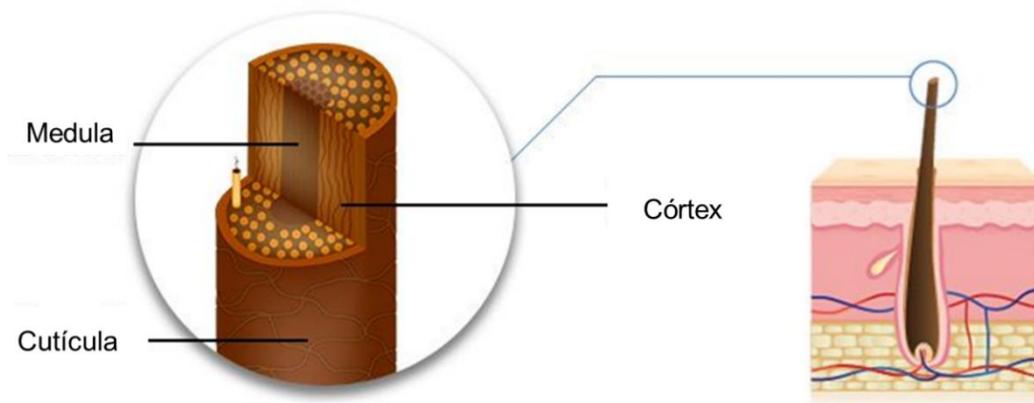


Figura 7: Composição do fio de cabelo humano (Fonte: Adaptado de Deshpande, 2019).

O cabelo humano, fisicamente, é distinguido e determinado pela curvatura do fio, originando então quatro (4) tipos, como exibidos na Figura 8:



Figura 8: Tipos de cabelo (Fonte: Adaptado de Cox, 2023).

Segundo Gupta (2014) o cabelo humano, por possuir alta eficiência como adsorvente de poluentes orgânicos e metais, foi aplicado em diferentes estudos de remoção de formaldeídos (Ghanbarnejad et al., 2014), fenóis (Banat e Al-Asheh, 2001), metais como Mercúrio (Queipo Abad et al., 2016), separação de emulsões óleo-água e remediação de derramamento de petróleo e/ou derivados (Ifelebuegu et al., 2015).

2.3.1. Reutilização do cabelo humano

Inicialmente o cabelo é submetido à uma lavagem para a retirada do óleo, onde são usadas água quente e fria, e é subsequentemente seco em um dessecador de onde pode, a posterior, ser reutilizado. Estudos feitos em (Ifelebuegu et al., 2015; Shah, 2020)

apontam que o mesmo possa ser reutilizado em quatro ciclos após cada processo de dessorção³.

2.3.1.1. Recuperação do óleo extraído do cabelo humano

Os métodos de compressão, centrifugação e extração líquido-líquido, sendo este último o mais usado, podem ser empregues na recuperação do óleo. O n-hexano, solvente comumente usado na extração (Ifelebuegu et al., 2015), permite a recuperação de até 98% do petróleo em casos em que o mesmo tenha sido derramado (Shah, 2020).

2.3.2. Caracterização do cabelo humano

A espectroscopia FTIR, sigla de *Fourier-Transform Infrared* que significa Infravermelho por Transformada de Fourier, é um método que determina a absorbância das ligações químicas, às quais é muito sensível, presentes na estrutura capilar através das ondas causadas pelas mesmas quando submetidas à banda de luz infravermelha (Pienpinijtham et al., 2018).

O espectroscópio, como mostra Figura 9, envia radiações para as amostras, na banda de luz infravermelha exibida em Figura 5, que depois de absorvidas, se possuírem moléculas ou estruturas químicas, criam um espectro com picos que representam cada uma dessas espécies (*FTIR Analysis*, 2015).

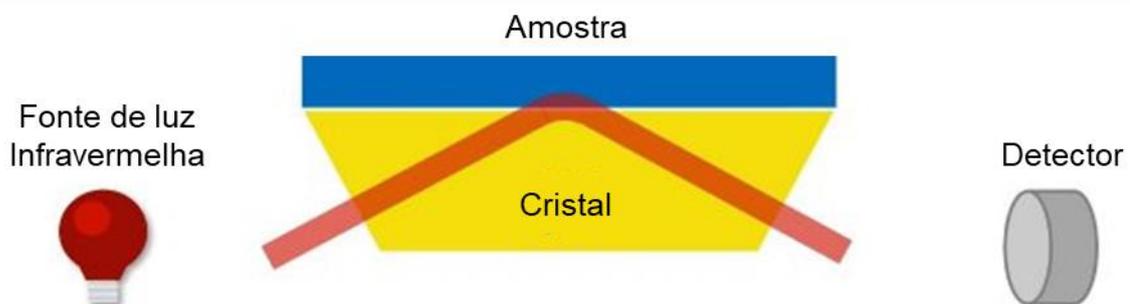


Figura 9: Componentes do espectroscópio IR (Fonte: Adaptado de O Que é Espectroscopia Infravermelha e FT-IR? Há Alguma Diferença?, s.d.).

³ Oposto da adsorção, ocorre quando uma substância é retirada da outra.

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

A tabela abaixo contém os materiais e equipamentos usados na preparação e caracterização dos adsorventes, preparação e tratamento das amostras e experiências realizadas.

Tabela 3: Lista de materiais e equipamentos.

Materiais	Equipamentos
Água do mar	Agitador magnético
Água	Balança analítica
Bacias	Cronómetro
Balão de Erlenmeyer	Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 60
Béqueres	Estufa de aquecimento e secagem Memmert
Cabelo liso	
Cabelo crespo	
Conta-gotas	
Cubeta de quartzo	
Emulsificante	
Garrafas plásticas	
Gasóleo	
Gasolina	
Luvas plásticas	
Picnómetro	
Pinça	
Pipeta	
Pipetador	
Plástico	
Provetas graduadas	
Sabão	
Vidro relógio	

Para a realização destas experiências foram necessários, essencialmente, três (3) materiais principais ilustrados em Figura 10: (1) Adsorvente: 99 g de cabelo crespo e 117 g de cabelo liso, foram colhidos em sete (7) salões, um da Província e seis da Cidade de Maputo; (2) Adsorbato: 5 l de gasóleo e 5 l de gasolina, foram adquiridos em uma bomba de abastecimento Galp Tangerina da Cidade da Matola e (3) Solvente: 35 l de água do mar obtidos na praia do Costa do Sol na Cidade de Maputo.

O emulsificante Tween 80, usado para homogeneizar as misturas, foi adquirido na Radchem (PTY) situado na África do Sul.



Figura 10: Água do mar, cabelo crespo, cabelo liso e combustível (da esquerda para a direita).

3.2. MÉTODOS

O processo de realização deste estudo é descrito pela Figura 11 que é composto por quatro (4) etapas, que iniciam com as preparações paralelas do adsorvente e das amostras e finalizam com a análise da cinética de adsorção.

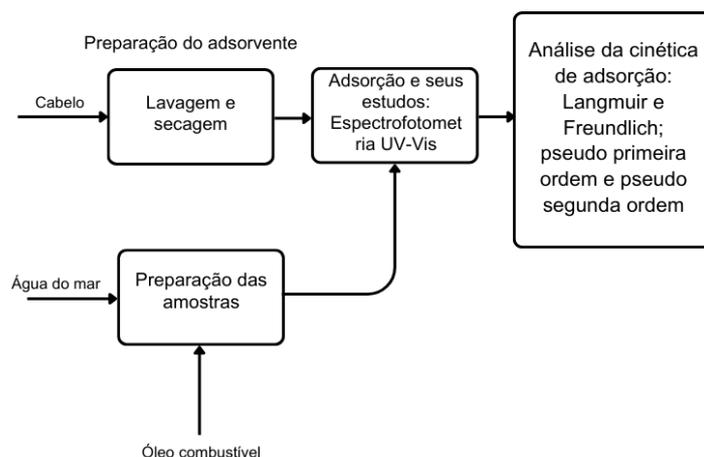


Figura 11: Diagrama das etapas de realização do projecto.

3.2.1. Preparação do adsorvente

Foi necessário, após adquirir cabelos liso e crespo, que se removesse qualquer substância estranha que pudesse ferir a integridade das experiências. Foram necessárias duas (2) bacias para lavagem do cabelo, feita com água quente e fria e sabão, onde foi posteriormente reservado limpo, colocado ao sol por 6 h e em uma estufa de aquecimento e secagem à 70 °C por 22 h de onde saiu como exibido em Figura 12.



Figura 12: Amostras de cabelo usadas na experiência de adsorção (Crespo - esquerda e Liso - direita).

3.2.2. Preparação das amostras

Inicialmente foram preparadas as soluções de emulsão padrão, adicionando 10 ml de gasolina e 2.5 ml de emulsificante ou 3 ml de gasóleo e 6 ml de emulsificante, medidos em provetas graduadas, em 100 ml de água do mar, obtendo uma concentração inicial de 65210.33 ppm e 22198.14 ppm, respectivamente, calculadas pela Equação 2 assegurando que fosse superior à 15 ppm como determinado em Decreto n.º 45/2006 de 30 de Novembro Do Regulamento Para Prevenção Da Poluição e Protecção Do Ambiente Marinho e Costeiro (2006). Em sequência as amostras foram diluídas em béqueres contendo 100 ml de água do mar, obtendo-se as seguintes concentrações usadas durante o processo de adsorção e construção da curva de calibração:

Tabela 4: Concentrações de gasolina e gásóleo nas amostras.

Concentrações de gasolina (ppm)	Concentrações de gásóleo (ppm)
6521.03	1331.89
1304.21	266.38
1043.37	213.10
912.94	173.15
652.10	133.19

O cálculo das concentrações passou pela determinação das densidades da água do mar, gasolina e gásóleo através da Equação 3, obtendo 0.980, 0.703 e 0.792 $\frac{g}{ml}$, respectivamente. A técnica usada para a obtenção destas foi a picnometria, medindo-se as massas do picnómetro vazio e do picnómetro com os líquidos, como ilustrado em Figura 13.

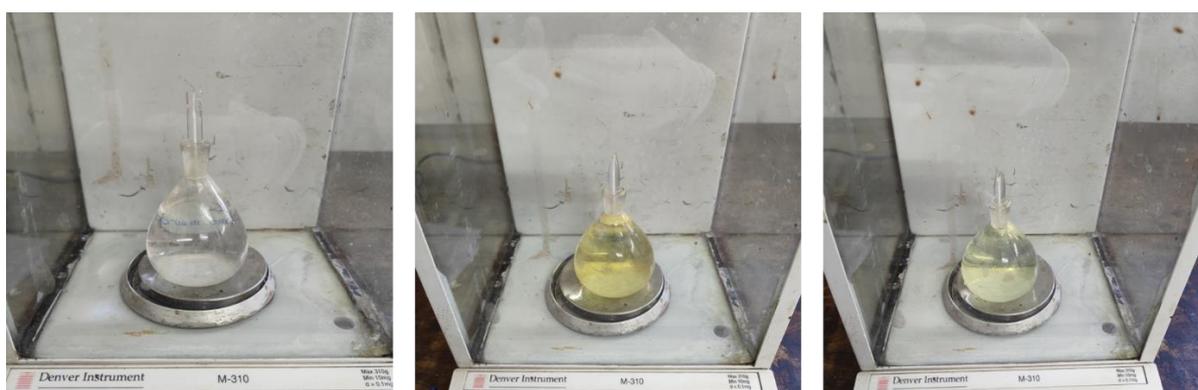


Figura 13: Determinação das massas do picnómetro com água do mar, gasolina e gásóleo (da esquerda para a direita).

3.2.3. Determinação do comprimento de onda

O uso do espectrofotómetro UV-Vis é dependente do comprimento de onda, ou seja, é necessário que se determine em qual comprimento o aparelho é mais sensível de detectar tanto a gasolina como o gásóleo emulsificado. Foi feita uma varredura, seguindo Middelburg et al. (2016), de 230 à 300 nm para a gasolina e 200 à 800 nm para o gásóleo e determinou-se o pico mais alto como sendo o comprimento de onda no qual as leituras de absorbância seriam feitas.

3.2.4. Construção da curva de calibração

A preparação desta curva passou pela diluição de soluções, partindo das soluções padrão, e determinação da absorbância das mesmas, através do espectrofotómetro UV-Vis, nos comprimentos de onda encontrados em 3.2.3, achando assim a recta que auxilia na determinação das concentrações após a adsorção.

3.2.5. Estudo do efeito do tempo de contacto

Nesta primeira experiência 1.0 g de cabelo crespo ou 1.5 g de liso, medidos na balança analítica, foram colocados nas amostras onde, com auxílio do agitador magnético, houve agitação à 500 rpm até que se atingisse o tempo de equilíbrio. Nos minutos 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 parte da amostra foi colocada em uma (1) cubeta de quartzo e analisada no espectrofotómetro UV-Vis onde foram lidas as absorbâncias. Luvas plásticas foram necessárias aquando da colocação da cubeta no aparelho para que não houvesse interferência nos dados obtidos.

3.2.6. Estudo do efeito da quantidade de adsorvente

Os pedaços de cabelo, divididos em porções de 0.5 à 3.0 g medidas pela balança analítica, foram colocados separadamente nas amostras e posteriormente agitados pelo agitador magnético pelo tempo determinado em 3.2.5 como sendo de equilíbrio. Para cada quantidade de cabelo foi feita uma análise, por intermédio das absorbâncias, no espectrofotómetro UV-Vis. Pelas variações quantitativamente sensíveis a cada medição, o cabelo foi manejado com o auxílio de uma pinça.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As soluções padrão com concentrações de 65210.33 ppm e 22198.14 ppm de gasolina e gasóleo, respectivamente, foram diluídas originando as concentrações da Figura 14.



Figura 14: Amostras usadas na construção da curva de calibração (A - Gasolina e B - Gasóleo).

As amostras da Figura 15, de concentração 1304.21 ppm de gasolina e 133.19 ppm de gasóleo, foram usadas para realizar as experiências de avaliação do efeito do tempo de contacto e quantidade de adsorvente.

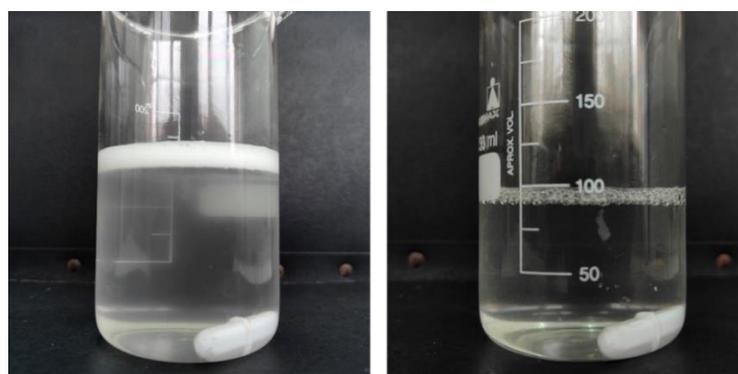


Figura 15: Amostras emulsificadas (Gasolina – esquerda e Gasóleo – direita).

4.2. DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Após realizar a medição das absorvâncias em cada um dos comprimentos de onda mencionados em 3.2.3, obtiveram-se os dados descritos na tabela abaixo:

Tabela 5: Dados de absorvâncias à diferentes comprimentos de onda.

n°	Comprimento de onda (λ)	Absorvâncias		
		Branco	Gasolina	Gasóleo
1	200,00	2,9694		0,6263
2	210,00	1,8525		1,815
3	220,00	0,356		3,3547
4	230,00	0,186	0,9958	3,4834
5	240,00	0,2146	1,4228	3,3328
6	250,00	0,1508	0,6699	2,2262
7	260,00	0,1437	0,5435	0,4732
8	270,00	0,1387	0,4328	
9	280,00	0,1315	0,2465	
10	290,00	0,1256	0,1853	
11	300,00	0,1171	0,1456	0,1754
12	340,00	0,0936		0,1235
13	380,00	0,0737		0,0721
14	500,00	0,0522		0,0927
15	600,00	0,0502		0,0888
16	700,00	0,0421		0,0842
17	800,00	0,0445		0,0798

O comprimento de onda máximo usado nas experiências subsequentes, como ilustra a Figura 16, foi de 240 nm para a gasolina e 230 nm para o gasóleo.

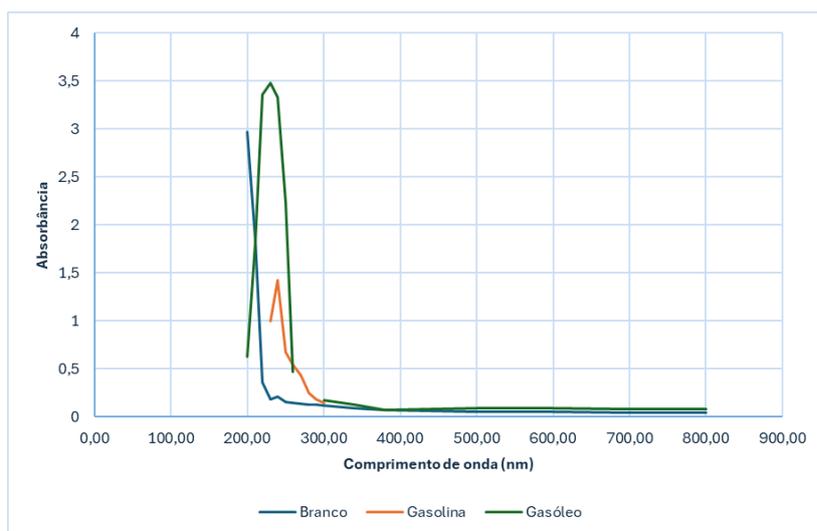


Figura 16: Varredura de comprimentos de onda.

4.3. ANÁLISE DA EMULSÃO GASOLINA-ÁGUA

4.3.1. Curva de calibração

A leitura no espectrofotómetro UV-Vis, feita à 240 nm de comprimento de onda, originou a curva da Figura 17 com os dados do anexo da Tabela A 1-1.

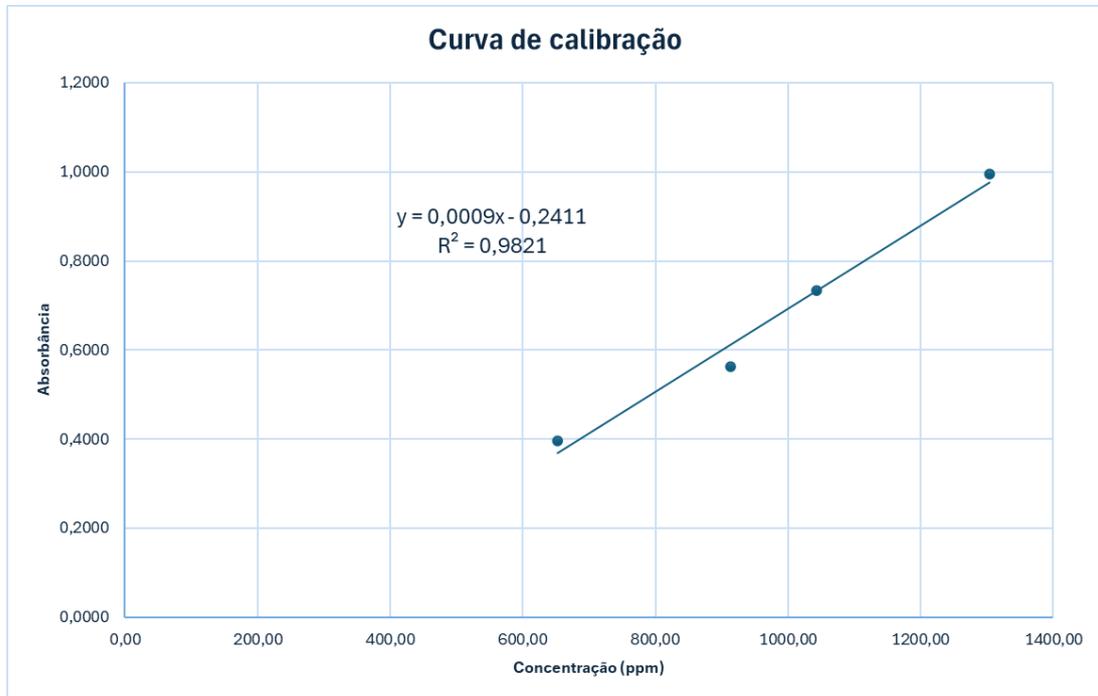


Figura 17: Curva de calibração da solução de gasolina emulsificada.

4.3.2. Estudo do efeito do tempo de contacto

Como forma de estabelecer o tempo necessário para a máxima remoção de gasolina com concentração inicial de 1304.21 ppm, a quantidade de óleo adsorvida por grama de cabelo crespo ou cabelo liso foi estudada em função do tempo de agitação como indicam as Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6: Efeito do tempo de contacto na quantidade de gasolina adsorvida por grama de cabelo crespo.

Tempo (min)	Absorbância média	Ce (ppm)	Óleo Residual (%)	Óleo Adsorvido (%)	q_e (mg/g)
0	0.9954	1304.21	100%	0%	0.00
5	0.6788	879.07	67%	33%	42.51
10	0.5105	692.11	53%	47%	61.21
20	0.2691	423.85	32%	68%	88.04
30	0.2508	403.56	31%	69%	90.07
40	0.2374	388.67	30%	70%	91.55
50	0.2317	382.37	29%	71%	92.18

Registou-se o aumento evidente de óleo adsorvido com o aumento do tempo que as espécies se contactaram, tendo sido atingida uma remoção máxima de 71% após 50 min de agitação com o cabelo crespo, entretanto, é possível notar, através da Figura 18, que o equilíbrio foi atingido aos 30 min, onde 69% da quantidade de gasolina tinha sido adsorvida da emulsão.

Tabela 7: Efeito do tempo de contacto na quantidade de gasolina adsorvida por grama de cabelo liso.

Tempo (min)	Absorbância média	Ce (ppm)	Óleo Residual (%)	Óleo Adsorvido (%)	q_e (mg/g)
0	0.9954	1304.21	100%	0%	0.00
5	0.4314	604.19	46%	54%	70.00
10	0.3258	486.85	37%	63%	81.74
20	0.2753	430.74	33%	67%	87.35
30	0.2672	421.78	32%	68%	88.24
40	0.2628	416.85	32%	68%	88.74

Após 40 min de agitação com o cabelo liso 68% de gasolina foram removidos, notando-se, da Figura 18, que o equilíbrio foi registado aos 20 min, removendo 67% da quantidade inicial de gasolina da emulsão óleo-água nas condições operatórias propostas.

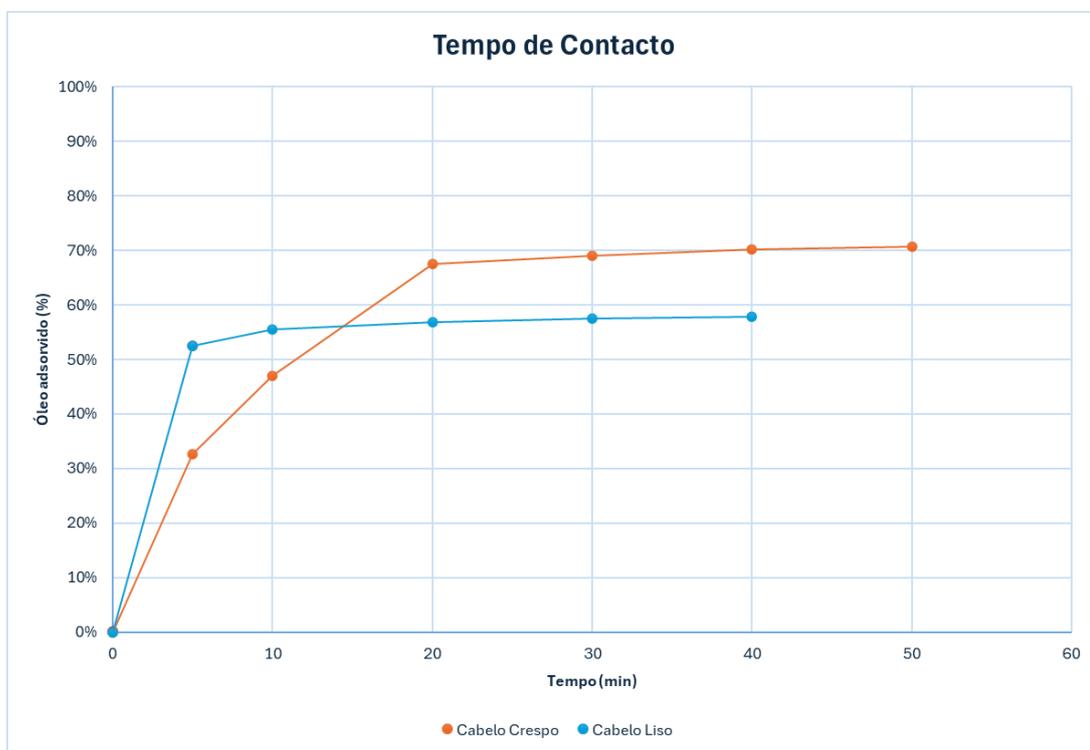


Figura 18: Efeito do tempo de contacto no percentual de gasolina adsorvido.

A Figura 18 apresenta a relação entre o percentual da quantidade de gasolina adsorvida e o tempo de contacto, indicando uma rápida adsorção nos primeiros 5 minutos, isto devido à disponibilidade de lugares activos que, com o passar do tempo, saturam.

Análises feitas com nano adsorventes de óxido de ferro/bentonite e cabelo humano, Ewis et al. (2020) e Ifelebuegu et al. (2015), respectivamente, adsorvendo diferentes tipos de óleo, o comportamento foi similar ao registado em Figura 18, tendo sido justificado ainda em Ifelebuegu et al. (2015) que o melhor desempenho do cabelo crespo é devido à sua natureza mais porosa e hidrofóbica que do cabelo liso.

4.3.3. Estudo do efeito da quantidade de adsorvente

O impacto da variação da quantidade de cabelo crespo e liso de 0.5 g à 3.0 g na remoção da gasolina é demonstrado nas Tabela 8 e Tabela 9, respectivamente.

Tabela 8: Efeito da quantidade de adsorvente na quantidade de gasolina adsorvida por grama de cabelo crespo.

Massa de Adsorvente (g)	Absorbância média	Ce (ppm)	Óleo Residual (%)	Óleo Adsorvido (%)	q_e (mg/g)
0.5	0.3507	514.56	39%	61%	157.93
1	0.2508	403.56	31%	69%	90.07
1.5	0.186	332.00	25%	75%	64.81
2	0.1697	313.48	24%	76%	49.54
2.5	0.1709	314.78	24%	76%	39.58
3	0.1531	295.04	23%	77%	33.64

É notável que, apesar do cabelo crespo ter garantido uma maior remoção de gasolina, a partir de 1.5 g a quantidade adsorvida passou a ser a mesma, isto pode ter sido devido à deficiente agitação promovida pelo equipamento que diminuía a área específica de adsorção.

Tabela 9: Efeito da quantidade de adsorvente na quantidade de gasolina adsorvida por grama de cabelo liso.

Massa de Adsorvente (g)	Absorbância média	Ce (ppm)	Óleo Residual (%)	Óleo Adsorvido (%)	q_e (mg/g)
0.5	0.4952	675.11	52%	48%	125.82
1	0.3703	536.33	41%	59%	76.79
1.5	0.275	430.74	33%	67%	58.23
2	0.2728	428.00	33%	67%	43.81
2.5	0.2135	362.15	28%	72%	37.68
3	0.1676	311.15	24%	76%	33.10

A tendência crescente na quantidade de óleo adsorvida pelo cabelo liso é expectável e foi registada usando nano adsorventes em Ewis et al. (2020) e cabelo humano em Ifelebuegu et al. (2015) devido ao aumento de lugares activos disponíveis.

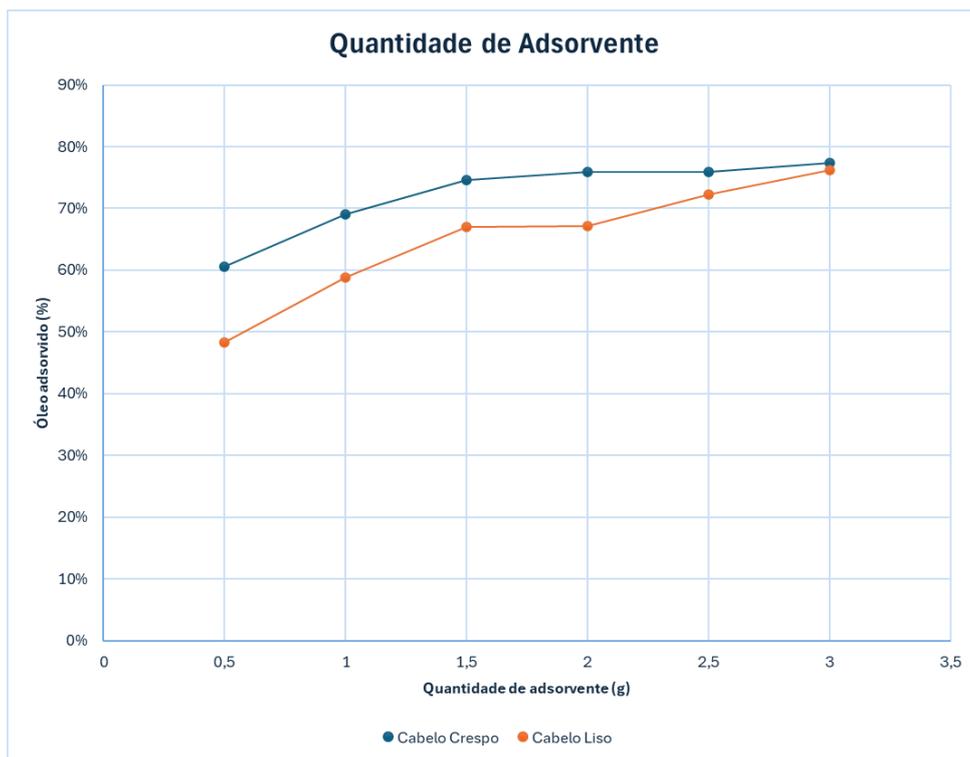


Figura 19: Efeito da quantidade de adsorvente no percentual de gasolina adsorvido.

Observando o comportamento da Figura 19, percebe-se que a quantidade adsorvida usando 2.0 g de cabelo liso apresenta um desvio, isto pode ter sido devido à um erro humano na preparação das amostras ou do equipamento na leitura das absorvâncias.

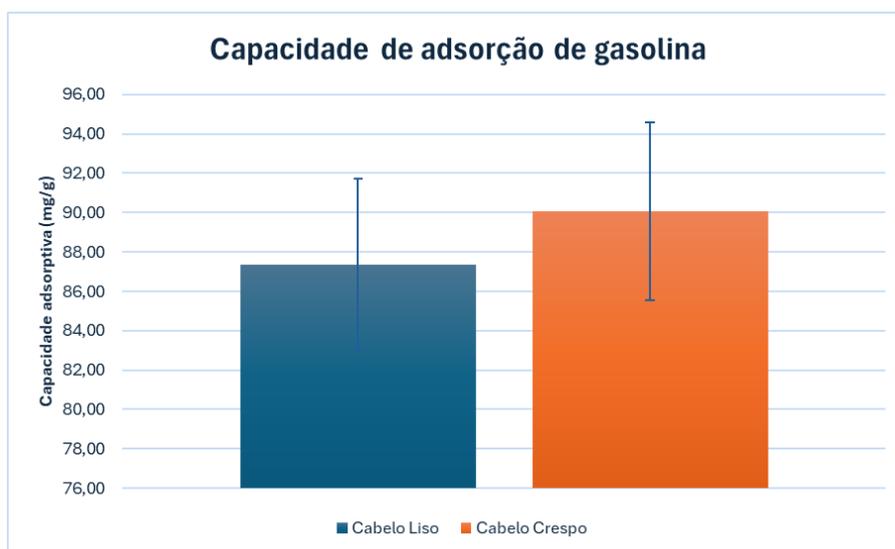


Figura 20: Capacidade de adsorção de gasolina pelos cabelos liso e crespo.

A Figura 20 ilustra a capacidade de adsorção de gasolina pelo cabelo humano realizada neste trabalho que é comparada à realizada em Ifelebuegu et al. (2015) e Ukotije-ikwut et al. (2016), onde o cabelo crespo adsorveu maior quantidade quando comparado ao cabelo liso.

4.3.4. Isoterma de adsorção

A afinidade entre a gasolina e o cabelo crespo ou liso foi estudada em dois (2) modelos de isotermas, Langmuir e Freundlich, aplicando as Equação 5 e Equação 8 para o traçado das Figura 21 e Figura 22, respectivamente, originando os parâmetros descritos na Tabela 10.

Os dados aplicados para o traçado das isotermas com o cabelo crespo são os anexados na Tabela A 2-2 e os do cabelo liso na Tabela A 3-2.

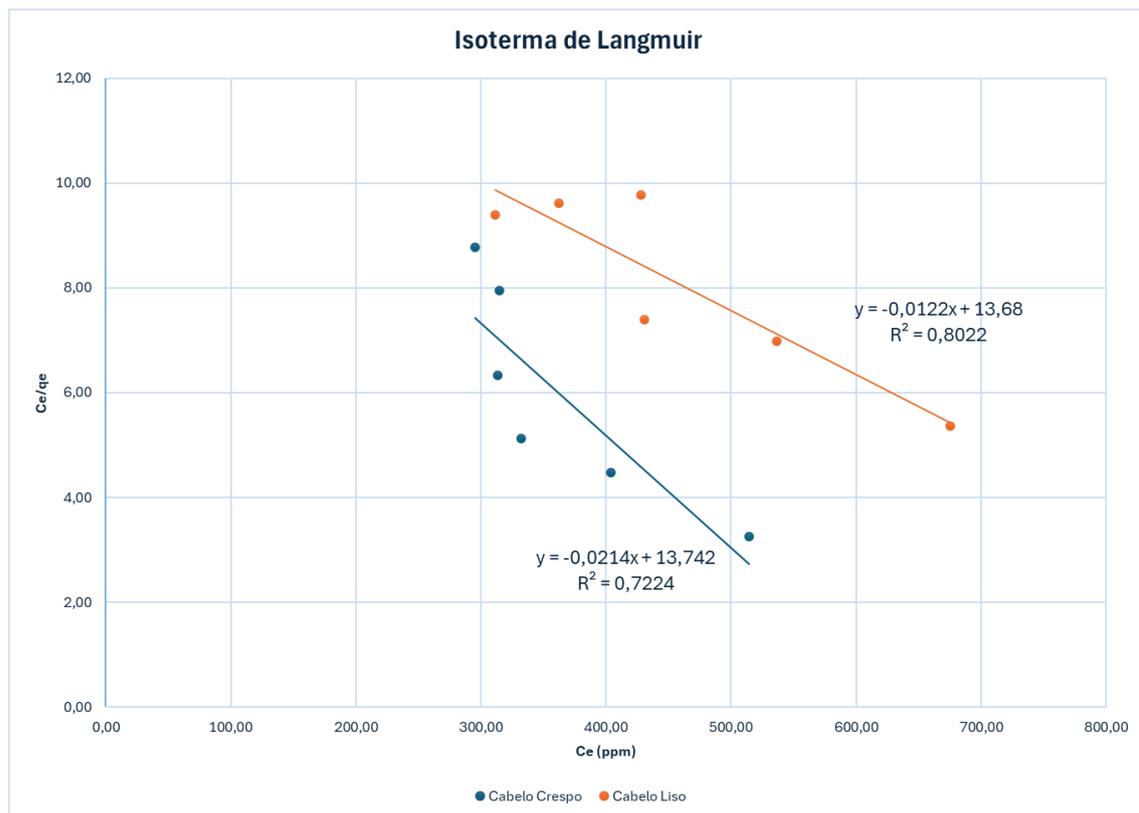


Figura 21: Isoterma de Langmuir da adsorção de gasolina.

Foi determinado, pela Equação 6, a não favorabilidade da isoterma de Langmuir para a adsorção de gasolina emulsificada, uma vez que os seus resultados não se adequam à mesma. Esta observação não é incomum, uma vez que usando cabelo humano para a adsorção de diferentes tipos de óleo em Ifelebuegu et al. (2015) e Ukotije-ikwut et al.

(2016), folhas de alface de água em Sánchez-galván et al. (2013) para a remoção de petróleo bruto, o mesmo comportamento foi registado.

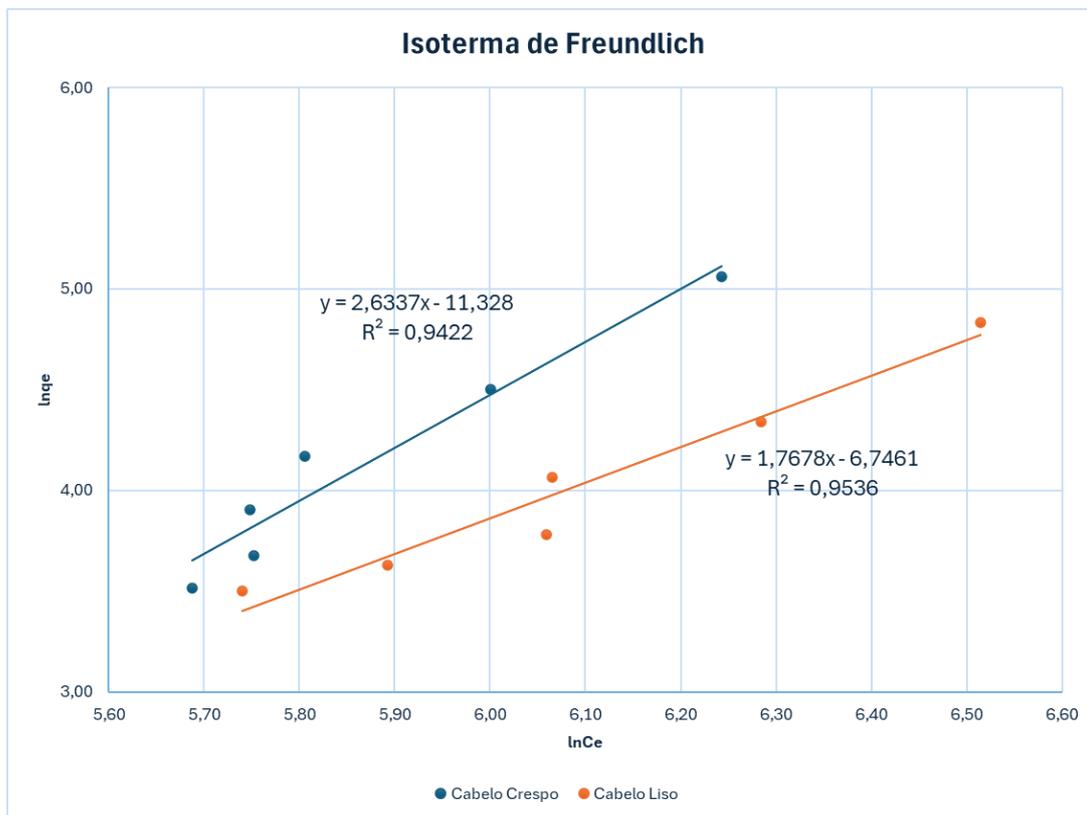


Figura 22: Isoterma de Freundlich da adsorção de gasolina.

A Tabela 10 indica um melhor enquadramento dos dados na Isoterma de Freundlich, indicando assim uma formação de multicamadas de gasolina nas superfícies dos cabelos crespo e liso e distribuição da mesma em lugares heterogêneos, o que retrata ter havido uma quimissorção. Este resultado foi obtido em Ifelebuegu et al. (2015) e Ukotije-ikwut et al. (2016), Ewis et al. (2020), Sánchez-galván et al. (2013), usando cabelo, nano adsorventes de óxido de ferro/bentonite e alface de água, respectivamente, na adsorção de diferentes tipos de óleo. Em Banat e Al-Asheh (2001), onde foi usado cabelo humano na adsorção de fenol, a isoterma de Freundlich foi também a que melhor se adequou, indicando a favorabilidade do cabelo humano pela quimissorção que pela fisissorção.

Tabela 10: Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de gasolina.

Modelo de Isoterma	Parâmetro	Crespo	Liso
Langmuir	$K_L (L/mg)$	-0.0016	-0.0009
	$q_{m\acute{a}x} (mg/g)$	-46.7290	-81.9672
	R_L	-0.9699	-6.1309
	R^2	0.7224	0.8022
Freundlich	$K_F \left(\frac{mg}{g \times \left(\frac{mg}{L}\right)^{\frac{1}{n}}} \right)$	0.0000120	0.00118
	n	0.380	0.566
	R^2	0.9422	0.9536

4.3.5. Cinética de adsorção

Avaliada pelas Equação 12 e Equação 13 foram obtidas as Figura 23 e Figura 24 que descrevem como varia a velocidade da retenção da gasolina tanto no cabelo crespo como no liso.

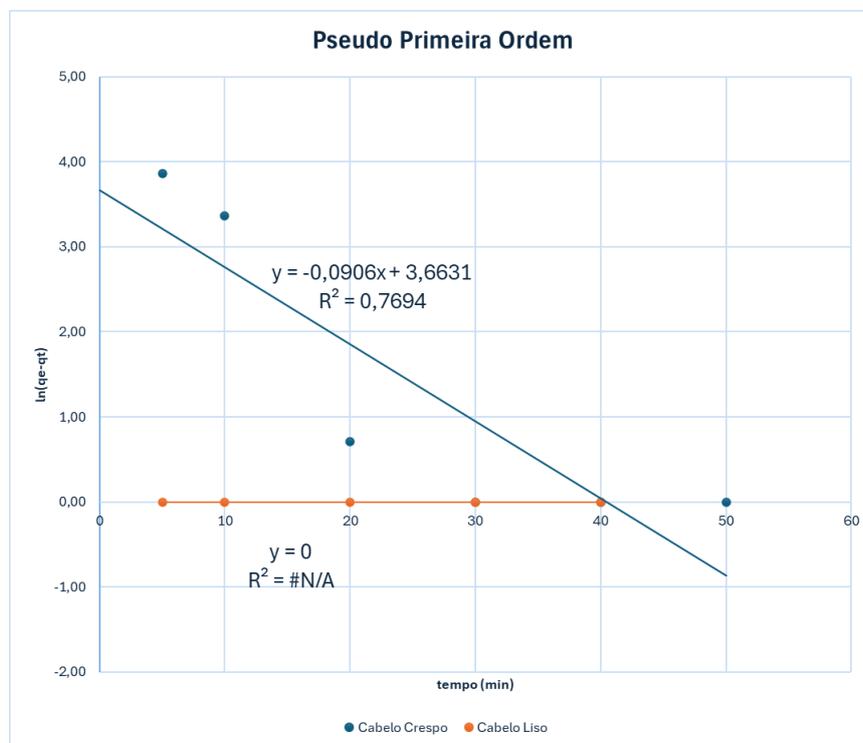


Figura 23: Modelo de pseudo primeira ordem aplicado na adsorção de gasolina.

A Figura 23 sugere o não enquadramento dos dados dos cabelos crespo e liso no modelo de pseudo primeira ordem, uma vez que a quantidade de gasolina adsorvida no equilíbrio é menor que a quantidade adsorvida ao longo do tempo.

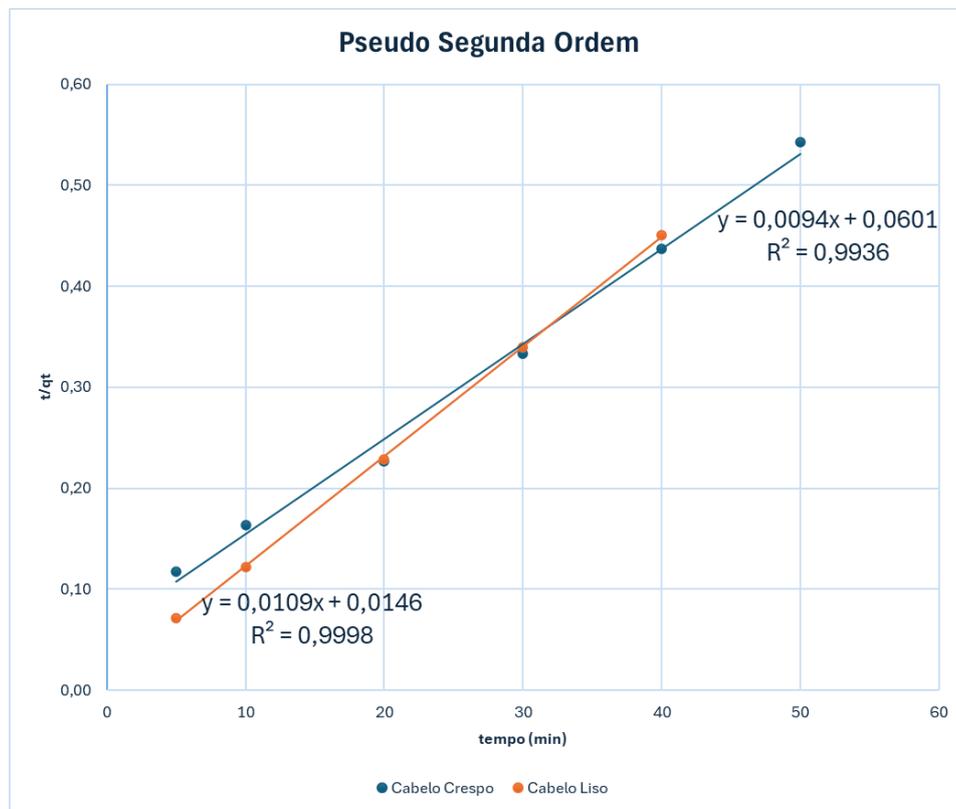


Figura 24: Modelo de pseudo segunda ordem aplicado na adsorção de gasolina.

Os valores de R^2 encontrados sugerem que a adsorção da gasolina, tanto com o cabelo crespo como com o cabelo liso, respeita o modelo de pseudo segunda ordem, como demonstrado em Tabela 11, indicando que a quantidade adsorvida é proporcional ao quadrado da diferença entre a capacidade máxima de adsorção e a quantidade adsorvida no instante t . Este resultado em adsorção de óleos não é novidade, pois usando cabelo humano em Ifelebuegu et al. (2015) e nano adsorventes de óxido de ferro/bentonite em Ewis et al. (2020), o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor se adequou.

Os dados aplicados para o traçado dos modelos de cinética com o cabelo crespo são os anexados à Tabela A 4-3 e os do cabelo liso à Tabela A 5-3.

Tabela 11: Parâmetros de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a adsorção de gasolina.

Modelo de Cinética	Parâmetro	Crespo	Liso
Pseudo Primeira Ordem	q_e (mg/g)	38.98	-
	k_{obs} (min ⁻¹)	0.0906	-
	R^2	0.7694	-
Pseudo Segunda Ordem	q_e (mg/g)	106.38	91.74
	k_2 ($\frac{g}{mg \times min}$)	0.00147	0.00814
	R^2	0.9936	0.9998

4.4. ANÁLISE DA EMULSÃO GASÓLEO-ÁGUA

4.4.1. Curva de calibração

A leitura no espectrofotômetro UV-Vis, feita à 230 nm de comprimento de onda, originou a curva da Figura 25 com os dados do anexo da Tabela B 1-4.

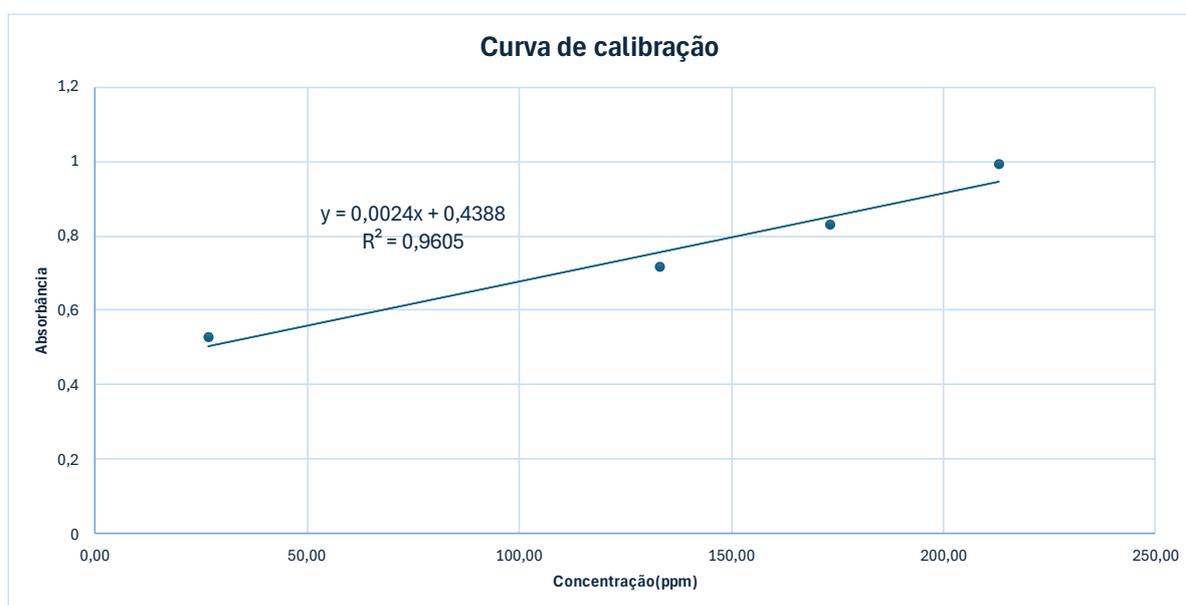


Figura 25: Curva de calibração da solução de gasóleo emulsificado.

4.4.2. Estudo do efeito do tempo de contacto

A quantidade de óleo adsorvida por grama de cabelo crespo ou cabelo liso foi estudada em função do tempo de agitação, como demonstrado em Tabela 12 e Tabela 13, para que se pudesse determinar o tempo necessário para a máxima remoção de gasóleo com concentração inicial de 133.19 ppm.

Tabela 12: Efeito do tempo de contacto na quantidade de gasóleo adsorvida por grama de cabelo liso.

Tempo (min)	Absorbância média	Ce (ppm)	Óleo Residual (%)	Óleo Adsorvido (%)	q_e (mg/g)
0	0.7164	133.19	100%	0%	0.00
5	0.6938	106.24	80%	20%	1.80
10	0.6727	97.47	73%	27%	2.38
20	0.6600	92.17	69%	31%	2.73
30	0.6463	86.47	65%	35%	3.11
40	0.6354	81.92	62%	38%	3.42
50	0.611	71.69	54%	46%	4.10
60	0.6061	69.69	52%	48%	4.23
70	0.6058	69.56	52%	48%	4.24

Foi atingida uma remoção máxima de 48% após 70 min de agitação com o cabelo liso. Pela Figura 26 nota-se que o equilíbrio foi atingido aos 50 min.

Tabela 13: Efeito do tempo de contacto na quantidade de gasóleo adsorvida por grama de cabelo crespo.

Tempo (min)	Absorbância média	Ce (ppm)	Óleo Residual (%)	Óleo Adsorvido (%)	q_e (mg/g)
0	0.7164	133.19	100%	0%	0.00
5	0.6721	97.22	73%	27%	2.40
10	0.6603	92.28	69%	31%	2.73
20	0.6515	88.61	67%	33%	2.97
30	0.6346	81.60	61%	39%	3.44
40	0.6283	78.96	59%	41%	3.62
50	0.6247	77.44	58%	42%	3.72

O cabelo crespo, após 50 min de agitação, removeu 42% de gasóleo, notando-se, da Figura 26, que o equilíbrio se deu aos 40 min, quando 41% da quantidade inicial de gasóleo foi removida da emulsão óleo-água nas condições operatórias propostas

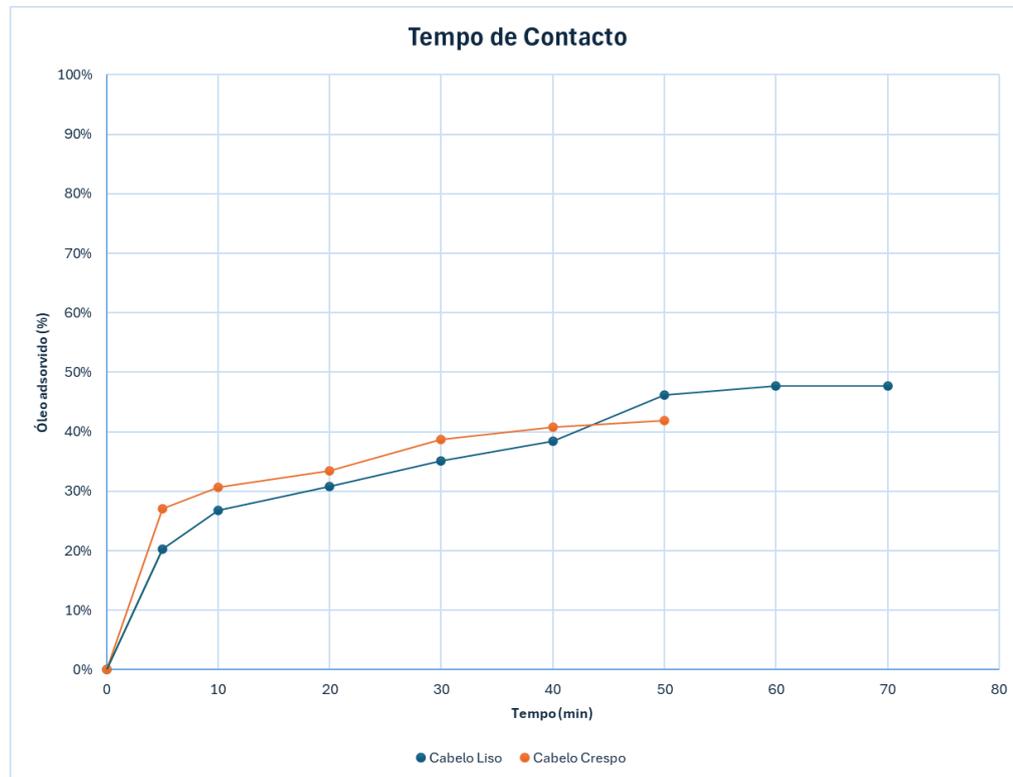


Figura 26: Efeito do tempo de contacto no percentual de gasóleo adsorvido.

A relação entre o percentual da quantidade de gasóleo adsorvida e o tempo de contacto, apresentado na Figura 26, indica uma rápida saturação dos lugares activos disponíveis para a adsorção. A adsorção de gasóleo com cabelo crespo e liso em Ifelebuegu et al. (2015) e Ukotije-ikwut et al. (2016), teve o mesmo comportamento e, aproximadamente, a mesma percentagem de remoção do mesmo.

4.4.3. Estudo do efeito da quantidade de adsorvente

O impacto da variação da quantidade de cabelo liso e crespo de 0.5 g à 3.0 g, na remoção de gasóleo, foi demonstrado nas Tabela 14 e Tabela 15, respectivamente.

Tabela 14: Efeito da quantidade de adsorvente na quantidade de gásóleo adsorvido por grama de cabelo liso.

Massa de Adsorvente (g)	Absorbância média	Ce (ppm)	Óleo Residual (%)	Óleo Adsorvido (%)	q_e (mg/g)
0.5	0.6559	90.44	68%	32%	8.55
1	0.6295	79.44	60%	40%	5.37
1.5	0.611	71.69	54%	46%	4.10
2	0.6067	69.97	53%	47%	3.16
2.5	0.5909	63.38	48%	52%	2.79
3	0.5806	59.07	44%	56%	2.47

O aumento da massa de adsorvente gera um aumento nos lugares activos disponíveis para a adsorção, portanto, o aumento da percentagem adsorvida é expectável. Este mesmo comportamento foi registado na adsorção de gasolina neste trabalho experimental.

Tabela 15: Efeito da quantidade de adsorvente na quantidade de gásóleo adsorvido por grama de cabelo crespo.

Massa de Adsorvente (g)	Absorbância média	Ce (ppm)	Óleo Residual (%)	Óleo Adsorvido (%)	q_e (mg/g)
0.5	0.6605	92.36	69%	31%	8.17
1	0.6283	78.96	59%	41%	5.42
1.5	0.623	76.61	58%	42%	3.77
2	0.6132	72.68	55%	45%	3.03
2.5	0.6087	70.81	53%	47%	2.50
3	0.5939	64.64	49%	51%	2.28

A tendência crescente na quantidade de óleo adsorvida pelo cabelo crespo, apresentada na tabela acima, é semelhante à encontrada em Ifelebuegu et al. (2015) e Ukotije-ikwut et al. (2016), onde a quantidade de gásóleo adsorvida passou a não apresentar grande variação com o aumento da quantidade de cabelo.

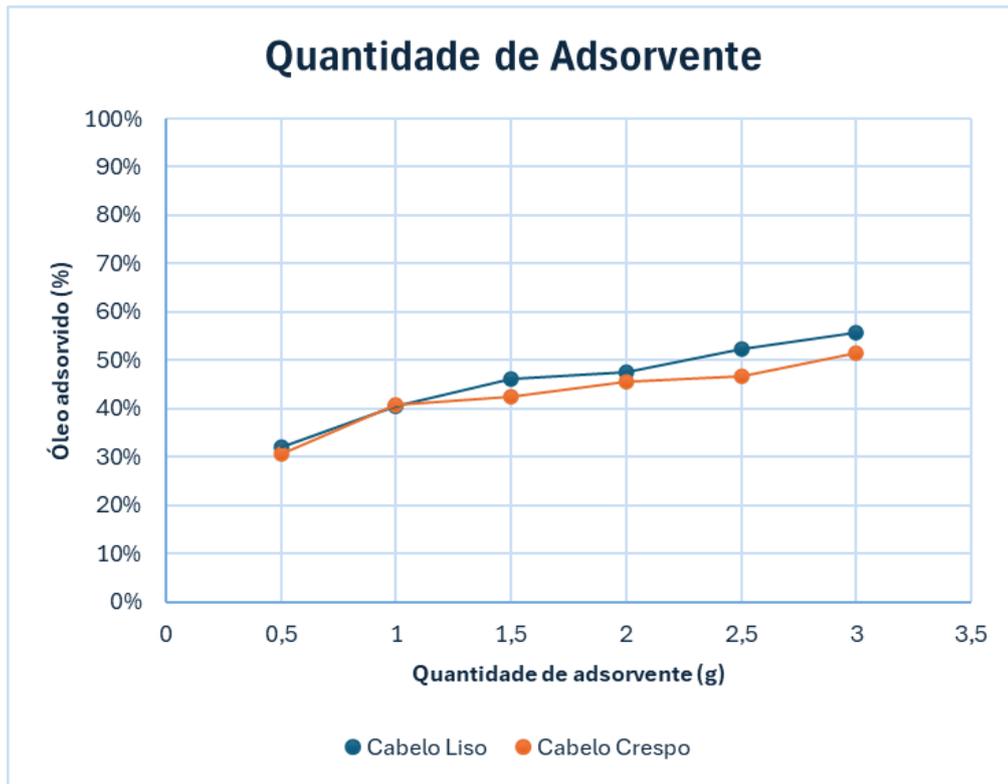


Figura 27: Efeito da quantidade de adsorvente no percentual de gasóleo adsorvido.

É possível notar, através das Figura 27 e Figura 28, que a maior capacidade de adsorção de gasóleo foi pelo cabelo liso, resultado que difere do encontrado em Ifelebuegu et al. (2015) e Ukotije-ikwut et al. (2016), que encontrou uma maior capacidade adsortiva do cabelo crespo, isto pode ter sido devido à velocidade de agitação deficiente que não era suficiente para que se vencesse a resistência à difusão externa no caso do cabelo crespo.

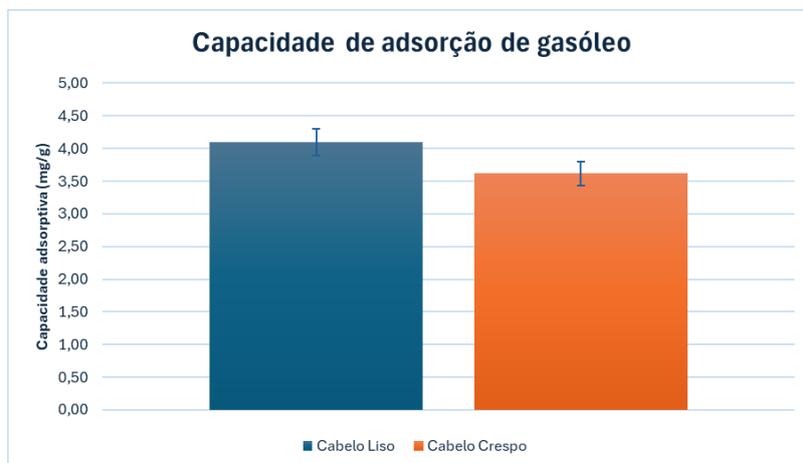


Figura 28: Capacidade de adsorção do gasóleo pelo cabelo liso e crespo.

4.4.4. Isoterma de adsorção

A afinidade entre o gasóleo e o cabelo crespo ou liso foi estudada em dois (2) modelos de isotermas, Langmuir e Freundlich, aplicando as Equação 5 e Equação 8 para o traçado das Figura 29 e Figura 30, respectivamente, originando os parâmetros descritos na Tabela 16.

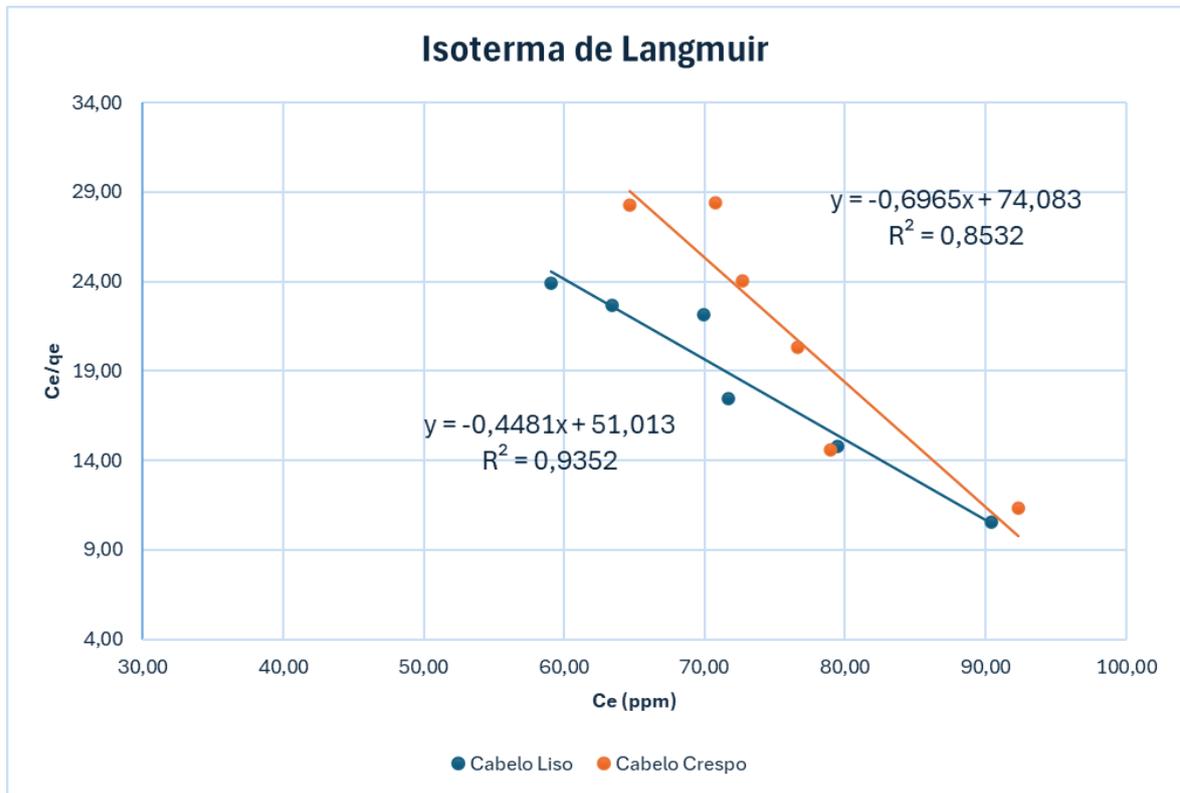


Figura 29: Isoterma de Langmuir da adsorção de gasóleo.

Segundo a Equação 6 a adsorção de gasóleo emulsificado não se adequa à isoterma de Langmuir, tendo acontecido o mesmo determinado na adsorção de gasolina emulsificada em 4.3.4.

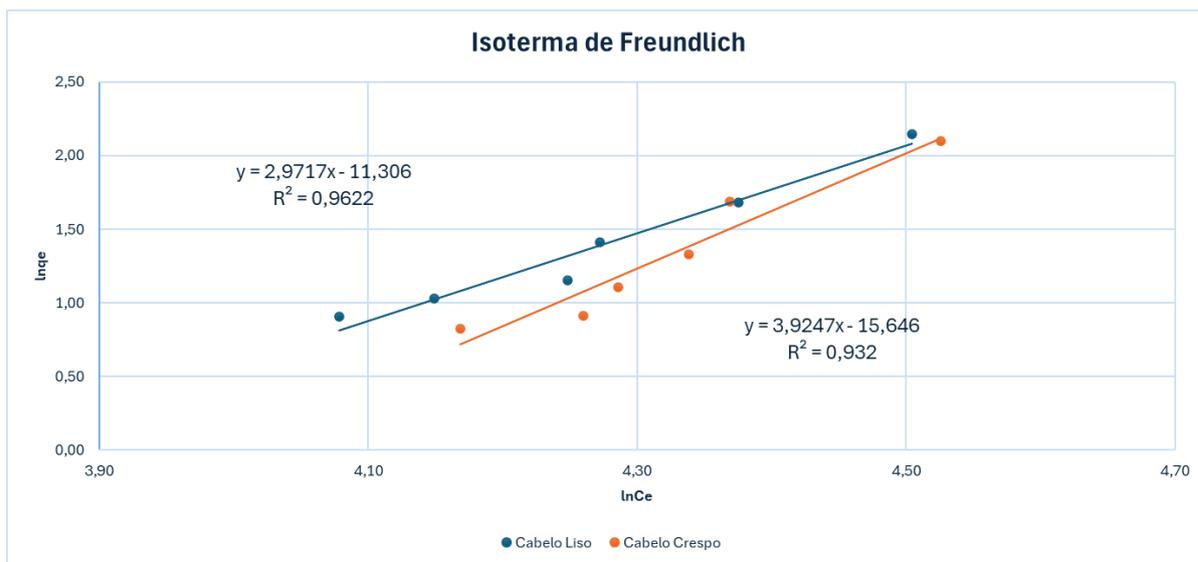


Figura 30: Isoterma de Freundlich da adsorção de gásóleo.

Os dados obtidos na Figura 30 e Tabela 16 indicam ter havido uma quimissorção. À semelhança do ocorrido na adsorção de gasolina nesta pesquisa, este resultado foi obtido em Ifelebuegu et al. (2015) e Ukotije-ikwut et al. (2016), Ewis et al. (2020) usando cabelo e nano adsorventes de óxido de ferro/bentonite, respectivamente, na adsorção de gásóleo.

Tabela 16 : Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de gásóleo.

Modelo de Isoterma	Parâmetro	Crespo	Liso
Langmuir	$K_L (L/mg)$	-0.0094	-0.0088
	$q_{m\acute{a}x} (mg/g)$	-1.4358	-2.2316
	R_L	-3.9653	-5.8846
	R^2	0.8532	0.9352
Freundlich	$K_F \left(\frac{mg}{g \times \left(\frac{mg}{L}\right)^{\frac{1}{n}}} \right)$	0.00000016	0.000012
	n	0.255	0.337
	R^2	0.932	0.9622

Os dados aplicados para o traçado das isotermas com o cabelo liso são os anexados à Tabela B 2-4 e os do cabelo crespo à Tabela B 3-4.

4.4.5. Cinética de adsorção

Avaliada pelas Equação 12 e Equação 13 foram obtidas as Figura 31 e Figura 32 que descrevem como varia a retenção do gasóleo.

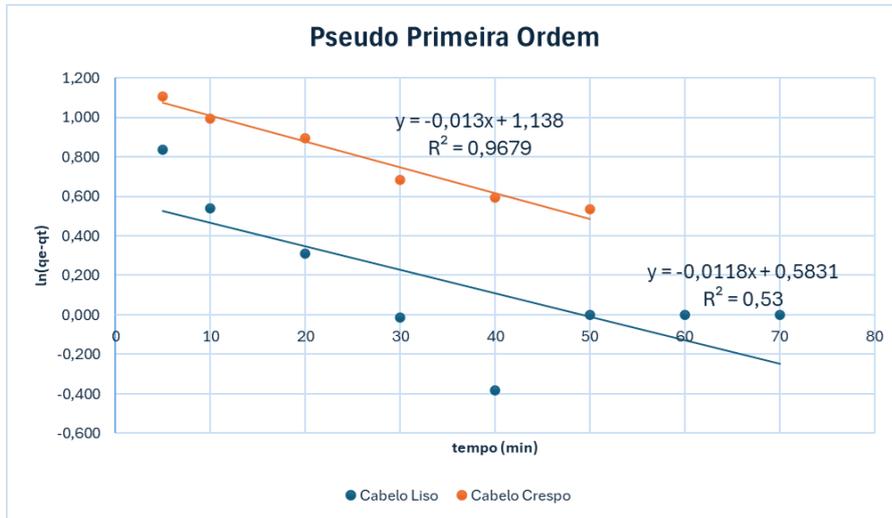


Figura 31: Modelo de pseudo primeira ordem aplicado na adsorção de gasóleo.

Os dados dos cabelos liso, como sugere a figura Figura 31, não se enquadram no modelo de pseudo primeira ordem, pois a quantidade de gasóleo adsorvida em determinados instantes do tempo t foram maiores que a quantidade adsorvida no equilíbrio, originando dados negativos à semelhança da adsorção de gasolina.

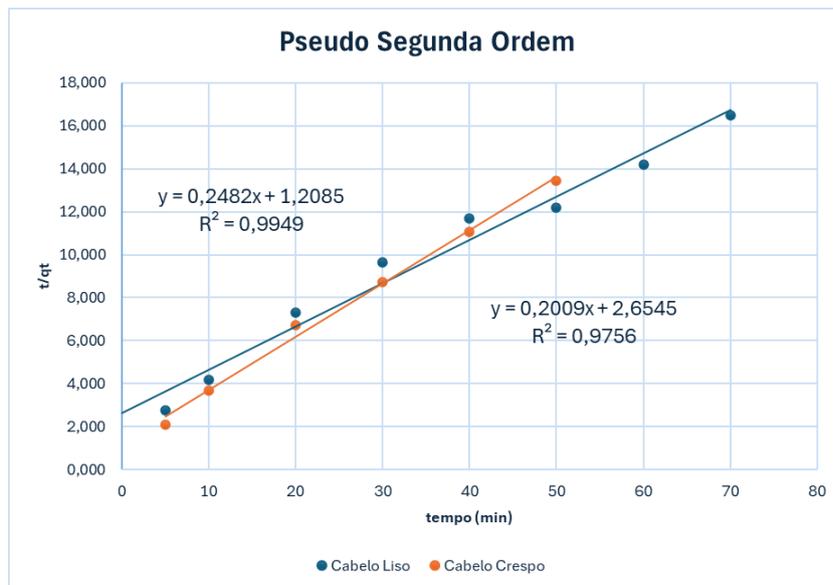


Figura 32: Modelo de pseudo segunda ordem aplicado na adsorção de gasóleo.

Os valores de R^2 da Tabela 17 indicam que a adsorção de gasóleo, pelos dois (2) tipos de cabelo, respeita o modelo de pseudo segunda ordem, resultado este semelhante ao obtido com a gasolina no presente trabalho.

Tabela 17: Parâmetros de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem da adsorção de gasóleo.

Modelo de Cinética	Parâmetro	Crespo	Liso
Pseudo Primeira Ordem	q_e (mg/g)	3.12	1.79
	k_{obs} (min ⁻¹)	0.013	0.0118
	R^2	0.9679	0.53
Pseudo Segunda Ordem	q_e (mg/g)	4.03	4.98
	k_2 ($\frac{g}{mg \times min}$)	0.0510	0.0152
	R^2	0.9949	0.9756

Os dados aplicados para o traçado dos modelos de cinética com o cabelo liso são os anexados à Tabela B 4-6 e os do cabelo crespo à Tabela B 5-6.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. CONCLUSÃO

Neste estudo foi avaliado o potencial do cabelo humano na remoção de gasolina e gasóleo de emulsões óleo-água com vista a aplicá-lo como bioadsorvente. A análise do efeito do tempo de contacto para a adsorção de gasolina emulsificada, de concentração inicial 1304.21 ppm em 100 ml de água do mar, indicou uma remoção máxima de 71% em 50 minutos, com 1.0 grama de cabelo crespo, e 68% em 40 minutos, com 1.5 grama de cabelo liso. O cabelo humano, pela fraca velocidade de agitação, apresentou uma baixa capacidade de adsorção de gasóleo emulsificado, de concentração inicial 133.19 ppm em 100 ml de água do mar, removendo 48% em 70 minutos, com 1.5 grama de cabelo liso, e 42% em 50 minutos, com 1.0 grama de cabelo crespo. O aumento da quantidade de cabelo, que implica no aumento de lugares activos de adsorção, beneficiou a adsorção, tanto da gasolina como do gasóleo, aumentando a percentagem adsorvida pelos dois (2) tipos de cabelo. Os dados experimentais de adsorção dos dois (2) tipos de óleo adequam-se à isoterma de Freundlich e modelo cinético de pseudo segunda ordem, indicando ter havido uma formação de multicamadas de gasolina e gasóleo nas superfícies do cabelo humano e distribuição em lugares heterogéneos, sugerindo uma quimissorção. Os resultados desta pesquisa validam a implementação do cabelo humano como um adsorvente de baixo custo, sustentável e abundante de óleo combustível derramado em águas do mar em Moçambique.

5.2. RECOMENDAÇÕES

Após concluir o presente trabalho de pesquisa, pelas dificuldades tidas ao longo das experiências laboratoriais e o conhecimento adquirido na recolha de informações para a composição da revisão bibliográfica, sugere-se, com vista a melhoria deste estudo:

- Avaliar mais factores que influenciam a adsorção: área superficial do adsorvente, alteração do pH do meio, variação da temperatura e alteração da velocidade de agitação;
- Garantir que haja uma placa de agitação que promova uma melhor interacção entre o adsorvente e adsorbato;
- Usar métodos mais precisos para a determinação da concentração residual do soluto;
- Caracterizar química e fisicamente o cabelo humano antes e depois da adsorção;
- Recuperar o óleo adsorvido;
- Reutilizar o cabelo humano em mais experiências após a primeira adsorção e
- Realizar experiências de adsorção de óleo combustível em água do rio.

BIBLIOGRAFIA

- Agarwal, M. (2021). *10 Methods for Oil Spill Cleanup at Sea*. Marine Insight. <https://www.marineinsight.com/environment/10-methods-for-oil-spill-cleanup-at-sea/>
- Al-Majed, A. A., Adebayo, A. R., & Hossain, M. E. (2012). A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of Environmental Management*, *113*, 213–227. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.034>
- Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, *13*(September), 43–51. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283>
- Ashraf, A., & Aftab, A. (2012). *Distillation process of Crude oil* (Issue April). Qatar University.
- Banat, F. A., & Al-Asheh, S. (2001). The Use of Human Hair Waste as a Phenol Biosorbent. *Adsorption Science & Technology*, *19*(7), 599–608. <https://doi.org/10.1260/0263617011494420>
- Basic petroleum refining, Chemistry Tutorial*. (n.d.). Tutors Globe. <https://www.tutorsglobe.com/homework-help/chemistry/basic-petroleum-refining-78877.aspx>
- Bell, B., & Cacciottolo, M. (2017). *Torrey Canyon oil spill: The day the sea turned black*. BBC News. <https://www.bbc.com/news/uk-england-39223308>
- Bellier, P., & Massart, G. (1979). THE AMOCO CADIZ OIL SPILL CLEANUP OPERATIONS—AN OVERVIEW OF THE ORGANIZATION, CONTROL, AND EVALUATION OF THE CLEANUP TECHNIQUES EMPLOYED. *International Oil Spill Conference Proceedings*, *1979*(1), 141–146. <https://doi.org/10.7901/2169-3358-1979-1-141>
- Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., & Kokot, S. (2007). Adsorption of hydrocarbons on organo-clays—Implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *305*(1), 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.032>
- Cox, C. (2023). *How To Determine Your Hair Type & Hair Type Chart*. The Trend Spotter. <https://www.thetrendspotter.net/hair-types/>

da Silva, A. T. (2005). *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.*

Decreto n.º 45/2006 de 30 de Novembro do Regulamento para Prevenção da Poluição e Protecção do Ambiente Marinho e Costeiro, Pub. L. No. Boletim da República: | I SERIE — Número 48, 1 (2006).

Deepwater Horizon. (2010). Cedre. <https://wwz.cedre.fr/en/Resources/Spills/Spills/Deepwater-Horizon>

Deshpande, S. (2019). *What's your Hair made up of? – Understand Hair Structure & Composition.* RichFeel. <https://www.richfeel.com/whats-hair-made-understand-hair-structure-composition/>

Environmental Problems In Mozambique. (2020). World Wide Fund for Nature. https://wwf.panda.org/wwf_offices/mozambique/environmental_problems_in_mozambique/

Ewis, D., Benamor, A., Ba-Abbad, M. M., Nasser, M., El-Naas, M., & Qiblawey, H. (2020). Removal of Oil Content from Oil-Water Emulsions Using Iron Oxide/Bentonite Nano Adsorbents. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101583. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101583>

Farrell, R. (2023). *The oil-soaked bird that shocked the world.* BBC. <https://www.bbc.com/future/article/20231002-the-photo-of-the-deepwater-horizon-bird-that-shocked-the-world>

FTIR Analysis. (2015). RTI Laboratories. <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>

Ghanbarnejad, P., Goli, A., Bayat, B., Barzkar, H., Talaiekhosani, A., Bagheri, M., & Alaei, S. (2014). Evaluation of Formaldehyde Adsorption by Human Hair and Sheep Wool in Industrial Wastewater with High Concentration. *Journal of Environmental Treatment Techniques.*

Gulf Of Mexico Oil Spill Milestones. (n.d.). <https://ocean.si.edu/conservation/gulf-oil-spill/milestones>

Gulf War. (2007). Cedre. <https://wwz.cedre.fr/en/Resources/Spills/Spills/Gulf-War>

Gupta, A. (2014). Human Hair “Waste” and Its Utilization: Gaps and Possibilities. *Journal*

- of *Waste Management*, 1–17. <https://doi.org/10.1155/2014/498018>
- Hair bonds 101: What They Are and How to Repair Them*. (2022). Living Proof. <https://blog.livingproof.com/hair-bonds-guide/>
- Hendrikse, J., Grutters, M., & Schäfer, F. (2016). General Production Processes of Ignitable Liquid Products. In *Identifying Ignitable Liquids in Fire Debris* (pp. 7–16). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804316-5.00003-4>
- Hoguane, A. M. (2014). Perfil Diagnóstico da Zona Costeira de Moçambique. *Revista de Gestão Costeira Integrada*, 69–82.
- How Does Oil Get into the Ocean?* (2020). Office of Response and Restoration. <https://blog.response.restoration.noaa.gov/how-does-oil-get-ocean>
- How to clean oil spills - 14 unique methods*. (2022). Nautilus Shipping. <https://www.nautilusshipping.com/oil-spill-clean-up-methods>
- Ifelebuegu, A. O., Anh Nguyen, T. V., Ukotije-Ikwut, P., & Momoh, Z. (2015). Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 938–943. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.015>
- Iftekhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., & Sillanpää, M. (2018). Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. *Chemosphere*, 204, 413–430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.053>
- Jernelov, A., & Lindén, O. (1981). Ixtoc I: A Case Study of the World's Largest Oil Spill. *Ambio*, 10, 299–306. <https://www.marine.usf.edu/documents/Jernlov1981IXTOC.pdf>
- Katina P.* (2012). Cedre. <https://wwz.cedre.fr/en/Resources/Spills/Spills/Katina-P>
- Kecili, R., & Hussain, C. M. (2018). Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. In *Nanomaterials in Chromatography* (pp. 89–115). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812792-6.00004-2>
- Krupp, F. (1997). Gulf War Oil Spill Recovery of Coastal and Marine Plant and Animal Communities. *GAOCMAO Silver Jubilee*, 2–6. <https://www.researchgate.net/profile/Friedhelm->

Krupp/publication/288427366_Gulf_War_oil_spill_-_recovery_of_coastal_and_marine_plant_and_animal_communities/links/57e12fe408ae9834b4e7e4f0/Gulf-War-oil-spill-recovery-of-coastal-and-marine-plant-and-animal-c

Larsson, K. C. (2023). *Technical Update - Correction time in WTI and Brent crude oil. But how deep before buyers return?* Saxo Invested. <https://www.home.saxo/en-au/content/articles/commodities/technical-analysis-correction-time-wti-brent-crude-oil-20092023>

Lin, C., Huang, C.-L., & Shern, C.-C. (2008). Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(10), 1162–1166. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.06.003>

Middelburg, L. M., De Graaf, G., Ghaderi, M., Bossche, A., Bastemeijer, J., Visser, J. H., Soltis, R. E., & Wolffenbuttel, R. F. (2016). Optical Spectroscopy for Biofuel Composition Sensing. *Procedia Engineering*, 168(0), 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.144>

MIREME Cria Comissão de Inquérito Para Apurar As Causas do Derrame de Combustível no Porto da Beira. (2023, January 24). *Diário Económico*. <https://www.diarioeconomico.co.mz/2023/01/24/negocios/mireme-cria-comissao-de-inquerito-para-apurar-as-causas-do-derrame-de-combustivel-no-porto-da-beira/>

Moçambique: aspectos gerais. (2023). The World Bank. <https://www.worldbank.org/pt/country/mozambique/overview>

Mozambique: Fuel to Malawi transported by rail from Nacala. (2023). Club of Mozambique. <https://clubofmozambique.com/news/mozambique-fuel-to-malawi-transported-by-rail-from-nacala-243496/>

Muir, B., & Bajda, T. (2016). Organically modified zeolites in petroleum compounds spill cleanup — Production, efficiency, utilization. *Fuel Processing Technology*, 149, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.010>

Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J., Umar, M., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. (2022). Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4(1), 20–26. <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>

No Title. (n.d.). Universidade Federal de Juíz de Fora. Retrieved December 11, 2023,

from https://www2.ufjf.br/quimica/files/2015/06/aula-4-2019_1.pdf

O que é espectroscopia infravermelha e FT-IR? Há alguma diferença? (n.d.). Bruker. Retrieved January 15, 2024, from <https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>

Ocean Pollution: Causes, Effects and Prevention. (2020). Texas Disposal Systems. <https://www.texasdisposal.com/blog/ocean-pollution-causes-effects-and-prevention/>

Oil & Gas Industry in Mozambique. (2021).

Okiel, K., El-Sayed, M., & El-Kady, M. Y. (2011). Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.002>

Petruzzello, M. (2023). Crude oil. In *Britannica*. <https://www.britannica.com/science/crude-oil>

Pienpinijtham, P., Thammacharoen, C., Naranitad, S., & Ekgasit, S. (2018). Analysis of cosmetic residues on a single human hair by ATR FT-IR microspectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 197, 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.084>

Pycnometer: Meaning, types, applications and other details. (2023). HOUSING NEWS DESK. <https://housing.com/news/pycnometer-meaning-types-applications-and-other-details/>

Que impactos terá derrame de combustível na baía de Pemba? (2021). Deutsche Welle. <https://www.dw.com/pt-002/autoridades-alertam-para-impactos-de-derrame-de-combustível-na-baía-de-pemba/a-58735099>

Queipo Abad, S., Rodríguez-González, P., & García Alonso, J. I. (2016). Evidence of the direct adsorption of mercury in human hair during occupational exposure to mercury vapour. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 36, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.03.012>

Rafferty, J. (2023). 9 of the Biggest Oil Spills in History. In *Britannica*. <https://www.britannica.com/story/9-of-the-biggest-oil-spills-in-history>

Refining. (n.d.). Sulzer. Retrieved November 22, 2023, from

<https://www.sulzer.com/en/applications/oil-gas-chemicals/downstream/refining>

Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Introduction. In *Adsorption by Powders and Porous Solids* (pp. 1–26). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-012598920-6/50002-6>

Sánchez-galván, G., Mercado, F. J., & Olgúin, E. J. (2013). *Leaves and Roots of Pistia stratiotes as Sorbent Materials for the Removal of Crude Oil from Saline Solutions*. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1421-0>

Shah, J. M. (2020). Use of Hair Mesh for Oil Spill Management. *International Journal of Creative Research Thoughts*, 8(7), 2320–2882. www.ijcrt.org

Souza, D. (2018). *Polícia Federal (Química e Farmácia) | Como resolver a análise de uma mistura por espectroscopia UV-VIS?* <https://www.estrategiaconcursos.com.br/blog/perito-criminal-quimica-e-farmacia-como-resolver-a-analise-de-uma-mistura-por-espectroscopia-uv-vis/>

Sun, J. (2014). *Development of Inorganic-Organic Hybrid Materials for Waste Water Treatment*.

Sun, X., Sun, R., Zhao, L., & Sun, J. (2004). Acetylation of sugarcane bagasse hemicelluloses under mild reaction conditions by using NBS as a catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(1), 53–61. <https://doi.org/10.1002/app.13636>

Szewczyk, S. B. O. (2011). *Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar*.

Tom, J. (2021, June). UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications. *Technology Networks*. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>

Transporting Oil by Sea. (2015). Total Energies. <https://www.planete-energies.com/en/media/article/transporting-oil-sea>

Turgeon, A., & Morse, E. (2023). Petroleum. *National Geographic*. <https://education.nationalgeographic.org/resource/petroleum/>

Tyllianakis, E. (2022). Impacts of oil production on the environment. *Global Journal of Petroleum Resources and Alternate Fuels*, 1.

- Ukotije-ikwut, P. R., Idogun, A. K., Iriakuma, C. T., & Aseminaso, A. (2016). *A Novel Method for Adsorption using Human Hair as a Natural Oil Spill Sorbent*. 7(8).
- Velasco, M. V. R., Dias, T. C. de S., Freitas, A. Z. de, Júnior, N. D. V., Pinto, C. A. S. de O., Kaneko, T. M., & Baby, A. R. (2009). Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 45(1), 153–162. <https://doi.org/10.1590/s1984-82502009000100019>
- Xiang, J. F. K. (2011). *Investigation of Oil Spill Absorbents Using Different Materials*. 1–58.

Apêndice

Apêndice A. Dados da adsorção de gasolina emulsificada

1. Dados da curva de calibração

Tabela A 1: Dados da construção da curva de calibração.

#	Concentração	Absorbância	Absorbância Média
1	65210.33		
2	6521.03	4.0618	4.3173
		4.5176	
		4.3724	
3	1304.21	0.9958	0.9954
		0.9932	
		0.9971	
4	1043.37	0.7352	0.7329
		0.7338	
		0.7297	
5	912.94	0.5543	0.5628
		0.5608	
		0.5734	
6	652.10	0.395	0.3964
		0.3955	
		0.3987	

2. Dados das Isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela A 2: Dados da construção dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção com cabelo crespo.

$\frac{C_e}{q_e}$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
3.26	6.24	5.06
4.48	6.00	4.50
5.12	5.81	4.17
6.33	5.75	3.90
7.95	5.75	3.68
8.77	5.69	3.52

Tabela A 3: Dados da construção dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção com cabelo liso.

$\frac{C_e}{q_e}$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
5.37	6.51	4.83
6.98	6.28	4.34
7.40	6.07	4.06
9.77	6.06	3.78
9.61	5.89	3.63
9.40	5.74	3.50

3. Dados dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem

Tabela A 4: Dados dos modelos de cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem da adsorção com cabelo crespo.

$\ln(q_e - q_t)$	$\frac{t}{q_t}$
-	-
3.86	0.12
3.36	0.16
0.71	0.23
-	0.33
-	0.44
-	0.54

Tabela A 5: Dados dos modelos de cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem da adsorção com cabelo liso.

$\ln(q_e - q_t)$	$\frac{t}{q_t}$
-	-
-	0.0714
-	0.1223
-	0.2290
-	0.3400
-	0.4508

Apêndice B. Dados da adsorção de gasóleo emulsificado

1. Dados da curva de calibração

Tabela B 1: Dados da construção da curva de calibração.

#	Concentração	Absorbância	Absorbância média
1	22198.14		
2	1331.89	3.3328	3.3323
		3.3317	
		3.3325	
3	266.38	1.1716	1.1721
		1.1728	
		1.1719	
4	213.10	0.9978	0.9897
		0.9852	
		0.9861	
5	173.15	0.8253	0.8275
		0.8322	
		0.8249	
6	133.19	0.7175	0.7164
		0.7152	
		0.7166	
7	26.64	0.5243	0.5249
		0.5226	
		0.5278	

2. Dados das Isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela B 2: Dados da construção dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção com cabelo liso.

$\frac{C_e}{q_e}$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
10.58	4.50	2.15
14.78	4.38	1.68
17.49	4.27	1.41
22.14	4.25	1.15
22.69	4.15	1.03
23.91	4.08	0.90

Tabela B 3: Dados da construção dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção com cabelo crespo.

$\frac{C_e}{q_e}$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
11.31	4.53	2.10
14.56	4.37	1.69
20.31	4.34	1.33
24.02	4.29	1.11
28.38	4.26	0.91
28.29	4.17	0.83

3. Dados dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem

Tabela B 4: Dados dos modelos de cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem da adsorção com cabelo liso.

$\ln(q_e - q_t)$	$\frac{t}{q_t}$
-	-
0.834	2.78
0.541	4.20
0.311	7.31
-0.015	9.63
-0.383	11.70
-	12.2
-	14.17
-	16.50

Tabela B 5: Dados dos modelos de cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem da adsorção com cabelo crespo.

$\ln(q_e - q_t)$	$\frac{t}{q_t}$
-	-
1.11	2.09
0.99	3.67
0.90	6.73
0.68	8.72
0.59	11.06
0.53	13.45