



Resíduos Lignocelulósicos Pré-Tratados como Biossorventes para a Resposta a Derramamentos de Petróleo

Pre-treated Lignocellulosic Residues as Biosorbents For Oil Spill Response

Célia Karina Maia Cardoso

Doutorado em Engenharia Química, Professora Colaboradora do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia, Brasil. <http://lattes.cnpq.br/6172968855313172>

Ícaro Thiago Andrade Moreira

Doutorado em Geologia Ambiental, Hidrogeoquímica e Recursos Hídricos, Professor do Departamento de Oceanografia da Universidade Federal da Bahia, Brasil. <http://lattes.cnpq.br/9106175138631030>

Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Doutorado em Engenharia Química, Professora do curso de Engenharia Química da Universidade Salvador, Brasil. <http://lattes.cnpq.br/0152838979924698>

Resumo: Os derramamentos de petróleo em ambientes marinhos representam uma das principais fontes de contaminação ambiental, evidenciando a necessidade do desenvolvimento de materiais sustentáveis e eficientes para resposta a esses acidentes. Nesse contexto, este estudo avaliou o potencial de fibras residuais de coco (*Cocos nucifera* L.) in natura e submetidas a dois pré-tratamentos, um inovador com Líquido Iônico Protico (LIP) e outro convencional por mercerização seguida de acetilação, como biossorventes para remediação de derramamentos de petróleo. Os ensaios foram conduzidos em escala laboratorial utilizando petróleo da Bacia de Campos e água salina sob simulação hidrodinâmica. As fibras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sendo posteriormente avaliadas quanto à cinética e ao equilíbrio de biossorção. Os resultados indicaram que o equilíbrio foi alcançado após 5 minutos de contato entre o biossorvente e o petróleo. A fibra tratada com LIP apresentou a maior capacidade de biossorção ($4,63 \text{ g.g}^{-1}$), seguida da fibra mercerizada/acetilada ($4,26 \text{ g.g}^{-1}$) e da fibra in natura ($3,62 \text{ g.g}^{-1}$). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, indicando predominância de quimiossorção no processo. Para o equilíbrio, o modelo de Sips foi o mais representativo, evidenciando comportamento de adsorção em multicamada em baixas concentrações de petróleo e em monocamada em concentrações elevadas. Os resultados demonstram que os pré-tratamentos aumentam significativamente o desempenho dessas fibras, destacando o tratamento com LIP como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de biossorventes destinados à resposta a derramamentos de petróleo.

Palavras-chave: biomassa lignocelulósica; economia circular; modificação superficial; materiais renováveis; tecnologias ambientais.

Abstract: Oil spills in marine environments are among the major sources of environmental contamination, highlighting the need for the development of sustainable and efficient materials for oil spill response. In this context, this study evaluated the potential of untreated coconut fibers (*Cocos nucifera* L.) and fibers subjected to two different pre-treatments, an innovative Protic Ionic Liquid (PIL) treatment and a conventional mercerization followed by acetylation,

as biosorbents for oil spill remediation. Laboratory-scale experiments were conducted using Campos Basin crude oil and saline water under hydrodynamic simulation. The fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), followed by biosorption kinetic and equilibrium analyses. The results showed that equilibrium was reached after 5 min of contact between the biosorbent and the oil. Fibers treated with PIL exhibited the highest biosorption capacity (4.63 g.g^{-1}), followed by mercerized/acetylated fibers (4.26 g.g^{-1}) and untreated fibers (3.62 g.g^{-1}). The pseudo-second-order kinetic model provided the best fit to the experimental data, indicating that chemisorption was the predominant mechanism controlling the biosorption process. Among the equilibrium models evaluated, the Sips model best described the experimental data, suggesting multilayer adsorption behavior at low oil concentrations and monolayer adsorption at higher concentrations. Overall, the results demonstrate that the pre-treatments significantly enhanced the biosorption performance of coconut fibers, with the PIL treatment emerging as a promising approach for the development of sustainable biosorbents for oil spill response. The abstract must have a maximum of 250 words, in Arial font, size 11, justified, with simple intervals between lines. The abstract must express, coherently and clearly, the main points of the article. It must be preceded by at least 3 and a maximum of 5 keywords, divided by commas, as this model presents.

Keywords: lignocellulosic biomass; circular economy; surface modification; renewable materials; environmental technologies.

INTRODUÇÃO

O petróleo continua sendo uma das principais fontes de energia utilizadas mundialmente, desempenhando papel estratégico no desenvolvimento econômico e industrial. Entretanto, sua exploração, transporte e armazenamento estão associados ao risco de derramamentos que provocam impactos ambientais, sociais e econômicos significativos, especialmente em ecossistemas marinhos costeiros. Esses acidentes podem comprometer a qualidade da água, afetar a biodiversidade, causar mortalidade de organismos aquáticos e gerar prejuízos para atividades como pesca e turismo (Beyer *et al.*, 2016; Barboza; Freitas, 2019). Eventos de grande magnitude, como o acidente no Golfo do México (2010) e o derramamento de petróleo que atingiu a costa brasileira em 2019, reforçaram a necessidade de desenvolver tecnologias mais eficientes, sustentáveis e ambientalmente seguras para resposta a derramamentos de petróleo (IBAMA, 2019; ITOFF, 2019).

Nesse contexto, a Engenharia de Materiais tem desempenhado papel fundamental no desenvolvimento de materiais sorventes capazes de remover petróleo da superfície da água com elevada eficiência. Entre as técnicas empregadas em operações de resposta destacam-se as barreiras de contenção, a queima in situ, o uso de dispersantes químicos e a aplicação de materiais sorventes. Dentre essas alternativas, a sorção destaca-se pela elevada eficiência operacional, simplicidade de aplicação e menor impacto ambiental quando comparada a outras tecnologias (Annunciado *et al.*, 2005; ITOFF, 2014; Bhardwaj; Bhaskarwar, 2018; Cardoso *et al.*, 2025a).

Tradicionalmente, os sorventes sintéticos, como o polipropileno, são amplamente utilizados devido à sua elevada oleofilicidade e baixa densidade. Entretanto, apresentam elevado custo, origem não renovável e reduzida biodegradabilidade, tornando necessária a busca por materiais alternativos alinhados aos princípios da sustentabilidade e da economia circular (Wei *et al.*, 2003). Nesse cenário, resíduos lignocelulósicos provenientes da agroindústria têm despertado crescente interesse como matérias-primas para a produção de bio-sorventes sustentáveis, agregando valor a resíduos agrícolas e reduzindo impactos ambientais associados ao seu descarte.

Entre esses materiais, a fibra de coco (*Cocos nucifera* L.) destaca-se por sua ampla disponibilidade, baixo custo, elevada resistência mecânica, baixa densidade e elevada porosidade, características que favorecem sua aplicação na remediação de derramamentos de petróleo. Além disso, trata-se de um resíduo renovável cuja utilização contribui para a valorização de subprodutos agroindustriais e para o desenvolvimento de materiais ambientalmente sustentáveis (Pessoa *et al.*, 2019; Ifelebuegu *et al.*, 2015).

A eficiência das fibras lignocelulósicas como bio-sorventes está diretamente relacionada às suas características físico-químicas. Sua composição, formada principalmente por lignina, celulose e hemicelulose, confere simultaneamente propriedades oleofílicas e hidrofílicas. Entretanto, a presença de grupos hidrofílicos reduz a seletividade pelo petróleo, tornando necessária a aplicação de pré-tratamentos capazes de modificar sua superfície, aumentar a rugosidade, ampliar a área superficial e favorecer a interação entre o bio-sorvente e o óleo (Telli; Valia, 2013).

Diversas estratégias de modificação vêm sendo empregadas para esse fim, incluindo tratamentos mecânicos, térmicos, físico-químicos e químicos. Entre estes últimos destacam-se os tratamentos alcalinos, ácidos, acetilação e, mais recentemente, a utilização de líquidos iônicos, considerados solventes de elevada eficiência para a modificação de biomassa lignocelulósica (Cheu *et al.*, 2016; Soares *et al.*, 2016; Semerci; Güler, 2018).

Os líquidos iônicos próticos (LIPs) representam uma classe promissora de solventes por apresentarem baixa volatilidade, elevada estabilidade térmica, possibilidade de reciclagem e síntese relativamente simples, características alinhadas aos princípios da Química Verde e da Engenharia Sustentável (Peric *et al.*, 2014). Estudos anteriores demonstraram que esses solventes promovem modificações estruturais na biomassa, como aumento da porosidade, da área superficial e remoção parcial da hemicelulose, favorecendo diferentes aplicações tecnológicas (Li *et al.*, 2010; Halder *et al.*, 2019). Contudo, a maior parte dessas pesquisas concentra-se na produção de biocombustíveis e na hidrólise enzimática, sendo ainda limitada sua aplicação na obtenção de bio-sorventes destinados à remediação de derramamentos de petróleo.

Dessa forma, o presente capítulo avalia o potencial de fibras residuais de coco (*Cocos nucifera* L.) *in natura*, pré-tratadas com Líquido Iônico Prótico ([2-HEA][Ac]) e modificadas por mercerização seguida de acetilação como bio-sorventes

sustentáveis para remediação de derramamentos de petróleo em ambiente marinho. Além da comparação entre os diferentes pré-tratamentos, são investigados o comportamento cinético e o equilíbrio de bioadsorção, visando compreender os mecanismos envolvidos e fornecer subsídios para o desenvolvimento de novos materiais ambientalmente sustentáveis destinados à resposta a derramamentos de petróleo.

METODOLOGIA

Preparação e Pré-Tratamento das Fibras de Coco

As fibras residuais de coco (*Cocos nucifera* L.) foram inicialmente lavadas com solução de Extran (0,5% v/v) e água destilada. Em seguida, foram secas em estufa a 60 °C até massa constante, trituradas e peneiradas, obtendo partículas entre 2 e 3 mm de comprimento (5–10 mesh). Foram avaliadas três condições experimentais: fibras *in natura*, fibras submetidas ao pré-tratamento convencional por mercerização seguida de acetilação e fibras tratadas com Líquido Iônico Prótico (LIP) [2-HEA][Ac].

A mercerização foi realizada em solução de NaOH (5% m/v), seguida de lavagem com água destilada até pH neutro e secagem. Posteriormente, as fibras foram acetiladas utilizando solução de anidrido acético e ácido acético glacial, conforme metodologia descrita por Calado, Barreto e D'Almeida (2003) e Miranda *et al.* (2015).

O tratamento com LIP foi realizado utilizando o líquido iônico prótico [2-HEA][Ac], sintetizado pelo método de neutralização ácido-base descrito por Alvarez *et al.* (2011) e aplicado às fibras conforme Rocha, Costa e Aznar (2016). Após o tratamento, as fibras foram lavadas até pH neutro e secas até massa constante.

Ao final dos pré-tratamentos, aproximadamente 0,5 g de cada material foi acondicionado em minibarreiras confeccionadas com tecido de polipropileno (8 × 2 × 2 cm), utilizadas durante os ensaios gravimétricos de bioadsorção.

Caracterização das Fibras

As fibras de coco *in natura* e pré-tratadas foram caracterizadas para avaliar as modificações estruturais e químicas promovidas pelos diferentes tratamentos e sua influência no desempenho como bioadsorventes.

A caracterização morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), permitindo analisar a superfície das fibras quanto à rugosidade, porosidade, presença de fissuras e organização das microfibrilas, características diretamente relacionadas à área disponível para bioadsorção.

A caracterização química foi conduzida por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), na região de 4000–400 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr. A técnica permitiu identificar os grupos funcionais característicos dos

componentes lignocelulósicos e confirmar as modificações químicas promovidas pelos pré-tratamentos, fornecendo subsídios para compreender as interações entre a superfície do bioissorvente e o petróleo.

Ensaio de Bioissorção

Os ensaios foram conduzidos utilizando petróleo bruto da Bacia de Campos (Brasil), fornecido pela Petrobras, com densidade de $0,9225 \text{ g mL}^{-1}$, $21,7^\circ \text{API}$ e ponto de fluidez de -39°C , em água salina sintética (3,5% de salinidade), sob simulação hidrodinâmica em escala laboratorial e temperatura de aproximadamente 25°C .

Cinética de bioissorção

Os ensaios cinéticos foram realizados com o objetivo de determinar o tempo necessário para o equilíbrio de bioissorção e identificar o mecanismo predominante do processo. Os experimentos foram conduzidos em recipientes contendo 95 mL de água salina e 5 mL de petróleo, sendo adicionadas minibarreiras contendo 0,5 g de bioissorvente. As amostras foram retiradas em intervalos de 5, 20, 40, 60, 90 e 120 min, em triplicata. Após cada ensaio, as amostras foram liofilizadas para remoção da água adsorvida e posteriormente pesadas para determinação da capacidade de bioissorção, calculada conforme a Equação 1.

$$q = \frac{mf - m0}{m0} \quad (1)$$

Em que q é a capacidade de bioissorção (g.g^{-1}), $m0$ é a massa inicial do bioissorvente (g) e mf é a massa final do bioissorvente após a bioissorção (g). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme Tabela 1.

Equilíbrio de bioissorção

Os ensaios de equilíbrio foram realizados utilizando o tempo de contato definido nos experimentos cinéticos.

Mantiveram-se constantes a massa do bioissorvente, a temperatura e a salinidade da solução, variando apenas a concentração inicial de petróleo para obtenção das isotermas de bioissorção. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, amplamente utilizados para descrever processos de adsorção em materiais lignocelulósicos (Tabela 1).

Tabela 1 – Modelos matemáticos utilizados para descrever a cinética e o equilíbrio da bioissorção de petróleo.

Categoria	Modelo	Equação
Cinética	Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2,303) t$
	Pseudo-segunda ordem	$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e)t$
Equilíbrio	Langmuir	$q = (q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$
	Freundlich	$q = K_F \cdot C_e^{1/n}$
	Sips	$q = q_{\max}(bC_e)^{1/n} / [1 + (bC_e)^{1/n}]$

q_e e q_t representam as capacidades de bioissorção no equilíbrio e no tempo t (g g⁻¹), respectivamente; k₁ e k₂ são as constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem; q_{max} corresponde à capacidade máxima de bioissorção do modelo de Langmuir; K_L é a constante de Langmuir; K_F e n são as constantes do modelo de Freundlich; q_{ms}, b e n são os parâmetros do modelo de Sips; C_e representa a concentração de equilíbrio do petróleo.

Fonte: Autoria própria (2026).

Tratamento Estatístico

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados foram expressos como média ± desvio padrão. As diferenças entre os tratamentos foram avaliadas pelo teste de Tukey, adotando-se nível de significância de 5% (p < 0,05). Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados aos dados experimentais por regressão não linear, sendo selecionados aqueles que apresentaram melhor representatividade dos resultados experimentais.

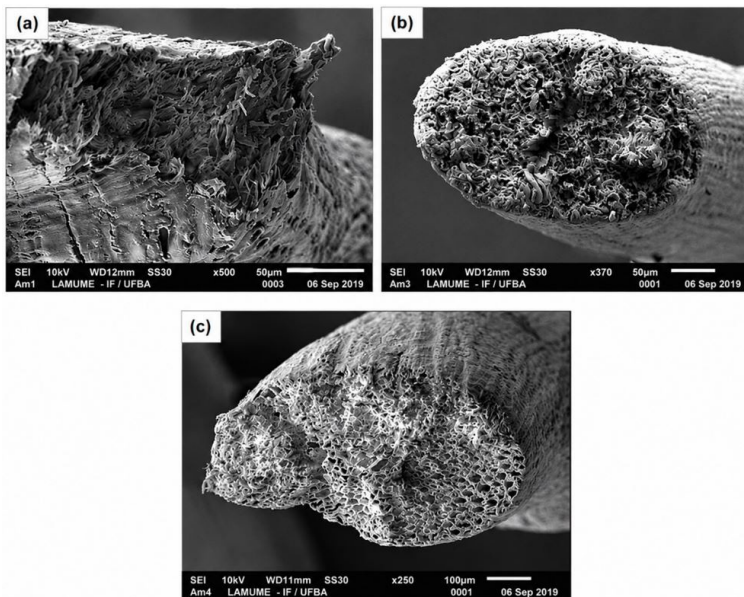
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das Fibras

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o objetivo de avaliar as alterações estruturais e químicas promovidas pelos diferentes pré-tratamentos nas fibras de coco e correlacioná-las com o desempenho observado nos ensaios de bioissorção.

As micrografias obtidas por MEV evidenciaram diferenças significativas entre as fibras *in natura* e as fibras submetidas aos tratamentos químicos (Figura 1). A fibra *in natura* apresentou superfície relativamente compacta, com a presença de impurezas e regiões parcialmente recobertas por extrativos naturais. Em contrapartida, os tratamentos por mercerização seguida de acetilação e por Líquido Iônico Prótico (LIP) promoveram alterações expressivas na morfologia superficial, caracterizadas pelo aumento da rugosidade, abertura de poros e maior exposição das microfibrilas da parede celular. Essas modificações favorecem o aumento da área superficial disponível para interação com o petróleo, contribuindo para o incremento da capacidade de bioissorção.

Figura 1 – MEV das fibras de coco: (a) fibra in natura; (b) fibra submetida ao pré-tratamento por mercerização seguida de acetilação; e (c) fibra tratada com Líquido Iônico Prótico (LIP) [2-HEA][Ac].

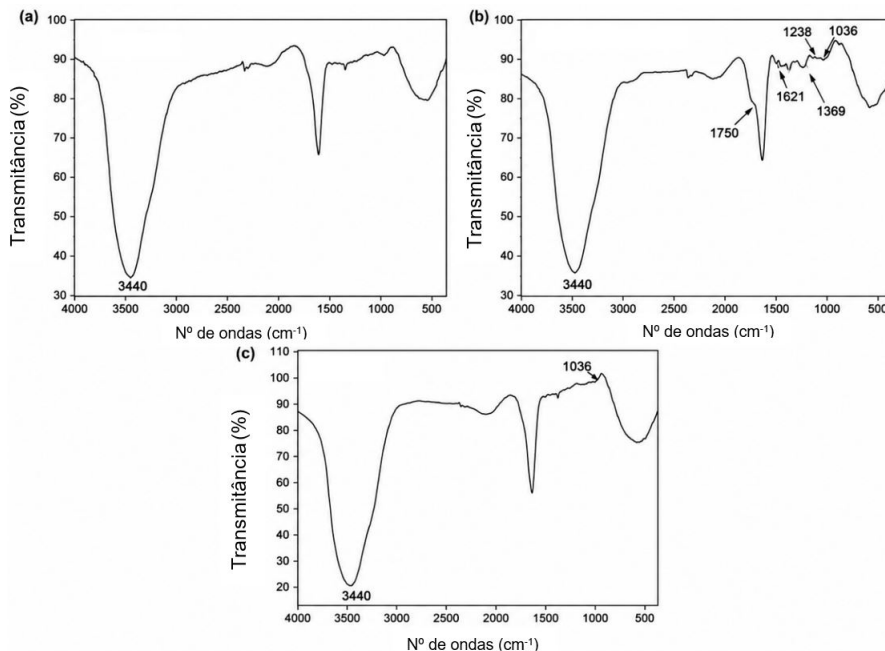


Fonte: Autoria própria (2026).

Entre os tratamentos avaliados, a fibra modificada com LIP apresentou a superfície mais porosa e homogênea, sugerindo maior eficiência na remoção de componentes amorfos da biomassa, como hemicelulose, extrativos e parte da lignina. Essas alterações estruturais tendem a facilitar a difusão do petróleo para o interior da fibra e ampliar o número de sítios ativos disponíveis para biossorção, justificando o melhor desempenho desse material nos ensaios subsequentes. Esse comportamento está de acordo com estudos que relatam que tratamentos químicos em biomassa lignocelulósica promovem aumento da área superficial e da porosidade, favorecendo a adsorção de compostos hidrofóbicos.

Os espectros de FTIR confirmaram as modificações químicas promovidas pelos pré-tratamentos, evidenciadas por alterações na intensidade e no perfil das bandas características dos constituintes lignocelulósicos (Figura 2).

Figura 2 – Espectros de FTIR das fibras de coco: (a) in natura; (b) mercerizada/acetilada; e (c) tratada com Líquido Iônico Prótico (LIP) [2-HEA][Ac].



Fonte: Autoria própria (2026).

As principais mudanças foram observadas nas bandas associadas aos grupos hidroxila (-OH), aos grupos carbonila (C=O) e às ligações éster, indicando alterações na composição química da superfície das fibras após os tratamentos. A redução da intensidade das bandas relacionadas à hemicelulose e aos extrativos confirma a eficiência dos pré-tratamentos na modificação da biomassa, enquanto o surgimento ou intensificação de bandas características da acetilação evidencia a incorporação de novos grupos funcionais na superfície da fibra.

Essas modificações estruturais e químicas contribuem para a redução da hidrofilicidade da biomassa e para o aumento da afinidade pelo petróleo, favorecendo interações hidrofóbicas entre o bioissorvente e o contaminante. Como consequência, as fibras pré-tratadas apresentaram desempenho superior ao da fibra *in natura* nos ensaios de bioissorção, resultado posteriormente confirmado pelos estudos cinéticos e de equilíbrio. Esses resultados corroboram pesquisas anteriores que demonstram que a modificação química de fibras lignocelulósicas aumenta a eficiência de materiais bioissorventes destinados à remediação de derramamentos de petróleo, principalmente em ambientes aquáticos (Cardoso *et al.*, 2025a; Cardoso *et al.*, 2025b; Bhatnagar *et al.*, 2010; Nguyen *et al.*, 2023).

Cinética de Biossorção

Os ensaios cinéticos foram realizados com o objetivo de determinar o tempo necessário para que as fibras de coco atingissem o equilíbrio de biossorção, bem como compreender os mecanismos envolvidos no processo. A Tabela 2 apresenta as curvas cinéticas obtidas para as fibras *in natura*, mercerizadas/acetiladas e tratadas com Líquido Iônico Prótico (LIP), antes e após o processo de liofilização.

A comparação entre as amostras antes e após a liofilização evidenciou redução na capacidade de biossorção em todas as fibras, indicando que parte da massa inicialmente adsorvida correspondia à água retida no interior da estrutura lignocelulósica. A utilização da liofilização mostrou-se, portanto, fundamental para eliminar a interferência da umidade e possibilitar a determinação da quantidade efetivamente adsorvida de petróleo, aumentando a confiabilidade dos resultados gravimétricos. Após esse procedimento, todas as análises cinéticas foram realizadas considerando apenas a massa de petróleo adsorvida.

Tabela 2 – Capacidade média de biossorção das fibras de coco antes e após a liofilização em diferentes tempos de contato e condições.

Tempo (min)	In natura		Mercerizada/Acetilada		LIP	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
5	6,53 ± 0,88 ^b	3,62 ± 0,40 ^a	6,60 ± 0,40 ^c	4,26 ± 0,28 ^a	7,13 ± 0,78 ^a	4,63 ± 0,20 ^a
20	8,27 ± 1,17 ^{ba}	2,91 ± 0,24 ^{ba}	7,20 ± 0,89 ^{cb}	3,99 ± 0,04 ^a	7,39 ± 0,14 ^a	4,34 ± 0,08 ^a
40	7,89 ± 0,89 ^{ba}	4,02 ± 1,01 ^a	7,83 ± 0,02 ^{cb}	3,87 ± 0,32 ^a	7,47 ± 0,62 ^a	4,24 ± 0,26 ^a
60	7,66 ± 0,59 ^{ba}	3,35 ± 0,39 ^{ba}	7,53 ± 0,20 ^{cb}	4,07 ± 0,10 ^a	8,77 ± 1,11 ^a	3,70 ± 0,63 ^a
90	6,68 ± 0,41 ^{ba}	2,60 ± 0,23 ^b	8,74 ± 1,10 ^{ba}	3,95 ± 0,09 ^a	8,22 ± 1,64 ^a	4,95 ± 0,88 ^a
120	9,39 ± 1,60 ^a	3,44 ± 0,07 ^{ba}	9,95 ± 0,55 ^a	3,91 ± 0,31 ^a	7,95 ± 0,21 ^a	4,28 ± 0,43 ^a

Médias seguidas pela mesma letra, em uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: Autoria própria (2026).

Independentemente do tratamento aplicado, observou-se que a maior parte da biossorção ocorreu nos primeiros cinco minutos de contato entre o biossorvente e o petróleo, sendo esse tempo suficiente para atingir o equilíbrio em todas as fibras avaliadas. As análises estatísticas confirmaram que não houve diferenças significativas entre os tempos posteriores, evidenciando que o prolongamento do contato até 120 min não promoveu aumento expressivo da capacidade de biossorção. Esse comportamento demonstra a elevada velocidade do processo, característica desejável para aplicações em resposta a derramamentos de petróleo, nas quais a rápida remoção do contaminante reduz sua dispersão e os impactos ambientais associados.

Árápida ocupação dos sítios ativos pode ser atribuída à elevada disponibilidade inicial de poros e grupos funcionais acessíveis na superfície das fibras. À medida que esses sítios são ocupados pelas moléculas de petróleo, ocorre redução gradual da taxa de biossorção até o estabelecimento do equilíbrio. Esse comportamento é

amplamente descrito para bioissorventes lignocelulósicos utilizados na remoção de petróleo e derivados (Abdelwahab *et al.*, 2017; Annunciado *et al.*, 2005; Din *et al.*, 2017; Luis-Zárate *et al.*, 2018; Nwadiogbu *et al.*, 2016; Cardoso *et al.*, 2025b).

Considerando o tempo de equilíbrio de cinco minutos, observou-se influência significativa dos pré-tratamentos na capacidade de bioissorção das fibras. A fibra tratada com LIP apresentou o maior desempenho ($4,63 \pm 0,20 \text{ g.g}^{-1}$), seguida pela fibra mercerizada/acetilada ($4,26 \pm 0,28 \text{ g.g}^{-1}$) e pela fibra *in natura* ($3,62 \pm 0,40 \text{ g.g}^{-1}$). Esses resultados demonstram que ambos os tratamentos promoveram aumento da capacidade de bioissorção, sendo o tratamento com LIP estatisticamente superior à fibra *in natura*.

O melhor desempenho das fibras tratadas pode ser atribuído às modificações estruturais promovidas pelos pré-tratamentos, evidenciadas pelas análises de MEV e FTIR. A remoção parcial de hemicelulose, extrativos e impurezas superficiais, associada ao aumento da porosidade e da rugosidade das fibras, favoreceu o aumento da área superficial disponível para interação com o petróleo. No caso específico do LIP, essas alterações foram mais pronunciadas, justificando sua maior eficiência como bioissorvente.

Resultados semelhantes têm sido reportados para diferentes biomassas lignocelulósicas submetidas a modificações químicas. Nwadiogbu *et al.* (2016) observaram aumento da bioissorção de petróleo após a acetilação de sabugo de milho, enquanto Cheu *et al.* (2016) verificaram comportamento semelhante em folhas de abacaxi mercerizadas. Incrementos na capacidade de bioissorção também foram descritos para fibras de banana acetiladas (Telli e Valia, 2013) e folhas de *Dacryodes edulis* modificadas quimicamente (Nnaji *et al.*, 2016). Em contrapartida, Abdelwahab *et al.* (2017) relataram que tratamentos ácidos e alcalinos em fibras de palmeira não promoveram aumento significativo da bioissorção, indicando que a eficiência dos pré-tratamentos depende da composição química e da estrutura da biomassa utilizada.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Tabela 3). Para todas as fibras avaliadas, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os maiores coeficientes de determinação (R^2), indicando melhor representação dos resultados experimentais. Esse comportamento sugere que o processo de bioissorção é predominantemente controlado por mecanismos de quimioissorção, envolvendo interações específicas entre os grupos funcionais presentes na superfície das fibras e os constituintes do petróleo.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos cinéticos das fibras de coco.

Fibras	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem	
	qe (g.g ⁻¹)	K1 (min ⁻¹)	R ²	K2 (g.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
In natura	3.62	0.03480	0.8181	0.2306	0.9270
Mercerizada/ acetilada	4.26	0.03503	0.8256	0.5004	0.9993
LIP	4.63	0.03389	0.8586	0.1356	0.9680

Fonte: Autoria própria (2026).

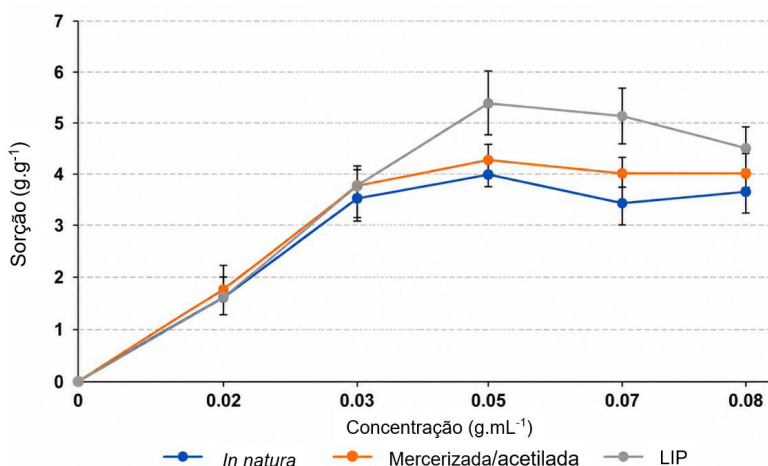
O ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, associado às alterações estruturais observadas por MEV e às modificações químicas identificadas por FTIR, demonstra que os pré-tratamentos não apenas aumentaram a capacidade de bio sorção das fibras de coco, mas também favoreceram a formação de uma superfície mais ativa e acessível para interação com o petróleo, destacando especialmente o potencial do tratamento com Líquido Iônico Prótico para aplicações em remediação ambiental.

Equilíbrio de Bio sorção

Após a determinação do tempo de equilíbrio nos ensaios cinéticos, correspondente a 5 min de contato, foram realizados os experimentos de equilíbrio de bio sorção variando-se a concentração inicial de petróleo. As isotermas obtidas para as fibras *in natura*, mercerizadas/acetiladas e tratadas com Líquido Iônico Prótico (LIP) são apresentadas na Figura 3.

Observou-se que a capacidade de bio sorção aumentou com o incremento da concentração inicial de petróleo até a saturação gradual dos sítios ativos disponíveis na superfície das fibras. Entretanto, esse comportamento foi distinto entre os materiais avaliados. A fibra *in natura* apresentou estabilização da bio sorção a partir da adição de aproximadamente 4 mL de petróleo, enquanto as fibras submetidas aos pré-tratamentos mantiveram aumento da capacidade de bio sorção até concentrações próximas de 6 mL de petróleo. Esse comportamento evidencia que as modificações químicas aumentaram a disponibilidade de sítios ativos e favoreceram a interação entre o bio sorvente e o petróleo.

Figura 3 – Curvas de equilíbrio da bio sorção de petróleo utilizando fibras de coco *in natura*, mercerizadas/acetiladas e tratadas com Líquido Iônico Prótico (LIP) [2-HEA][Ac].



Fonte: Autoria própria (2026).

A maior capacidade de bio sorção observada para as fibras tratadas pode ser atribuída às alterações estruturais promovidas pelos pré-tratamentos, anteriormente

evidenciadas pelas análises de MEV e FTIR. O aumento da porosidade, da rugosidade superficial e da área disponível para adsorção, associado à remoção parcial de hemicelulose, extrativos e outras impurezas superficiais, favoreceu a difusão do petróleo para o interior da estrutura lignocelulósica e ampliou o número de sítios ativos disponíveis para biossorção.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (Tabela 4). Entre os modelos avaliados, a isoterma de Sips apresentou os maiores coeficientes de determinação (R^2) para todas as fibras estudadas, demonstrando melhor representatividade do processo de biossorção. Os valores de R^2 obtidos foram de 0,9744 para a fibra *in natura*, 0,9925 para a fibra mercerizada/acetilada e 0,9700 para a fibra tratada com LIP.

Tabela 4 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio da biossorção de petróleo pelas fibras.

Fibras	Freundlich			Langmuir			Sips			
	R^2	KF	n	R^2	KL	Qmáx	R^2	Qms	B	n
In natura	0.856	9.337	2.918	0.899	47.661	4.902	0.974	3.679	2.85E8	4.783
Mercerizada/ Acetilada	0.888	10.928	2.757	0.931	44.525	5.531	0.993	4.118	3.63E6	3.692
LIP	0.839	17.573	2.101	0.884	26.829	7.641	0.971	5.810	900.27	2.461

Fonte: Autoria própria (2026).

O melhor ajuste ao modelo de Sips indica que a biossorção ocorre em superfícies energeticamente heterogêneas, comportamento esperado para materiais lignocelulósicos naturais. Esse modelo combina características das isotermas de Freundlich e Langmuir, descrevendo adsorção em multicamadas em baixas concentrações de petróleo e tendência à formação de monocamada à medida que os sítios ativos da superfície tornam-se saturados em concentrações mais elevadas.

Embora os modelos de Langmuir e Freundlich tenham apresentado coeficientes de determinação satisfatórios, nenhum deles foi capaz de descrever isoladamente todo o comportamento experimental das fibras. O modelo de Langmuir considera uma superfície homogênea e adsorção em monocamada, enquanto o modelo de Freundlich descreve superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. A combinação dessas duas abordagens pelo modelo de Sips permitiu representar de forma mais adequada a natureza complexa da interação entre o petróleo e as fibras de coco modificadas.

Os resultados obtidos confirmam que os pré-tratamentos promoveram melhorias significativas nas propriedades adsorativas da biomassa, aumentando sua capacidade de biossorção sem alterar o mecanismo geral de equilíbrio do processo. Em conjunto com os resultados cinéticos, esses achados demonstram o potencial das fibras de coco modificadas, especialmente aquelas tratadas com Líquido Iônico Prótico, como biossorventes sustentáveis para aplicações em resposta a derramamentos de petróleo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As fibras residuais de coco apresentaram elevado potencial como bioSORVENTES sustentáveis para remediação de derramamentos de petróleo em ambiente marinho. Os pré-tratamentos promoveram modificações estruturais e químicas que aumentaram a capacidade de bioSORÇÃO em relação à fibra *in natura*, sendo o tratamento com Líquido Iônico Prótico (LIP) o que apresentou o melhor desempenho ($4,63 \text{ g.g}^{-1}$), seguido da mercerização/acetilação ($4,26 \text{ g.g}^{-1}$) e da fibra *in natura* ($3,62 \text{ g.g}^{-1}$). Além disso, o equilíbrio de bioSORÇÃO foi alcançado após apenas 5 min de contato, evidenciando a rápida resposta do material em condições simuladas de derramamento.

Os resultados cinéticos foram melhor descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto o modelo de Sips apresentou o melhor ajuste aos dados de equilíbrio, indicando que a bioSORÇÃO ocorre em uma superfície heterogênea. De forma geral, este estudo demonstra que a modificação de fibras de coco constitui uma estratégia eficiente para agregar valor a um resíduo agroindustrial, contribuindo para o desenvolvimento de materiais sustentáveis e de tecnologias ambientalmente adequadas para resposta a derramamentos de petróleo.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; NASR, S. M.; THABET, W. M. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. **Alexandria Engineering Journal**, v. 56, n. 4, p. 749–755, 2017.
- ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical properties of binary mixtures of ionic liquid 2-hydroxyethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, p. 997–1010, 2011.
- ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills**. Marine Pollution Bulletin, v. 50, p. 1340–1346, 2005.
- BARBOZA, T. R.; FREITAS, R. R. A bibliometric analysis on impacts of oil spills on sea fishing. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 1, p. 1–23, 2019.
- BEYER, J.; TRANNUM, H. C.; BAKKE, T.; HODSON, P. V.; COLLIER, T. K. **Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: a review**. Marine Pollution Bulletin, v. 110, n. 1, p. 28–51, 2016.
- BHARDWAJ, N.; BHASKARWAR, A. N. **A review on sorbent devices for oil-spill control**. Environmental Pollution, v. 243, Part B, p. 1758–1771, 2018.
- BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. **Coconut-based biosorbents for water treatment: a review of the recent literature**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 160, n. 1-2, p. 1–15, 2010.

CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. **Effect of a two-step fiber treatment on the flexural mechanical properties of sisal-polyester composites**. *Polymers & Polymer Composites*, v. 11, n. 1, p. 31–36, 2003.

CARDOSO, C. K. M.; MOREIRA, Í. T. A.; QUEIROZ, A. F. S.; OLIVEIRA, O. M. C.; LOBATO, A. K. C. L. **Bio-based sorbents for marine oil spill response: advances in modification, circularity, and waste valorization**. *Resources*, v. 14, n. 9, 2025a.

CARDOSO, C. K. M.; MOREIRA, Í. T. A.; QUEIROZ, A. F. S.; OLIVEIRA, O. M. C.; LOBATO, A. K. C. L. **Multiscale evaluation of raw coconut fiber as biosorbent for marine oil spill remediation: from laboratory to field applications**. *Resources*, v. 14, n. 10, art. 159, 2025b.

CHEU, S. C.; KONG, H.; SONG, S. T.; JOHARI, K.; SAMAN, N.; YUNUS, M. A. C.; MAT, H. Separation of dissolved oil from aqueous solution by sorption onto acetylated lignocellulosic biomass: equilibrium, kinetics and mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 864–881, 2016.

DIN, R. U.; NIKOGEORGOS, N.; JELLESEN, M. S.; SHABADI, R.; AMBAT, R. Influence of steam-based pretreatment using acidic chemistries on the adhesion performance of powder-coated aluminium alloy AA6060. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 74, p. 167–176, 2017.

HALDER, P.; KUNDU, S.; PATEL, S.; SETIAWAN, A.; ATKIN, R.; PARTHASARATHY, R.; PAZ-FERREIRO, J.; SURAPANENI, A.; SHAH, K. Progress on the pretreatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 105, p. 268–292, 2019.

IFELEBUEGU, A. O.; NGUYEN, T. V. A.; UKOTIJE-IKWUTI, P.; MOMOH, Z. Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 938–943, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Manchas de óleo no litoral do Nordeste**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/manchasdeoleo>. Acesso em: 15 nov. 2019.

INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION (ITOPF). **Contingency & Response Planning**. London, 2014. Disponível em: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/contingency-response-planning/>. Acesso em: 8 abr. 2019.

INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION (ITOPF). **Oil Tanker Spill Statistics 2018**. London, 2019. Disponível em: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>. Acesso em: 20 out. 2019.

LI, B.; ASIKKALA, J.; FILPPONEN, I.; ARGYROPOULOS, D. S. **Factors affecting wood dissolution and regeneration in ionic liquids**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 2477–2484, 2010.

LUIS-ZÁRATE, V. H.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, C.; ALATRISTE-MONDRAGÓN, F.; CHÁZARO-RUIZ, L. F.; RANGEL-MÉNDEZ, J. R. Coconut endocarp and mesocarp as biosorbents of dissolved hydrocarbons in fuel spills and as a power source when exhausted. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 103–111, 2018.

MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉ, N. M. **Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava** (*Attalea funifera* Martius). *Química Nova*, v. 38, n. 2, p. 161–165, 2015.

NGUYEN, T. T.; LOC, N. D.; NAM, T. V. Modified methods of oil cleanup with cellulose-based adsorbents: a review. **Vietnam Journal of Hydrometeorology**, v. 14, p. 96–120, 2023.

NNAJI, N. J. N.; ONUGBU, T. U.; ODOKWE, O.; EZEH, G. C.; NGWU, A. P. An approach for the reuse of *Dacryodes edulis* leaf: characterization, acetylation and crude oil sorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3205–3216, 2016.

NWADIOGBU, J. O.; AJIWE, V. I. E.; OKOYE, P. A. C. Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, n. 1, p. 56–63, 2016.

PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ, E.; CRUANAS, R.; GARAU, M. A. **A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids**. *Chemosphere*, v. 108, p. 418–425, 2014.

PESSÔA, T. S.; FERREIRA, L. E. L.; SILVA, M. P.; NETO, L. M. P.; NASCIMENTO, B. F.; FRAGA, T. J. M.; JAGUARIBE, E. F.; CAVALCANTE, J. V.; SOBRINHO, M. A. M. Açai waste beneficiation by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, art. 118047, 2019.

ROCHA, E. G. A.; COSTA, A. C.; AZNAR, M. **Use of protic ionic liquids as biomass pretreatment for lignocellulosic ethanol production**. *Chemical Engineering Transactions*, v. 37, p. 397–402, 2016.

SEMERCI, I.; GÜLER, F. **Protic ionic liquids as effective agents for pretreatment of cotton stalks at high biomass loading**. *Industrial Crops and Products*, v. 125, p. 588–595, 2018.

SOARES, D.; DEMEKE, M. M.; FOULQUIÉ-MORENO, M. R.; VELDE, M. V.; VERPLAETSE, A.; FERNANDES, A. A. R.; THEVELEIN, J. M.; FERNANDES, P. M. B. Green coconut mesocarp pretreated by alkaline process as raw material for bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 744–753, 2016.

TELLI, M. D.; VALIA, S. P. **Acetylation of banana fiber to improve oil absorbency**. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 1, p. 328–333, 2013.

WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERINGHAM, A. F.; YANG, R. D. **Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil spill recovery**. *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, n. 6, p. 780–783, 2003.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq nº 126567/2017-4) pelo apoio financeiro e aos laboratórios LEPETRO, GBLab e ATLAB da Universidade Federal da Bahia - UFBA pelo apoio técnico.