



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS EM PETRÓLEO E MEIO
AMBIENTE DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

CÉLIA KARINA MAIA CARDOSO

**AVALIAÇÃO DE BIOSSORVENTES LIGNOCELULÓSICOS COMO TECNOLOGIAS
DE REMOÇÃO DE PETRÓLEOS CRUS E INTEMPERIZADOS EM UNIDADES DE
SIMULAÇÃO DE DERRAMAMENTO EM ÁGUAS MARINHAS**

**Orientador(a): Dra. Ana Katherine de Carvalho Lima Lobato
Coorientador(a): Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira**

**SALVADOR - BA
2025**



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CÉLIA KARINA MAIA CARDOSO

**AVALIAÇÃO DE BIOSSORVENTES LIGNOCELULÓSICOS COMO
TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE PETRÓLEOS CRUS E INTEMPERIZADOS
EM UNIDADES DE SIMULAÇÃO DE DERRAMAMENTO EM ÁGUAS
MARINHAS**

Salvador

2025

Célia Karina Maia Cardoso

**AVALIAÇÃO DE BIOSSORVENTES LIGNOCELULÓSICOS COMO
TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE PETRÓLEOS CRUS E INTEMPERIZADOS
EM UNIDADES DE SIMULAÇÃO DE DERRAMAMENTO EM ÁGUAS
MARINHAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Dra. Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Coorientadora: Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Salvador

2025

C268 Cardoso, Célia Karina Maia.

Avaliação de biossorventes lignocelulósicos como tecnologias de remoção de petróleo crus e intemperizados em unidades de simulação de derramamento em águas marinhas / Célia Karina Maia Cardoso. – Salvador, 2025.

178f.: il.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Katherine de Carvalho Lima Lobato.
Coorientadora: Prof. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira.

Tese (doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2025.

1. Fibras vegetais. 2. Derramamento de óleo. 3. Biossurfactantes. 4. Óleo intemperizado. I. Lobato, Ana Katherine de Carvalho Lima. II. Oliveira, Olívia Maria Cordeiro de. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 665.5



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese
**“AVALIAÇÃO DE BIOSSORVENTES LIGNOCELULÓSICOS
COMO TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE PETRÓLEOS EM
UNIDADES DE SIMULAÇÃO DE DERRAMAMENTO EM
ÁGUAS MARINHAS.”** de CÉLIA KARINA MAIA CARDOSO
como requisito parcial para obtenção do Grau de DOUTORA em
Engenharia Química.

Salvador, 25 de julho de 2025.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br ANA KATERINE DE CARVALHO LIMA LOBATO
Data: 20/08/2025 16:43:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato – UFBA/UNIFACS
Orientadora

Documento assinado digitalmente
gov.br OLÍVIA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA
Data: 18/08/2025 18:25:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira - UFBA
Coorientadora

Profa. Dra. Cláudia Yolanda Reyes – Universidad de la Amazonia, Colômbia

Examinadora externa



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



Documento assinado digitalmente
gov.br EVERALDO SILVINO DOS SANTOS
Data: 19/08/2025 14:31:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Everaldo Silvino dos Santos – UFRN
Examinador externo

Documento assinado digitalmente
gov.br ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL
Data: 18/08/2025 16:48:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Rosângela Regia Lima Vidal – UFBA
Examinadora interna

Documento assinado digitalmente
gov.br DENILSON DE JESUS ASSIS
Data: 18/08/2025 17:18:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Denílson de Jesus Assis - UFBA/UNIFACS
Examinador interno

Dedico esta tese à minha amada mãe, Sandra, e à minha madrinha, Silvana, que, mesmo ausentes fisicamente, sei que estão no céu celebrando esta conquista comigo. Dedico também a toda a minha família, em especial ao meu esposo Ícaro e à minha filha Alice, pilares fundamentais nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

O maior agradecimento é a Deus, fonte de toda força, sabedoria e luz nesta caminhada. Foi Ele quem guiou cada um dos meus passos, me sustentou nos momentos difíceis e iluminou meu caminho quando tudo parecia escuro. Sem Ele, absolutamente nada disso teria sido possível.

Ao meu pai, Carlos, e à Eugênia, por estarem sempre presentes, me apoiando e incentivando. Ao meu esposo Ícaro, meu companheiro e maior incentivador, minha eterna gratidão por todo apoio, inspiração e amor. À minha pequena filha Alice, que, mesmo sem compreender, me dá força todos os dias para seguir e buscar o meu melhor. À minha irmã Laila, por sua amizade, companheirismo e amor. Às minhas filhas de coração, Mimi e Rafa, por me ensinarem, com carinho e amor, o sentido de família. Às famílias Maia e Andrade, todo o meu carinho e amor!

Meu agradecimento mais que especial à minha orientadora Dra. Ana Katherine, por confiar em mim desde o início dessa jornada e por todo apoio e colaboração ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Por sua ética, organização e dedicação, sou profundamente grata. Obrigada por estar ao meu lado em todos os momentos, nos de alegria e também nos de dificuldade.

Agradecimento especial também à minha coorientadora, Dra. Olívia, por ter aceitado o convite de me acompanhar nesta jornada, contribuindo com sua experiência, credibilidade e apoio técnico-científico. Muito obrigada pela parceria e por estar sempre ao meu lado, assim como minha orientadora. Deus me abençoou com verdadeiras mães acadêmicas!

Agradeço ainda ao professor Dr. Antônio Fernando, pelo constante apoio a mim e a esta pesquisa. Sua confiança e apoio foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos ICs que fizeram parte desta trajetória: Rafaela, Natalie, Carol, Camila, Thayse e Mariana. Minha sincera gratidão pela dedicação, disponibilidade e apoio, que foram fundamentais.

Ao LEPETRO, pela estrutura laboratorial e pelo apoio dos profissionais e colaboradores, sempre dispostos a ajudar e esclarecer dúvidas durante os experimentos. À Central Analítica do PPEQ, pelas análises realizadas, e ao LAMUME, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao PPEQ, por permitir a realização deste trabalho e por contribuir para meu crescimento profissional. Sou grata também aos recursos do projeto REBICOP, financiado pelo CNPq e pela Marinha do Brasil, essenciais para a execução desta tese.

Por fim, agradeço ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP – PRH36/UFBA), com recursos provenientes da Cláusula de PD&I da Resolução ANP nº 50/2015, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa e apoio financeiro.

RESUMO

Derramamentos de petróleo em ambientes marinhos representam sérios riscos ecológicos, exigindo alternativas sustentáveis e eficientes de resposta. Este estudo investigou fibras lignocelulósicas de coco (*Cocos nucifera* L.) e de açai (*Euterpe oleracea*) como bioissorventes para remoção de petróleos cru e intemperizado em águas salinas, abordando diversas lacunas científicas ainda pouco exploradas. As principais lacunas incluem: o subaproveitamento da fibra de açai (mesocarpo) como bioissorvente; a escassez de estudos com petróleos intemperizados e com caracterização geoquímica detalhada; a carência de testes em mesoescala com simulação hidrodinâmica; e a ausência de pré-tratamentos sustentáveis, como o uso de biossurfactantes. A metodologia envolveu planejamento fatorial fracionado 25-1, testes em micro e mesoescala, análise da cinética e de equilíbrio, e caracterizações físico-químicas das fibras (MEV, FTIR, DRX, composição química). As fibras passaram por diferentes pré-tratamentos (ácido, básico, térmico, mercerização/acetilação, sonicação e biossurfactante), e foram testadas com petróleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo, antes e após intemperismo. Os principais resultados revelaram que: (i) pH e salinidade não influenciam significativamente a sorção; (ii) dose, concentração do óleo e tempo de contato são os fatores mais relevantes; (iii) a fibra de açai apresentou desempenho superior à de coco, especialmente após os pré-tratamentos; (iv) o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir foram os que melhor ajustaram aos dados de sorção em ambas as fibras; (v) a fibra de açai manteve desempenho mais estável ao longo de três ciclos de reutilização, com maior eficiência de dessorção que a fibra de coco; (vi) em mesoescala, a sorção foi menor que em microescala devido à ação das ondas simuladas, que aumentaram a turbulência e reduziram o tempo de residência do óleo na interface fibra/água, dificultando a sorção; (vii) o intemperismo influenciou significativamente a sorção dos petróleos pelas fibras, alterando a resposta dos bioissorventes frente aos diferentes óleos. Com os óleos crus, as fibras sorveram preferencialmente o petróleo da Bacia de Sergipe. Após 30 dias de intemperismo, a maior sorção passou a ocorrer com o óleo da Bacia de Campos devido à sua maior fluidez residual e ao teor de compostos aromáticos, que favorecem interações π - π com a superfície das fibras. O óleo da Bacia do Recôncavo foi pouco sorvido em ambas as condições; e (viii) o pré-tratamento com biossurfactante (pré-tratamento inovador e não convencional) obteve resposta superior de sorção ($8,71 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), em relação aos outros pré-tratamentos. Os achados evidenciam o potencial das fibras vegetais brasileiras, especialmente do açai pré-tratado com biossurfactante, como solução eficiente e sustentável para contenção de petróleo, alinhando-se à química verde, à economia circular e à valorização de resíduos. A tese também se insere nos compromissos do Brasil com a Agenda 2030 da ONU, contribuindo para o ODS 14 (Vida na Água), com destaque para a Margem Equatorial brasileira, região de intensa produção de coco e açai e alta geração de resíduos agroindustriais com potencial de reaproveitamento ambiental.

Palavras-chave: sorventes naturais, fibras de açai, fibras de coco, biossurfactantes, derramamento de petróleo, óleo intemperizado, adsorção de poluentes orgânicos.

ABSTRACT

Oil spills in marine environments pose serious ecological risks, requiring sustainable and efficient response alternatives. This study investigated lignocellulosic fibers from coconut (*Cocos nucifera* L.) and açai (*Euterpe oleracea*) as biosorbents for the removal of crude and weathered oils in saline waters, addressing several underexplored scientific gaps. The main gaps include the underutilization of açai mesocarp fiber as a biosorbent, the scarcity of studies involving weathered oils with detailed geochemical characterization, the lack of meso-scale tests under hydrodynamic simulation, and the absence of sustainable pre-treatment approaches, such as the use of biosurfactants. The methodology involved a fractional factorial design (2^{5-1}), micro- and meso-scale tests, kinetic and equilibrium analyses, and physicochemical characterizations of the fibers (SEM, FTIR, XRD, and chemical composition). The fibers underwent various pre-treatments (acid, alkaline, thermal, mercerization/acetylation, sonication, and biosurfactant) and were tested with oils from the Campos, Sergipe, and Recôncavo basins, both before and after weathering. The main findings revealed that (i) pH and salinity did not significantly affect sorption, (ii) oil dose, concentration, and contact time were the most relevant factors, (iii) açai fiber outperformed coconut fiber, especially after pre-treatment, (iv) the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm best fit the sorption data for both fibers, (v) açai fiber maintained more stable performance over three reuse cycles, with higher desorption efficiency than coconut fiber, (vi) sorption was lower at meso-scale due to wave-induced turbulence, which reduced the oil's residence time at the fiber–water interface, (vii) weathering significantly influenced oil sorption, altering the fibers' response depending on the oil type. Crude oils were preferentially sorbed from the Sergipe Basin. After 30 days of weathering, the highest sorption occurred with oil from the Campos Basin, due to its higher residual fluidity and aromatic content, which favors π – π interactions with the fiber surface. Oil from the Recôncavo Basin showed low sorption under both conditions, and (viii) the biosurfactant pre-treatment, an innovative and unconventional approach, achieved the highest sorption capacity ($8.71 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) among all treatments. The findings highlight the potential of Brazilian plant fibers, especially biosurfactant-treated açai fiber, as an efficient and sustainable solution for oil containment, in line with green chemistry, circular economy, and waste valorization principles. This research also aligns with Brazil's commitments under the UN 2030 Agenda, contributing to SDG 14 (Life Below Water), with particular relevance to the Brazilian Equatorial Margin, an area of intense coconut and açai production and significant agro-industrial waste generation with underexplored environmental reuse potential.

Keywords: natural sorbents, açai fibers, coconut fibers, biosurfactants, oil spill, weathered oil, adsorption of organic pollutants.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática dos principais processos de intemperismo que afetam o petróleo em ambientes marinhos: evaporação, fotooxidação, emulsificação, dispersão, dissolução, biodegradação e sedimentação. Fonte: ITOPI (2011) (Adaptado).....	20
Figura 2 - Ilustração esquemática da parede celular da biomassa lignocelulósica e seus componentes. Fonte: BRETHAUER; SHAHAB; STUDER (2020) (Adaptado).	31
Figura 3. Resíduos de coco na região de Garapuá, município de Cairú-BA. Fonte: Própria autora, 2022.	34
Figura 4. Ilustração esquemática das principais abordagens de modificação aplicadas à biomassa lignocelulósica residual. Os métodos são categorizados em modificações físicas e modificações químicas. Fonte: Própria autora, 2025.	39
Figura 5. Representação esquemática do ciclo de reutilização de sorventes de base biológica na remediação de derramamentos de óleo no mar. O ciclo ilustra a abordagem dos "4 Rs": Remover, Regenerar, Recuperar e Reutilizar. Fonte: Própria autora, 2025.	51
Figura 6. Principais fatores que influenciam o processo de sorção de óleo por biossorventes, incluindo características do sorvente (área de superfície, porosidade, grupos funcionais), propriedades do sorbato (densidade, viscosidade, composição) e condições operacionais (tempo de contato, dosagem, pH, salinidade e turbulência). Fonte: Própria autora, 2025.....	58
Figura 7. Fluxograma metodológico do estudo. Fonte: Própria autora, 2025.	68
Figura 8. Mesocosmos laboratoriais utilizados para simular o intemperismo de petróleo em condições marinhas controladas, com agitação e iluminação artificial.	75
Figura 9. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras lignocelulósicas brutas utilizadas nos ensaios de sorção. (a) Extremidade transversal da fibra de coco (magnitude de 700x); (b) superfície longitudinal da fibra de coco (magnitude de 250x); (c) extremidade transversal da fibra de açaí (magnitude de 230x); (d) superfície longitudinal da fibra de açaí (magnitude de 250x).	84
Figura 10 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da fibra de açaí, obtida com ampliação de 3500×, evidenciando a presença de microporos na estrutura.	85
Figura 11. Imagem de MEV da fibra de açaí <i>in natura</i> , evidenciando grânulos esféricos na superfície externa, compatíveis com depósitos naturais de sílica.	86
Figura 12. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das fibras de coco (vermelho) e açaí (preto) <i>in natura</i> , na faixa de 4000–500 cm ⁻¹	86
Figura 13. Difratogramas de raios X (DRX) das fibras naturais de açaí e coco.	89
Figura 14. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras de açaí após aplicação de diferentes pré-tratamentos, apresentando cortes transversais (à esquerda) e longitudinais (à direita): (a) e (b) ácido; (c) e (d) básico; (e) e (f) térmico; (g) e (h) mercerização seguida de acetilação; (i) e (j) sonicação; (k) e (l) biossurfactante.	92
Figura 15. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras de coco após aplicação de diferentes pré-tratamentos, apresentando cortes transversais (à esquerda) e longitudinais (à direita): (a) e (b) ácido; (c) e (d) básico; (e) e (f) térmico; (g) e (h) mercerização seguida de acetilação; (i) e (j) sonicação; (k) e (l) biossurfactante.	95
Figura 16. Espectros de FTIR das fibras vegetais submetidas a diferentes pré-tratamentos. (a) Fibras de açaí <i>in natura</i> e pré-tratadas (ácido, base, térmico, mercerização/acetilação, sonicação e biossurfactante). (b) Fibras de coco <i>in natura</i> e pré-tratadas sob as mesmas condições.....	98
Figura 17. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (Resposta: Sorção de óleo, $\alpha = 0,05$). (a) Fibra de açaí; (b) Fibra de coco.	103
Figura 18. Gráfico dos efeitos principais para a sorção de óleo. (a) Fibra de açaí; (b) Fibra de coco.	104
Figura 19. Valores de sorção de petróleo (g·g ⁻¹), calculados com base na massa úmida e na massa seca das fibras de açaí e coco <i>in natura</i> , evidenciando o impacto da água sorvida nos resultados gravimétricos.	106
Figura 20. Evolução cinética da quantidade de óleo sorvido (qt) em função do tempo (t) para a sorção utilizando fibra de açaí e coco.	108

Figura 21. Ajustes cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem para a sorção de óleo utilizando fibra de açaí (a) e coco (b).....	110
Figura 22. Ajustes cinéticos dos modelos de pseudo-segunda ordem para a sorção de óleo utilizando fibra de açaí (a) e coco (b).....	112
Figura 23. Curva de equilíbrio de sorção de óleo na fibra de açaí e coco in natura.....	113
Figura 24. Gráficos de ajuste não linear dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips para a sorção de óleo na fibra de açaí e coco.	115
Figura 25. Desempenho de sorção das fibras biossorbentes à base de açaí e coco ao longo de seis ciclos de reutilização.....	118
Figura 26. Massa de óleo dessorvido (g) da fibra de açaí e coco após cada ciclo de sorção–dessorção.	119
Figura 27 - Comparação do comportamento do óleo nas diferentes escalas de teste de sorção. À esquerda, unidade de simulação em mesoescala. À direita, ensaios em microescala realizados em frascos Erlenmeyer.....	122
Figura 28. Cromatogramas de GC/FID dos óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo nos tempos 0 e 30 dias.....	125
Figura 29. Evolução das concentrações de n-alcanos e UCM, e das razões diagnósticas Pr/n-C17 e Ph/n-C18 nos óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo nos tempos 0 e 30 dias.....	126
Figura 30. Concentrações de HPA agrupadas por número de anéis aromáticos ($\Sigma 2-3$ anéis, $\Sigma 4$ anéis, $\Sigma 5$ anéis, $\Sigma 6$ anéis) para os óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo no tempo 0 e após 30 dias de intemperismo.	128
Figura 31. Cromatogramas representativos de GC-MS dos HPA nos tempos 0 e 30 dias para os óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo.	130
Figura 32. Diagrama ternário de Tissot representando a distribuição composicional dos óleos das bacias de Campos (C), Sergipe (S) e Recôncavo (R), nos tempos 0 (T0 – cor preta) e 30 dias (T30 – cor vermelha) de intemperismo, com base nas frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e NSO.	131
Figura 33. Evolução visual dos óleos das Bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo durante o intemperismo em mesocosmos ao longo de 30 dias.	133
Figura 34. Capacidade de sorção de petróleo pelas fibras de coco e açaí, para os diferentes óleos analisados nas condições cruas e intemperizadas. CC: Campos Cru; CI: Campos Intemperizado; SC: Sergipe Cru; SI: Sergipe Intemperizado; RC: Recôncavo Cru; RI: Recôncavo Intemperizado.	135
Figura 35. Capacidade de sorção de petróleo ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) das fibras de coco (FC) e de açaí (FA) após diferentes pré-tratamentos: ácido, básico, térmico, mercerização seguida de acetilação, biossurfactante, sonicação e in natura (sem pré-tratamento).....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Desempenho de diferentes formas do resíduo de açaí como sorvente de contaminantes orgânicos.	35
Tabela 2. Síntese de estudos sobre pré-tratamentos físicos (térmicos e por ultrassom) em sorventes naturais visando a remoção de contaminantes orgânicos.	42
Tabela 3. Síntese de estudos sobre alguns pré-tratamentos químicos em sorventes naturais visando a remoção de contaminantes orgânicos.....	46
Tabela 4. Modelos cinéticos utilizados para modelagem.	79
Tabela 5. Variação da concentração do petróleo para o experimento de equilíbrio de sorção.	80
Tabela 6. Modelos das isotermas de equilíbrio de sorção utilizados para modelagem.	80
Tabela 7. Composição química das fibras de coco e de açaí.	83
Tabela 8. Matriz não codificada dos fatores experimentais e respostas da sorção das fibras de coco (FC) e açaí (FA).	100
Tabela 9. Efeitos, coeficientes e valores de p para a remoção de óleo da Bacia de Campos utilizando fibras de coco e açaí in natura.	101
Tabela 10. Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira para a fibra de açaí e de coco.....	111
Tabela 11. Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda para a fibra de açaí e de coco.	112
Tabela 12. Parâmetros ajustados dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips para a sorção de óleo na fibra de açaí (FA) e coco (FC).	116
Tabela 13. Desempenho de biomateriais na sorção de compostos hidrocarbonetos e derivados: influência do tipo de fibra e pré-tratamento.	143

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVO	16
2.1. OBJETIVO GERAL.....	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1. DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO: CONTEXTO E IMPACTO	17
3.2. INTEMPERISMO DE PETRÓLEO: TRANSFORMAÇÕES E IMPLICAÇÕES..	19
3.3. ESTRATÉGIAS DE RESPOSTA AO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO E USO DE SORVENTES.....	22
3.4. SORÇÃO: FUNDAMENTOS, CINÉTICA E EQUILÍBRIO	25
3.4.1 Cinética de sorção	27
3.4.2 Equilíbrio de sorção	28
3.5. FIBRAS VEGETAIS COMO BIOSSORVENTES: COMPOSIÇÃO E POTENCIAL	30
3.6. FIBRAS DE COCO E AÇAÍ.....	33
3.7. PRÉ-TRATAMENTO NAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	38
3.7.1 Pré-tratamentos físicos.....	40
3.7.2 Pré-tratamentos químicos.....	44
3.8. REUTILIZAÇÃO DE BIOSSORVENTES.....	50
3.9. EFEITO DA NATUREZA DOS SORVENTES NA SORÇÃO	53
3.10. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS FATORES NA SORÇÃO	57
3.10.1 Tempo de contato.....	59
3.10.2 Salinidade da água	59
3.10.3 Dose de sorvente.....	61
3.10.4 pH do meio	62
3.10.5 Concentração do sorvato	63
3.11. SORÇÃO DE ÓLEOS INTEMPERIZADOS	64
4. METODOLOGIA	67
4.1. PREPARAÇÃO DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	69
4.2. PRÉ-TRATAMENTO DAS FIBRAS NATURAIS.....	69
4.2.1 Pré-tratamentos convencionais.....	69
4.2.2 Pré-tratamentos não convencionais.....	70
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO E AÇAÍ.....	72
4.3.1 Caracterização morfológica.....	72
4.3.2 Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier em modo ATR (FTIR ATR).....	72
4.3.3 Caracterização química	73

4.3.4	Caracterização da estrutura cristalina	73
4.4.	INTEMPERISMO DO PETRÓLEO	74
4.4.1	Montagem do experimento e delineamento experimental	74
4.4.2	Análise geoquímica do petróleo	76
4.5.	TESTES DE SORÇÃO	77
4.6.	TESTES DE SORÇÃO MICROESCALA	77
4.6.1	Planejamento experimental	77
4.6.2	Ajuste aos modelos cinéticos e de equilíbrio de sorção	79
4.6.3	Avaliação das fibras em ciclos de reutilização	80
4.6.4	Avaliação da sorção das fibras em diferentes características de petróleo	81
4.6.5	Avaliação da sorção das fibras pré-tratadas	81
4.7.	TESTES DE SORÇÃO MESOESCALA	81
4.8.	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	82
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO E AÇAÍ	82
5.1.1	Caracterização das fibras <i>in natura</i>	82
5.1.2	Efeitos dos pré-tratamentos nas características morfológicas e espectroscópicas das fibras vegetais	90
5.2.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DOS FATORES INFLUENTES NA SORÇÃO POR FIBRAS DE COCO E AÇAÍ	100
5.3.	AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DE PETRÓLEO POR FIBRAS <i>IN NATURA</i>	106
5.3.1	Influência da interação com água das fibras de coco e açaí na performance sortiva	106
5.3.2	Cinética da sorção	108
5.3.3	Isoterma da sorção	113
5.3.4	Reutilização das fibras em ciclos sucessivos	117
5.4.	INFLUÊNCIA DA ESCALA NOS TESTES DE SORÇÃO	121
5.5.	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS NO DESEMPENHO SORTIVO	124
5.5.1	Caracterização geoquímica dos óleos cru e intemperizados	124
5.5.2	Sorção dos óleos intemperizados pelas fibras	135
5.6.	EFEITO DOS PRÉ-TRATAMENTOS NA EFICIÊNCIA DE SORÇÃO	139
6.	CONCLUSÕES	145
	REFERÊNCIAS	148

1. INTRODUÇÃO

Derramamentos de petróleo em ambientes marinhos continuam a representar uma séria ameaça ecológica, mesmo com a redução da frequência de grandes acidentes desde a década de 1970 (ITOPF, 2024). Esses eventos são causados, principalmente, por falhas operacionais durante o transporte e armazenamento, acidentes com navios petroleiros, vazamentos em plataformas offshore, rompimentos de oleodutos e atividades ilegais de descarte no mar. Uma vez lançados no ambiente, os óleos passam por transformações físico-químicas complexas, conhecidas como intemperismo, que modificam suas propriedades originais e dificultam significativamente sua remoção (YANG *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2025). Diversas tecnologias de resposta ao derramamento de petróleo vêm sendo desenvolvidas e aplicadas para mitigar os impactos desses eventos. No entanto, o intemperismo altera a composição, viscosidade e comportamento do óleo, comprometendo a eficácia de muitas dessas tecnologias (OLIVEIRA *et al.*, 2021). Essa limitação tem se tornado uma preocupação crescente à medida que novos métodos de limpeza e contenção são propostos, exigindo soluções cada vez mais adaptadas aos diferentes estágios de intemperismo do petróleo no ambiente (GOTE; DHILA; MULEY, 2023).

Entre as estratégias de resposta ao derramamento de petróleo, os sorventes têm se destacado por sua aplicação prática, eficiência, baixo custo e rapidez de resposta (GOTE; DHILA; MULEY, 2023; OLIVEIRA *et al.*, 2021). Contudo, os sorventes comerciais mais utilizados atualmente são à base de polímeros sintéticos, como polipropileno e poliuretano, que embora eficazes, apresentam baixa biodegradabilidade e elevado impacto ambiental (GOTE; DHILA; MULEY, 2023). Diante disso, fibras vegetais lignocelulósicas vêm sendo exploradas como alternativas sustentáveis, por sua abundância, baixo custo, porosidade elevada e composição química favorável à sorção de contaminantes orgânicos (GEORGIN *et al.*, 2025; TANG, 2024).

Entre os biomateriais promissores, destacam-se as fibras de coco (*Cocos nucifera* L.), amplamente estudadas como biossorventes (BHATNAGAR *et al.*, 2010; KHAN *et al.*, 2023; JAMES; YADAV, 2021), e as fibras de açaí (*Euterpe oleracea*), abundantes na região Norte do Brasil, mas ainda pouco exploradas quanto ao seu potencial sortivo (SILVA *et al.*, 2023; TEIXEIRA; MENDES, 2023). A maioria dos estudos existentes sobre resíduos de açaí utiliza o caroço (endocarpo) ou o resíduo integral (caroço e fibra),

sendo escassos os trabalhos que avaliam exclusivamente o mesocarpo fibroso (MARTINS *et al.*, 2021; PESSÔA *et al.*, 2019).

Outro desafio recorrente no uso de fibras vegetais como bioissorventes é sua alta afinidade natural com a água, atribuída à predominância de grupos hidroxila em sua estrutura lignocelulósica, o que compromete sua seletividade por compostos apolares (ANUZYTE; VAISIS, 2018; MAHMOUD, 2020). Para superar essa limitação, diversos pré-tratamentos têm sido amplamente investigados, com destaque para os métodos químicos, como os pré-tratamentos ácido e alcalino (mercerização e acetilação), bem como os pré-tratamentos físicos, como o térmico. Essas abordagens promovem modificações estruturais e químicas na superfície das fibras, aumentando sua porosidade, hidrofobicidade e afinidade com compostos orgânicos apolares, favorecendo, assim, o desempenho sortivo em ambientes com petróleo (MAHMOUD, 2020; NGUYEN; LOC; NAM, 2023; OUSHABI, 2019; WU *et al.*, 2022).

Mais recentemente, tem-se explorado o uso de solventes verdes, em especial os biossurfactantes microbianos, como uma alternativa sustentável para modificação superficial das fibras. Esses compostos, produzidos biologicamente por microrganismos, possuem a capacidade de reduzir a tensão superficial e alterar a polaridade das superfícies tratadas, favorecendo a interação seletiva com o óleo e minimizando a interação com a água (BHATTACHARJEE; KUILA; MAZUMDER, 2024; TONG *et al.*, 2017). No entanto, embora os biossurfactantes sejam bem documentados em processos fermentativos, de biorremediação e hidrólise enzimática (SÁNCHEZ-MUÑOZ *et al.*, 2022), sua aplicação como agente modificador de fibras lignocelulósicas para fins de sorção de contaminantes orgânicos ainda é pouco explorada, representando uma fronteira emergente de investigação. Assim, a utilização de biossurfactantes nesse contexto representa uma abordagem inovadora e promissora, que combina eficiência técnica com sustentabilidade ambiental, mas que carece de estudos aprofundados na literatura científica.

Diversos autores já apresentaram revisões consistentes sobre o uso de materiais lignocelulósicos como bioissorventes sustentáveis. Zamparas *et al.* (2020) destacaram a eficácia de fibras vegetais, cascas e resíduos agrícolas na remoção de óleo, enfatizando sua abundância, biodegradabilidade e o potencial de modificação para melhorar propriedades hidrofóbicas. De forma semelhante, Wang *et al.* (2022) e Li *et al.* (2023)

apontaram que materiais lignocelulósicos modificados oferecem alta eficiência, boa reciclabilidade e custo reduzido em processos de separação óleo/água. Bhardwaj *et al.* (2025) ampliaram essa abordagem, reforçando que esses materiais também removem metais pesados e contaminantes orgânicos, sendo uma alternativa viável aos sorventes sintéticos.

Quanto aos métodos de modificação, Yaashikaa *et al.* (2021) e James e Yadave (2021) relataram que pré-tratamentos físicos, químicos e térmicos aumentam a capacidade sortiva de resíduos como a fibra de coco. No campo da caracterização, Kaur *et al.* (2024) ressaltaram a importância de técnicas como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para entender a estrutura e funcionalidade dos materiais, essenciais para aplicações em separação seletiva e resposta de derramamentos de petróleo.

Adicionalmente, observa-se que a grande maioria dos estudos laboratoriais descritos na literatura é realizada em microescala, com volumes reduzidos utilizando béqueres, Erlenmeyer e agitadores. Essa abordagem, embora relevante nas etapas iniciais de investigação, apresenta limitações significativas para a extrapolação dos resultados a cenários reais de campo, especialmente pela ausência de simulações de ondas que reproduzam a dinâmica marinha. Nesse contexto, a adoção de uma estratégia com testes escalonados possibilita uma avaliação mais próxima da realidade operacional enfrentada em casos de derramamentos de petróleo, validando a eficácia dos biossorventes sob condições mais representativas.

Outra lacuna relevante na literatura científica refere-se à avaliação da sorção de petróleos intemperizados. A maioria dos estudos que utilizam petróleo como sorvato concentra-se em óleos brutos, desconsiderando as alterações físico-químicas decorrentes do intemperismo e, frequentemente, sem realizar caracterizações geoquímicas detalhadas. Os poucos trabalhos que consideram esse processo recorrem a métodos de simulação como evaporação natural ao ar livre, exposição à luz solar ou radiação UV, e, em alguns casos, aquecimento controlado (EL-DIN *et al.*, 2018; EL GHERIANY; OBI *et al.*, 2024). No entanto, essas abordagens nem sempre promovem um intemperismo representativo ou completo do óleo. Além disso, a ausência de protocolos padronizados e a limitação nas caracterizações comprometem a aplicabilidade dos resultados, uma vez que o intemperismo altera significativamente a composição dos hidrocarbonetos e as

propriedades reológicas do petróleo, influenciando diretamente os mecanismos de sorção e a eficiência dos bioissorventes (LIMA *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2022).

Assim, esta tese de doutorado visa preencher lacunas científicas e técnicas por meio de uma abordagem experimental inédita e abrangente, que contempla: 1 – a utilização da fibra de açaí como bioissorvente de petróleo, ainda pouco explorada na literatura; 2 – a aplicação de biossurfactantes como método inovador de modificação superficial das fibras para sorção de petróleo, não presente na literatura; 3 – a comparação do desempenho sortivo frente a diferentes tipos de petróleo (cru e intemperizado), com caracterização geoquímica detalhada; 4 – a avaliação da eficiência das fibras em diferentes escalas (micro e mesoescala), aproximando os testes das condições reais de um derramamento de petróleo em ambiente marinho; e 5 – a análise da capacidade de reuso dos bioissorventes ao longo de múltiplos ciclos de uso.

Com base nessa abordagem, os resultados obtidos contribuem para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de resposta ao derramamento de petróleo marinho, ao mesmo tempo em que valorizam resíduos agroindustriais brasileiros e preenchem lacunas científicas relevantes na área de sorção de petróleo por bioissorventes naturais.

2. OBJETIVO

2.1.OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho sortivo das fibras lignocelulósicas de coco e açaí na remoção de petróleo cru e intemperizado em ambiente marinho.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a influência da salinidade, dose do sorvente, pH, concentração do sorvato e tempo de contato na sorção de petróleo por fibras de coco e açaí, com base em planejamento experimental fracionado 2^{5-1} ;
- Identificar os mecanismos predominantes de sorção, por meio do ajuste dos modelos cinéticos e de equilíbrio, além de avaliar a capacidade de reutilização das fibras por meio de ciclos sucessivos de sorção e dessorção;

- Investigar os efeitos da mudança de escala nos testes de sorção, comparando o desempenho das fibras de coco e açaí em condições de microescala e mesoescala, com ênfase na aplicabilidade em sistemas reais de resposta de derramamento de petróleo;
- Avaliar a influência da composição do petróleo cru e intemperizado das bacias de Campos, Recôncavo e Sergipe no processo de sorção, relacionando os dados de remoção às características geoquímicas obtidas por análises cromatográficas;
- Comparar o desempenho sortivo das fibras modificadas, submetidas a diferentes pré-tratamentos convencionais (térmico, ácido, básico, mercerização/acetilação) e não convencionais (sonicação e biossurfactante), frente ao petróleo da Bacia de Campos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1.DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO: CONTEXTO E IMPACTO

O petróleo bruto é uma mistura altamente complexa de compostos orgânicos, formada predominantemente por hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (JABBAR et al, 2022; PETROBRAS, 1984; SPEIGHT; GENDY, 2018). Essa matriz química o torna um recurso versátil e indispensável na indústria moderna, sendo amplamente utilizado como fonte primária de energia e matéria-prima para a produção de combustíveis, polímeros, fertilizantes, solventes e uma vasta gama de insumos industriais. No entanto, suas propriedades físico-químicas também conferem ao petróleo uma elevada persistência ambiental, especialmente quando ocorre sua liberação acidental em ambientes aquáticos (SPEIGHT; GENDY, 2018).

A extração, transporte, refino e armazenamento de petróleo estão entre as principais atividades responsáveis por derramamentos. Esses eventos podem ocorrer por acidentes com navios petroleiros, falhas em plataformas *offshore*, rompimento de oleodutos, transbordamentos em terminais de carga, além de práticas ilegais de descarte. Embora os grandes vazamentos tenham apresentado declínio desde a década de 1970, impulsionados por regulamentações mais rigorosas e melhorias tecnológicas na

prevenção e contenção (ITOPF, 2024), os vazamentos de menor escala continuam recorrentes, muitas vezes afetando áreas de alta sensibilidade ecológica.

A dispersão do petróleo no ambiente aquático é imediata e multifatorial. Inicialmente, o óleo forma uma película sobre a superfície da água, interferindo na troca de gases e bloqueando a penetração de luz solar, o que compromete processos como a fotossíntese e a respiração aquática (JAGABA *et al.*, 2022). Com o tempo, porções do óleo se dispersam na coluna d'água, adsorvem-se em partículas em suspensão ou se depositam em sedimentos (REYES *et al.*, 2014; SOUZA; TRIGÜIS, 2006; TISSOT; WELTE, 1984). Essas transformações, conhecidas como processos de intemperismo, dificultam ainda mais sua remoção e ampliam seu tempo de residência ambiental. Segundo Yang e colaboradores (2022), o comportamento do petróleo derramado é altamente dinâmico, com alterações físicas, químicas e biológicas influenciadas pelas condições ambientais, o que compromete a eficácia das estratégias de resposta emergencial.

Dentre os componentes mais preocupantes do petróleo, destacam-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), devido à sua toxicidade aguda e crônica. Esses compostos apresentam elevada persistência, potencial bioacumulativo, além de propriedades mutagênicas e carcinogênicas (VENKATRAMAN *et al.*, 2024; RAMIREZ *et al.*, 2017). Mesmo em baixas concentrações, os HPAs podem provocar malefícios em organismos aquáticos, como alterações endócrinas, imunossupressão, redução da reprodução e interferência no crescimento (VENKATRAMAN *et al.*, 2024). Segundo Duran e Cravo-Laureau (2016), os efeitos dos HPAs em ambientes marinhos são amplamente documentados, e sua persistência representa um risco ecológico duradouro. Estudos recentes, como a revisão conduzida por Vijayanand e colaboradores (2023), indicam que a degradação de HPAs em ambientes marinhos ocorre majoritariamente por ação de microrganismos, especialmente bactérias e consórcios microbianos específicos, demonstrando potencial promissor na degradação desses compostos em ambientes costeiros contaminados.

Os impactos socioeconômicos dos derramamentos de petróleo são igualmente significativos. Comunidades costeiras que dependem da pesca artesanal, do turismo e dos serviços ecossistêmicos enfrentam prejuízos diretos e prolongados. O caso brasileiro mais emblemático ocorreu em 2019, quando óleo intemperizado atingiu mais de 4.000 km da

costa brasileira, afetando gravemente manguezais, praias, recifes de corais e reservas extrativistas, afetando diretamente a socioeconomia da região afetada (IBAMA, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Entre 2022 e 2024, não foram registrados grandes acidentes oficialmente no Brasil. No entanto, um episódio ocorrido em 2024 no município de Aracruz (ES) evidencia que a ameaça permanece. Manchas de óleo foram avistadas por pescadores locais, mobilizando a Marinha, IBAMA, CREA-ES e órgãos ambientais estaduais para contenção e investigação (CREA-ES, 2024; A TRIBUNA, 2024).

Embora o caso ocorrido em Aracruz (ES), em 2024, tenha sido de menor magnitude em comparação ao desastre de 2019 no Brasil, ele reforça que os derramamentos de petróleo ainda representam uma ameaça concreta aos ecossistemas costeiros, mesmo diante da redução de grandes acidentes nas últimas décadas. Esses eventos podem gerar impactos duradouros sobre os ecossistemas, a saúde humana e o setor socioeconômico das populações atingidas, como demonstrado nos desastres do Exxon Valdez (1989) e do Deepwater Horizon (2010) (ARAGÃO *et al.*, 2025). Além disso, Umar *et al.* (2021) destacam a complexidade da gestão ambiental frente a derrames persistentes, com implicações que ultrapassam fronteiras nacionais, como observado no Delta do Níger. A análise dessas experiências internacionais fornece subsídios relevantes para o aprimoramento das estratégias de resposta e prevenção no contexto brasileiro. Com base nessas evidências, torna-se fundamental compreender como o petróleo se transforma no ambiente após o derramamento.

3.2. INTEMPERISMO DE PETRÓLEO: TRANSFORMAÇÕES E IMPLICAÇÕES

Após o derramamento no ambiente, o petróleo bruto e seus derivados estão sujeitos a um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos conhecidos como intemperismo. Esses processos modificam a composição e o comportamento dos hidrocarbonetos do petróleo ao longo do tempo, influenciando diretamente sua toxicidade, persistência e mobilidade ambiental (YANG *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2021). A Figura 1 ilustra os principais processos de intemperismo que atuam no óleo após um derramamento no ambiente marinho.



Figura 1 - Representação esquemática dos principais processos de intemperismo que afetam o petróleo em ambientes marinhos: evaporação, fotooxidação, emulsificação, dispersão, dissolução, biodegradação e sedimentação. Fonte: ITOPF (2011) (Adaptado).

A dinâmica de transformação e comportamento do petróleo bruto em ambientes marinhos está diretamente condicionada às suas propriedades físico-químicas iniciais. Fatores bióticos e abióticos atuam simultaneamente, degradando progressivamente os compostos presentes no óleo, especialmente os hidrocarbonetos. Entre os parâmetros que influenciam esse comportamento destacam-se densidade, viscosidade, ponto de fulgor, fluidez e tensão interfacial, os quais determinam não apenas a dispersão do óleo, mas também sua interação com os processos de intemperismo (ADOFO *et al.*, 2022; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Dentre essas propriedades, a densidade exerce papel central. Como o petróleo bruto geralmente apresenta valores inferiores à densidade da água doce e da água do mar, tende a flutuar na superfície, o que o expõe diretamente à ação de agentes ambientais e acelera sua transformação (ADOFO *et al.*, 2022; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Além disso, a composição e a mistura de hidrocarbonetos permitem classificá-lo em diferentes categorias, com base no grau API (*American Petroleum Institute*), conforme definido pela Equação 1 (CLAYTON, 2005), onde ρ é a densidade do óleo.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (1)$$

O grau API ou densidade/ gravidade API é uma medida de gravidade específica do óleo a 60 °F ou 16 °C. Óleos com grau API superior a 30 são considerados leves e ricos em hidrocarbonetos saturados. Petróleos medianos possuem API entre 22 e 30 e apresentam proporções significativas de hidrocarbonetos aromáticos. Os óleos classificados como pesados têm API inferior a 22 e são compostos majoritariamente por estruturas aromáticas complexas (BARRAGAN, 2012; SOUSA JUNIOR, 2009). Estes últimos são os mais persistentes, de difícil degradação e alta toxicidade, o que os torna especialmente desafiadores nos processos de resposta de derramamento de petróleo.

Outra propriedade essencial é a viscosidade, que representa a resistência interna ao fluxo. Petróleos com menor teor de compostos pesados, como resinas e asfaltenos, apresentam viscosidade mais baixa e, portanto, fluem com mais facilidade. Em contrapartida, óleos com alta concentração desses compostos tornam-se mais densos e viscosos, dificultando sua mobilidade. Já a tensão interfacial entre o óleo e a água determina a capacidade do contaminante de se espalhar na superfície: quanto menor essa tensão, maior será sua dispersão (FINGAS, 2021; PUROHIT *et al.*, 2024).

Após o derramamento, essas propriedades são continuamente modificadas pela ação de processos físico-químicos e ambientais. Sob a ação de processos intempéricos, os constituintes mais leves do óleo evaporam rapidamente, alterando sua composição e favorecendo o aumento da densidade e viscosidade do material restante. A elevação da viscosidade, associada ao tempo e à exposição às condições ambientais, favorece a formação de emulsões estáveis, cuja remoção se torna mais desafiadora. Além disso, a temperatura ambiental exerce influência direta: óleos submetidos a climas mais frios apresentam maior viscosidade, dificultando seu espalhamento e transporte (FINGAS, 2021; YANG *et al.*, 2022).

A evaporação, por ser o processo intempérico inicial mais relevante, ocorre de forma rápida, podendo reduzir até 75% do volume total do óleo nas primeiras horas após o derramamento. Os compostos mais voláteis, e, portanto, mais suscetíveis à evaporação, incluem hidrocarbonetos saturados e insaturados de baixa massa molar, como n-alcanos, isoalcanos, alcenos (C=C) e compostos aromáticos leves, como os BTEX (YANG *et al.*, 2022; LIMA *et al.*, 2021; REYES *et al.*, 2014; SOUZA; TRIGÜIS, 2006). A avaliação

desse processo é realizada por meio da análise das impressões digitais do óleo e de razões de intemperismo, como a relação entre as concentrações de n-alcenos e isoprenoides (TISSOT; WELTE, 1984).

À medida que o intemperismo prossegue, compostos menos voláteis e mais estruturados são afetados por processos de fotooxidação e biodegradação. Os últimos compostos a serem degradados incluem os HPAs e os biomarcadores (como hopanos e esteranos), que são altamente persistentes e úteis para rastreamento da origem do óleo (YANG et al., 2022; LIMA *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2020; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A persistência do petróleo é uma característica fundamental na avaliação de seu impacto ambiental. Hidrocarbonetos mais leves são degradados rapidamente por evaporação e dissolução, enquanto frações mais pesadas espalham-se lentamente sob ação de marés e vento, aumentando seu tempo de permanência no ambiente (YANG *et al.*, 2022; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Essa distinção entre compostos persistentes e não persistentes tem implicações diretas sobre a toxicidade, mobilidade e estratégias de resposta de derramamento de petróleo.

As transformações são refletidas em alterações nos perfis cromatográficos de GC-FID e GC-MS, incluindo a formação da curva da mistura complexa não resolvida (UCM – *Unresolved Complex Mixture*) e mudanças nas razões diagnósticas como n-C17/pristano e n-C18/fitano (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; TISSOT; WELTE, 1984).

Frente à complexidade dos processos de intemperismo e à persistência dos compostos derivados do petróleo, torna-se necessário o uso de abordagens específicas para sua contenção e mitigação. Neste contexto, o desenvolvimento de estratégias de resposta ao derramamento de petróleo, com destaque para o uso de sorventes sustentáveis, tem se consolidado como uma frente promissora.

3.3. ESTRATÉGIAS DE RESPOSTA AO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO E USO DE SORVENTES

O combate a derramamentos de petróleo em ambientes aquáticos envolve uma combinação de estratégias que variam conforme a magnitude do evento, as condições ambientais e os recursos disponíveis. Dentre as técnicas mais comuns estão o uso de barreiras de contenção, que visam limitar a propagação da mancha, e os *skimmers*, equipamentos que removem o óleo da superfície da água por bombeamento ou sucção. Também são aplicadas técnicas de queima controlada, dispersantes químicos e biodegradação acelerada. No entanto, essas abordagens, apesar de eficientes em determinadas circunstâncias, apresentam limitações operacionais, alto custo ou impacto ambiental (EMENIKE *et al.*, 2022; GOTE; DHILA; MULEY, 2023; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Neste contexto, os materiais sorventes tornaram-se uma opção amplamente utilizada como método complementar ou mesmo principal em determinadas operações de resposta ao derramamento de petróleo. Sua facilidade de aplicação, baixo custo e resposta rápida os tornam estratégicos em ações emergenciais e em áreas de difícil acesso. Esses materiais atuam por mecanismos de sorção, retendo o óleo em sua estrutura por afinidade físico-química, e podem ser classificados em três categorias principais: materiais sintéticos inorgânicos, orgânicos e biomateriais disponíveis na natureza (GOTE; DHILA; MULEY, 2023). Entre os biomateriais, destacam-se os de base carbônica, como casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, palha e fibras lignocelulósicas, amplamente estudados por sua biodegradabilidade e baixo custo (HAMMOUDA *et al.*, 2021). Já os materiais inorgânicos naturais, como argilas, perlita, lã de vidro, areia e zeólitas, também têm sido empregados, embora apresentem limitações significativas, como a interação simultânea com água e óleo, baixa flutuabilidade e reduzida taxa de reaproveitamento (WANG; GENG, 2015; ZHANG *et al.*, 2019a).

Atualmente, os sorventes mais comercializados são produzidos a partir de materiais sintéticos, como polipropileno (PP), poliuretano (PU) e poliestireno (PS). Esses polímeros apresentam alta capacidade de sorção e podem ser estruturados em diferentes formatos, como almofadas, mantas, rolos e grânulos, adaptando-se às necessidades específicas de cada local impactado. Além dos materiais já amplamente utilizados no mercado, diversos estudos têm se dedicado ao desenvolvimento de sorventes sintéticos com desempenho aprimorado. Ghorbankhani e Zahedi (2022), por exemplo, modificaram espumas de PU com nanofibras de polianilina, alcançando um desempenho 69% superior ao de espumas comerciais. Já Gote, Dhila e Muley (2023) destacam o uso de polímeros

funcionalizados com compostos super-hidrofóbicos, que aumentam a seletividade óleo/água, representando avanços relevantes no aprimoramento da eficiência desses materiais.

Apesar da alta eficiência desses materiais, sua aplicação em larga escala ainda é limitada por custos de produção, complexidade técnica, riscos ambientais e baixa biodegradabilidade. Essas limitações ressaltam a necessidade de desenvolver sorventes mais sustentáveis. Fibras vegetais residuais surgem como alternativas promissoras, porém ainda enfrentam o desafio de alcançar a mesma seletividade, regeneração e estabilidade dos sintéticos. O avanço nesse campo depende do aprimoramento de pré-tratamentos físicos e químicos que elevem o desempenho das fibras, mantendo viabilidade ambiental e econômica (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Além da composição química, o formato físico dos sorventes influencia diretamente sua eficiência e aplicabilidade em cenários reais de derramamento. Atualmente, esses materiais são disponibilizados em diferentes configurações, como cobertores, almofadas, rolos, travesseiros, grânulos, pós, pedaços e cubos, adaptando-se à extensão e à natureza do vazamento. No entanto, os formatos soltos, embora úteis em determinadas situações, apresentam limitações operacionais importantes. A baixa hidrofobicidade de alguns materiais faz com que absorvam água ou interajam com o meio, aumentando seu peso e ocasionando o afundamento (GOTE; DHILA; MULEY, 2023; OLIVEIRA *et al.*, 2021). Além disso, sua dispersão e difícil recuperação em ambientes dinâmicos, como zonas costeiras, comprometem a eficiência de remoção (PUROHIT *et al.*, 2024). Como alternativa, encapsular os sorventes em malhas tem se mostrado uma solução viável para evitar perdas e facilitar a coleta após o uso.

O uso de sorventes em áreas marinhas já é uma prática comum nas operações de resposta a derramamentos. No entanto, substituir os materiais sintéticos por opções mais sustentáveis depende não só da criação de novos materiais, mas também da adaptação dos formatos, formas de aplicação e maneiras de recolher os sorventes após o uso. Para que essa transição ocorra de forma eficiente, é preciso unir tecnologia, cuidado com o meio ambiente e soluções viáveis do ponto de vista operacional, seguindo os princípios da economia circular e da química verde.

As evidências de campo reforçam que o uso de sorventes em ambientes marinhos já é uma realidade operacional. No entanto, para que a substituição de materiais sintéticos por opções mais ecológicas seja de fato implementada, é necessário não apenas inovar nos materiais em si, mas também repensar os formatos, estratégias de aplicação e logística de recuperação. A transição para tecnologias de menor impacto ambiental exige abordagens integradas que aliem eficiência técnica, sustentabilidade e viabilidade operacional.

3.4.SORÇÃO: FUNDAMENTOS, CINÉTICA E EQUILÍBRIO

Os materiais sorventes possuem alta área superficial, o que favorece a interação com o óleo por meio do fenômeno de sorção, que se trata de um termo que engloba os processos de adsorção e absorção. Na absorção, o fluido penetra na estrutura interna do sorvente, já na adsorção, o acúmulo ocorre na superfície do material, sendo amplamente utilizado em processos de separação de contaminantes (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2020). A substância que se acumula é chamada adsorvato, enquanto o sólido que fornece a superfície é denominado adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Segundo as normas ASTM F716/09 e F726/12, adsorventes são materiais insolúveis que retêm líquidos principalmente na superfície, com inchaço inferior a 50%, enquanto absorventes integram o líquido à sua estrutura, com expansão superior a 50% e pelo menos 70% de insolubilidade. Em casos nos quais não se identifica um mecanismo predominante, utiliza-se o termo “sorção” para descrever a ação combinada (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

O processo de sorção envolve diferentes mecanismos simultâneos, tradicionalmente classificados como fisissorção e quimissorção. A fisissorção é caracterizada por interações fracas, como as forças de *van der Waals*. Já na quimissorção, há a formação de ligações químicas mais fortes, com transferência ou compartilhamento de elétrons, atuando especificamente em sítios ativos. Apesar de distintos, esses mecanismos podem ocorrer de forma sequencial ou simultânea (FOGLER, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Devido à complexidade envolvida, o estudo cinético é fundamental para compreender os mecanismos predominantes na sorção. Modelos como os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são amplamente empregados para esse fim. Feng *et al.* (2015) observaram que o bom ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem indica a ocorrência de quimissorção. Davoodi *et al.* (2019) verificaram que as interações eletrostáticas, ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem, foram predominantes em estudos com materiais inorgânicos, embora outros mecanismos possam atuar simultaneamente dependendo das condições experimentais.

Complementando o estudo cinético, as modelagens de equilíbrio são essenciais para compreender a capacidade e o comportamento da superfície adsorvente durante o processo de sorção. Modelos como os de Langmuir, Freundlich e Sips são amplamente utilizados para descrever a interação entre adsorvato e adsorvente em diferentes sistemas. O modelo de Langmuir assume uma monocamada de adsorção em superfícies homogêneas, com sítios de adsorção energeticamente equivalentes. Já o modelo Freundlich é empírico e considera superfícies heterogêneas com diferentes energias de adsorção. O modelo Sips, por sua vez, é uma combinação dos dois anteriores, sendo eficaz para representar sistemas heterogêneos em baixas concentrações, mas convergindo ao Langmuir em altas concentrações (FOO; HAMEED, 2010; HU *et al.*, 2023).

Diversos estudos têm aplicado essas modelagens com sucesso para diferentes sorvatos orgânicos. El-Qahtani *et al.* (2025) demonstraram que a sorção do corante orgânico por um nanossorvente segue predominantemente o modelo de Langmuir, indicando adsorção em monocamada com alta afinidade superficial. Por outro lado, Aljeboree *et al.* (2025) encontraram melhor ajuste ao modelo Freundlich ao empregar um nanocompósito de argila e hidrogel para remover o corante orgânico, refletindo a heterogeneidade dos sítios ativos do material. Já Louzada *et al.* (2023) avaliaram a sorção de contaminantes orgânicos em carvão ativado de casca de coco e identificaram que o modelo de Sips foi o mais adequado, capturando com precisão a diversidade de interações adsorptivas presentes na matriz do adsorvente.

Esses resultados reforçam a importância de uma análise comparativa dos modelos de isoterma para selecionar o mais representativo em função da natureza química do sistema e da superfície do sorvente.

3.4.1 Cinética de sorção

O estudo da cinética de sorção permite também identificar a etapa limitante do processo, fornecendo parâmetros essenciais para a modelagem e o dimensionamento de sistemas de remediação. O modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren, é associado à difusão externa, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem, de Ho e McKay, considera a ocupação dos sítios ativos e é geralmente associado à quimissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020). A seleção adequada desses modelos é essencial para interpretar corretamente a eficiência dos biossorventes aplicados à remoção de óleo.

➤ Modelo de Pseudo-primeira Ordem

A equação cinética de pseudo-primeira ordem é comumente utilizada para descrever processos em que a fisissorção constitui a etapa limitante da adsorção. Nesse caso, a transferência de massa ocorre principalmente por interações físicas de baixa energia, como forças de van der Waals, entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Esse modelo assume que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ainda disponíveis. A forma linearizada da equação é expressa conforme apresentado na Equação 2 (HAMEED, MAHMOUD e AHMAD, 2008).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Onde q_e e q_t são as capacidades de adsorção do soluto em equilíbrio e em um tempo t em (g.g⁻¹), respectivamente, e k_1 é a constante de velocidade da reação de adsorção de pseudo- primeira-ordem em min⁻¹.

➤ Modelo de Pseudo-segunda Ordem

As reações envolvendo processos de pseudo-segunda ordem são fortemente influenciadas pela quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente e pela quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio. Indicando que a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de sítios ativos na superfície do adsorvente. O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela Equação 3 (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Onde k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda-ordem de adsorção em $\text{g.g}^{-1}\text{min}^{-1}$.

3.4.2 Equilíbrio de sorção

O equilíbrio de sorção é essencial para obter informações relevantes a respeito do processo de separação a partir da adsorção e, conseqüentemente, reduzir tempo e custos de novos experimentos. O comportamento do equilíbrio de sorção pode ser representado a partir das isotermas.

As isotermas exibem o comportamento do adsorvato no adsorvente até alcançar o equilíbrio, a uma dada temperatura. Ou seja, o processo de transferência de moléculas ou íons do meio aquoso para a superfície porosa até que a concentração do soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. A partir daí a capacidade de adsorção do adsorvente (q) é determinada. A relação C_e versus q pode ser expresso em equação matemática e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (NASCIMENTO *et al.*, 2020; FOO; HAMEED, 2010).

Equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros com o intuito de ajustar os dados encontrados nos experimentos sobre os valores de q e C_e . As que mais se destacam são as equações de Langmuir, Freundlich e Sips, uma vez que preveem a capacidade máxima de adsorção do material, descrevendo o comportamento dos dados experimentais e apresentando poucos parâmetros, tornando-as mais fácil para utilização (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2023).

➤ Modelo Langmuir

A isoterma de Langmuir baseia-se em hipóteses como: existência de um número fixo de sítios de adsorção com energias equivalentes, ausência de interação entre as moléculas adsorvidas, ocorrência de adsorção em monocamada e ocupação de um único adsorvato por sítio. A Equação 4 representa esse modelo (BHAGYA *et al.*, 2016).

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Onde q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de solvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção; K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

➤ Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a descrever matematicamente a interação entre adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO et al., 2020). De natureza empírica, é aplicável a sistemas não ideais, com superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. Considera que o sólido apresenta sítios com diferentes energias de adsorção, os quais seguem uma distribuição exponencial (FEBRIANTO et al., 2009). A isoterma de Freundlich é expressa pela Equação 5.

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Onde q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de solvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); $\frac{1}{n}$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich; C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg.L^{-1}).

➤ Modelo de Sips

O modelo de Sips combina características das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo particularmente eficaz para descrever sistemas de adsorção líquido-sólido em ampla faixa de concentração (Equação 6). Em baixas concentrações, o comportamento adsorptivo se aproxima da isoterma de Freundlich, enquanto em concentrações elevadas, o modelo converge para uma adsorção em monocamada, conforme previsto pela isoterma de Langmuir (HU et al., 2023).

$$q = \frac{q_{ms} (bC)^{1/n}}{1 + (bC)^{1/n}} \quad (6)$$

Onde q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de solvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_{ms} a capacidade máxima de adsorção do modelo de Sips; b é a constante de

isoterma de Sips; n é o expoente do modelo de Sips; C é a concentração de equilíbrio na solução (mg. L⁻¹).

3.5.FIBRAS VEGETAIS COMO BIOSSORVENTES: COMPOSIÇÃO E POTENCIAL

A crescente preocupação com a sustentabilidade ambiental e a economia circular tem incentivado a substituição de fibras sintéticas por fibras vegetais em diversos setores industriais, especialmente nas tecnologias de resposta de derramamento de petróleo. As fibras vegetais vêm ganhando destaque não apenas por sua origem renovável e biodegradável, mas também pelos benefícios econômicos associados à sua disponibilidade em larga escala, muitas vezes como resíduos agroindustriais. Além disso, estudos têm mostrado que, em determinadas aplicações, como na bio sorção de poluentes orgânicos, muitas vezes essas fibras apresentam desempenho comparável ou até superior ao de materiais convencionais (GEORGIN *et al.*, 2025; TANG, 2024).

Entre os materiais vegetais mais utilizados estão as fibras de plantas como juta, sisal, algodão e bambu (GEORGIN *et al.*, 2025; WANG *et al.* 2017); fibras de frutas como coco, banana e abacaxi (CARDOSO *et al.*, 2021; DO *et al.*, 2020; TANG, 2024; TELI; VALIA, 2016); fibras de palma como o dendê (CHAN *et al.*, 2018); e fibras de resíduos como o sabugo e a seda do milho (ATIGHI *et al.*, 2025; ASADPOUR *et al.*, 2016). Essas fibras, majoritariamente lignocelulósicas, são compostas por três principais biopolímeros estruturais: celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2). O percentual de cada um desses constituintes varia de acordo com fatores como espécie vegetal e fase de crescimento.

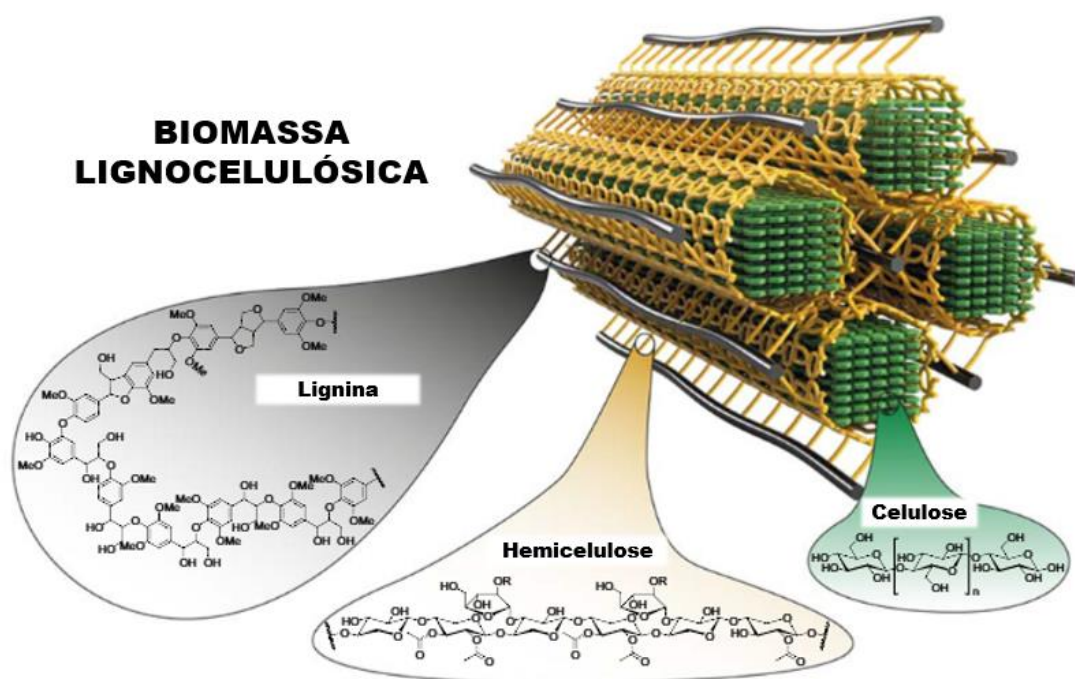


Figura 2 - Ilustração esquemática da parede celular da biomassa lignocelulósica e seus componentes. Fonte: BRETHAUER; SHAHAB; STUDER (2020) (Adaptado).

A celulose é o principal constituinte estrutural das paredes celulares das plantas, sendo considerada um polímero natural de grande importância. Essa macromolécula é composta por unidades de β -D-glicose ligadas por ligações glicosídicas, formando uma cadeia linear altamente cristalina (BRETHAUER; SHAHAB; STUDER, 2020). É encontrada na forma de microfibrilas, que intercalam regiões cristalinas e amorfas, contribuindo para a resistência mecânica das fibras vegetais (ZHAO *et al.*, 2022; BRETHAUER; SHAHAB; STUDER, 2020). A presença abundante de grupos hidroxila (-OH) livres ao longo da cadeia de celulose confere à molécula uma natureza fortemente hidrofílica, favorecendo a interação com moléculas polares, como a água. Essa característica influencia diretamente sua capacidade de bioadsorção de contaminantes hidrossolúveis, ao passo que limita, em certa medida, sua afinidade com compostos apolares (SUJITA; SUTANTO, 2023).

A hemicelulose é um polissacarídeo amorfo e ramificado que, ao contrário da celulose, é composto por uma variedade de monossacarídeos, como xilose, arabinose, manose e galactose. Ela é depositada de maneira intercalada entre as microfibrilas de celulose, proporcionando flexibilidade e elasticidade à estrutura da parede celular (HOUFANI *et al.*, 2020; KUMAR *et al.*, 2022). Por ser menos cristalina e mais heterogênea, a hemicelulose apresenta uma hidrofobicidade intermediária em relação à

celulose, sendo capaz de interagir com moléculas polares e apolares, embora em menor grau do que a lignina (KUMAR *et al.*, 2022).

A lignina é uma macromolécula complexa, ramificada, amorfa e tridimensional, composta por unidades fenólicas derivadas do fenilpropano (HOUFANI *et al.*, 2020; REHMAN *et al.*, 2025). Essa estrutura rica em anéis aromáticos e ligações éter e carbono-carbono lhe confere propriedades mais oleofílicas, favorecendo a interação com compostos orgânicos apolares, como hidrocarbonetos derivados do petróleo. A lignina atua como um agente cimentante que envolve as microfibrilas de celulose, conferindo rigidez e resistência à parede celular (KUMAR *et al.*, 2022; REHMAN *et al.*, 2025).

Essas características estruturais explicam a capacidade das fibras lignocelulósicas de interagir tanto com contaminantes hidrofílicos quanto oleofílicos. A combinação de grupos funcionais carboxila, metoxila e fenólicos permite que essas fibras atuem como bioabsorventes versáteis, especialmente eficientes na captura de óleos e compostos orgânicos presentes em ambientes aquáticos contaminados. A lignina, por exemplo, contribui com sua natureza aromática para a atração de compostos orgânicos não polares, enquanto a celulose e a hemicelulose atuam por meio de interações eletrostáticas e pontes de hidrogênio com contaminantes mais polares (KUMAR *et al.*, 2022).

Diversos estudos recentes têm evidenciado o uso crescente de fibras lignocelulósicas como bioabsorventes eficazes na remoção de compostos orgânicos, incluindo hidrocarbonetos derivados do petróleo. Tang (2024) analisou o reaproveitamento de resíduos vegetais, como casca de coco e bagaço de cana, em processos de sorção de compostos aromáticos presentes em águas residuais, reforçando a relevância dessas biomassas em sistemas de tratamento. Yadav *et al.* (2024) apresentaram uma revisão abrangente destacando o uso de fibras lignocelulósicas modificadas, como casca de arroz, juta, casca de banana e sisal, na remoção de corantes orgânicos, indicando seu alto potencial sortivo em ambientes aquáticos. De modo complementar, Liu *et al.* (2022) sistematizaram diversas técnicas de modificação físico-química aplicadas a resíduos agrícolas ricos em celulose, hemicelulose e lignina, com o objetivo de otimizar a sorção de poluentes como pesticidas, antibióticos e corantes, inclusive por meio de melhorias na porosidade e funcionalização da superfície sortiva.

Apesar dos avanços significativos, ainda existem diversos desafios associados ao uso dessas fibras naturais como bioabsorventes. Um dos principais entraves é a necessidade de melhorar a seletividade das fibras para compostos apolares, minimizando a sorção de água. Por isso, observa-se na literatura científica um crescimento constante no número de estudos voltados à modificação superficial das fibras, por meio de pré-tratamentos físicos, químicos ou enzimáticos, com o objetivo de aprimorar as características hidrofóbicas e oleofílicas dos materiais (LIU *et al.*, 2022). Adicionalmente, ainda existem lacunas importantes na literatura quanto à padronização de métodos, caracterização das fibras e estudos de desempenho comparativo entre diferentes biomateriais.

No contexto brasileiro, a diversidade vegetal é um ativo ainda pouco explorado. O país dispõe de uma vasta gama de resíduos lignocelulósicos que são frequentemente descartados e poderiam ser aproveitados em sistemas de resposta ao derramamento de petróleo. Essa realidade abre espaço para o aprofundamento de investigações científicas que busquem valorizar essas biomassas. Dessa forma, embora haja um movimento claro de valorização das fibras vegetais como bioabsorventes, é preciso reconhecer que o campo ainda está em construção e depende de avanços em tecnologias de modificação, caracterização e aplicação prática (BHATNAGAR *et al.*, 2010; CARDOSO *et al.*, 2021).

3.6.FIBRAS DE COCO E AÇAÍ

A fibra de coco é uma matéria-prima amplamente citada nos artigos publicados na literatura científica. O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) é uma das árvores mais difundidas e cultivadas em todo o mundo, com presença nos mais diversos continentes. Essa ampla distribuição geográfica faz com que o cultivo e o aproveitamento do coco sejam intensivos, resultando na produção de inúmeros produtos e, consequentemente, em uma grande quantidade de resíduos sólidos (FERREIRA *et al.*, 2018). No Brasil, a cultura do coco está presente em quase todo o território nacional, sendo que, em 2023, a área colhida ultrapassou 186 mil hectares, com uma produção aproximada de 2 milhões de frutos. A região Nordeste concentra 80,9% da área de cultivo (BRAINER, 2021; IBGE, 2025). Nas praias nordestinas, é comum observar resíduos de coco acumulados, sem destinação adequada (Figura 3), o que favorece a proliferação de vetores e representa risco à saúde pública (NUNES *et al.*, 2020).



Figura 3. Resíduos de coco na região de Garapuá, município de Cairú-BA. Fonte: Própria autora, 2022.

De modo semelhante, a palmeira *Euterpe oleracea*, conhecida como açaizeiro, é uma espécie nativa da Amazônia brasileira, com elevada importância econômica, social e cultural para a região Norte. O estado do Pará lidera a produção e o consumo mundial de açaí (IBGE, 2025; SERRA; GONZAGA, 2019; SILVA *et al.*, 2023). Inicialmente explorado pela extração do palmito, o fruto ganhou notoriedade nas últimas décadas pelas suas propriedades antioxidantes e pela presença de antocianinas, que hoje são empregadas nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica (BEZERRA; FREITAS-SILVA; DAMASCENO, 2016).

Em 2023, o Brasil produziu aproximadamente 2 milhões de toneladas de frutos de açaí (IBGE, 2025). Estima-se que, para cada 100.000 a 120.000 toneladas comercializadas anualmente, sejam geradas cerca de 300 toneladas diárias de resíduos orgânicos, compostos majoritariamente por caroços e fibras (ROGEZ, 2000). As fibras do fruto do açaizeiro encontram-se aderidas à semente, constituindo o mesocarpo e parte do pericarpo. Esses resíduos, subprodutos da extração da polpa, são normalmente descartados após o processamento (LINAN *et al.*, 2023; SILVA *et al.*, 2023). Assim como o coco, o açaí apresenta composição lignocelulósica, rica em celulose, hemicelulose e lignina, além de elevada porosidade superficial, características que tornam esses materiais promissores para aplicações em processos de sorção.

No entanto, existe um contraste significativo no tratamento dado a esses dois resíduos na literatura científica. A fibra de coco, proveniente do mesocarpo, é amplamente estudada como biossorvente, com diversas pesquisas demonstrando sua capacidade de remover metais pesados, corantes e outros contaminantes (JAMES; YADAV, 2021; KHAN *et al.*, 2023; BHATNAGAR *et al.*, 2010). Em contrapartida, a fibra de açaí,

também proveniente do mesocarpo, apesar de possuir potencial semelhante, é ainda pouco explorada como sorvente de óleo.

James e Yadav (2021), Khan *et al.* (2023) e Bhatnagar *et al.* (2010) publicaram estudos de revisão que exploram de forma abrangente o uso de resíduos do coco como bioissorventes aplicados no tratamento de águas contaminadas. James e Yadav (2021) abordam a valorização de diferentes subprodutos do coco (como casca, fibra e pó) em sistemas de sorção, destacando seu potencial para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. Khan *et al.* (2023) ampliam essa perspectiva ao revisar o desenvolvimento de materiais porosos à base de coco para tratamento de efluentes e captura de CO₂, com ênfase em avanços tecnológicos recentes e eficiência em diferentes processos. Já Bhatnagar *et al.* (2010) apresentam uma revisão pioneira sobre os bioissorventes derivados do coco, discutindo suas propriedades físico-químicas, mecanismos de adsorção e desempenho frente a diversos contaminantes, estabelecendo as bases para pesquisas futuras na área.

Já a maioria dos estudos sobre o resíduo de açaí utiliza o caroço inteiro (endocarpo) ou o resíduo total (caroço + fibras). A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos onde utiliza resíduos do açaí como sorventes de contaminantes orgânicos. Como pode ser observado, a grande maioria utiliza o endocarpo ou mesocarpo e endocarpo como matéria-prima para sorção.

Tabela 1. Desempenho de diferentes formas do resíduo de açaí como sorvente de contaminantes orgânicos.

Componente do açaí	Modificação	Contaminante orgânico	Sorção	Referência
Caroço	Carvão ativado usando ZnCl ₂	Herbicida	177,8 mg. g ⁻¹	BOUBLIA <i>et al.</i> (2024)
Caroço	Pirólise (carvão ativado)	Atrazina (herbicida)	178 mg. g ⁻¹	RAMIREZ <i>et al.</i> (2023)
Caroço (endocarpo)	Pirólise (biochar) ativado quimicamente	Clonazepam (fármaco ansiolítico)	61,86 mg. g ⁻¹	SANTOS <i>et al.</i> (2023a)
Caroço (endocarpo)	Pirólise (biochar) ativado fisicamente	Cloroquina (fármaco)	15,56 mg. g ⁻¹	SANTOS <i>et al.</i> (2023b)

Fibras do caroço (mesocarpo)	Biocompósito de poliuretano	Óleo de cozinha	9500 mg. g ⁻¹	MARTINS <i>et al.</i> (2021)
Caroço	<i>In natura</i> e pré-tratamentos ácido e básico	Corantes orgânicos tóxicos	21,39 mg. g ⁻¹ (<i>in natura</i>); 21,89 mg. g ⁻¹ (pré-tratamento ácido); 22,13 mg. g ⁻¹ (pré-tratamento básico)	LOBO <i>et al.</i> (2022)
Caroço	Pirólise (biochar) ativado quimicamente	Corantes têxteis	93,23 mg g ⁻¹	PESSÔA <i>et al.</i> , 2019
Caroço	Pirólise (carvão ativado)	Fenol (composto orgânico tóxico)	133 mg. g ⁻¹	RIBEIRO <i>et al.</i> (2018)

A revisão realizada por Teixeira e Mendes (2023) evidencia diversas iniciativas de reaproveitamento dos resíduos gerados no beneficiamento do açaí, destacando que a semente é o subproduto mais utilizado no desenvolvimento de aplicações tecnológicas. Também existem estudos envolvendo a fibra de açaí com investigações se voltando a outras finalidades, que não a biossorção. Um exemplo é apresentado por Silva *et al.* (2023) que demonstraram, em sua revisão, o potencial da fibra extraída do mesocarpo como reforço em matrizes cimentícias, especialmente na produção de compósitos aplicados na construção civil. No entanto, os autores ressaltam que ainda são escassas as publicações científicas que exploram o uso da fibra de açaí em materiais de engenharia, o que evidencia uma importante lacuna na literatura.

A distinção entre as abordagens aplicadas à fibra de coco e à fibra de açaí evidencia a necessidade de aprofundar as pesquisas voltadas especificamente para a fibra de açaí, investigando sua porosidade, composição química e desempenho em processos de sorção. Diante da ampla geração desse resíduo na região amazônica e de seu descarte frequentemente inadequado, sua valorização tecnológica desponta como uma oportunidade promissora, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico.

A relevância temporal desta pesquisa é amplificada pelo atual cenário de exploração petrolífera na Margem Equatorial brasileira, que se estende geograficamente do Amapá ao Rio Grande do Norte, abrangendo aproximadamente 2.200 km de extensão costeira e incluindo bacias sedimentares estratégicas como a Bacia da Foz do Amazonas, Barreirinhas, Ceará e Potiguar (ANP, 2024). Esta região representa uma das últimas fronteiras exploratórias do Brasil, com potencial estimado muito alto de produção de petróleo, segundo avaliações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2023; CHANG *et al.*, 2008). A proximidade geográfica entre as áreas de exploração petrolífera e as regiões produtoras de açaí (concentradas no Pará e Amapá) e coco (distribuídas ao longo da costa nordestina) cria uma sinergia estratégica única para aplicação das tecnologias de bioexoração propostas nesta pesquisa (IBGE, 2023; HOMMA *et al.*, 2014).

O desenvolvimento de atividades de exploração e produção na Margem Equatorial, particularmente na sensível região amazônica, demanda tecnologias de resposta a emergências ambientais que sejam não apenas eficazes, mas também sustentáveis e culturalmente apropriadas ao contexto regional (SILVA *et al.*, 2019; MONTEIRO *et al.*, 2022). A utilização de fibras de açaí, abundantes na região Norte, representa uma abordagem que combina eficiência técnica com valorização de recursos locais e geração de renda para comunidades tradicionais amazônicas, alinhando-se com princípios de desenvolvimento sustentável e responsabilidade socioambiental corporativa exigidos para operações na região (HOMMA *et al.*, 2014; TAVARES *et al.*, 2020). Adicionalmente, as características oceanográficas específicas da Margem Equatorial, incluindo correntes equatoriais, variações sazonais de temperatura e salinidade, e proximidade com o Rio Amazonas, criam condições ambientais únicas que podem influenciar significativamente os processos de intemperismo do petróleo e, consequentemente, a eficácia de diferentes tecnologias de exoração.

Neste contexto, essa tese assume relevância estratégica ao desenvolver e validar tecnologias de bioexoração especificamente adaptadas às condições ambientais e recursos disponíveis na região, contribuindo para o estabelecimento de capacidades nacionais de resposta a emergências ambientais em uma das áreas de maior sensibilidade ecológica e importância econômica do país (SILVA *et al.*, 2019; MONTEIRO *et al.*, 2022). A antecipação do desenvolvimento dessas tecnologias, antes da intensificação das atividades exploratórias, representa uma abordagem proativa de gestão de riscos

ambientais que pode facilitar o licenciamento ambiental e a aceitação social das atividades petrolíferas na região (ANP, 2023; CHANG *et al.*, 2008).

3.7.PRÉ-TRATAMENTO NAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

A eficácia de um material sorvente na remoção de petróleo em ambientes aquáticos está diretamente relacionada à sua seletividade pelas fases oleosas. Idealmente, esses materiais devem apresentar comportamento hidrofóbico e oleofílico (ANUZYTE; VAISIS, 2018; NGUYEN; LOC; NAM, 2023). No entanto, as fibras lignocelulósicas, embora amplamente disponíveis e ambientalmente vantajosas, são naturalmente hidrofílicas. Essa característica prejudica sua seletividade na sorção de óleo e favorece a sorção de água, o que pode limitar seu desempenho em aplicações voltadas à limpeza de petróleo em meio aquoso.

Diante desses desafios, diversos estudos têm se concentrado na modificação dessas fibras com o objetivo de melhorar suas propriedades sortivas e aumentar sua seletividade por compostos orgânicos hidrofóbicos. Os pré-tratamentos aplicados visam alterar a composição superficial, reduzir a afinidade por água e introduzir grupos funcionais ou alterações estruturais que favoreçam a interação com o óleo. Tais modificações podem ser classificadas como físicas, químicas, físico-químicas ou biológicas (HALDAR; PURKAIT, 2021), e vêm se consolidando como estratégias promissoras para tornar as fibras lignocelulósicas mais eficazes em aplicações ambientais. No entanto, as abordagens mais comumente empregadas para fins de sorção são as modificações físicas e químicas, que surgiram como estratégias promissoras para tornar as fibras lignocelulósicas mais eficazes em aplicações ambientais (Figura 4).



Figura 4. Ilustração esquemática das principais abordagens de modificação aplicadas à biomassa lignocelulósica residual. Os métodos são categorizados em modificações físicas e modificações químicas. Fonte: Própria autora, 2025.

Pré-tratamentos que envolvem modificações mecânicas afetam a capacidade de sorção das fibras por aumentarem a área superficial disponível para contato com o hidrocarboneto. Porém, por não promoverem modificações na estrutura molecular do sólido, não atuam sobre sua hidrofobicidade, mas podem afetar a sua eficácia na remoção de óleo, pois aumentam a área superficial de contato (NGUYEN; LOC; NAM, 2023; ZAMPARAS *et al.*, 2020). Por outro lado, os pré-tratamentos físico-químicos e químicos podem melhorar as propriedades de sorção das fibras através de alterações moleculares, aumentando a porosidade e a oleofilicidade dos sorventes naturais (FUTALAN *et al.*, 2022; NGUYEN; LOC; NAM, 2023; ZAMPARAS *et al.*, 2020).

Os pré-tratamentos biológicos degradam a celulose, a hemicelulose e a lignina das fibras lignocelulósicas pela ação de microrganismos como fungos e bactérias ou pelo uso de enzimas de forma direta (KENNED *et al.*, 2020). Esta metodologia é aplicada com maior frequência para conversão da matriz vegetal em biocombustíveis, como o etanol,

pelo processo de hidrólise enzimática (WU *et al.*, 2022). Contudo, ainda assim existem muitos trabalhos que utilizam esse procedimento de pré-tratamento para aumentar o rendimento de bioextração de biofibras (WANG *et al.*, 2017). Os pré-tratamentos biológicos atuam tanto na superfície das fibras para remover ceras e outros componentes não celulósicos, como também aumentam a solubilidade da hemicelulose presente na estrutura para, consequentemente, reduzir a hidrofobicidade da fibra (KENNED *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017).

Em geral, os efeitos dos pré-tratamentos de modificação tendem a variar de acordo com a composição da fibra vegetal utilizada, principalmente em relação à proporção de celulose, hemicelulose e lignina presentes (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; DAS; MONDAL; ROY, 2015). Ao longo da última década, diversos estudos confirmaram estas observações, possibilitando a aplicação destes materiais de origem natural para extração de hidrocarbonetos derramados em meio aquoso.

3.7.1 Pré-tratamentos físicos

Procedimentos como corte, moagem, peneiramento, lavagem, secagem, sonicação (ultrassom), aumento de temperatura (térmico) são classificados como pré-tratamentos físicos aplicados a fibras vegetais. Esses métodos, em geral, são utilizados de forma complementar a outros tipos de pré-tratamento, como os químicos ou biológicos, com o objetivo de otimizar as características estruturais e funcionais das fibras (NGUYEN; LOC; NAM, 2023; ZADEH *et al.*, 2020).

A lavagem é considerada um procedimento físico essencial para melhorar a eficácia dos pré-tratamentos de hidrofobização das fibras vegetais. Essa etapa visa remover impurezas superficiais como lipídios, ceras, graxas e poeira, que bloqueiam os grupos estruturais presentes, especialmente na lignina e na celulose (ABBAS *et al.*, 2021). Dentre os principais métodos, destaca-se a lavagem com água (comum, destilada, ultrapura etc.), eficaz na remoção de contaminantes solúveis e partículas arrastáveis (ZHU *et al.*, 2016).

Já a extração por *Soxhlet*, embora também empregada com finalidade de limpeza superficial, nem sempre é classificada como pré-tratamento físico, pois geralmente envolve o uso de solventes orgânicos que interagem com os compostos presentes nas

fibras. Nesse método, ocorre a imersão sucessiva da amostra em solventes de polaridades específicas, como etanol, clorofórmio, n-hexano, tolueno e acetona (LI; CHEN; ZHU, 2010), sem reações químicas, porém com remoção efetiva de ceras e óleos, processo conhecido como *dewaxing* (KHENBLOUCHE *et al.*, 2019). Contudo, seu uso em larga escala pode ser limitado devido ao custo elevado e à demanda de tempo (ABBAS *et al.*, 2021).

A moagem é outro pré-tratamento físico amplamente aplicado, pois promove o aumento da área superficial das fibras, tornando-as mais disponíveis para interação com o sorvato (NGUYEN; LOC; NAM, 2023; ZADEH *et al.*, 2020; DAS; MONDAL; ROY, 2015). O desempenho da moagem depende do grau de redução do tamanho das partículas. Moagens mais grosseiras geram partículas maiores e menos compactas, enquanto moagens excessivamente finas podem destruir os poros naturais, prejudicando a sorção (NGUYEN; LOC; NAM, 2023).

Rani *et al.* (2017) investigaram o efeito do tamanho de partícula em fibras moídas de *Phoenix dactylifera* e observaram que a redução granulométrica promoveu um aumento na sorção de óleo até um determinado limite, a partir do qual a capacidade de sorção passou a decrescer. Resultados semelhantes foram relatados por El-Din *et al.* (2018), utilizando cascas de banana, e por Abdelwahab *et al.* (2017), com fibras de tamareira avaliadas em mesocosmos com água salina. Em ambos os estudos, o acúmulo de partículas muito finas foi associado ao entupimento dos poros e à obstrução dos canais capilares, comprometendo a eficiência da sorção. Nguyen, Loc e Nam (2023), em revisão recente, reforçam essa observação ao afirmarem que, quando o material sorvente está excessivamente comprimido, sua capacidade de sorção de óleo pode diminuir devido à dificuldade de infiltração do contaminante.

No grupo dos pré-tratamentos térmicos, a temperatura exerce papel fundamental. Procedimentos como a secagem a baixa temperatura não promovem alterações significativas nas propriedades estruturais das fibras, mas auxiliam na remoção de umidade e impurezas superficiais (EL GHERIANY *et al.*, 2020). Já pré-tratamentos térmicos mais intensos, como aquecimento em forno, micro-ondas, pirólise e tratamento hidrotérmico, podem modificar profundamente a estrutura da fibra, inclusive levando à carbonização parcial ou total, com impacto direto na capacidade de sorção de hidrocarbonetos (SUN *et al.*, 2022).

A sonicação é classificada como um pré-tratamento físico que utiliza ondas ultrassônicas aplicadas ao meio, promovendo cavitação acústica e facilitando transformações físicas e, em alguns casos, químicas. Quando associada a soluções reagentes, essa técnica passa a ser considerada um pré-tratamento físico-químico. Esse pré-tratamento não é tão explorado na literatura, quanto os outros aqui citados. A Tabela 2 apresenta uma síntese de exemplos de pré-tratamentos físicos, com destaque para os métodos térmicos e a sonicação (ultrassom), conforme relatado na literatura científica.

Tabela 2. Síntese de estudos sobre pré-tratamentos físicos (térmicos e por ultrassom) em sorventes naturais visando a remoção de contaminantes orgânicos.

Sorvente	Método de pré-tratamento físico	Sorvato	Sorção	Referência
Musgo	Água quente (80°C e 100°C)	Diesel	$7,85 \pm 0,09 \text{ g.g}^{-1}$ (100°C); $8,27 \pm 0,06 \text{ g.g}^{-1}$ (80°C)	ANUZYTE; VAISIS (2018)
<i>Calotropis procera</i>	Pré-tratamento térmico (150°C e 200°C)	Petróleo bruto	$94,31\text{--}103,37 \text{ g.g}^{-1}$ (150°C) e $124,60\text{--}180,95 \text{ g.g}^{-1}$ (200°C)	HILÁRIO <i>et al.</i> (2019)
<i>Calotropis procera</i>	Tratamento térmico (água quente 80°C, 1h)	Petróleo bruto	$99,2 \text{ g.g}^{-1}$	ANJOS <i>et al.</i> (2020)
Fibra de coco	Água quente (170°C)	Óleo diesel	$4,1 \text{ g.g}^{-1}$	HOANG <i>et al.</i> (2022)
Talo de milho	Conversão termoquímica (biochar) ativados com silanos	Petróleo bruto	$8,77 \text{ g.g}^{-1}$	SUN <i>et al.</i> (2022)
Palha de milho	Ultrassom	Corante verde malaquita	$0,21 \text{ g.g}^{-1}$	LIMA <i>et al.</i> (2017)
<i>Adansonia digitata</i>	Ultrassom	conteúdo total de flavonóides	$0,94 \text{ g.g}^{-1}$	ISMAIL <i>et al.</i> (2020)
Palha mutante de arroz	Ultrassom e produção de biochar	vermelho Congo e azul de metileno	$7,946 \text{ g.g}^{-1}$ (vermelho Congo) e $0,861 \text{ g.g}^{-1}$ (azul de metileno)	HU <i>et al.</i> , 2023

Os estudos apresentados na Tabela 2 demonstram que os pré-tratamentos físicos promovem melhorias na capacidade de sorção dos materiais vegetais. Apesar da variação entre os valores de sorção observados, essa diferença é explicada não apenas pelo tipo de pré-tratamento empregado, mas também pelas características específicas do sorvente e do sorvato utilizados.

Anuzyte e Vaisis (2018), por exemplo, realizaram pré-tratamentos térmicos em musgo utilizando água quente a 80 °C e 100 °C, e observaram que a temperatura mais elevada (100 °C) resultou em menor capacidade de sorção ($7,85 \pm 0,09 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) em comparação à temperatura de 80 °C ($8,27 \pm 0,06 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$). Já Anjos *et al.* (2020), ao submeterem fibras de *Calotropis procera* ao pré-tratamento térmico com água quente a 80 °C por 1 hora, obtiveram uma capacidade de sorção de $99,2 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ para petróleo bruto, evidenciando a eficácia do método. Hilário *et al.* (2019) aprofundaram essa análise e aplicaram pré-tratamento térmico a 150 °C e 200 °C na mesma fibra, alcançando valores ainda mais expressivos, entre 94,31 e 180,95 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, dependendo da temperatura e do tempo de exposição. Hoang *et al.* (2022), por sua vez, trataram a fibra de coco com água quente a 170 °C e observaram capacidade de sorção de $4,1 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ para óleo diesel.

Essas técnicas térmicas, especialmente quando combinadas com meios químicos, resultam na conversão termoquímica da biomassa, promovendo desidratação, rompimento das paredes celulares e destruição da estrutura cristalina da celulose. Isso leva à formação de materiais porosos com alta área superficial, denominados biochars (BUNDHOO, 2018). Devido ao seu excelente desempenho na remoção de poluentes orgânicos, os biochars têm sido cada vez mais investigados. Eles podem ser obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos, o que reforça seu potencial dentro da lógica da economia circular (DEL BUBBA *et al.*, 2020).

Já em relação ao pré-tratamento com sonicação, os resultados também apontam para avanços significativos. Lima *et al.* (2017) utilizaram ultrassom em palha de milho para remover corante verde malaquita, atingindo uma capacidade de sorção de $210 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Ismail *et al.* (2020) aplicaram ultrassom em *Adansonia digitata* para remoção de flavonoides, obtendo sorção de $94,52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Hu *et al.* (2023) combinaram ultrassom com produção de biochar a partir de palha mutante de arroz, utilizando como sorvatos os corantes vermelhos Congo ($7946 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e azul de metileno ($861 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Esses estudos

reforçam a aplicabilidade da sonicação na modificação da estrutura das fibras, aumentando a área superficial e a afinidade com compostos orgânicos.

Portanto, observa-se que tanto os pré-tratamentos térmicos quanto os baseados em ultrassom contribuem para a melhoria da performance sorvente de materiais lignocelulósicos, sendo o desempenho final condicionado à sinergia entre tipo de material, tipo de contaminante e condições específicas de pré-tratamento.

3.7.2 Pré-tratamentos químicos

Diferentemente dos pré-tratamentos físicos discutidos anteriormente, os pré-tratamentos químicos promovem modificações mais profundas na estrutura das fibras, incluindo alterações em seu grau de cristalinidade (WU *et al.*, 2022). Esses pré-tratamentos consistem na aplicação de uma ou mais substâncias químicas capazes de reagir com os componentes da fibra, promovendo modificações em nível molecular que favorecem o desenvolvimento de propriedades específicas, como hidrofobicidade, oleofilicidade ou aumento da área superficial (NGUYEN; LOC; NAM, 2023; OUSHABI, 2019; WU *et al.*, 2022). Dentre as técnicas químicas mais estudadas e aplicadas em fibras naturais, destacam-se a mercerização (pré-tratamento alcalino), os pré-tratamentos ácidos, a introdução de grupos acetila ou silano, *grafting* e a conversão em aerogéis. No entanto, diversas outras abordagens têm sido propostas com diferentes reagentes, visando otimizar o desempenho das fibras em aplicações específicas.

Na mercerização, a lignina e a hemicelulose presentes na fibra são solubilizadas e a celulose I é convertida em celulose II, levando a um aumento no teor deste constituinte (ZAMPARAS *et al.*, 2020). Neste pré-tratamento, os principais álcalis utilizados são NaOH, KOH e LiOH. Eles são empregados de forma isolada em suas soluções aquosas e em misturas com outras substâncias, visando potencializar as modificações na fibra ou ocasionar diferentes ações, como remoção de lipídios, por exemplo (ZANG *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2019).

Já no pré-tratamento com ácidos, principalmente a cadeia de hemicelulose é hidrolisada através do rompimento da estrutura lignocelulósica (ZHAO *et al.*, 2025). Os ácidos frequentemente utilizados nos pré-tratamentos estudados são HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄, também isoladamente em suas soluções aquosas ou em soluções mistas, promovendo a

remoção de teor de ceras (NGUYEN; LOC; NAM, 2023). Após os procedimentos, a estrutura da fibra tende a tornar-se áspera e altamente porosa dependendo da concentração da solução, da temperatura e do tempo de pré-tratamento submetido (HASSAN *et al.*, 2014).

A acetilação é considerada uma das técnicas mais empregadas dentro dos pré-tratamentos ácidos aplicados à biomassa lignocelulósica. Este método atua por meio da conversão dos grupos hidroxila presentes nos constituintes da fibra (principalmente celulose e hemicelulose) em grupos acetato oleofílicos, através de uma reação de esterificação com grupos acetila (NGUYEN; LOC; NAM, 2023; OUSHABI, 2019). A modificação estrutural resultante aumenta a afinidade da fibra por compostos apolares, sendo especialmente útil quando se busca melhorar propriedades oleofílicas do material (ONWUKA *et al.*, 2016; ZAMPARAS *et al.*, 2020). A acetilação pode ser realizada por meio de reações convencionais com anidridos, como o anidrido acético ou etanóico, e sua eficiência pode ser potencializada pela adição de catalisadores, como N-bromossuccinimida (NBS), piridina ou ácidos orgânicos/inorgânicos (ELIAS *et al.*, 2015; ASADPOUR *et al.*, 2016).

A silanização e a sililação consistem em pré-tratamentos em que se utilizam substâncias químicas à base de silício chamadas organosilanos ou organosilícios (ZANINI *et al.*, 2017). As moléculas desses compostos apresentam duas extremidades de características distintas. Uma delas é formada por um grupo terminal hidrofóbico, capaz de desenvolver interações do tipo *van der Waals* com óleos e polímeros. Na outra extremidade, há um grupo hidrofílico que interage com os grupos hidroxila presentes na superfície da fibra. Essa técnica converte os grupos hidroxilas de superfície nas fibras hidrofílicas a éteres alquilsilílicos formando superfícies hidrofóbicas (TOMKOWIAK *et al.*, 2024). Deste modo, a fibra vegetal tratada por este método apresenta pouca ou nenhuma afinidade com a água, tornando-a adequada para sorção de óleo em um sistema heterogêneo (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; TOMKOWIAK *et al.*, 2024; ZANINI *et al.*, 2017).

Já o pré-tratamento de enxerto (*grafting*) é um processo que promove o enxerto de monômeros sintéticos à superfície da fibra natural, melhorando certas propriedades mecânicas desta com o intuito de adequá-la para determinadas aplicações, como, por exemplo, a sorção de hidrocarbonetos (NGUYEN; LOC; NAM, 2023; TAN *et al.*, 2021).

Através de uma metodologia simples e eficaz de modificação, esta técnica se fundamenta na reação de reticulação polimérica entre os grupos hidroxila da superfície da fibra e o polímero quimicamente modificado para melhorar a interação entre os materiais. Como resultado, o sorvente adquire ganho percentual de peso, melhora na molhabilidade e aumento da oleofilicidade. A eficiência da grafítização é determinada pelo grau de compatibilidade das fibras lignocelulósicas com a matriz polimérica (TAN *et al.*, 2021; TELI; VALIA, 2016; TELI; VALIA; MIFTA, 2017; XIA *et al.*, 2016).

Alguns estudos foram iniciados recentemente utilizando líquidos iônicos no processo de modificação de biomassas. Os líquidos iônicos consistem em uma classe de compostos iônicos que apresentam baixo custo de produção, devido a sua simplicidade de síntese, e propriedades químicas ajustáveis de acordo com a necessidade a qual será aplicado (ALVAREZ *et al.*, 2011; CARDOSO *et al.*, 2021). Por conta dessas características, estas substâncias têm sido amplamente utilizadas como substitutos ecologicamente corretos para solventes químicos que apresentam considerável toxicidade, inflamabilidade e alta volatilidade (SHANG *et al.*, 2016). O papel do pré-tratamento com líquido iônico é aumentar a área de contato superficial da biomassa com base na dissolução da celulose nesta substância, diminuindo assim a hidrofília da fibra vegetal e melhorando a sua capacidade de sorção de óleo.

Com base nas técnicas químicas descritas anteriormente, diversos estudos foram conduzidos nos últimos anos com o objetivo de melhorar a eficiência de sorção de fibras lignocelulósicas modificadas quimicamente. A Tabela 3 apresenta um panorama comparativo entre diferentes tipos de fibras vegetais submetidas a pré-tratamentos como mercerização, acetilação, silanização, enxertia (*grafting*) e modificação com líquidos iônicos. São destacados o tipo de pré-tratamento químico empregado, o contaminante orgânico alvo (predominantemente óleos ou petróleo), os valores de capacidade de sorção obtidos experimentalmente (em $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e as respectivas referências bibliográficas. Esta sistematização permite observar a influência direta dos pré-tratamentos aplicados na performance dos biossorventes.

Tabela 3. Síntese de estudos sobre alguns pré-tratamentos químicos em sorventes naturais visando a remoção de contaminantes orgânicos.

Sorvente	Método de pré-tratamento químico	Sorvato	Sorção	Referência
----------	----------------------------------	---------	--------	------------

<i>Calotropis procera</i>	NaOH 0,1%	Petróleo bruto	103,9 g. g ⁻¹	ANJOS <i>et al.</i> (2020)
Musgo	NaOH 5%	Diesel	8,99 g. g ⁻¹	VAÍSIS <i>et al.</i> (2022)
Palha de trigo	Acetilação com anidrido acético e N-bromosuccinimida (NBS) como catalisador	Diesel	24,21 ± 0,76 g. g ⁻¹	LV <i>et al.</i> (2017)
Cacho vazio de dendezeiros (OPEFB) e a vagem de cacau (PB)	Acetilação	Petróleo bruto	6,48 g. g ⁻¹ (OPEFB) e 6,65 g. g ⁻¹ (PB)	ONWUKA <i>et al.</i> (2018)
Fibra de linho	Acetilação	Óleo de motor usado	24,54 g. g ⁻¹	MAHMOUD (2020)
Fibra de coco	Básico (NaOH 10%); Ácido (H ₂ SO ₄ 10%)	Diesel	1,94 ± 0,10 g. g ⁻¹ (básico); 1,81 ± 0,10 g. g ⁻¹ (ácido)	HOANG <i>et al.</i> (2022)
Fibra de coco	Mercerização seguida de acetilação	Petróleo bruto	1,32 ± 0,12 g. g ⁻¹	CARDOSO <i>et al.</i> (2021)
<i>Pinus elliottii</i>	Aerogel com Silanização com metiltrimetoxissilano (MTMS)	Petróleo cru	43,62 g. g ⁻¹	LAZZARI <i>et al.</i> (2017)
Kraft	Silanização com metiltrimetoxissilano (MTMOS)	Óleo de parafina	Oscilação entre 19 e 25 g. g ⁻¹	TOMKOWIAK <i>et al.</i> (2024)
<i>Abelmoschus manihot</i>	Enxerto (<i>grafting</i>) de metacrilato de metila (MMA)	Óleo bruto	30,07 g de petróleo bruto	JADHAV; JADHAV (2021)
Fibras de bambu	Enxerto (<i>grafting</i>) de lauril metacrilato (LMA)	Óleo bruto	~20 g. g ⁻¹	TUNG <i>et al.</i> (2022)
Fibras de ccoco	Líquido iônico prótico [2-HEA][Ac]	Petróleo bruto	1,40 ± 0.06 g. g ⁻¹	CARDOSO <i>et al.</i> (2021)

Observa-se um predomínio de estudos que empregam pré-tratamentos químicos alcalinos e ácidos em fibras lignocelulósicas, com destaque para a mercerização (uso de NaOH) e a acetilação (com anidridos acéticos ou etanoicos). Esses métodos promovem modificações estruturais relevantes, como aumento da porosidade e hidrofobicidade. Por outro lado, os estudos com líquidos iônicos ainda são escassos, embora apresentem

potencial promissor. Um exemplo é o de Cardoso *et al.* (2021), que utilizaram o líquido iônico [2-HEA][Ac] para tratar fibras de coco para sorção de petróleo bruto.

Dentre os pré-tratamentos alcalinos, Anjos *et al.* (2020) obtiveram $103,9 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ em *Calotropis procera* tratada com NaOH 0,1%, enquanto Vaišis *et al.* (2022) atingiram $8,99 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ com musgo tratado com NaOH 5%. Hoang *et al.* (2022) compararam pré-tratamentos básico e ácido em fibras de coco, com sorções entre $1,81$ e $1,94 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Cardoso *et al.* (2021) também combinaram mercerização e acetilação, demonstrando que a atuação conjunta dessas técnicas aumenta o desempenho sorvente. Outros autores como Lv *et al.* (2017) alcançaram $24,21 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ com fibras de palha de trigo acetiladas, evidenciando a eficácia desse pré-tratamento.

Técnicas mais avançadas, como silanização e enxertia polimérica (*grafting*), também têm mostrado bons resultados. Tomkowiak *et al.* (2024) modificaram fibras Kraft com MTMOS, obtendo sorções entre $1,9$ e $5 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto Lazzari *et al.* (2017) alcançaram $43,62 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ com criogéis de *Pinus elliottii* silanizados via deposição de vapor. Em relação ao *grafting*, Jadhav e Jadhav (2021) enxertaram MMA em fibras de *Abelmoschus esculentus* ($30,07 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) e Tung *et al.* (2022) usaram lauril metacrilato em fibras de bambu ($\sim 20 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), demonstrando o potencial desses métodos para aumento da oleofilicidade.

Pré-tratamentos mais robustos têm sido testados visando potencializar ainda mais a característica hidrofóbica desejada na biomassa, gerando em alguns casos os ditos materiais superhidrofóbicos/superoleofilicos (LV *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2018). Os aerogéis são materiais sólidos ultra-leves, termicamente estáveis e que apresentam alta resistência e alta taxa de sorção, principalmente por conta da sua elevada porosidade (ZHU *et al.*, 2017a). A principal vantagem deste material para limpeza de derramamentos é a recuperação do óleo e a reciclabilidade do sorvente por métodos simples e baratos, como extração e compressão mecânica, sem afetar de forma significativa a eficiência do material.

Os aerogéis de origem vegetal são normalmente preparados através de uma rota de dissolução-coagulação, seguida de secagem supercrítica ou liofilização (FAUZIYAH *et al.*, 2019). Zhang *et al.* (2014) usaram MTMS (metiltrimetoxisilano) para preparar uma esponja superhidrofóbica à base de celulose. O aerogel obtido, de $17,3 \text{ mg}/\text{cm}^3$ de

densidade e 99% de porosidade, apresentou capacidade de sorção de dodecano de 102 g.g⁻¹ e manteve essa taxa elevada de recuperação após dez ciclos de absorção/dessorção. Ahmed e Janaswamy (2025) também produziram aerogéis de biomassa a partir de palha de trigo e aveia para sorção de óleo com a maior capacidade de sorção de óleo registrada de $15,05 \pm 2,95$ g g⁻¹ para aerogel derivado da biomassa de trigo.

Além das rotas químicas tradicionais, outro tipo de modificação estudado envolve o uso de surfactantes e biosurfactantes, compostos anfífilicos capazes de interagir simultaneamente com meios polares e apolares. Entre os diferentes tipos (aniônicos, catiônicos, não iônicos e zwitteriônicos) os catiônicos destacam-se por sua afinidade com os grupos hidroxila das fibras lignocelulósicas, promovendo reorganização superficial e maior hidrofobicidade (FUTALAN *et al.*, 2022; IBRAHIM *et al.*, 2012; RODRÍGUEZ-FABIÀ *et al.*, 2022). Apesar do potencial promissor desses agentes na modificação da superfície vegetal, sua aplicação visando à sorção de contaminantes orgânicos ainda é pouco explorada.

A maior parte dos estudos concentra-se em pré-tratamentos voltados à hidrólise enzimática, onde os surfactantes atuam favorecendo a ação enzimática ao reduzir interações não produtivas com a lignina e aumentar a exposição da celulose. Foi o que observaram Sánchez-Muñoz *et al.* (2022) e Muñoz *et al.* (2022) em suas revisões, nas quais identificaram um número expressivo de trabalhos demonstrando alta eficiência dos surfactantes na conversão de biomassa em açúcares fermentescíveis. Contudo, os próprios autores destacam que são escassos os estudos que direcionam essa modificação para aplicações em sorção, como remoção de hidrocarbonetos ou óleos em ambientes contaminados. Essa lacuna indica uma oportunidade promissora para o avanço da pesquisa. Os bons resultados obtidos em hidrólise sugerem que a modificação da biomassa com surfactantes pode ser igualmente eficaz na preparação de biossorventes, especialmente se combinada a técnicas sustentáveis, como o uso de biosurfactantes naturais, que reduzem os impactos ambientais associados aos tensoativos sintéticos.

Os poucos estudos que tem, relatam uso bem-sucedido de surfactantes na sorção de contaminantes orgânicos. Bhattacharjee, Kuila e Mazumder (2024), por exemplo, utilizaram o surfactante sintético DTAB em pó de coco, aumentando a remoção do corante ácido azul de 70,1% para 98,4%. Zhou *et al.* (2012) também observaram aumento expressivo na sorção de fenantreno ao utilizar turfa modificada com surfactante de

amônio quaternário. Embora eficazes, tais abordagens levantam preocupações ambientais devido à toxicidade dos surfactantes sintéticos, o que tem incentivado o uso de biossurfactantes, mais alinhados à química verde. Tong *et al.* (2017) modificaram fibras de talo de milho com biossurfactante ramnolipídeo, resultando em uma capacidade de sorção de fenantreno até cinco vezes maior do que a fibra não tratada.

Apesar dos avanços e da diversidade de métodos de modificação química para fibras lignocelulósicas, o cenário ideal seria a utilização dessas fibras sem a necessidade de pré-tratamentos, preservando sua estrutura natural e evitando o uso de insumos químicos, muitas vezes onerosos e ambientalmente impactantes. Como discutido por Futralan *et al.* (2022), os pré-tratamentos químicos representam custos elevados devido aos reagentes utilizados, além de exigirem condições operacionais complexas e gerarem resíduos perigosos, o que compromete sua aplicabilidade em escala industrial. O tratamento alcalino, por exemplo, apesar de amplamente empregado, depende de reagentes agressivos como NaOH ou KOH e gera efluentes com elevada carga química. Já os tratamentos ácidos, embora eficientes na remoção de hemicelulose e lignina, podem resultar em subprodutos tóxicos, maior degradação da matriz e altos custos operacionais. Alternativas como a reação de Fenton ou oxidação com catalisadores metálicos apresentam bons resultados em laboratório, mas são de difícil transposição para aplicações industriais, devido à necessidade de sistemas sintéticos rigorosos, síntese complexa dos catalisadores e dificuldade de controle em larga escala.

Nesse contexto, caso o uso de pré-tratamento seja inevitável, é fundamental priorizar tecnologias ambientalmente mais favoráveis, que sigam os princípios da química verde, reduzam a geração de resíduos, utilizem reagentes mais seguros e possibilitem a valorização de resíduos agroindustriais em linha com os preceitos da economia circular. Abordagens sustentáveis, como o uso de biossurfactantes, mostram-se mais promissoras para conciliar eficiência de sorção com responsabilidade ambiental e viabilidade econômica em aplicações reais de resposta de derramamento de petróleo.

3.8.REUTILIZAÇÃO DE BIOSSORVENTES

A reutilização de biossorventes representa um dos pilares fundamentais para a viabilidade ambiental e econômica de tecnologias baseadas em biossorção, especialmente em cenários de tratamento de águas contaminadas por óleos e derivados petroquímicos.

Conforme destacado por Machado e Mulky (2024), o conceito de “reutilização efetiva” refere-se à capacidade de um bioissorvente recuperar seu desempenho de sorção após vários ciclos, mantendo a estrutura porosa e os grupos funcionais ativos que permitem a interação com os contaminantes. Esse desempenho cíclico (Figura 5) pode ser afetado por fatores como dessorção incompleta, bloqueio de poros, alterações na porosidade ou na carga superficial, além da degradação química do material sorvente. Diversas técnicas têm sido estudadas e aplicadas para promover a regeneração de bioissorventes, com destaque para métodos físicos, térmicos, químicos, microbiológicos e eletroquímicos (YAASHIKAA *et al.*, 2021; FAHEEM *et al.*, 2025).



Figura 5. Representação esquemática do ciclo de reutilização de sorventes de base biológica na remediação de derramamentos de óleo no mar. O ciclo ilustra a abordagem dos "4 Rs": Remover, Regenerar, Recuperar e Reutilizar. Fonte: Própria autora, 2025.

Entre os métodos mais simples e ambientalmente compatíveis, destaca-se a regeneração por solventes. Essa abordagem utiliza eluentes, como água quente, álcoois (etanol, metanol), n-hexano ou ácidos/bases suaves, para desorver os contaminantes sorvidos (YAASHIKAA *et al.*, 2021). Além disso, o uso de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como ácido cítrico ou acético, vem sendo priorizado por apresentar alta eficiência de dessorção com menor impacto ambiental. Métodos como regeneração por vapor aquecido, micro-ondas e ultrassom também são descritos como alternativas promissoras, capazes de romper ligações físico-químicas entre adsorvato e adsorvente com baixo consumo energético ou de reagentes (MACHADO; MULKY, 2024; YAASHIKAA *et al.*, 2021).

Além da eficiência técnica, a dessorção química apresenta desafios operacionais e de custo, especialmente quando aplicada em larga escala. Por essa razão, abordagens alternativas que dispensam o uso de reagentes químicos vêm sendo cada vez mais exploradas. A dessorção física, por exemplo, pode ser realizada por simples compressão ou escoamento mecânico do bioissorvente, permitindo a recuperação parcial ou total do poluente sem o uso de substâncias químicas. Esse método se mostra altamente atrativo em contextos de emergência ambiental, como derramamentos de petróleo, onde a rapidez, simplicidade e sustentabilidade do processo são determinantes (LUIS-ZARATE *et al.*, 2018; URGEL *et al.*, 2024).

Alguns estudos demonstraram a viabilidade do reuso de bioissorventes fibrosos em múltiplos ciclos de sorção e dessorção, utilizando principalmente métodos físicos simples, como compressão. No estudo de Teli, Valia e Mifta (2017), fibras de coco foram funcionalizadas com butil acrilato para aumentar sua hidrorrepelência, e a capacidade de regeneração foi avaliada por meio de espremer manualmente o óleo sorvido após o uso. Os autores indicam que uma simples compressão foi suficiente para remover a maior parte do óleo sorvido pelas fibras, de modo que os sorventes possam ser reutilizados várias vezes para a limpeza de derramamentos de óleo. Mais recentemente, Tefora *et al.* (2025) avaliaram um bioissorvente derivado de óleo de coco modificado com poliuretano para formar uma espuma, e relataram que o material após passar por 10 ciclos de sorção e dessorção, possui potencial para ser reciclado.

A reutilização eficaz dos bioissorventes é determinante para a sustentabilidade do processo de remoção de poluentes, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

A reutilização reduz a necessidade de produção ou aquisição de novos materiais, enquanto a dessorção eficiente, sobretudo quando realizada por métodos físicos simples, garante operação de baixo impacto e fácil implantação em campo. Em cenários onde não se justifica o uso de reagentes caros ou potencialmente poluentes, a adoção de técnicas de dessorção mecânica representa uma estratégia prática, econômica e ambientalmente responsável.

3.9.EFEITO DA NATUREZA DOS SORVENTES NA SORÇÃO

O conhecimento da estrutura física, química e morfológica das biofibras é importante para compreender a sua interação com os hidrocarbonetos. Além disso, a caracterização é importante para indicar as modificações ocorridas nas fibras lignocelulósicas após os tratamentos (ZHENG *et al.*, 2020). Dessa maneira, elas são submetidas a diversas técnicas analíticas de caracterização, dentre elas Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração por Raio-X (XDR), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS), análise elementar, analisador de área superficial/BET, composição química, ângulo de contato, dentre outros.

FTIR é uma análise físico-química utilizada para detectar os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais (ZHU *et al.*, 2017b). Essa técnica é uma das mais utilizadas para caracterização de fibras lignocelulósicas. As bandas espectrais mais amplas e intensas comuns de serem encontrados na literatura são na faixa de 3400 a 3700 cm^{-1} , correspondente aos grupos hidroxilas (-OH) presentes na celulose, lignina e hemicelulose. A ligação intermolecular -OH nessa faixa espectral pode ser atribuída à vibração de estiramento OH nas moléculas de água, cera e celulose inerente às fibras vegetais (KAUR *et al.*, 2024; RAZAVI; MIRGHAFARI; REZAEI, 2015). Em alguns tratamentos, a molécula da água reage com moléculas do solvente utilizado e diminui assim o grupo OH presente na superfície da fibra (TIGNO; HERRERA; BALELA, 2018).

Outras bandas espectrais encontradas na literatura são na faixa de 2800 a 2930 cm^{-1} , que corresponde ao alongamento assimétrico C - H dos grupos CH_2 (metileno) e do CH_3 (grupo metil) (GRAMS, 2022; MOSHI *et al.*, 2020; NGAHA *et al.*, 2019). Já a banda correspondente à flexão C - H está na faixa de 1300 a 1472 cm^{-1} (MOHAMED; AMIRA;

AHAD, 2018). As bandas que correspondem a vibração do grupo carbonila C=O estão representadas nos espectros na região de 1500 a 1800 cm^{-1} , e representam também os grupos carboxílicos da celulose e lignina (MOHAMED; AMIRA; AHAD, 2018). Já vibração de estiramento C-O da hemicelulose estão nas bandas de absorção de 1000 a 1058 cm^{-1} , e o alongamento de C-O é representado na faixa de número de onda 1240 a 1314 cm^{-1} (DEL BUBBA *et al.*, 2020; GRAMS, 2022). Outros picos são apresentados nos artigos de acordo com o tratamento proposto, fazendo substituição daqueles grupos funcionais polares por aqueles mais apolares, contribuindo para hidrofobicidade da fibra.

Li e colaboradores (2019) realizaram um pré-tratamento na fibra de sisal para produzir aerogel. Na análise FTIR, eles observaram bandas de absorção características principalmente da celulose mencionadas anteriormente. As bandas foram: 3328 cm^{-1} correspondente ao grupo funcional -OH; 2890 cm^{-1} , representando o alongamento C - H; 1636 cm^{-1} que indica o alongamento C - C; 1427 cm^{-1} que mostra a curvatura C - H; 1314 cm^{-1} que representa o alongamento do C - O; 1158 cm^{-1} correspondente ao alongamento do grupo C - O - C e 1025 cm^{-1} curvatura C - O. Esses grupos puderam ser percebidos pelas biofibras submetidas ao tratamento para formação do aerogel.

A MEV é a uma outra técnica de caracterização muito realizada pelos artigos. Essa técnica mostra imagens com aumento de até 300.000 vezes indicando a característica morfológica do material, como, por exemplo, seus poros e rugosidade. A imagem do MEV ocorre a partir da incidência de um feixe de elétron no material que promove elétrons secundários para formar a imagem (DUARTE *et al.*, 2003). Por isso, as amostras passam por uma pulverização catódica com ouro para metalizar o material e possibilitar a condução da corrente elétrica (DO *et al.*, 2020). Essa análise é de extrema importância, pois determina qualitativamente os poros e área superficial do material sorvente antes e após ao tratamento.

No geral, os artigos apresentam resultados semelhantes em relação à estrutura morfológica da fibra após os tratamentos propostos. Isso acontece pois geralmente os pré-tratamentos proporcionam desintegração da fibra pela retirada de celulose, hemicelulose ou lignina interligando as fibrilas da celulose (RAJKUMAR *et al.*, 2015). Outro fator que aumenta a rugosidade e poros das biofibras é a retirada das ceras presentes em fibras lignocelulósicas, reduzindo a morfologia lisa e aumentando a estrutura favorável para sorção (DONG *et al.*, 2015).

Ao MEV também pode ser acoplado o sistema EDS (*Energy Dispersive System*) que possibilita a determinação qualitativa e semi-qualitativa das amostras. Ele permite analisar a composição do material ao longo de uma linha pré-estabelecida (DUARTE *et al.*, 2003). Xu e colaboradores (2019) encontraram no EDS a existência de elementos C, O, Br, Bi e Ag e as imagens de mapeamento correspondentes. Esses elementos, dispersos uniformemente na superfície da celulose, apresentaram o grau relativamente maior de combinação uns com os outros. Já Lv e colaboradores (2018a) compararam os elementos C, O e Si na fibra antes e após o teste de sorção de óleo.

A técnica laboratorial que determina a decomposição térmica das fibras é a TGA (NINE *et al.*, 2020). Nessa análise as amostras são submetidas a uma variação de temperatura de 30 a 600°C sob atmosfera inerte de N₂ que demonstra como resultado o comportamento da fibra ao decorrer da variação térmica (TELI; VALIA; MIFTA, 2017). As curvas do TGA são analisadas em três eventos distintos. O primeiro, na faixa de temperatura de 60 a 100 °C, que corresponde a perda de massa inicial relacionada a presença de umidade nas fibras, recorrente por causa da hidrofiliabilidade da celulose e hemicelulose (ZIMMERMANN *et al.*, 2019). O segundo evento está relacionado a decomposição da celulose e hemicelulose, que gera a maior parte do conteúdo volátil da biomassa, numa faixa de aproximadamente 100 a 350 °C. Já o terceiro evento possui a decomposição mais lenta da lignina numa faixa de temperatura maior (GUILHARDUCI; MARTELLI; GORGULHO, 2017). Após tratamentos na fibra, esse comportamento é alterado, uma vez que existe modificações na composição química, bem como na hidrofiliabilidade da fibra. Assim, de acordo com o tratamento realizado, a fibra aumenta sua estabilidade térmica.

XPS é uma técnica utilizada para analisar a composição elementar da superfície de um material, por meio da ejeção de elétrons provocada pela incidência de radiação eletromagnética (XU *et al.*, 2019). Diferente da análise elementar convencional, que se baseia na combustão da amostra para quantificar os teores totais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (NGAHA *et al.*, 2019), o XPS fornece informações específicas da camada superficial, incluindo os estados de oxidação dos elementos presentes. Enquanto a análise elementar revela a composição global do material, o XPS é capaz de identificar alterações químicas na superfície, sendo particularmente útil para avaliar modificações decorrentes de pré-tratamentos em fibras lignocelulósicas. Apesar de sua relevância, essa

técnica ainda é pouco utilizada nos estudos que investigam a composição química de biossorventes.

Outra caracterização de grande relevância para as fibras tratadas é a análise da área superficial e da porosimetria. Essa avaliação é realizada por meio do método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que se baseia nos processos de sorção e dessorção de nitrogênio (ZHU *et al.*, 2018). Essa análise é fundamental, pois permite determinar quantitativamente a área superficial e o volume de poros, parâmetros diretamente relacionados à capacidade de sorção do material.

A análise química da fibra, com a determinação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose, é uma caracterização fundamental no contexto da sorção, pois esses constituintes apresentam características distintas (a lignina, com comportamento mais oleofílico, e a celulose e hemicelulose, com natureza hidrofílica), além de conterem grupos funcionais capazes de interagir com compostos apolares, influenciando diretamente a capacidade sorviva do material (KARIMAH *et al.*, 2021; ELFALEH *et al.*, 2023). Dessa forma, a identificação da composição química contribui para explicar a afinidade da fibra por substâncias oleosas após os tratamentos aplicados, além de evidenciar possíveis alterações estruturais decorrentes desses processos.

A análise do ângulo de contato avalia o comportamento de um líquido ao interagir com a superfície sólida do material. Esse ângulo (Θ) indica o grau de molhabilidade da fibra: quando $\Theta = 0^\circ$, há completa afinidade entre o líquido e o sólido; se o líquido for água, a fibra é considerada hidrofílica, e se for óleo, oleofílica. Para ângulos entre $0^\circ < \Theta \leq 90^\circ$, a fibra é parcialmente molhada; já quando $\Theta > 90^\circ$, o sólido apresenta repulsão ao líquido (CAO *et al.*, 2025; REN *et al.*, 2025).

Lv *et al.* (2018b) desenvolveram um novo tipo de sorvente hidrofóbico à base de fibra de juta, utilizando a técnica sol-gel para integrar sílica à superfície da fibra, seguida de modificação hidrofóbica com octadeciltriclorossilano (OTS). Em comparação com a fibra *in natura* hidrofílica, o material modificado apresentou ângulo de contato com a água de $136,2^\circ$, demonstrando elevada hidrofobicidade. Além disso, exibiu boa eficiência na sorção de óleo em sistemas bifásicos óleo/água, utilizando diesel como sorvato.

É importante destacar que todas essas análises de caracterização estão interligadas, sendo que os resultados obtidos em uma podem explicar o comportamento observado em outra. A maioria dos estudos na área apresenta pelo menos uma dessas técnicas, o que reforça a importância da caracterização físico-química, química e morfológica das fibras para compreender e otimizar seu desempenho como biossorventes de hidrocarbonetos.

3.10. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS FATORES NA SORÇÃO

O processo de sorção é influenciado por diversos fatores, como a natureza do sorvente, do sorvato e as condições operacionais adotadas (NASCIMENTO *et al.*, 2020) evidenciados na Figura 6. Entre as características do sorvente, destacam-se a área superficial, o tamanho dos poros, os grupos funcionais presentes na superfície e o grau de hidrofobicidade (WANG; GUO, 2020). Quanto ao sorvato, no caso específico de óleos, propriedades como fluidez, grau API, densidade e distribuição dos hidrocarbonetos são determinantes. Já as condições experimentais incluem variáveis como o tempo de contato entre sorvente e sorvato, salinidade da água, dose do adsorvente, pH do meio e concentração do contaminante.

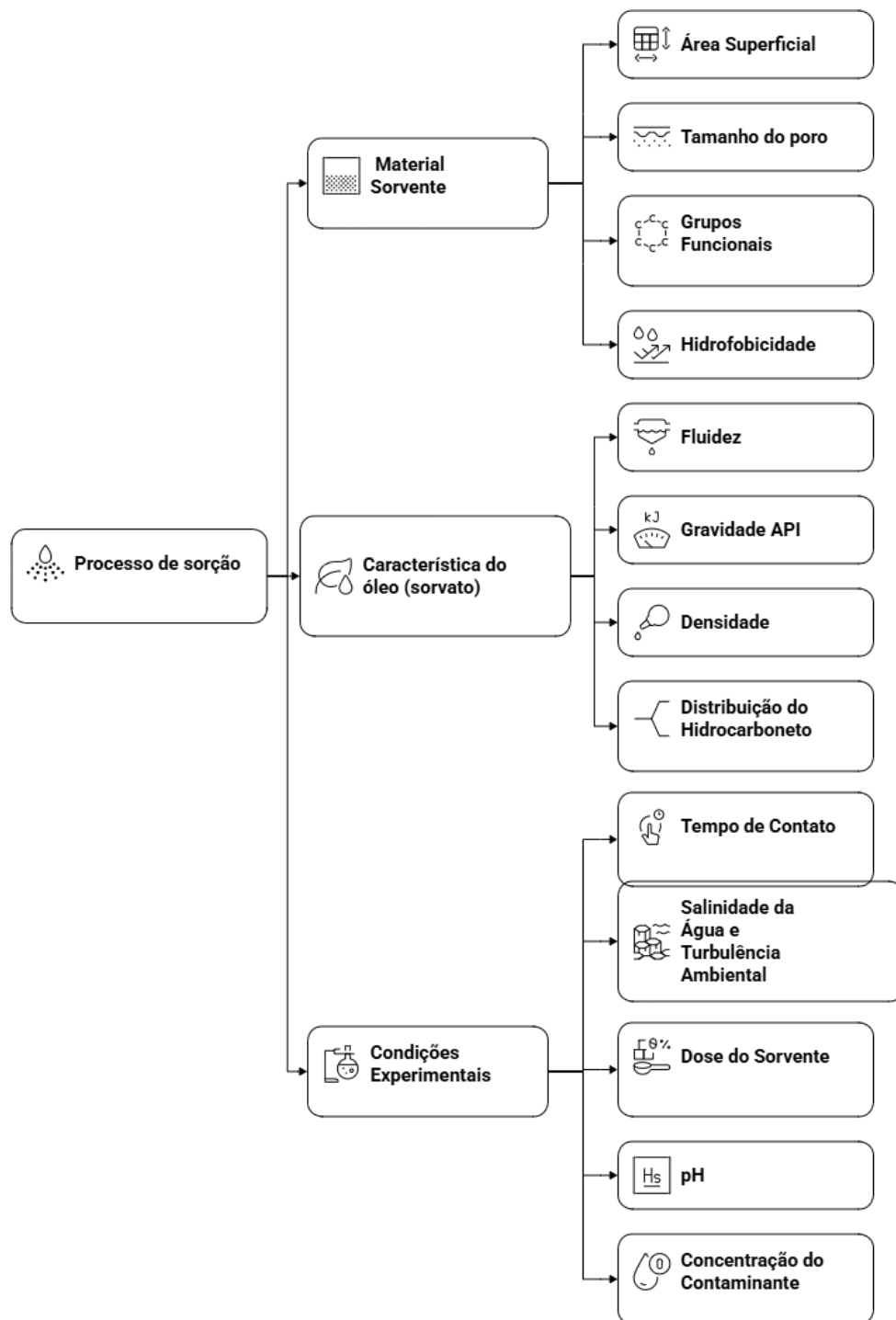


Figura 6. Principais fatores que influenciam o processo de sorção de óleo por biossorventes, incluindo características do sorvente (área de superfície, porosidade, grupos funcionais), propriedades do sorvato (densidade, viscosidade, composição) e condições operacionais (tempo de contato, dosagem, pH, salinidade e turbulência).

Fonte: Própria autora, 2025.

A variação dessas condições experimentais é relevante, pois, em cenários reais, os parâmetros podem se alterar significativamente dependendo da área atingida pelo derramamento. Esses fatores impactam diretamente a eficiência do processo de sorção, ao modificarem tanto as propriedades do óleo quanto as condições de sorção do material utilizado (EMENIKE *et al.*, 2022). Dessa forma, a análise isolada de cada parâmetro é essencial para compreender o desempenho da fibra em diferentes ambientes, possibilitando uma resposta mais eficaz em situações de contaminação.

3.10.1 Tempo de contato

O estudo do tempo de contato da fibra com o contaminante torna-se crucial, pois este é um dos parâmetros necessários para a influência do desempenho de sorção. O material sorvente deve ser resgatado em um curto período, visando evitar o afundamento do mesmo para o curso d'água, o que pode ocasionar uma poluição secundária (CARDOSO *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2013).

Pesquisas publicadas na literatura indicam que a sorção de óleo por biomassa aumenta significativamente nos primeiros minutos, em seguida ocorre um aumento insignificativo até o equilíbrio (ABDELWAHAB; NASR; THABET, 2017; ABEL *et al.*, 2020; AL-MUHTASEB *et al.*, 2024; CARDOSO *et al.*, 2021; EL-DIN *et al.*, 2018; LUIS-ZARATE *et al.*, 2018; MAHMOUD *et al.*, 2020; WAGIH *et al.*, 2023). Isso pode ser explicado pela quantidade inicial de poros e superfície disponível nas fibras, que são ocupados ao longo do tempo (através da interação de óleo e água com os grupos funcionais disponíveis), reduzindo a disponibilidade e consequentemente a capacidade de sorção.

3.10.2 Salinidade da água

Entre todos os parâmetros das condições experimentais, a salinidade é o que menos se obtém informações na literatura. Na pesquisa realizada por Ibrahim e colaboradores (2016), é possível observar que quanto maior a salinidade mais eficiente é a capacidade de remoção de óleo através dos experimentos realizados com pó de casca de romã variando as concentrações de NaCl em uma faixa de 0 a 2.000 mg.L⁻¹. À medida que a concentração de NaCl aumenta, a solubilidade do óleo diminui e resulta em um aumento da sorção do óleo.

Gulistan *et al.* (2016) realizaram testes em condições semelhantes, utilizando pó de casca de berinjela como sorvente, e obtiveram resultados compatíveis com os relatados anteriormente: a capacidade de sorção de óleo atingiu 95,5% quando a concentração de NaCl foi de $2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Esse desempenho está relacionado à maior solubilidade do sal na água em comparação ao óleo, o que altera as interações entre a emulsão e a fase aquosa. Em concentrações elevadas de NaCl, o óleo se torna menos estável na fase aquosa, resultando no aumento do tamanho das gotículas. Esse fenômeno reduz a fração de óleo solúvel, facilitando sua adesão à superfície do sorvente (DIRAKI *et al.*, 2019).

Comportamento semelhante foi observado por Lv *et al.* (2018a), que relataram aumento na capacidade de sorção de óleo com o acréscimo da salinidade. A sorção e a taxa de remoção de óleo diesel tendem a crescer com o aumento da concentração salina devido ao fenômeno conhecido como *salting-out*. Esse efeito intensifica as propriedades hidrofóbicas das partículas de óleo, tornando-as mais suscetíveis à sorção.

Contudo, alguns trabalhos apresentam resultados opostos. Arafat e colaboradores (1999) avaliaram o efeito da salinidade na sorção de aromáticos em carvão ativado. Como desempenho desse estudo, os autores perceberam uma redução da sorção sob salinidade crescente. A explicação pode ser dada pois o maior tamanho da gota de óleo pode impedir ou retardar a sorção em poros localizados internamente em sorventes estruturados (DIRAKI *et al.*, 2019). De forma semelhante, Younker e Walsh (2015) observaram que a salinidade não afetou significativamente a sorção de fenol e naftaleno por carvão ativado pulverizado (PAC), mas reduziu consideravelmente a capacidade de sorção desses compostos quando se utilizou argila organofílica (OC), sendo esse efeito atribuído à sedimentação de partículas maiores e à menor acessibilidade superficial do sorvente. Além disso, embora o efeito de *salting-out* teoricamente favoreça a sorção ao diminuir a solubilidade aquosa dos compostos orgânicos, esse benefício pode ser neutralizado por fenômenos como a obstrução de poros por aglomerados de água ou a saturação precoce dos sítios de sorção.

Outro exemplo é fornecido por Inbaraj *et al.* (2021), que estudaram a sorção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) por nanocompósitos magnéticos à base de carvão. Embora tenham observado aumento da sorção até 0,1% de NaCl, concentrações superiores não resultaram em ganho adicional, e outros estudos citados pelos autores relataram efeitos insignificantes da salinidade em sistemas similares. Esses

achados reforçam que o impacto da salinidade varia de acordo com o tipo de sorvente, estrutura porosa, estado do composto orgânico e condições físico-químicas do sistema, e que, portanto, não há um consenso unânime sobre o aumento da sorção em meios salinos.

A salinidade dos oceanos e mares resulta do acúmulo de sais ao longo de bilhões de anos, decorrente da ação erosiva da água sobre solos e rochas. Essa salinidade é expressa em partes por mil (‰), representando a quantidade de sal dissolvido por litro de água. A água oceânica apresenta, em média, salinidade de 35‰, o que equivale a 35 gramas de sal por mil gramas de água, ou 3,5%. Já a água salobra possui salinidade entre 0,5‰ e 3,0‰, sendo comum em ambientes de transição, como os manguezais. Por sua vez, a água doce apresenta salinidade inferior a 0,5‰ (MDMAT, 2022; CETESB, 2017).

3.10.3 Dose de sorvente

A dose definida do sorvente tem uma influência significativa para os resultados de sorção, trazendo precisão e justificativas sólidas para os dados obtidos. Quanto maior for a concentração inicial do sorvente, mais rapidamente ele se tornará saturado e menor será o tempo do experimento (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Isso ocorre, pois, quanto maior a dosagem do adsorvente, maior será os sítios ativos para fixação e, conseqüentemente, maior será a facilidade da adesão de óleo na superfície das fibras que favorece nos resultados de sorção (GUILHARDUCI; MARTELLI; GORGULHO, 2017). Porém, em uma determinada relação fibra/óleo, pode ocorrer agregação do sorvente, diminuindo a área disponível e bloqueando as rotas de difusão, de modo que os sítios de sorção ficam saturados (DANIEL; ZAHIR; ASGHAR, 2019).

Ibrahim *et al.* (2016) avaliaram o efeito da dose do adsorvente na sorção de petróleo bruto pelas cascas de romã. A eficiência de remoção de óleo aumentou de 70,8 para 95,5% quando a dose do sorvente foi aumentada de 0,05 para 2,325 g para cada litro da solução. A dose ótima de biossorvente foi identificada como 0,35 g por 150 mL (2,325 g.L⁻¹) de água produzida. A eficiência de remoção foi aprimorada devido ao aumento de sítios disponíveis para sorção. Mahmoud (2020) também avaliou que com o aumento da massa do sorvente, passando de 0,5 para 1,0 g, a porcentagem de remoção de óleo aumentou de 61,37 para 99,99%, respectivamente, devido ao aumento nos locais disponíveis nas fibras para sorção.

Já Daniel, Zahir e Asghar (2019) utilizaram serragem de lasani e fibra de coco para sorção de óleo de motor em água e verificaram que quando a dosagem foi aumentada de 0,1 para 0,5 g, observou-se uma diminuição na capacidade de sorção de 8,8–3,2 g.g⁻¹ para a serragem de lasani, enquanto para a fibra de coco a redução foi de 9,8–3,8 g.g⁻¹. O número de sítios disponíveis para fixação aumenta à medida que a massa do sorvente aumenta, mas como a concentração permanece a mesma, a capacidade de sorção diminui.

3.10.4 pH do meio

O pH é um dos parâmetros mais relevantes no processo de sorção, pois influencia diretamente as propriedades superficiais dos sorventes, a solubilidade dos sorvatos e as interações eletrostáticas e dispersivas entre ambas as fases durante o processo (CHEU *et al.*, 2016; EMINIKE *et al.*, 2022; ZHU *et al.*, 2016). Apesar de sua importância reconhecida, o pH ainda é um fator relativamente pouco explorado em muitas análises de sorção, especialmente em estudos aplicados a condições ambientais complexas.

Wahi e colaboradores (2017) utilizaram fibras de sagu, com e sem esterilização, no processo de remoção de óleo dos efluentes de óleo de palma variando os níveis de pH em 2, 4, 7, 8 e 10. Foi observado que a fibra esterilizada apresentou uma maior capacidade de remoção em comparação com a fibra crua e ambas demonstraram as maiores eficiências de sorção em pH ácido e básico em comparação com o pH neutro. A ordem de crescimento da eficiência de remoção de óleo observada seguiu a ordem de condições neutras < condições fortemente básicas < condições fortemente ácidas.

Nos testes realizados por Rani e colaboradores (2017) se pode notar resultados semelhantes em relação à sorção com condições de pH variantes. Foi utilizada fibra de coco para a remoção de hidrocarbonetos presentes no corante vermelho congo de um ambiente aquoso com pH variando de 3 a 11. Foram observados que a maior capacidade de sorção da tintura foi no pH 3 com 98,9%. O pH entre 5 e 9 reduziu a sorção para, aproximadamente, 90%. Acima de pH 9 a sorção reduziu drasticamente.

Gulistan e colaboradores (2016) realizaram experimentos utilizando pó de casca de berinjela na remoção de óleos em água produzida. Os resultados das análises mostraram que em faixas de pH de 2 a 4 ocorre diminuição na eficiência do processo de sorção, enquanto na faixa de pH de 4 a 12 apresenta um aumento linearmente desse

processo. Para valores acima de 12 a capacidade máxima é atingida e começa a diminuir gradativamente à medida que o pH vai aumentando. O mesmo ocorre na pesquisa desenvolvida por Paulauskiene (2018), onde a remoção de petróleo bruto de água de áreas de portos utilizando fibras como lã, musgo, palha e turfa em ambiente com pH de 8,22 (caráter alcalino), as fibras apresentam uma maior eficiência na limpeza dos óleos brutos e seus derivados.

Com base nas pesquisas realizadas, pode-se perceber resultados distintos no tocante à influência do pH no processo de sorção. O pH afeta a sorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito sofre variação de acordo com as características do sorvente, uma vez que as cargas da superfície do material sorvente dependem da sua composição e propriedades da superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.10.5 Concentração do sorvato

Os principais tipos de sorvatos orgânicos abordados na literatura incluem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), óleo cru e óleos vegetais. A investigação desses contaminantes é fundamental para avaliar a capacidade de sorção das fibras naturais em diferentes concentrações e compreender seu comportamento diante dessas variações. Essa análise é essencial para orientar a aplicação eficiente desses materiais sorventes em cenários reais de contaminação por óleo.

Mahmoud (2020) avaliou a capacidade de sorção de óleo de motor utilizando fibras de linho, tanto em sua forma *in natura* quanto tratada. O estudo demonstrou que a variação da concentração inicial de óleo (de 10 a 35 mL em 1 L de água do mar artificial) influencia significativamente o desempenho do processo de sorção. Observou-se que a porcentagem de remoção de óleo reduziu de 99,98% para 71,41%, enquanto a capacidade de sorção aumentou de 9,828 para 24,405 g·g⁻¹, à medida que a concentração de óleo foi elevada de 10 g·L⁻¹ para 35 g·L⁻¹. Essa redução na eficiência de remoção é atribuída ao preenchimento dos poros e espaços vazios da fibra, o que limita a disponibilidade de sítios ativos de sorção (ALAA *et al.*, 2018).

De forma geral, os resultados indicam que a capacidade de sorção aumenta com a elevação das concentrações iniciais de óleo até atingir um ponto de saturação. Entretanto,

concentrações excessivamente altas não resultam em ganho adicional de desempenho, pois os poros presentes na superfície do sorvente ficam completamente saturados, impedindo nova adesão de óleo (SHANG *et al.*, 2016).

A partir dessa análise, é possível determinar o equilíbrio de sorção, um parâmetro fundamental para compreender os mecanismos de adsorção, já mencionados anteriormente. Gráficos relacionando a capacidade sorviva com a concentração do sorvato permitem o ajuste a modelos isotérmicos, possibilitando identificar o tipo de interação predominante entre adsorvente e adsorvato, como adsorção em monocamada (modelo de Langmuir) ou multicamada (modelo de Freundlich), por exemplo (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.11. SORÇÃO DE ÓLEOS INTEMPERIZADOS

Apesar do crescente interesse científico na aplicação de fibras e materiais sorventes para a limpeza de petróleo derramados em ambientes salinos, ainda é comum observar, na literatura, a utilização de contaminantes orgânicos genéricos (como óleos vegetais, lubrificantes usados, ou hidrocarbonetos) no lugar do petróleo bruto em seus experimentos. Essa escolha pode comprometer significativamente a representatividade e aplicabilidade dos resultados obtidos, visto que o petróleo possui uma estrutura química altamente complexa, formada por uma matriz de compostos polares, apolares, aromáticos, parafínicos e resinas (JABBAR *et al.*, 2022) que interagem de forma diferenciada com os materiais sorventes.

Mesmo os estudos que utilizam o petróleo bruto, frequentemente o fazem em sua forma crua, recém-coletada, sem considerar o processo natural de intemperismo ao qual ele é submetido quando em contato com o ambiente marinho. O intemperismo modifica profundamente as características do óleo, alterando sua densidade, viscosidade, composição química (YANG *et al.*, 2022) e, por consequência, sua interação com superfícies sorventes.

Considerar o petróleo intemperizado nos estudos é crucial, pois o comportamento de sorção de um material frente a um óleo cru pode ser significativamente diferente daquele observado com um óleo envelhecido e parcialmente degradado. Frente a essa lacuna, uma pequena, porém relevante, parcela da literatura passou a abordar essa questão

de forma mais direta, simulando artificialmente o envelhecimento do petróleo para tornar os ensaios laboratoriais mais representativos da realidade ambiental.

Os métodos de intemperismo adotados na maioria dos estudos incluem principalmente a evaporação natural ao ar livre por 24 a 72h, exposição à luz solar ou radiação UV, e em alguns casos, aquecimento controlado (EL-DIN; AMER; ELSAYED, 2018; EL GHERIANY; AWWAD; ALI, 2020; OBI *et al.*, 2024). Em geral, esses procedimentos visam remover as frações mais leves do petróleo, simulando o primeiro estágio do intemperismo real. No estudo de Obi *et al.* (2024), foi utilizado um óleo evaporado por 24 h, demonstrando que vagens de sementes nativas e acetiladas mantêm desempenho satisfatório mesmo frente a evaporação de hidrocarbonetos voláteis do petróleo.

Paulauskienė *et al.* (2022) apresentam um avanço ao investigar a sorção de óleos intemperizados, utilizando petróleo bruto, óleo diesel marítimo (MDO) e óleo lubrificante envelhecidos por evaporação ao ar livre por até 14 dias. O estudo avaliou a perda por evaporação e a distribuição dos hidrocarbonetos totais (THC) entre água e sorventes naturais (palha, maravalha) e modificados (palha tratada com MTMS), observando que o intemperismo reduziu a eficiência de sorção, especialmente em óleos mais viscosos como o lubrificante. Embora os sorventes modificados tenham melhorado a hidrofobicidade, o ganho em capacidade de sorção foi modesto. A principal limitação do estudo está na ausência de uma caracterização geoquímica do óleo intemperizado, o que impede uma avaliação mais precisa das alterações químicas e seus efeitos na sorção.

O estudo de Shiu *et al.* (2018) avaliou a eficiência de uma esponja à base de grafeno (GB) como adsorvente para remoção de petróleo bruto sob diferentes condições ambientais. A esponja GB, com propriedades super-hidrofóbicas e superoleofílicas, demonstrou alta capacidade de sorção (85–95 vezes seu peso) e bom potencial de reutilização, superando em até 5 vezes o desempenho de materiais comerciais. O diferencial do estudo está na consideração de fatores ambientais críticos: tempo de intemperismo do óleo, temperatura da água e turbulência marítima. Os resultados mostraram que o intemperismo aumentou a viscosidade do óleo, reduzindo a taxa de sorção, enquanto a turbulência favoreceu a absorção interna, aumentando o desempenho do material. O trabalho destaca a importância de avaliar a eficiência de sorventes em condições realistas, onde o petróleo sofre transformações físico-químicas após o

derramamento. A esponja GB apresentou-se como uma solução promissora para aplicações em ambientes marinhos complexos.

Outros estudos, como os de El-Din *et al.* (2018) e El Gheriany *et al.* (2020), testaram materiais vegetais, respectivamente casca de banana e casca de laranja, utilizando petróleo intemperizado por evaporação ao ar livre por 1 e 7 dias, simulando diferentes estágios de envelhecimento do óleo. No caso da casca de banana, observou-se que a capacidade de sorção aumentou para óleos mais viscosos, com o melhor desempenho registrado para o petróleo com 7 dias de intemperismo. Já a casca de laranja, na forma seca e termicamente modificada, apresentou boas taxas de sorção de óleo (3 a 5 g.g⁻¹), embora com limitações quanto à reusabilidade e perda de seletividade após carbonização. Ambos os estudos demonstram que a modificação física ou química dos resíduos vegetais é essencial para manter a eficiência de sorção frente às alterações físico-químicas que ocorrem no petróleo após o intemperismo.

Zaro *et al.* (2021) e Banerjee *et al.* (2006) realizaram ensaios com petróleo intemperizado de forma controlada em laboratório. No estudo de Zaro *et al.* (2021), foi testada uma manta de polipropileno com óleo bruto exposto ao ar por diferentes períodos, simulando a perda de voláteis. Observou-se que o intemperismo provocou redução na eficiência de sorção de até 30%, especialmente para petróleo mais viscoso, embora o material ainda mantivesse desempenho razoável. Já Banerjee *et al.* (2006) aplicaram um protocolo mais complexo de intemperismo, envolvendo foto-oxidação e degradação microbiana em água do mar com adição de nutrientes, simulando processos reais no ambiente marinho. A serragem modificada com ácidos graxos, especialmente com ácido oleico, apresentou alta capacidade de sorção tanto para óleo fresco quanto intemperizado, evidenciando que a modificação química da superfície do sorvente pode compensar parcialmente os efeitos negativos do intemperismo sobre a capacidade de sorção.

Esses estudos indicam que o intemperismo modifica severamente a interação entre o petróleo e os materiais sorventes, e que a estrutura, porosidade e química de superfície do sorvente precisam ser adaptadas para lidar com óleos mais densos e viscosos. Entretanto, é importante destacar que, embora essas pesquisas representem um avanço, nenhum dos estudos analisados realiza uma caracterização geoquímica detalhada do petróleo após o processo de intemperismo. Ou seja, embora os autores mencionem que o óleo foi envelhecido por evaporação ou exposição ao sol, não há confirmação analítica

das alterações químicas efetivas ocorridas no petróleo, como a perda de frações saturadas ou aumento do conteúdo resinoso. Essa ausência de validação limita a robustez da análise sobre como o intemperismo afeta a sorção.

4. METODOLOGIA

Este estudo foi conduzido seguindo o fluxograma metodológico apresentado na Figura 7. De forma geral, o trabalho inicia-se com a preparação das fibras lignocelulósicas (coco e açaí), passando por seleção, limpeza, trituração e padronização granulométrica. A partir dessa etapa, a investigação se desdobra em dois caminhos complementares: fibras *in natura* e fibras submetidas a pré-tratamentos.

No ramo *in natura*, as fibras de coco e açaí foram primeiramente caracterizadas. Em seguida, realizaram-se ensaios de sorção com óleo de Campos, abrangendo cinética, equilíbrio e regeneração do material. Também foi conduzida a avaliação de efeitos de escala, comparando experimentos em micro e mesoescala com óleo de Campos, a fim de verificar a reprodutibilidade e a robustez do desempenho sorptivo.

Paralelamente, no ramo dos pré-tratamentos, aplicaram-se modificações físico-químicas selecionadas às fibras. Após os tratamentos, as amostras foram caracterizadas (avaliações físico-químicas e morfológicas) e, na sequência, avaliadas em testes de sorção microescala com óleo de Campos cru para mensurar os ganhos de desempenho atribuíveis a cada estratégia de modificação.

Em módulo dedicado, procedeu-se ao intemperismo do petróleo, iniciando a exposição controlada dos óleos e, posteriormente, realizando a análise geoquímica (para acompanhamento de alterações composicionais e de propriedades relevantes aos processos de sorção). Com base nessa etapa, foram executados ensaios de sorção utilizando as fibras de coco e açaí *in natura* com óleos intemperizados, possibilitando comparar o comportamento das fibras frente a óleos em diferentes estágios de intemperismo.

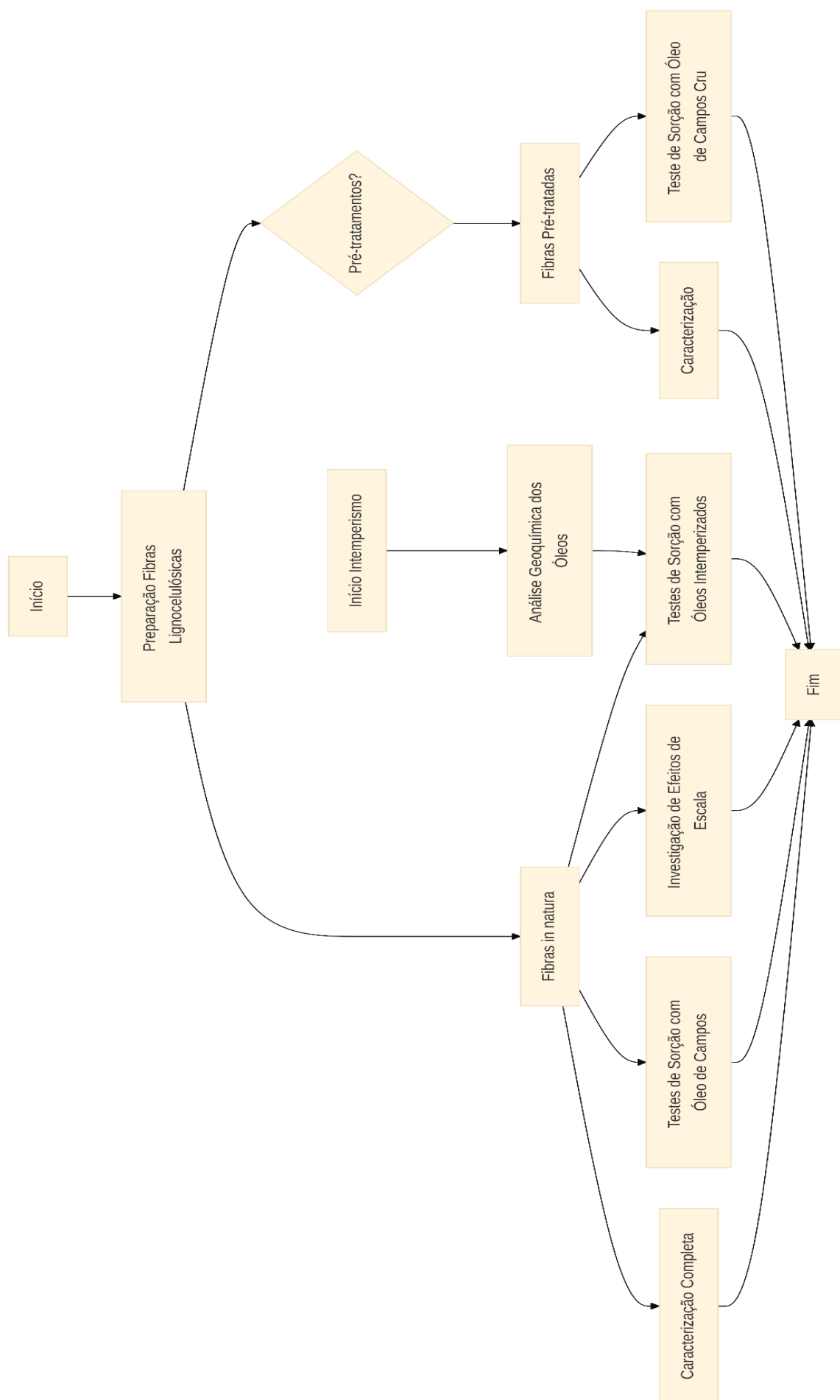


Figura 7. Fluxograma metodológico do estudo. Fonte: Própria autora, 2025.

4.1.PREPARAÇÃO DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

O mesocarpo do coco e do açaí foram utilizados. As fibras de coco foram adquiridas em um viveiro de plantas de Lauro de Freitas – BA. Essas fibras foram inicialmente submetidas a um processo de separação, removendo as fibras mais danificadas. Posteriormente, foram trituradas e passadas em peneiras granulométricas até atingirem dimensões de 2 a 3 mm de comprimento, na faixa granulométrica entre 5 e 10 mesh, a fim de padronizar as áreas superficiais das fibras estudadas.

O açaí maduro foi disponibilizado por uma fazenda de açaí do sul da Bahia. Após despolpar manualmente o fruto, os resíduos foram lavados em água corrente e colocados em estufa a 60 °C durante 48 horas. Em seguida, as sementes (endocarpo) foram atritadas a fim de separar as fibras aderidas (mesocarpo). Após separação das fibras de açaí, elas passaram pelos mesmos procedimentos de trituração e seleção granulométrica descritas no parágrafo anterior.

4.2.PRÉ-TRATAMENTO DAS FIBRAS NATURAIS

As fibras de coco e de açaí isentas de impurezas e na mesma granulometria foram submetidas a seis pré-tratamentos distintos. Quatro desses pré-tratamentos foram classificados como convencionais, como: térmico, ácido, básico e mercerização seguida de acetilação (item 4.2.1). Os dois últimos pré-tratamentos, pouco discutidos na literatura, são a sonicação e a utilização de biossurfactante para modificar a estrutura das fibras, classificados como pré-tratamentos não-convencionais (item 4.2.2).

4.2.1 Pré-tratamentos convencionais

Para os pré-tratamentos ácido e básico das fibras de coco e açaí, foram preparadas soluções de H₂SO₄ 10% v/v e NaOH 10% m/v. As fibras trituradas foram imersas nas respectivas soluções à temperatura ambiente (≈25 °C) e agitadas em agitador magnético por 1 hora. Após esse período, as fibras foram separadas por filtração e lavadas com água destilada sob agitação até alcançarem pH 6, assegurando a remoção dos resíduos ácidos

e básicos. Por fim, as amostras foram secas em estufa a 100 °C até massa constante (CABRAL *et al.*, 2017).

O pré-tratamento térmico consistiu na imersão das fibras em água destilada a 80 °C, sob agitação magnética, por 1 hora. Após esse período, as fibras foram filtradas e secas em estufa a 100 °C até atingirem massa constante (CABRAL *et al.*, 2017; MIRANDA *et al.*, 2015).

Para a mercerização, as fibras trituradas foram imersas em solução de NaOH a 5% p/v, à temperatura ambiente (≈ 25 °C), e agitadas em agitador magnético por 1 hora. Em seguida, foram filtradas, lavadas com água destilada até atingirem pH neutro (pH 6) e secas em estufa a 100 °C até massa constante (KUMAR *et al.*, 2022; CARDOSO *et al.*, 2021). Após essa etapa, as fibras foram submetidas à acetilação, sendo imersas em solução de anidrido acético e ácido acético glacial (proporção 1,5:1,0 m/m) a 80 °C. A reação foi catalisada com 12 gotas de ácido sulfúrico e conduzida sob agitação magnética por 3 horas. Ao término, as fibras foram filtradas, lavadas com água destilada até pH 6 e secas em estufa a 100 °C até atingirem massa constante (CARDOSO *et al.*, 2021).

4.2.2 Pré-tratamentos não convencionais

4.2.2.1 Pré-tratamento por sonicação

No pré-tratamento por sonicação, as fibras de coco e açaí foram dispersas em água deionizada na concentração de 5% (p/p) e submetidas à irradiação ultrassônica com o equipamento Q55 Sonicator® (QSonica), operando a 55 W de potência por 15 minutos (GOSHADROU, 2021). Após o pré-tratamento, as fibras foram separadas e secas em estufa a 100 °C até atingirem massa constante, conforme os procedimentos adotados nos demais pré-tratamentos. Para realizar o pré-tratamento com o biossurfactante para modificação das fibras de coco e açaí, inicialmente foi necessário realizar a produção do biossurfactante, descrito na seção seguinte.

4.2.2.2 Produção do biossurfactante

Para a produção do biossurfactante, foi utilizada a cepa *Bacillus subtilis* UFPEDA 86, cedida pelo Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco.

A cepa foi mantida em meio Luria-Bertani modificado (LB-água), composto por 10,0 g·L⁻¹ de triptona, 5,0 g·L⁻¹ de extrato de levedura, 5,0 g·L⁻¹ de NaCl e 20,0 g·L⁻¹ de água. O pH foi ajustado para 6,8 com NaOH 1M ou HCl 1M, seguido de esterilização a 121 °C por 15 minutos. A inoculação foi realizada em câmara de fluxo laminar, em tubos inclinados, incubados a 37 °C por 24 horas e, posteriormente, armazenados a 4 °C.

Como substrato para a produção, foram utilizados resíduos agroindustriais de licuri (farinha), obtidos de uma indústria local. A farinha de licuri é produzida a partir dos resíduos obtidos pela fabricação do óleo da amêndoa. Esses resíduos foram homogeneizados com água destilada em macerador, na proporção de 250 g·L⁻¹. A mistura resultante foi filtrada e centrifugada a 8.000 rpm, a 4 °C por 1 hora, até completa remoção das partículas sólidas. O sobrenadante obtido foi empregado como meio fermentativo, com o pH corrigido para 6,8 e esterilizado em autoclave a 121 °C por 20 minutos, sob pressão de 1 atm (SOUZA et al., 2012).

Os meios utilizados para pré-inóculo e inóculo continham: 20,0 g·L⁻¹ de glicose, 3,0 g·L⁻¹ de KH₂PO₄, 7,0 g·L⁻¹ de K₂HPO₄, 0,2 g·L⁻¹ de MgSO₄·7H₂O, 1,0 g·L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ e 1,0 g·L⁻¹ de extrato de levedura, com o pH ajustado para 6,8. O pré-inóculo foi preparado a partir da transferência de três alças da cultura em tubo inclinado para um Erlenmeyer de 125 mL contendo 90 mL do meio, incubado a 37 °C e 200 rpm por 6 horas. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 10% (v/v) para compor o inóculo, que foi transferido para novo Erlenmeyer e incubado sob as mesmas condições por aproximadamente 16 horas (FREIRE *et al.*, 2020).

Em capela de fluxo laminar, os Erlenmeyers contendo o meio de fermentação previamente esterilizado foram inoculados com alíquotas correspondentes a 10% (v/v) do inóculo. A fermentação foi conduzida por cultivo submerso em incubadora orbital (shaker Lab Companion™), a 37 °C e 200 rpm durante 48 horas. Após esse período, as amostras foram centrifugadas a 8.000 rpm e 25 °C por 10 minutos, para separação da biomassa do sobrenadante, este último contendo o biossurfactante.

O sobrenadante foi acidificado com HCl 3M até atingir pH 2,0 e mantido a 4 °C por 24 horas, a fim de promover a precipitação do biossurfactante. Os precipitados foram então recuperados por centrifugação a 10.000 rpm e 25 °C por 30 minutos, utilizando tubos previamente pesados e identificados. Em seguida, os precipitados foram secos em

estufa a 30 °C por 24 horas (GHOJAVAND et al., 2008). O biossurfactante bruto obtido foi armazenado para aplicação nos pré-tratamentos das fibras de coco e açaí.

4.2.2.3 Pré-tratamento com biossurfactante

As fibras de coco e açaí trituradas foram pré-tratadas com biossurfactante bruto diluído em água destilada na concentração de 2% e agitada em agitador magnético durante 1 hora. Em seguida, os procedimentos de lavagem com água destilada até pH da água, filtragem e secagem em estufa a 100 °C até massa constante foram realizados (GOSHADROU, 2021; TONG *et al.*, 2017).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO E AÇAÍ

4.3.1 Caracterização morfológica

A morfologia das fibras de coco e açaí, *in natura* e pré-tratadas, foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram metalizadas com ouro em equipamento da marca Deten Vacuum, a fim de promover condutividade elétrica. As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura Joel, modelo JSM-6610 LV (*Scanning Electron Microscope*), operando a 10 kV, com magnificação entre 230× e 700×.

4.3.2 Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier em modo ATR (FTIR ATR)

As fibras de coco e de açaí, tanto *in natura* quanto após os pré-tratamentos químicos, foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier em modo ATR, com o objetivo de identificar os grupos funcionais disponíveis para interação com o óleo durante o processo de sorção. Os espectros foram registrados em um PerkinElmer Spectrum BX II equipado com o Universal ATR Sampling Accessory (PerkinElmer), no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras coadicionadas por espectro. As amostras foram pressionadas diretamente sobre o cristal ATR para garantir contato uniforme e os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente. Quando indicado, os dados foram exportados em absorbância e submetidos à correção de linha de base e ao ajuste de escala para apresentação.

4.3.3 Caracterização química

A caracterização química da fibra de coco foi realizada de acordo com o protocolo do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL/TP-510-42618, (SLUITER *et al.*, 2012)). Inicialmente, a biomassa foi submetida a um pré-tratamento para remoção de extrativos com água e etanol. O material isento de extrativos foi então utilizado para a determinação dos componentes estruturais (celulose, hemiceluloses e lignina) por meio de um procedimento de hidrólise ácida em duas etapas.

Na primeira etapa, a amostra foi tratada com ácido sulfúrico concentrado (72% p/p) a 30 °C por 1 h, promovendo a despolimerização parcial da matriz lignocelulósica. Na segunda etapa, a suspensão foi diluída com água deionizada até a concentração final de 4% (p/p) de H₂SO₄ e autoclavada por 1 h, assegurando a completa hidrólise dos polissacarídeos em seus açúcares monoméricos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada a vácuo em papel de filtro previamente seco e pesado. O resíduo sólido retido no filtro foi utilizado para a determinação da fração de lignina insolúvel em ácido por gravimetria. A fração de lignina solúvel em ácido, presente no filtrado, foi quantificada por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV–Vis, Shimadzu UV-1800) a 280 nm.

O filtrado foi ainda analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), equipada com detector de índice de refração e coluna Aminex HPX-87H, utilizando H₂SO₄ 5 mM como fase móvel, a 0,6 mL·min⁻¹ e 60 °C. Nessas condições, os açúcares monoméricos liberados (glicose, xilose, arabinose, manose e galactose) foram quantificados. O teor de glicose foi utilizado para estimar a fração de celulose, enquanto a soma de xilose, arabinose, manose e galactose foi usada para calcular a fração de hemiceluloses. Esse procedimento permitiu a quantificação completa dos principais componentes estruturais da fibra de coco: celulose, hemiceluloses e lignina.

4.3.4 Caracterização da estrutura cristalina

A estrutura cristalina das fibras *in natura* foi estudada através do difratômetro de raios X, Shimadzu modelo XRD-6000 com faixa de varredura 2θ entre 10 e 80°,

velocidade de 2°/min, sem rotação e utilizado fendas DS 1, S 1, e RS 0,15. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado através da Equação 7.

$$I_C = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} * 100 \quad (7)$$

Em que $I(002)$ corresponde a intensidade do pico do material cristalino ($2\theta=22^\circ$) e $I(am)$ é a intensidade da banda referente ao material amorfo ($2\theta=16^\circ$) (SEGAL *et al.*, 1959). Através dessa análise é possível verificar como se encontram as estruturas cristalinas e amorfas das fibras que interferem na sua capacidade de sorção.

4.4. INTEMPERISMO DO PETRÓLEO

4.4.1 Montagem do experimento e delineamento experimental

O processo de intemperismo dos petróleos foi realizado em unidades experimentais tipo mesocosmo, construídas em vidro ($150 \times 50 \times 50$ cm), projetadas para simular condições hidrodinâmicas marinhas controladas. Cada tanque foi equipado com uma bomba *wave maker* de alta potência, capaz de gerar ondas superficiais compatíveis com ambientes de mar aberto, ilustrado na Figura 8 (SILVA, 2014).

Como os tanques estavam instalados em área sem incidência direta de luz solar, a radiação necessária à foto-oxidação do petróleo foi simulada por meio de lâmpadas LED azuis de 10,8 W, posicionadas sobre cada unidade. Essa iluminação artificial visou induzir reações fotoquímicas representativas do ambiente marinho real.

As unidades foram alocadas em ambiente ventilado, com aeração natural contínua. Cada tanque foi preenchido com 140 litros de água salina artificial, à qual se adicionou 0,10% m/m de petróleo bruto. Durante os 30 dias de experimento, as condições ambientais foram monitoradas regularmente, mantendo-se dentro dos seguintes intervalos: salinidade entre 3,5% e 3,9%, temperatura entre 26 °C e 27 °C, e pH variando de 6 a 8.

A solução salina utilizada foi formulada com base em uma composição representativa de água marinha, contendo 10 g/L de sódio (Na^+), 350 mg/L de cálcio (Ca^{2+}), 850 mg/L de magnésio (Mg^{2+}), 320 mg/L de potássio (K^+), 17 g/L de cloretos

(Cl⁻), 2 g/L de sulfatos (SO₄²⁻), 105 mg/L de carbonatos (CO₃²⁻), além de elementos-traço em concentrações típicas de ambiente marinho.



Figura 8. Mesocosmos laboratoriais utilizados para simular o intemperismo de petróleo em condições marinhas controladas, com agitação e iluminação artificial.

Foram utilizados três tipos de petróleo com diferentes características físico-químicas e graus API: Bacia de Campos (API 21,7, fluidez -39 °C), Recôncavo (API 31,5, fluidez 36 °C) e Sergipe (API 39,2, fluidez 15 °C). As bacias estudadas apresentam distintas origens geológicas e geoquímicas: o óleo de Campos é biodegradado, gerado em ambiente lacustre salgado (Formação Coqueiros, Eozóico – Jiquiá); o de Sergipe, não biodegradado, provém de ambiente marinho siliciclástico (Formações

Cotinguiba/Riachuelo, Cenomaniano-Turoniano); o do Recôncavo é oriundo de ambiente lacustre de água doce (Formação Candeias, Eozóico – Rio da Serra) (REYES, 2015).

O experimento foi acompanhado por registro fotográfico nos dias 0 (Tempo 0) e 30 (Tempo 30). Em cada ponto de coleta, aproximadamente 1 mg de óleo foi obtido por amostragem composta em três locais distintos da mancha superficial (SOUZA; TRIGÜIS, 2006). As amostras foram direcionadas à análise geoquímica e, ao final dos 30 dias, os petróleos foram armazenados a 4 °C para posterior uso nos ensaios de sorção com fibras naturais de açaí e coco.

4.4.2 Análise geoquímica do petróleo

As amostras de petróleo cru (Tempo 0) e intemperizado (Tempo 30) foram caracterizadas geoquimicamente ao longo do estudo. Inicialmente, foi realizado o pré-tratamento de desidratação das amostras segundo o protocolo EPA/600/R-03/072. Em seguida, o fracionamento das amostras foi conduzido com base no método SAR (Saturados, Aromáticos e Resinas/NSO), conforme a norma ASTM D4124-09. Complementarmente, foram realizadas análises de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras de óleo, bem como análises de *whole oil*.

Para o pré-tratamento das amostras de petróleo, foi adicionado diclorometano (DCM) nos óleos e, em seguida, transferidos para uma coluna de sulfato de sódio anidro ativado a fim de realizar a desidratação do petróleo para etapas posteriores. Para determinação da distribuição geral dos hidrocarbonetos e avaliar a extensão do intemperismo, foi utilizado um cromatógrafo com detector de ionização de chama, da marca AGILENT®, modelo GC/FID - 7890B. Nesse método analítico (*Whole oil*) é possível monitorar a degradação de n-alcanos e isoprenóides, bem como a mistura complexa não resolvida (*Unresolved Complex Mixture* - UCM). UCM é um conjunto de compostos que não podem ser determinados pela cromatografia, pois possuem moléculas que não podem ser quantificados individualmente. A presença dessa curva nos cromatogramas sugere uma degradação dos componentes do petróleo. Para essa determinação, as amostras de petróleo foram dissolvidas em DCM a uma concentração de 0,05 mg.µL⁻¹.

O monitoramento da degradação dos compostos policíclicos aromáticos (HPAs) foi realizado em um cromatógrafo acoplado a detector de massas, marca AGILENT®, modelo GC/SMD - 7890B/5977A, NIST 2011 MS Library (G1033A). A separação dos compostos aromáticos analisados foi realizada por meio do método SAR (Saturados, Aromáticos e Resinas/Asfaltenos).

Para o fracionamento do petróleo foi utilizado uma coluna de vidro aberta empacotado com sílica em gel ativada como fase estacionária. Como solventes foram utilizados n-hexano para determinação de hidrocarbonetos saturados, n-hexano e DCM para determinação de hidrocarbonetos aromáticos, e DCM e metanol para determinação de compostos NSO.

4.5. TESTES DE SORÇÃO

Os testes de sorção foram conduzidos em duas escalas distintas: microescala e mesoescala. Nos experimentos em microescala, foram utilizadas pequenas massas dos materiais sorventes, estruturadas em mini-barreiras, além de equipamentos como Erlenmeyers e mesa agitadora reciprocante, com o objetivo de simular o derramamento de petróleo e aplicar a tecnologia de separação do óleo cru da água salina (Item 4.6). Para os testes em mesoescala, foram utilizados os mesmos tanques empregados anteriormente nos ensaios de intemperismo conduzidos em mesocosmos (Item 4.8).

Todos os experimentos de sorção foram realizados com fibras de coco e açai *in natura*, utilizando como sorvato o óleo cru da Bacia de Campos (API 21,7; ponto de fluidez de -39°C). A exceção ocorreu nos ensaios de sorção com óleos intemperizados, nos quais foram empregados óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo, tanto em sua forma original quanto após o processo de intemperismo. A escolha do óleo da Bacia de Campos como referência se justifica por sua relevância no cenário nacional, uma vez que essa bacia representa a segunda maior produtora de petróleo do país, ficando atrás apenas da Bacia de Santos (ANP, 2025), o que eleva a probabilidade de acidentes ambientais envolvendo esse tipo de óleo.

4.6. TESTES DE SORÇÃO MICROESCALA

4.6.1 Planejamento experimental

Os experimentos do teste de sorção foram definidos, inicialmente, usando a técnica de planejamento experimental, com o objetivo de investigar os efeitos dos fatores experimentais que influenciam a sorção de petróleo pelas fibras de coco e açaí *in natura*. Um experimento fatorial fracionário 2^{5-1} de dois níveis codificados (-1: baixo, +1: alto) e cinco fatores foi realizado. Os fatores avaliados foram: salinidade (3,5% e 1,5%), tempo de contato (90 min e 5 min), dose do sorvente (1,0 g e 0,5 g), pH (9 e 5) e concentração de óleo em água (25 mL.L⁻¹ [23,06 g.L⁻¹] e 80 mL.L⁻¹ [73,8 g.L⁻¹]).

Os testes de sorção foram conduzidos em mesa agitadora com movimento reciprocante, operando a aproximadamente 126 ciclos por minuto. As fibras foram acondicionadas em mini-barreiras de contenção confeccionadas com malha de polipropileno (2 × 5 cm), com o objetivo de minimizar perdas de massa ao longo dos experimentos gravimétricos. Cada amostra do material sorvente foi colocada em contato com uma mistura composta por óleo cru da Bacia de Campos e solução salina formulada para representar a composição típica da água marinha, contendo 10 g/L de sódio (Na⁺), 350 mg/L de cálcio (Ca²⁺), 850 mg/L de magnésio (Mg²⁺), 320 mg/L de potássio (K⁺), 17 g/L de cloretos (Cl⁻), 2 g/L de sulfatos (SO₄²⁻), 105 mg/L de carbonatos (CO₃²⁻), além de elementos-traço. Ao final do experimento, as amostras foram submetidas à secagem a frio em liofilizador para remoção da umidade residual. A seguir, determinou-se a massa final das amostras, utilizada para o cálculo gravimétrico da capacidade de sorção das fibras, conforme a Equação 8.

$$S = \frac{S_f - S_o}{S_o} \quad (8)$$

Em que S é a capacidade de sorção [(g de sorbato).(g de sorvente)⁻¹], S_o (g) é a massa inicial da fibra e S_f (g) é a massa final da fibra após sorção e liofilização.

O planejamento fatorial fracionado desse estudo é representado pela configuração 2^{5-1} , concebendo metade da fração de um planejamento fatorial completo, que simplifica o experimento. Assim, são estudados 5 fatores em 16 ensaios experimentais. A resolução desse experimento é Resolução V, ou seja, nenhum efeito principal ou interação de dois fatores é confundido com qualquer outro efeito principal ou interação de dois fatores (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

Todos os ensaios foram replicados e, portanto, 32 experimentos foram conduzidos em ordem aleatória. As análises estatísticas foram realizadas no *software* estatístico (MINITAB™14.1.0, Minitab Inc., State College, PA, USA). Com base nos contrastes obtidos a partir do planejamento fatorial fracionado, foi possível identificar os fatores que exercem maior influência sobre a capacidade de sorção das fibras. Essa análise permitiu selecionar os níveis de salinidade, tempo de contato, dose do adsorvente, pH e concentração de óleo em água a serem adotados nos experimentos subsequentes, de modo a aprofundar a avaliação dos efeitos significativos observados.

4.6.2 Ajuste aos modelos cinéticos e de equilíbrio de sorção

Os testes cinéticos foram realizados com o objetivo de indicar o tempo médio no qual a saturação de petróleo é completamente atingida no biossorvente, para auxiliar na sua utilização *in situ*. Além disso, obter curvas cinéticas que possibilitam a modelagem dos dados experimentais para determinar os fatores da velocidade de adsorção e assim, auxiliar na avaliação de mecanismos ou etapas limitantes da adsorção.

Os testes de cinética foram conduzidos com base nos parâmetros definidos no planejamento experimental, sendo o tempo de contato a única variável independente. O experimento teve duração total de 120 minutos, com coletas realizadas em triplicata nos intervalos de 5, 20, 40, 60, 90 e 120 minutos, visando avaliar o comportamento cinético do processo de sorção (CARDOSO *et al.*, 2021). Os dados obtidos foram utilizados para modelagem no *software* OriginPro 2025, com o objetivo de identificar o modelo cinético que melhor representa o sistema estudado. A Tabela 4 apresenta os modelos aplicados aos dados experimentais: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 4. Modelos cinéticos utilizados para modelagem.

Modelo Cinético	Equação
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t$

Já o teste de equilíbrio de sorção foi realizado com o objetivo de determinar a capacidade máxima de adsorção de petróleo pelas fibras, por meio da construção das

curvas de equilíbrio. A etapa experimental utilizou os parâmetros selecionados com base no planejamento experimental, variando-se a concentração inicial de petróleo (Tabela 5) para construção das isotermas de adsorção.

Tabela 5. Variação da concentração do petróleo para o experimento de equilíbrio de sorção.

Volume do óleo cru (mL)	Volume da água salina (mL)	Concentração (g.mL ⁻¹)
0	100	0,0123
2	98	0,0246
4	96	0,0369
6	94	0,0492
8	92	0,0615
10	90	0,0246

Após a construção das isotermas de sorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de equilíbrio de sorção de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme apresentado na Tabela 6. A escolha desses modelos se deve à sua ampla aplicação na literatura científica, sendo os mais utilizados para descrever sistemas de adsorção em materiais lignocelulósicos.

Tabela 6. Modelos das isotermas de equilíbrio de sorção utilizados para modelagem.

Modelo de Isotermas	Equação
Langmuir	$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
Sips	$q = \frac{q_{ms} (bC)^{1/n}}{1 + (bC)^{1/n}}$

4.6.3 Avaliação das fibras em ciclos de reutilização

A recuperação e reuso do material sorvente foram avaliadas ao longo de seis ciclos consecutivos de sorção e dessorção. O processo de dessorção foi realizado por centrifugação, uma técnica física que pode ser vantajosa para aplicações em escala real, pois dispensa o uso de reagentes químicos para a remoção do óleo sorvido. Esse

procedimento é viável devido à ocorrência tanto de sorção física quanto química nos biossorventes, permitindo a remoção eficiente do óleo sem a necessidade de substâncias adicionais (MACHADO; MULKY, 2024).

Após cada ciclo de dessorção, foi realizada uma análise gravimétrica para quantificar o óleo dessorvido. O material biossorvente, já separado do óleo, foi reutilizado em um novo ciclo de sorção, sendo os testes conduzidos sob as condições experimentais ótimas previamente definidas pelo planejamento experimental. A capacidade sortiva do material foi monitorada ao longo dos ciclos para avaliar a manutenção de sua eficácia. A variação na capacidade de sorção entre os ciclos foi analisada com o objetivo de verificar a estabilidade e a viabilidade do material sorvente para reutilização em processos de respostas de derramamento de petróleo.

4.6.4 Avaliação da sorção das fibras em diferentes características de petróleo

A capacidade de sorção de diferentes tipos de petróleo pelas fibras de coco e açai *in natura* foi avaliada. Os testes foram conduzidos com base nos parâmetros experimentais definidos a partir do planejamento fatorial fracionado, o qual permitiu identificar as condições mais influentes no processo. Os petróleos utilizados como sorvatos foram: petróleo cru da Bacia de Sergipe, Recôncavo e Campos, assim como esses petróleos intemperizados (item 4.4). Esses experimentos foram realizados em triplicata e realizadas as análises de variância (ANOVA) com fator único e nível de significância $p=0,05$.

4.6.5 Avaliação da sorção das fibras pré-tratadas

Foi realizada a seleção do melhor pré-tratamento aplicado às fibras de coco e açai com base na resposta de sorção obtida. Essa avaliação foi conduzida por meio de testes de sorção conforme a metodologia descrita no item 4.6.1, mantendo fixos os fatores definidos no planejamento experimental. Para assegurar a robustez da análise estatística, os ensaios foram realizados em triplicata. A comparação entre os pré-tratamentos foi conduzida por meio de análise de variância (ANOVA) de fator único, adotando-se um nível de significância $p = 0,05$.

4.7. TESTES DE SORÇÃO MESOESCALA

Para a simulação em mesoescala, foram utilizados os mesmos tanques empregados nos ensaios de intemperismo conduzidos em mesocosmos, preenchidos com 140 L de água salina artificial (salinidade de 35%, à temperatura ambiente) e equipados com bombas *wave maker*. Uma barreira (15,5 cm × 20 cm), confeccionada com fibras de coco e açaí *in natura*, foi especialmente desenvolvida para esse experimento e posicionada na superfície da água, sendo utilizada nos testes de sorção por meio de aplicação mecânica e manual. O petróleo cru da Bacia de Campos (Brasil) foi adicionado em um ponto fixo da superfície (80 mL), permitindo sua dispersão natural impulsionada pelas condições hidrodinâmicas geradas pelo sistema de bombeamento.

O tempo de contato entre o bioissorvente e o óleo foi padronizado em 5 minutos, com base em estudos prévios que indicam a rápida capacidade de sorção das fibras naturais em curtos períodos de exposição. Após o teste, a barreira foi cuidadosamente removida e submetida ao processo de liofilização, conforme realizado nos ensaios em microescala, visando à eliminação da massa de água que interage com o material sorvente. A capacidade de sorção de óleo foi determinada por gravimetria, conforme a Equação 8, utilizando a diferença de massa seca antes e após a exposição. O procedimento foi realizado em triplicata, garantindo reprodutibilidade e viabilidade para validação estatística.

4.8. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Todos os experimentos de sorção foram conduzidos em triplicata, e a análise estatística foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA) com múltiplos fatores, utilizando um nível de significância de $p = 0,05$. Os pontos de dados em cada gráfico representam a média dos valores obtidos nas réplicas, com as barras de erro indicando os desvios padrão correspondentes. Para confirmar as diferenças significativas entre a sorção das fibras, foi aplicado o teste de Tukey-Kramer para múltiplos parâmetros, considerando um nível de probabilidade de 5%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO E AÇAÍ

5.1.1 Caracterização das fibras *in natura*

A Tabela 7 apresenta a composição química das fibras de coco e de açaí *in natura* utilizadas neste estudo, destacando os teores de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. Essas diferenças composicionais entre as fibras são determinantes para o seu comportamento como bioissorventes de petróleo.

Tabela 7. Composição química das fibras de coco e de açaí.

Componentes	Fibra de Coco (%)	Fibra de Açaí (%)
Celulose	28,29 ± 2,46	42,36 ± 3,12
Hemicelulose	27,79 ± 1,23	18,59 ± 2,92
Lignina	46,08 ± 1,64	38,93 ± 2,06
Cinzas	4,10 ± 0,17	1,36 ± 0,32

A composição química obtida para a fibra de coco *in natura* está alinhada com os intervalos descritos na literatura, que apontam para elevados teores de lignina (40–55%), conteúdos moderados de celulose (30–40%) e hemicelulose (20–30%), além de cinzas variando entre 2 e 5% (MISHRA; BASU, 2020; IGHALO *et al.*, 2023).

Por sua vez, a fibra de açaí *in natura* apresentou resultados compatíveis com os dados de Tavares *et al.* (2020), Silva *et al.* (2023) e Santos *et al.* (2023), cujos estudos reportaram valores dos componentes na mesma faixa. O maior teor de celulose e a menor fração de lignina da fibra de açaí, em comparação com a fibra de coco, sugerem uma superfície relativamente mais hidrofílica, com abundância de grupos funcionais hidroxila e carboxila.

De modo geral, a lignina contribui principalmente para as interações hidrofóbicas e para a estabilidade estrutural da fibra, a celulose oferece uma alta densidade de grupos hidroxila, que torna a superfície mais hidrofílica, e a hemicelulose, por ser mais amorfa, aumenta a flexibilidade da fibra e pode facilitar o acesso a sítios de ativos, além de ser bastante higroscópica (KARIMAH *et al.*, 2021; ELFALEH *et al.*, 2023).

O teor de cinzas indica a presença de elementos minerais que, embora presentes em baixas concentrações, podem contribuir para processos de troca iônica ou, em determinadas condições ambientais, potencialmente aprimorar a capacidade de sorção das fibras (MISHRA; BASU, 2020; IGHALO *et al.*, 2023).

Complementarmente, foram realizadas análises espectroscópicas por FTIR, morfológicas por MEV e estruturais por DRX nas fibras *in natura*, permitindo uma avaliação mais aprofundada de seus grupos funcionais, características superficiais e grau de cristalinidade.

A caracterização morfológica dos sorventes é etapa fundamental para a compreensão do desempenho do sistema de sorção, visto que as propriedades físico-químicas da superfície das fibras influenciam diretamente a interação com os óleos crus e intemperizados (LENG *et al.*, 2021). A Figura 9 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de coco (Figuras 4a e 4b) e de açaí (Figuras 4c e 4d), que foram utilizadas nos ensaios de sorção.

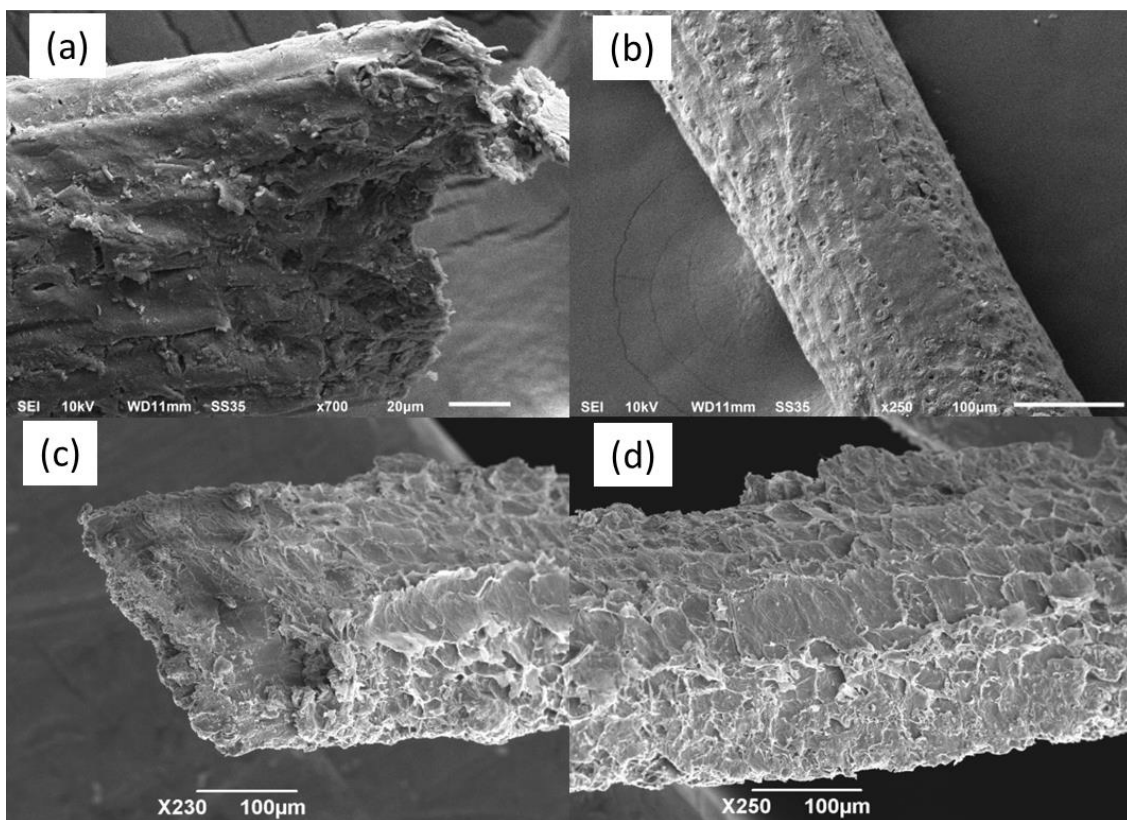


Figura 9. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras lignocelulósicas brutas utilizadas nos ensaios de sorção. (a) Extremidade transversal da fibra de coco (magnitude de 700x); (b) superfície longitudinal da fibra de coco (magnitude de 250x); (c) extremidade transversal da fibra de açaí (magnitude de 230x); (d) superfície longitudinal da fibra de açaí (magnitude de 250x).

Observa-se que ambos os materiais apresentam morfologias favoráveis à aplicação como biossorventes. A fibra de coco (Figura 9a), na extremidade transversal,

revela uma estrutura altamente rugosa, com presença de cavidades e canais, características que ampliam a área superficial disponível para interação com os compostos orgânicos presentes no petróleo (KAUR *et al.*, 2024). Na imagem longitudinal (Figura 9b), a superfície da fibra mantém textura rugosa com pequenas fissuras e cavidades, o que reforça o potencial sortivo.

De modo semelhante, as fibras de açaí observadas na extremidade transversal (Figura 8c), é identificado uma estrutura fibrosa com disposição rugosa e heterogênea, com presença de canais que podem atuar como caminhos preferenciais para a penetração do óleo. Já as fibras de açaí observadas longitudinalmente (Figura 9d), apresentam uma superfície irregular e recoberta por microporos, que favorecem a interação com o óleo. A presença de microporos pode ser visualizada com maior detalhamento na Figura 10, obtida em maior magnitude.

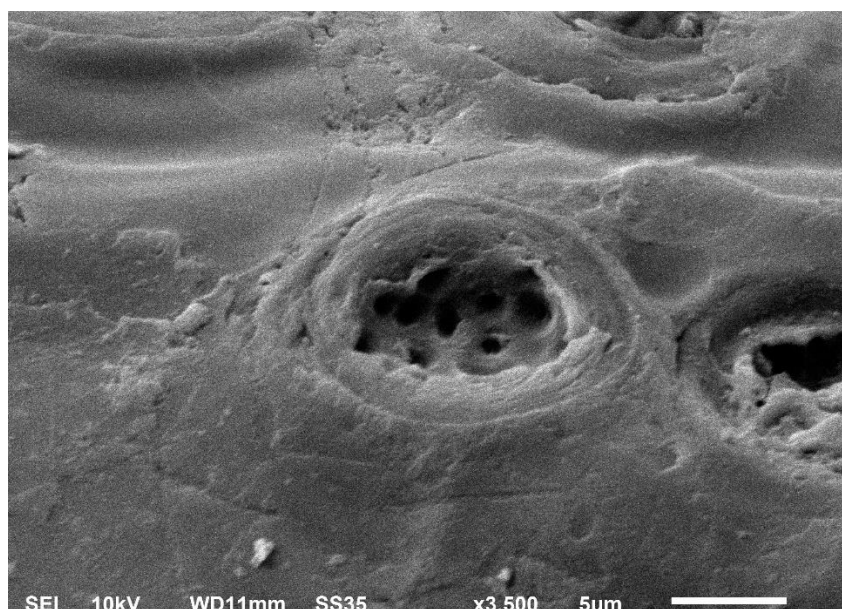


Figura 10 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da fibra de açaí, obtida com ampliação de 3500 \times , evidenciando a presença de microporos na estrutura.

A heterogeneidade superficial, a presença de fissuras e cavidades (poros) de diferentes tamanhos e a rugosidade das fibras de coco e de açaí são aspectos que tornam esses materiais adequados para sorção de óleos em ambiente aquoso. Além da afinidade química inerente à matriz lignocelulósica, a morfologia evidenciada pelas imagens MEV sugere que as fibras são capazes de proporcionar tanto retenção superficial quanto

incorporação parcial do óleo em sua estrutura. Cabe destacar que a morfologia de materiais lignocelulósicos brutos varia consideravelmente em função da biomassa de origem e das condições de preparo (YU *et al.*, 2022; COELHO *et al.*, 2025), sendo a heterogeneidade superficial um fator determinante para a eficiência dos mecanismos de sorção física e capilar.

Um aspecto distintivo observado na fibra de açaí foi a presença de grânulos esféricos aderidos à extremidade das fibras (Figura 11), os quais são compatíveis com depósitos naturais de sílica (SILVA *et al.*, 2023; RAMIREZ *et al.*, 2022; RAMIREZ *et al.*, 2023). A presença de sílica nas fibras vegetais ao mesmo tempo que obstrui os as fissuras ou cavidades (poros), pode contribuir significativamente para a formação de uma microestrutura mais refinada (CORDEIRO *et al.*, 2019), aumentando a área superficial específica e a heterogeneidade da superfície, fatores que favorecem a sorção. Além disso, os grupos silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) presentes na sílica possuem alta afinidade por espécies polares (JADA; CHAOU, 2003; SILVA *et al.*, 2020), podendo atuar como sítios adicionais de interação química com frações do petróleo.

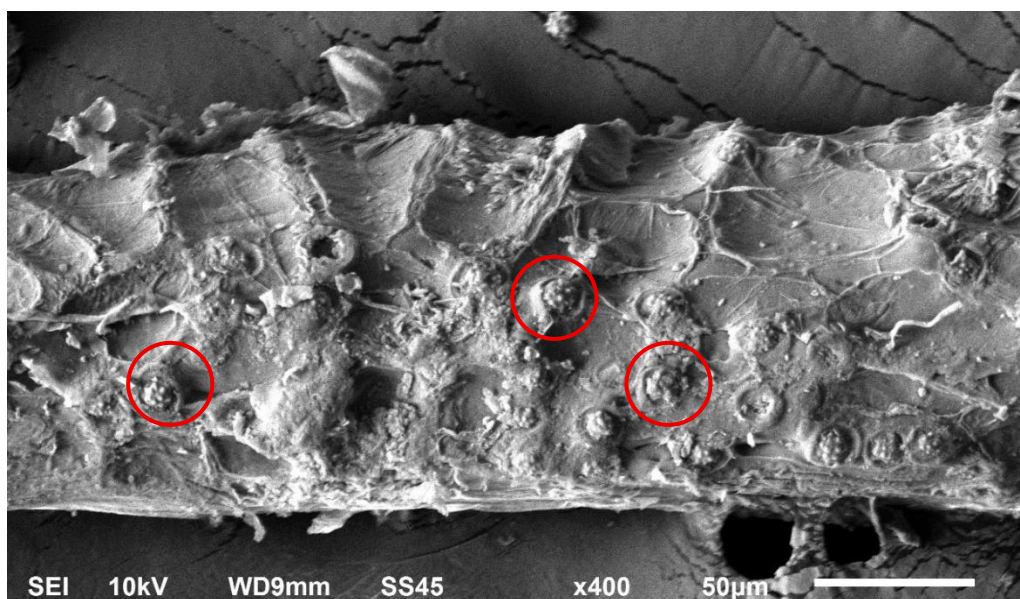


Figura 11. Imagem de MEV da fibra de açaí *in natura*, evidenciando grânulos esféricos na superfície externa, compatíveis com depósitos naturais de sílica.

Os espectros FTIR-ATR das fibras de coco e açaí (Figura 12) revelaram a presença de grupos funcionais típicos de materiais lignocelulósicos, confirmando semelhanças estruturais entre as duas fibras. A banda larga em 3342 cm^{-1} corresponde ao estiramento

O–H de grupos hidroxila ligados à celulose, hemicelulose e lignina, refletindo a natureza hidrofílica do material (KAUR et al., 2024). A absorção em 2937 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C–H de grupos alifáticos ($\text{—CH}_2\text{—}$ e —CH_3), presentes em constituintes como lignina, celulose amorfa e ceras superficiais (GRAMS, 2022; MOSHI et al., 2020).

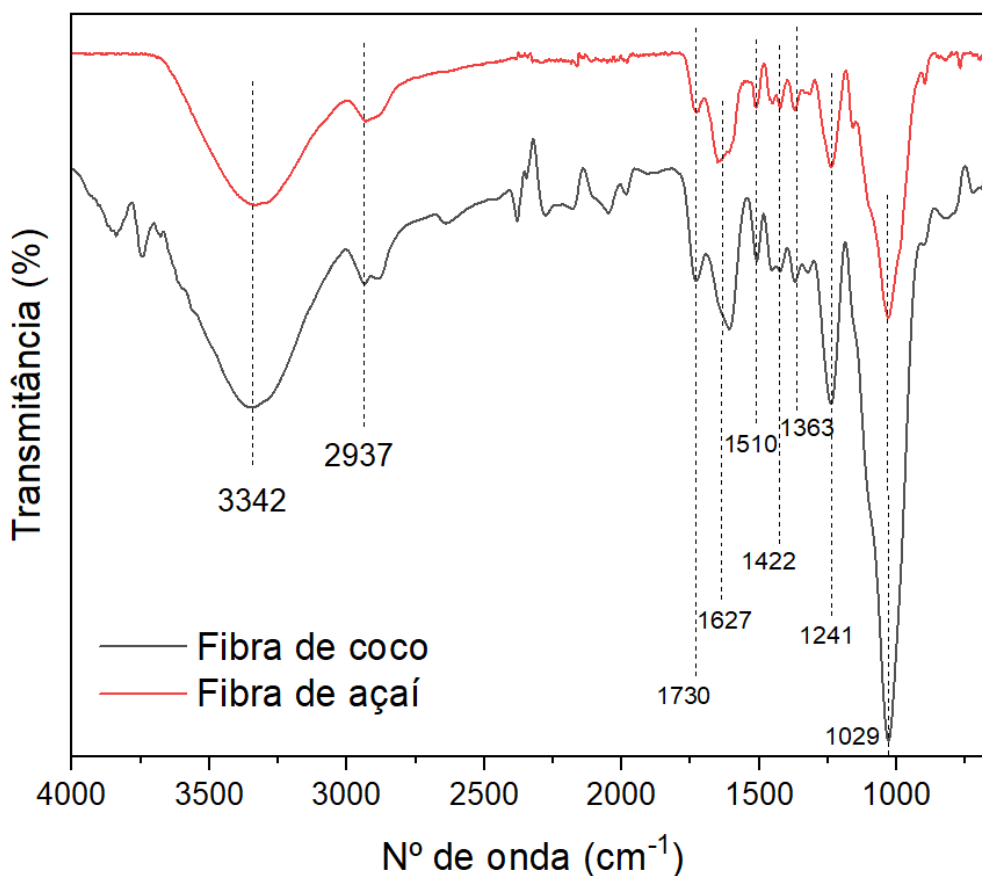


Figura 12. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das fibras de coco (vermelho) e açai (preto) *in natura*, na faixa de $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$.

A banda em 1730 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C=O de grupos carbonílicos (ésteres, carboxilas e acetil), característicos de hemicelulose e ceras vegetais (VIJAY et al., 2021). Já a região de 1627 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C aromático da lignina ou a grupos C=O conjugados, importante para potenciais interações $\pi\text{--}\pi$ com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). As bandas em 1510 e 1422 cm^{-1} estão associadas a vibrações aromáticas da lignina e deformações de C–H, respectivamente, reforçando a contribuição dessa macromolécula. Em 1363 cm^{-1} , observa-se a deformação angular de grupos C–H em celulose e hemicelulose, enquanto a absorção em 1241 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C–O de lignina e hemicelulose. Por fim, a banda intensa em 1029 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C–O–C de polissacarídeos (celulose e

hemicelulose), podendo também indicar contribuições de ligações Si–O–Si em materiais ricos em sílica (JADA; CHAOU, 2003; SILVA et al., 2020). Assim, embora coco e açaí apresentem os mesmos grupos funcionais principais, a variação na intensidade das bandas sugere diferenças sutis em suas composições, que podem influenciar de forma distinta o desempenho na sorção de petróleo.

Os resultados demonstram que, embora as fibras de coco e açaí compartilhem bandas características de materiais lignocelulósicos, a intensidade relativa dessas bandas varia entre elas, sugerindo diferenças sutis em suas composições, que podem influenciar de forma distinta o desempenho na sorção de petróleo (SENTHAMARAIKANNAN; KATHIRESAN, 2018). Ambas as fibras apresentam grupos funcionais como hidroxilas, carbonílicos e estruturas aromáticas. No entanto, sua contribuição para o processo de sorção depende da natureza química do petróleo. Enquanto os grupos aromáticos podem favorecer interações do tipo π – π com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), as hidroxilas e os carbonílicos, por serem grupos polares, tendem a interagir com frações oxidadas ou polares do óleo, que representam uma parte menor da matriz petrolífera.

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada para investigar a estrutura cristalina das fibras de coco e açaí *in natura*, conforme ilustrado na Figura 13. Ambos os perfis apresentam uma distribuição de intensidade característica de materiais lignocelulósicos semicristalinos, com a presença de picos de difração amplos e sobrepostos a uma base amorfa, indicando a coexistência de regiões ordenadas (cristalinas) e desordenadas (amorfas).

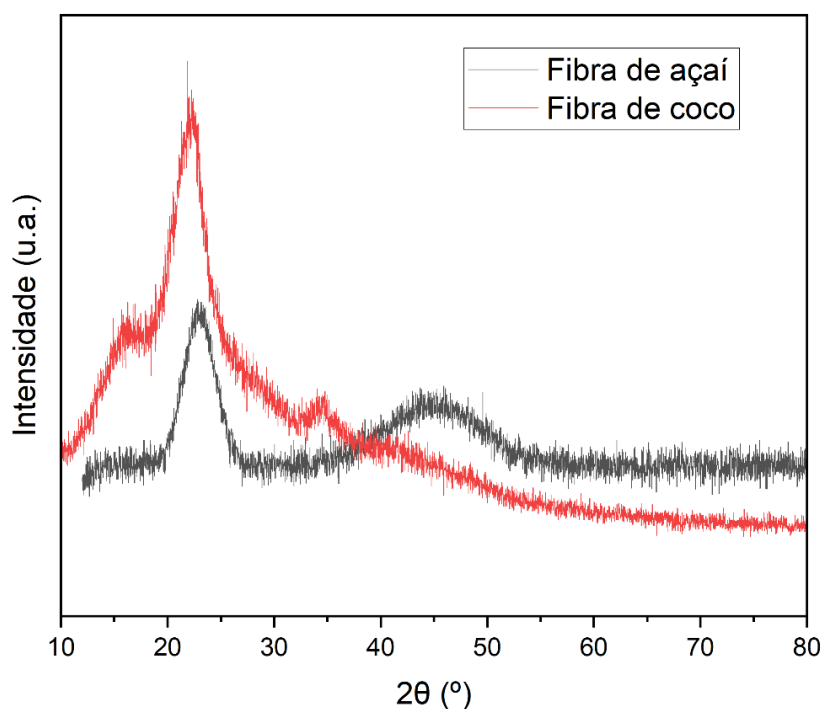


Figura 13. Difrátogramas de raios X (DRX) das fibras naturais de açaí e coco.

Na fibra de coco, foi identificado um pico de difração proeminente em $21,84^\circ$ (2θ), associado aos domínios cristalinos da celulose, e um segundo halo em $18,46^\circ$ (2θ), correspondente à região amorfa da matriz fibrosa. Esses resultados confirmam a natureza semicristalina do material, conforme descrito por Elfaleh *et al.* (2023). O índice de cristalinidade (CrI) calculado foi de 63,59%, indicando uma proporção significativa de regiões organizadas.

As regiões cristalinas conferem estrutura compacta e maior estabilidade mecânica, mas tendem a apresentar menor afinidade por moléculas sorvatas, devido à sua baixa acessibilidade e menor liberdade conformacional. Em contrapartida, as regiões amorfas, menos organizadas, oferecem maior flexibilidade molecular e acessibilidade, características que favorecem os processos de sorção de moléculas orgânicas, como óleos (FRED-AHMADU *et al.*, 2020).

Apesar da predominância ligeira de regiões cristalinas, a presença expressiva de frações amorfas contribui de forma relevante para o desempenho da fibra de coco em aplicações de remoção de poluentes orgânicos por sorção. Já o padrão de DRX da fibra de açaí revelou um pico cristalino mais largo e de menor intensidade, centrado em $22,8^\circ$ (2θ), também característico da celulose tipo I. O halo amorfo foi identificado em $17,76^\circ$

(20). O CrI da fibra foi de 58,76%, valor inferior ao observado na fibra de coco, o que indica uma predominância ainda maior de regiões amorfas em sua estrutura.

Essa maior desordem estrutural está associada a melhor acessibilidade aos grupos funcionais ativos, além de aumentar a área superficial e flexibilidade da fibra, fatores que favorecem significativamente os processos de sorção de contaminantes (FU *et al.*, 2021). Assim, a baixa cristalinidade da fibra de açaí configura-se como uma característica vantajosa para sua utilização como bioissorvente em processos de limpeza de petróleo e seus derivados em ambiente salino.

Quando comparada a outros materiais celulósicos, como o bagaço de cana (CrI = 32,4%) (YUE *et al.*, 2015), fibras de curauá (CrI = 58,1%) (OLIVEIRA *et al.*, 2024), fibras de tucum da Amazônia (CrI = 55,7%) (FONSECA *et al.*, 2019) e fibra de sisal (CrI = 70,68%) (YUDHANTO *et al.*, 2023), a fibra de coco e açaí apresentam um equilíbrio favorável entre cristalinidade e área superficial. Essa combinação reforça seu potencial como bioissorvente de baixo custo e alta eficiência para aplicações de resposta de derramamento de petróleo.

5.1.2 Efeitos dos pré-tratamentos nas características morfológicas e espectroscópicas das fibras vegetais

A avaliação dos efeitos dos pré-tratamentos nas fibras de coco e açaí foi realizada por meio de análises morfológicas e espectroscópicas. Essas caracterizações permitiram identificar alterações significativas na estrutura das fibras lignocelulósicas, tanto no aspecto físico (rugosidade, fissuras e cavidades (poros), integridade estrutural), quanto nos grupos funcionais expostos, fornecendo evidências diretas das modificações induzidas pelos diferentes pré-tratamentos. Tais alterações são essenciais para compreender a ativação da superfície das fibras e seu potencial para interação com compostos presentes no petróleo (LENG *et al.*, 2021).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 14 – fibras de açaí; Figura 15 – fibra de coco) evidenciaram alterações distintas nas superfícies das fibras, de acordo com o pré-tratamento aplicado. Nas fibras de açaí tratadas com ácido (Figuras 14a e 14b), notou-se a remoção de impurezas e grânulos esféricos atribuídos à sílica, revelando uma superfície mais limpa e com canais expostos. Esse resultado é

compatível com os achados de Oliveira *et al.* (2016), que observaram, após pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído, ruptura da parede celular, remoção parcial da camada lignocelulósica e formação de cavidades, devido à hidrólise da hemicelulose. Essas alterações aumentam o potencial da fibra para funcionalização química ou sorção de contaminantes.

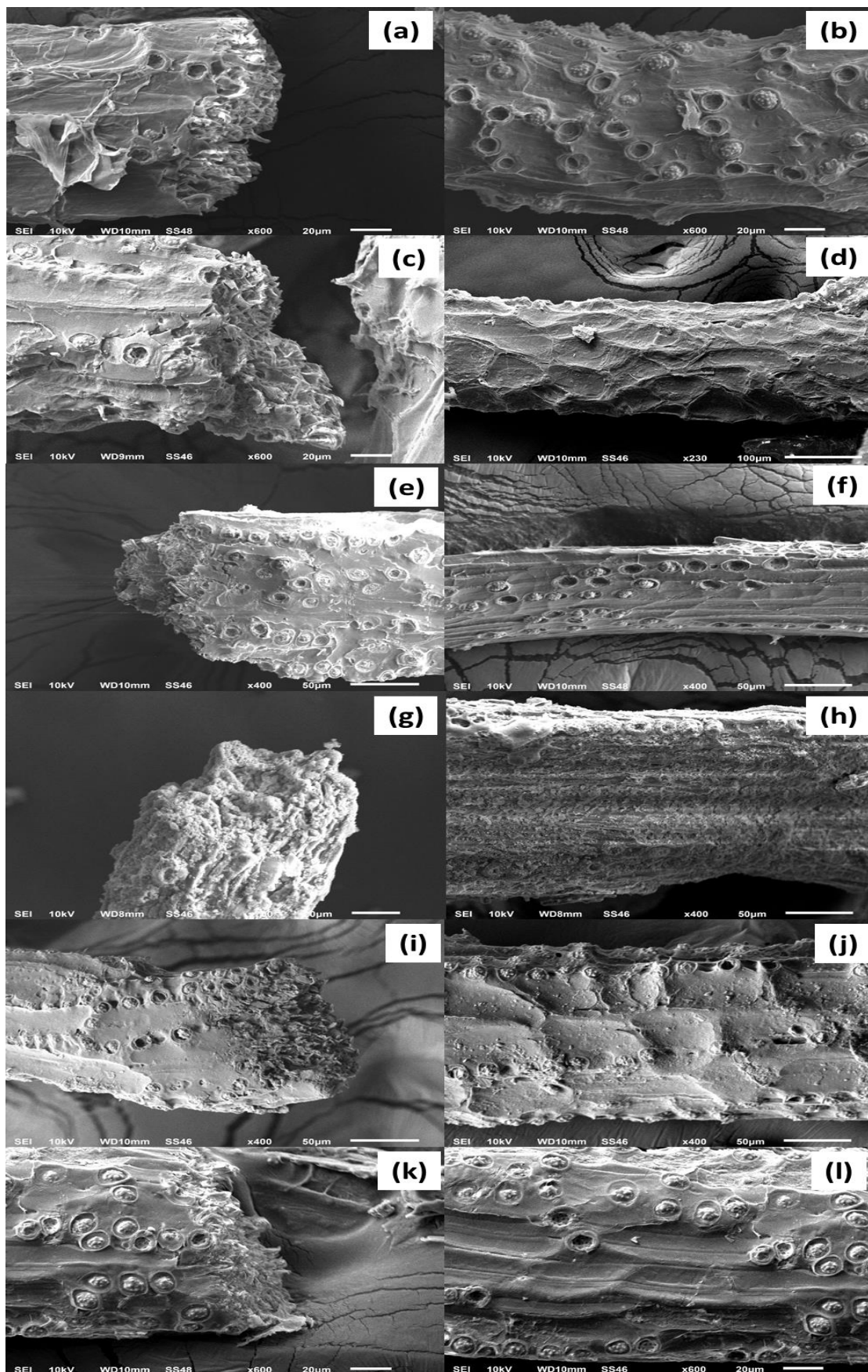


Figura 14. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras de açaí após aplicação de diferentes pré-tratamentos, apresentando cortes transversais (à

esquerda) e longitudinais (à direita): (a) e (b) ácido; (c) e (d) básico; (e) e (f) térmico; (g) e (h) mercerização seguida de acetilação; (i) e (j) sonicação; (k) e (l) biossurfactante.

No pré-tratamento básico (Figuras 14c e 14d), as fibras de açaí apresentaram superfícies mais lisas e compactadas, com redução das microcavidades observadas nas fibras *in natura*. Essa morfologia pode estar relacionada à remoção de ceras, hemicelulose e ácidos graxos das camadas externas da fibra, como proposto por Azevedo *et al.* (2021), que associaram o uso de NaOH 5% à exposição de microfibrilas e reorganização das estruturas internas, mesmo sem alteração significativa nos teores de lignina.

As fibras de açaí submetidas ao pré-tratamento térmico (Figuras 14e e 14f) apresentaram uma redução da sílica aderida à superfície. Embora não tenha sido observado aumento evidente na rugosidade, houve limpeza superficial das cavidades. Tavares *et al.* (2020) também evidenciaram a remoção parcial das partículas de sílica e redução do diâmetro e aumento da irregularidade superficial. A remoção das partículas de sílica é evidenciada pela presença de algumas cavidades globulares na superfície das fibras tratadas, assim como no presente estudo.

O pré-tratamento por mercerização/acetilação (Figuras 14g e 14h) resultou em degradação severa da estrutura da fibra de açaí, com colapso de paredes celulares e fraturas longitudinais. Linan *et al.* (2023) avaliaram a fibra de açaí submetida a um processo de pré-tratamento utilizando ácido acético como solvente principal. As imagens obtidas por MEV revelaram uma superfície altamente alterada, com cavidades, fissuras e desorganização morfológica, resultado da solubilização seletiva da lignina. A intensidade da desorganização encontrada neste trabalho, no entanto, sugere que o pré-tratamento combinado pode ter sido mais agressivo que o ideal para preservação da integridade morfológica.

Na sonicação da fibra de açaí (Figuras 14i e 14j), foi observado fragmentação superficial com abertura de cavidades e canais internos. Esse padrão é compatível com os efeitos de cavitação relatados por Mohan *et al.* (2024), que destacaram que a sonicação promove erosão controlada das paredes celulares e exposição da matriz interna, aumentando a área superficial e a reatividade da fibra.

O pré-tratamento com biossurfactante promoveu a remoção parcial de impurezas orgânicas e a exposição de microcanais nas fibras de açaí (Figuras 14k e 14l), sem, no entanto, eliminar a sílica superficial. Biossurfactantes, por serem moléculas anfifílicas, atuam reduzindo a tensão superficial e facilitando a solubilização de substâncias hidrofóbicas, como ceras e lignina residual, promovendo a limpeza da superfície e aumentando sua rugosidade (MUÑOZ *et al.*, 2022). Isso contribui para maior exposição de sítios ativos, favorecendo a sorção de compostos complexos. A permanência de sílica pode estar relacionada à baixa agressividade química do biossurfactante. Segundo Silva *et al.* (2023), certos pré-tratamentos, como a acetilação, também podem preservar estruturas inorgânicas aderidas, dependendo da intensidade do ataque químico e do tipo de fibra.

Em relação às fibras de coco (Figura 15), os pré-tratamentos também promoveram modificações importantes. Nas fibras tratadas com ácido (Figuras 15a e 15b), a MEV revelou limpeza superficial moderada, com preservação da morfologia longitudinal e dos canais estruturais. Padilha *et al.* (2024) relataram que o uso de H₂SO₄ em fibras verdes de coco causou desorganização da parede celular, com remoção parcial de lignina e hemicelulose. As imagens de MEV mostraram superfície mais áspera, microcavidades e colapsos celulares, indicando uma estrutura com mais fissuras e cavidades (poros) e reativa, adequada para aplicações térmicas ou biotecnológicas.

No pré-tratamento básico (Figuras 15c e 15d), foram observadas estruturas esféricas aderidas à superfície da fibra, que podem estar associadas a resíduos minerais reprecipitados (como sílica ou compostos fenólicos reorganizados), assim como na fibra de açaí. Din *et al.* (2021) relataram que o uso de NaOH promove remoção de lignina e hemicelulose, mas também pode resultar na reorganização superficial e formação de estruturas amorfas ou esféricas. Apesar disso, as fibras pré-tratadas mostraram inchaço e colapsou à medida que a maioria dos materiais lignocelulósicos foi digerida.

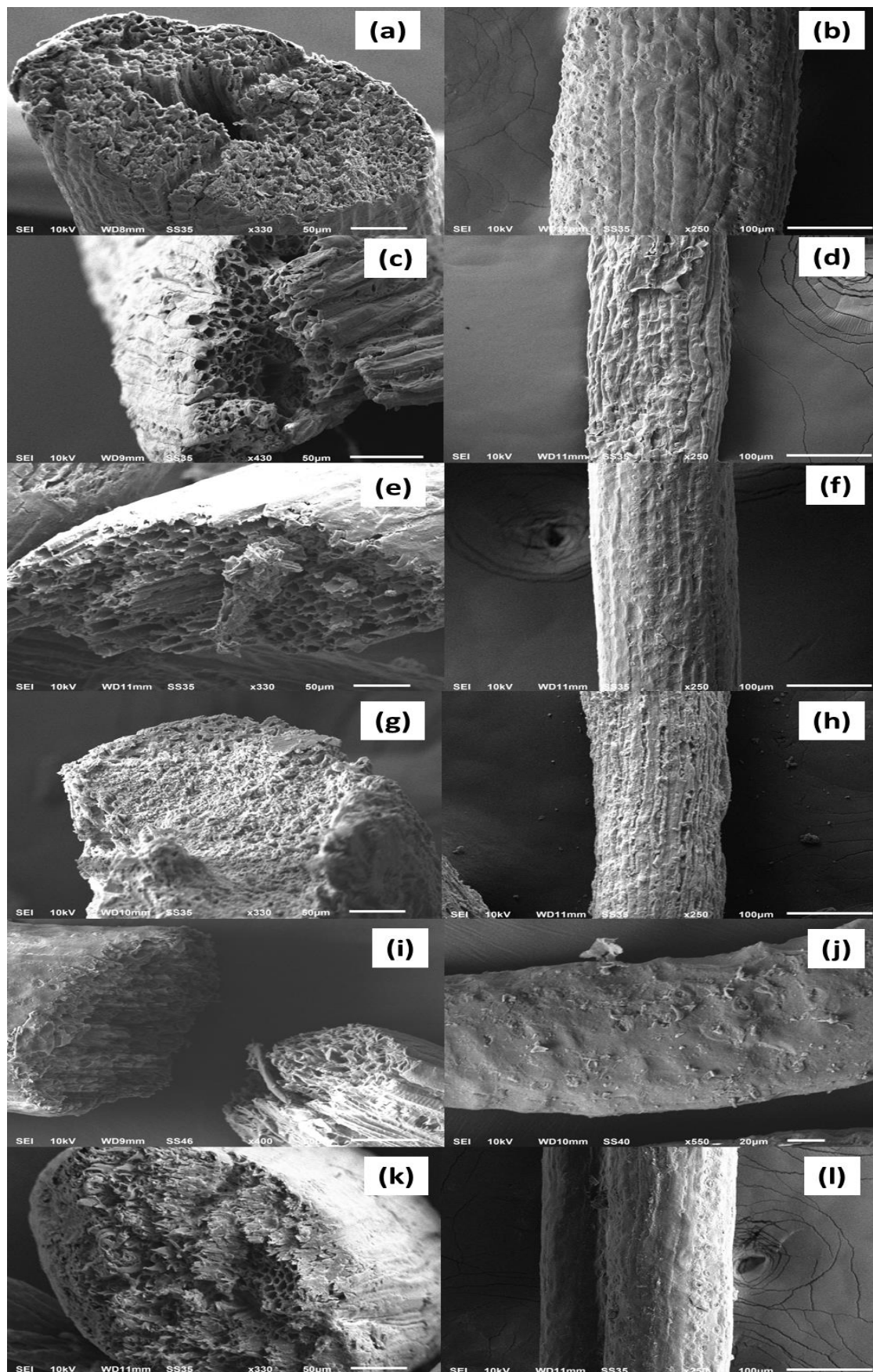


Figura 15. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras de coco após aplicação de diferentes pré-tratamentos, apresentando cortes transversais

(à esquerda) e longitudinais (à direita): (a) e (b) ácido; (c) e (d) básico; (e) e (f) térmico; (g) e (h) mercerização seguida de acetilação; (i) e (j) sonicação; (k) e (l) biossurfactante.

A fibra de coco submetida ao pré-tratamento térmico (Figuras 15e e 15f) apresentou presença de fissuras, canais expandidos e descompactação parcial da estrutura. Segundo Kumar *et al.*, (2020), o pré-tratamento térmico com água quente (*Hot Water Extraction*) causa alterações estruturais significativas nas biomassas lignocelulósicas, que podem ser observadas no MEV. O pré-tratamento promove a solubilização parcial da hemicelulose e a remoção de impurezas, resultando em desorganização da parede celular, formação de fissuras e separação das camadas fibrilares. Essas modificações tornam a superfície da biomassa mais limpa e reativa, favorecendo processos subsequentes.

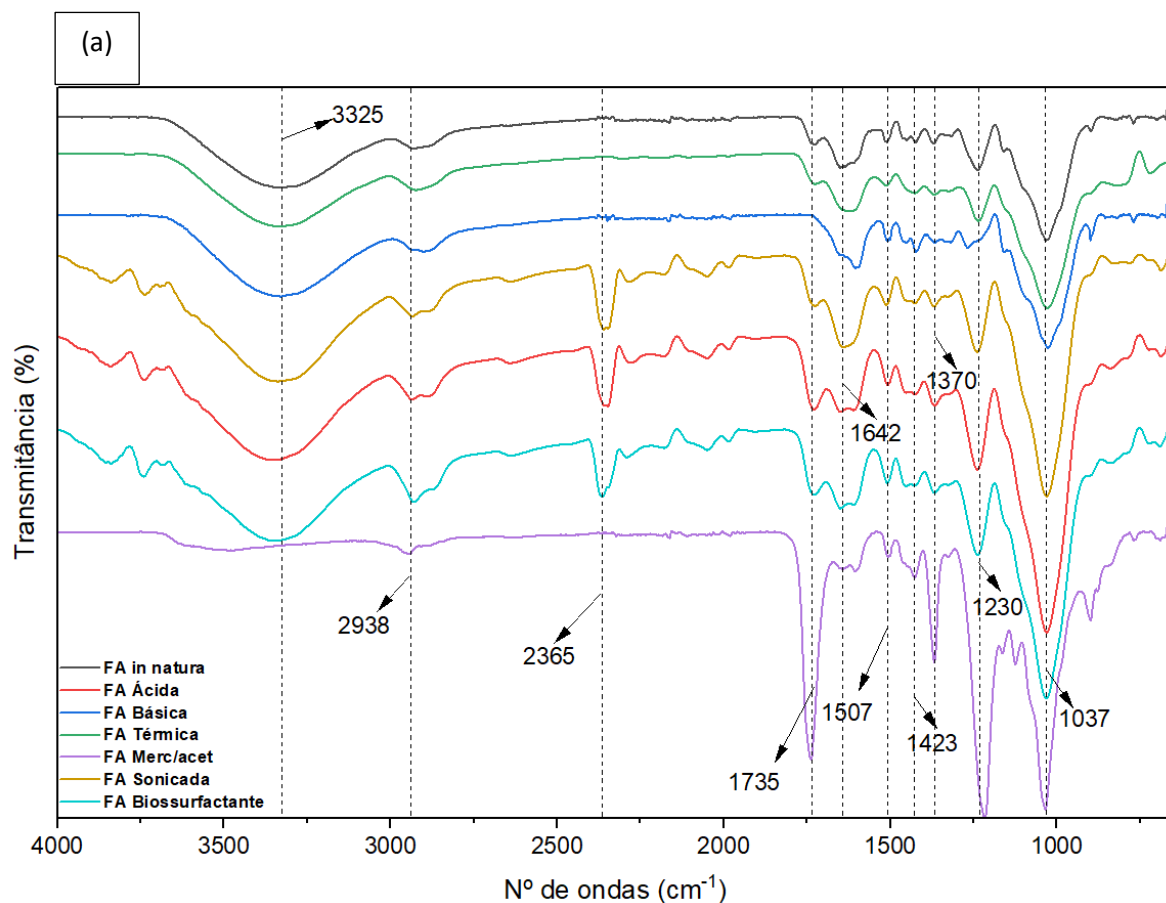
A mercerização seguida da acetilação da fibra de coco (Figuras 15g e 15h) provocou alterações morfológicas intensas, com formação de fissuras e uma rugosidade acentuada em toda a superfície da fibra. Embora não tenha ocorrido colapso estrutural completo, como observado na fibra de açaí, a fibra de coco demonstrou significativa reorganização superficial e degradação parcial da parede celular. Esse comportamento é compatível com os achados de Kumar *et al.* (2022), que relataram transformação da celulose e aumento da reatividade após mercerização, acompanhados de modificações morfológicas evidentes, porém sem ruptura total da integridade estrutural da fibra.

A sonicação (Figuras 15i e 15j) resultou em superfície regular e limpa, com preservação dos canais longitudinais. Embora a estrutura axial tenha mantido as fissuras e cavidades, a superfície longitudinal apresentou baixa rugosidade e poucas fissuras. Rehman *et al.* (2013) relataram que o grau de fragmentação de fibras lignocelulósicas pode variar de acordo com o tempo e a intensidade da sonicação, sendo possível obter desde desestruturações intensas até modificações morfológicas mais sutis, como as observadas neste trabalho.

Por fim, o pré-tratamento com biossurfactante (Figuras 15k e 15l) resultou em uma superfície altamente irregular, com evidência de microcavidades e canais abertos. Esse padrão morfológico é compatível com os efeitos reportados na literatura para pré-tratamentos com surfactantes sintéticos, que promovem a remoção seletiva de lignina, ceras e outras impurezas hidrofóbicas da matriz lignocelulósica, ao reduzir a tensão superficial do meio (MUÑOZ *et al.*, 2022). Além da limpeza eficiente, os surfactantes

auxiliam na abertura da estrutura da parede celular e na descompactação da rede de celulose, favorecendo a exposição de sítios ativos. Isso contribui para uma superfície mais acessível e heterogênea, sem causar colapso estrutural severo, mantendo a integridade da arquitetura fibrosa (NOGUEIRA *et al.*, 2018).

A análise comparativa da estrutura química das fibras de açaí (FA) e coco (FC) por espectroscopia de FTIR-ATR (Figura 16) oferece uma visão detalhada de sua composição e das modificações induzidas pelos pré-tratamentos, complementando a análise morfológica. Em seu estado *in natura*, ambas as fibras exibem o perfil espectroscópico característico de materiais lignocelulósicos, como esperado para materiais ricos em celulose (KAUR *et al.*, 2024), como já foi relatado anteriormente. Contudo, diferenças cruciais em sua composição original já são evidentes. A fibra de açaí se destaca por picos mais nítidos que são associados à hemicelulose, enquanto a fibra de coco apresenta picos mais intensos relacionados à lignina, confirmando sua natureza mais rígida. De modo geral, a fibra de açaí mostrou-se mais sensível aos pré-tratamentos, com alterações espectrais mais evidentes, o que pode ser atribuído à sua maior proporção de celulose amorfa e menor teor de lignina (SILVA *et al.*, 2023; PADILHA *et al.*, 2023).



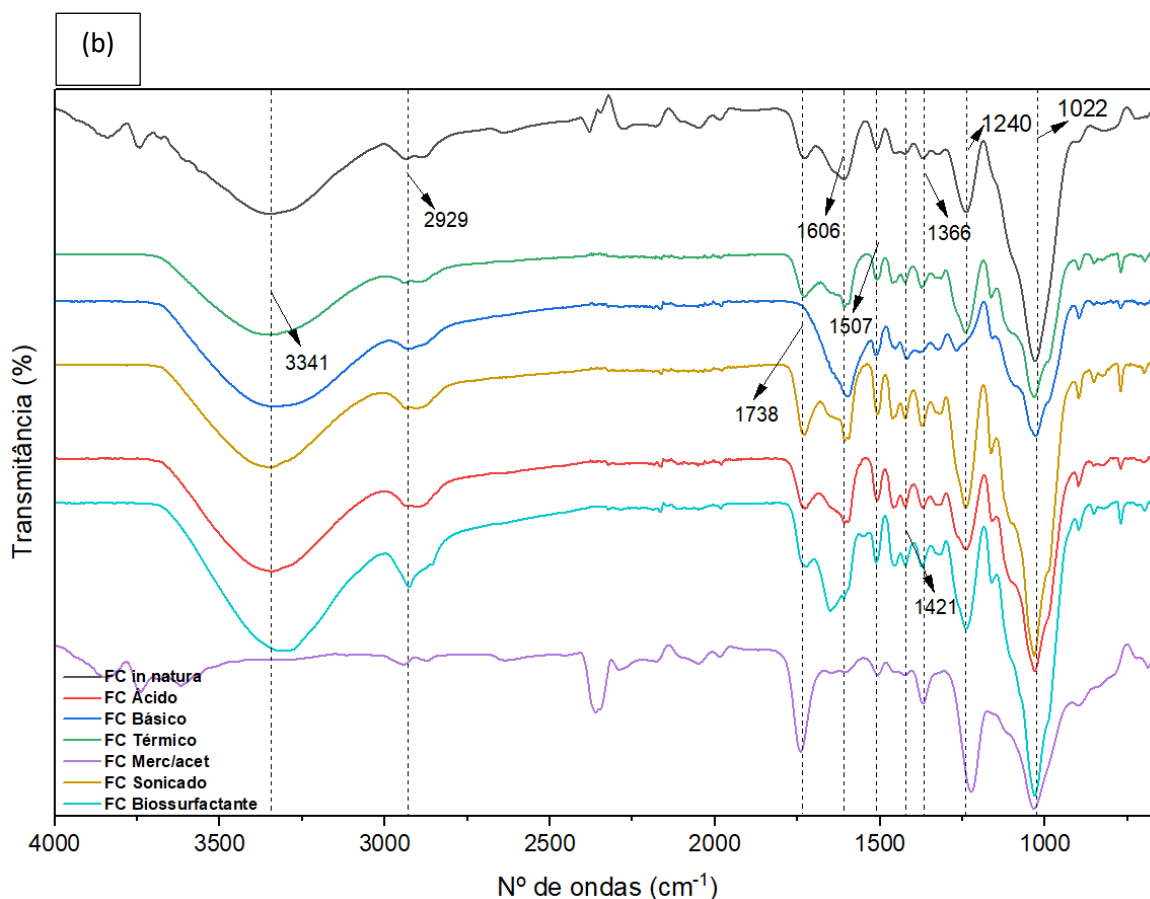


Figura 16. Espectros de FTIR das fibras vegetais submetidas a diferentes pré-tratamentos. (a) Fibras de açaí *in natura* e pré-tratadas (ácido, base, térmico, mercerização/acetilação, sonicação e biossurfactante). (b) Fibras de coco *in natura* e pré-tratadas sob as mesmas condições.

A banda larga em torno de 3325–3341 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O–H de celulose, hemicelulose e lignina (KAUR *et al.*, 2024), esteve presente em praticamente todas as amostras, com variações sutis de intensidade. Nas fibras submetidas a mercerização/acetilação, houve uma atenuação perceptível desse sinal, coerente com a substituição de grupos hidroxila por grupos acetila. A região de 2938–2929 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–H de cadeias alifáticas ($\text{—CH}_2\text{—}$ e —CH_3), mostrou-se mais acentuada nas fibras tratadas com biossurfactante, indicando presença de cadeias alifáticas associadas ao recobrimento superficial (LINAN *et al.*, 2023).

A banda em 1735–1738 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C=O de grupos carbonílicos (ésteres, carboxilas e acetil), foi uma das mais sensíveis aos pré-tratamentos. No tratamento básico, essa banda foi drasticamente atenuada ou suprimida, indicando a remoção efetiva da hemicelulose. Em contraste, sua intensificação foi evidente nas fibras mercerizadas/acetiladas, tanto de açaí quanto de coco, confirmando a introdução de grupos acetila durante o processo. A alta intensidade dessa banda na FA

mercerizada/acetilada pode ser atribuída à formação de ligações ésteres, conforme também apontado por Oliveira *et al.* (2016) e Linan *et al.* (2023). Nas amostras térmicas, essa banda foi enfraquecida, provavelmente pela degradação da hemicelulose, o que é coerente com resultados obtidos por Kumar *et al.* (2022).

As bandas em 1642–1606 cm^{-1} (C=C aromáticos da lignina ou C=O conjugados) e em 1510–1507 cm^{-1} (anéis aromáticos da lignina) mantiveram-se em todas as amostras, apresentando apenas variações sutis de intensidade. Nas fibras submetidas aos pré-tratamentos básico e térmico, observou-se leve atenuação, compatível com degradação parcial da lignina (AZEVEDO *et al.*, 2021).

As deformações angulares de C–H registradas em 1370–1366 cm^{-1} e 1423–1421 cm^{-1} variaram conforme o pré-tratamento. Na FA sonicação e FA biossurfactante, as bandas foram enfraquecidas, sugerindo reestruturação superficial. Essa interpretação é corroborada pelas observações de Rehman *et al.* (2013), que relataram reorganização superficial intensa após pré-tratamentos ultrassônicos, e por Mohan *et al.* (2024), que documentaram o desaparecimento de sinais funcionais em fibras de coco após sonicação.

A região de 1241–1230 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–O em lignina e hemicelulose, esteve preservada em praticamente todas as amostras, incluindo a FA biossurfactante, sem redução significativa. Esse resultado reforça que o biossurfactante atuou mais como agente de limpeza superficial do que como modificador químico da matriz. Por fim, a banda intensa em 1029–1022 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–O–C de polissacarídeos, manteve-se bem definida em todas as amostras, com distorções relacionadas às alterações estruturais promovidas pelos pré-tratamentos. Nas fibras de açaí, essa região pode também refletir vibrações Si–O–Si, relacionadas à presença de sílica observada por MEV (SILVA *et al.*, 2023; PADILHA *et al.*, 2023).

De forma geral, ambas as fibras responderam aos pré-tratamentos, mas as fibras mercerizadas/acetiladas foram as que apresentaram os espectros mais distintos em relação às *in natura*, com forte intensificação da banda de carbonílicos ($\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$) e atenuação do sinal de O–H ($\sim 3325\text{--}3341 \text{ cm}^{-1}$). As fibras de açaí mostraram maior sensibilidade às modificações nas regiões de C=O e C–H, enquanto as fibras de coco apresentaram comportamento mais estável, com mudanças menos acentuadas.

5.2.PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DOS FATORES INFLUENTES NA SORÇÃO POR FIBRAS DE COCO E AÇAÍ

A matriz do planejamento experimental e as respostas correspondentes em termos de sorção de óleo da Bacia de Campos em todas as execuções experimentais estão apresentadas na Tabela 8. Um modelo de regressão linear foi aplicado utilizando o método dos mínimos quadrados no software MINITAB™ 14.1.0.

Tabela 8. Matriz não codificada dos fatores experimentais e respostas da sorção das fibras de coco (FC) e açaí (FA).

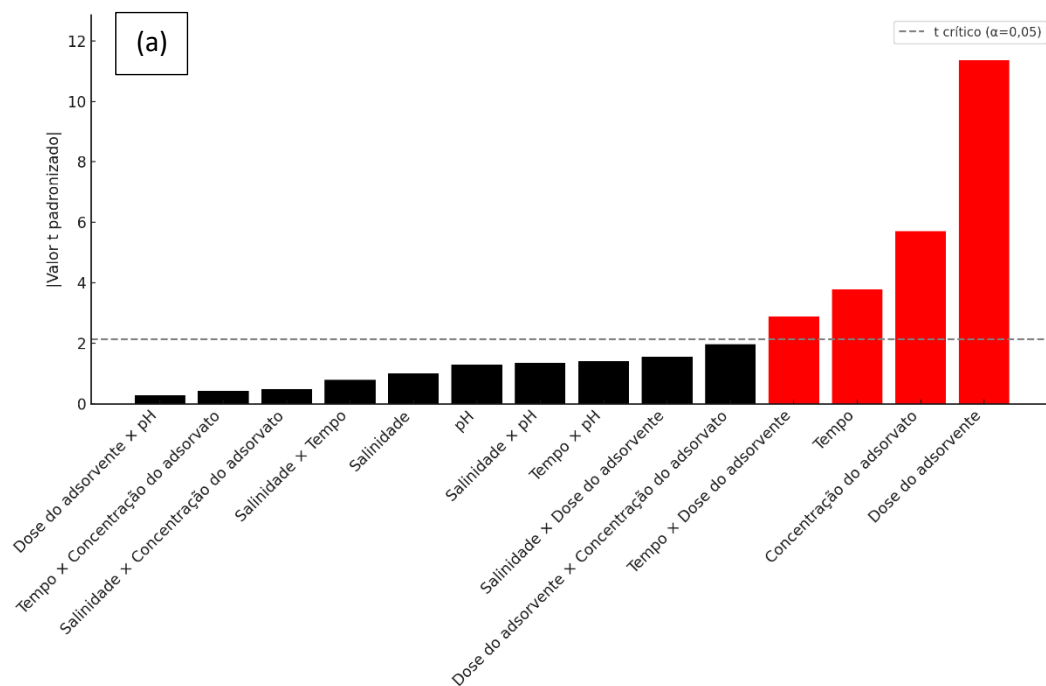
Nº do experimento	Ordem de execução	Salinidade (%)	Tempo (min)	Dose do adsorvente (g)	pH	Concentração do adsorvato (mL·L ⁻¹)	Sorção FC (g·g ⁻¹)	Sorção FA (g·g ⁻¹)
28	1	35	90	0,5	9	25	2,699	2,975
25	2	15	5	0,5	9	25	4,931	5,413
19	3	15	90	0,5	5	25	3,247	3,581
14	4	35	5	1,0	9	25	2,186	2,399
17	5	15	5	0,5	5	80	5,941	6,521
11	6	15	90	0,5	9	80	4,641	5,115
10	7	35	5	0,5	9	80	5,009	5,501
24	8	35	90	1,0	5	25	1,963	2,169
27	9	15	90	0,5	9	80	4,729	5,192
22	10	35	5	1,0	5	80	2,980	3,288
3	11	15	90	0,5	5	25	2,681	2,940
15	12	15	90	1,0	9	25	2,610	2,881
32	13	35	90	1,0	9	80	3,139	3,443
30	14	35	5	1,0	9	25	2,722	3,004
5	15	15	5	1,0	5	25	1,961	2,147
20	16	35	90	0,5	5	80	3,591	3,960
8	17	35	90	1,0	5	25	2,019	2,211
2	18	35	5	0,5	5	25	4,348	4,793
1	19	15	5	0,5	5	80	4,997	5,487
18	20	35	5	0,5	5	25	3,696	4,076
9	21	15	5	0,5	9	25	3,821	4,193
21	22	15	5	1,0	5	25	1,886	2,085
12	23	35	90	0,5	9	25	3,626	3,979
31	24	15	90	1,0	9	25	2,782	3,070
26	25	35	5	0,5	9	80	4,600	5,050
6	26	35	5	1,0	5	80	3,399	3,749
7	27	15	90	1,0	5	80	2,733	2,996
4	28	35	90	0,5	5	80	4,416	4,868
13	29	15	5	1,0	9	80	2,895	3,175
16	30	35	90	1,0	9	80	2,208	2,439
23	31	15	90	1,0	5	80	2,343	2,567
29	32	15	5	1,0	9	80	2,752	3,037

Os coeficientes do modelo, os efeitos e os valores de p, incluindo os efeitos principais e as interações de dois fatores, estão apresentados na Tabela 9. Devido à estrutura de Resolução V, os efeitos principais estão associados a interações de quarta ordem, enquanto os efeitos de dois fatores estão confundidos com interações de terceira ordem. Portanto, a análise foi focada principalmente nos efeitos principais e nas interações de segunda ordem. Com base nessa avaliação, Tempo, Dose do Adsorvente, Concentração do Adsorvato e a interação Tempo*Dose do Adsorvente foram estatisticamente significativos ($p \leq 0,05$) para as duas fibras estudadas.

Tabela 9. Efeitos, coeficientes e valores de p para a remoção de óleo da Bacia de Campos utilizando fibras de coco e açaí *in natura*.

Termo	Efeito		Coeficiente		Erro padrão		Valor t		Valor p	
	FC	FA	FC	FA	FC	FA	FC	FA	FC	FA
Constante	—	—	3,361	3,702	0,077	0,078	43,45	47,21	<0,001	<0,001
Salinidade	-	-	-	-	0,077	0,078	-0,95	-0,88	0,358	0,391
	0,147	0,139	0,073	0,069						
Tempo	-	-	-	-	0,077	0,078	-3,51	-3,64	0,003	0,002
	0,544	0,571	0,272	0,285						
Dose do adsorvente	-	-	-	-	0,077	0,078	-	-	<0,001	<0,001
	1,649	1,758	0,825	0,879			10,66	11,21		
pH	0,197	0,215	0,099	0,108	0,077	0,078	1,27	1,37	0,221	0,198
Concentração do adsorvato	0,825	0,879	0,412	0,440	0,077	0,078	5,33	5,61	<0,001	<0,001
Salinidade × Tempo	-	-	-	-	0,077	0,078	-0,75	-0,76	0,463	0,459
	0,116	0,119	0,058	0,059						
Salinidade × Dose do adsorvente	0,229	0,238	0,114	0,119	0,077	0,078	1,48	1,52	0,159	0,150
Salinidade × pH	-	-	-	-	0,077	0,078	-1,45	-1,37	0,166	0,198
	0,225	0,215	0,112	0,108						
Salinidade × Concentração do adsorvato	-	-	-	-	0,077	0,078	-0,42	-0,45	0,683	0,658
	0,064	0,071	0,032	0,035						
Tempo × Dose do adsorvente	0,421	0,441	0,210	0,221	0,077	0,078	2,72	2,82	0,015	0,011
Tempo × pH	0,233	0,223	0,117	0,111	0,077	0,078	1,51	1,42	0,151	0,178
Tempo × Concentração do adsorvato	-	-	-	-	0,077	0,078	-0,34	-0,40	0,736	0,697
	0,053	0,062	0,027	0,031						
Dose do adsorvente × pH	0,054	0,048	0,027	0,024	0,077	0,078	0,35	0,31	0,730	0,763
Dose do adsorvente × Concentração do adsorvato	-	-	-	-	0,077	0,078	-1,84	-1,91	0,084	0,075
	0,285	0,299	0,142	0,150						
pH × Concentração do adsorvato	-	-	-	-	0,077	0,078	-1,62	-1,65	0,125	0,118
	0,250	0,259	0,125	0,130						

O gráfico de Pareto (Figura 17) confirma que a dose do adsorvente teve o efeito mais pronunciado na sorção de petróleo, seguida pela concentração de petróleo e pelo tempo de contato em ambas as fibras. Esses resultados estão alinhados com o comportamento esperado para materiais lignocelulósicos.



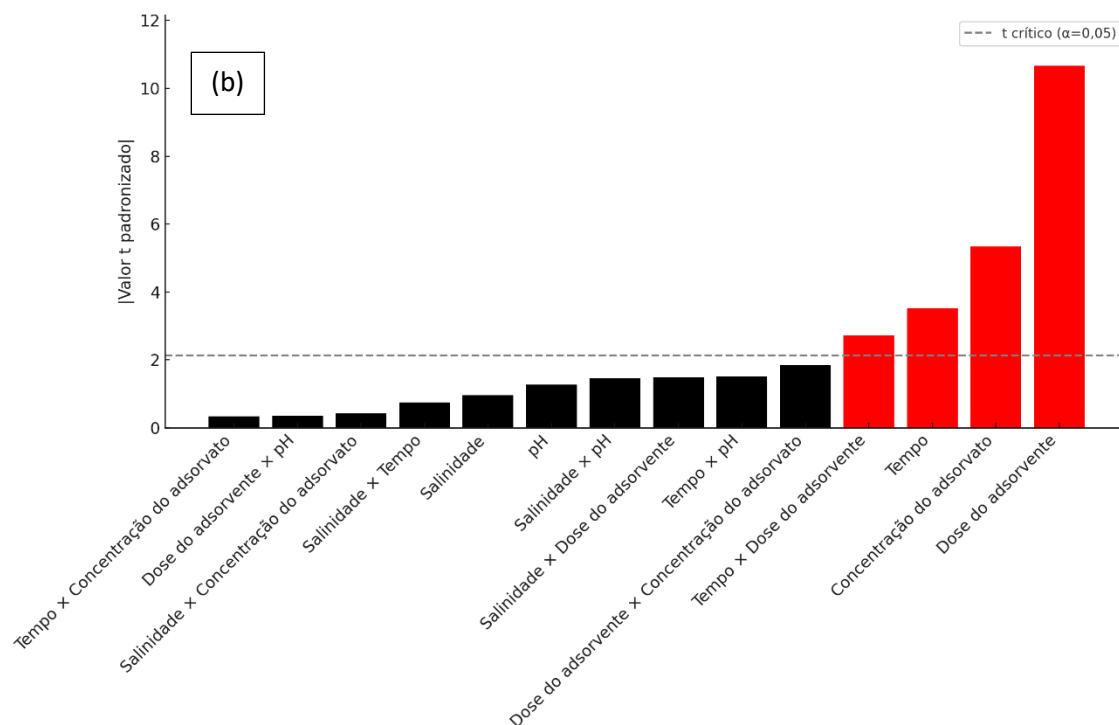
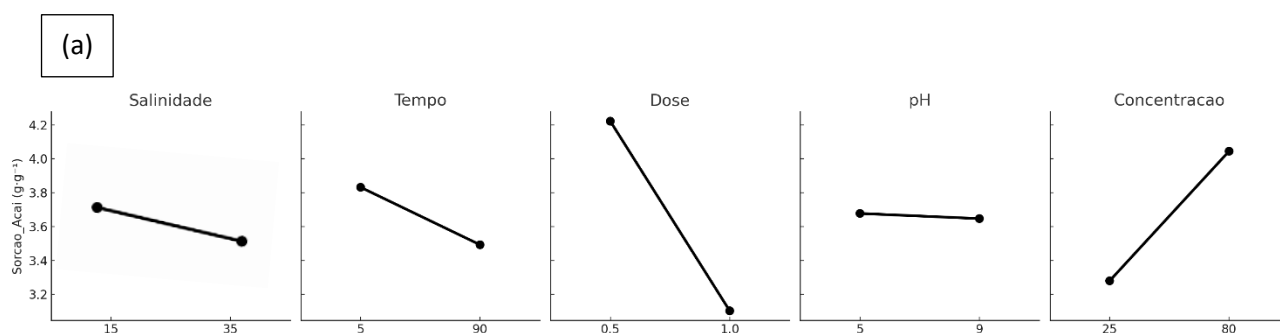


Figura 17. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (Resposta: Sorção de óleo, $\alpha = 0,05$). (a) Fibra de açaí; (b) Fibra de coco.

O gráfico de efeitos principais (Figura 18) destaca a influência da dose do adsorvente nas duas fibras estudadas, mostrando que uma menor dose resultou em maior sorção. Isso é atribuído ao aumento do volume de vazios internos em barreiras menos compactadas, o que favorece a difusão do petróleo. Embora uma dosagem mais alta aumente os sítios ativos disponíveis, o empacotamento denso das fibras pode limitar a ação capilar e o acesso do óleo (DANIEL; ZAHIR; ASGHAR, 2019; PANAHI, MOGHADDAM; MOEZZI, 2020).



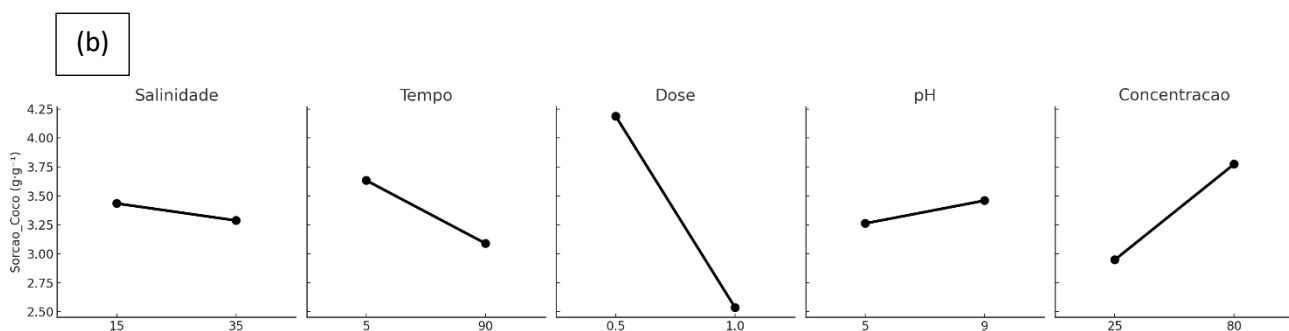


Figura 18. Gráfico dos efeitos principais para a sorção de óleo. (a) Fibra de açai; (b) Fibra de coco.

A capacidade de sorção está intrinsecamente relacionada ao fator de empacotamento do adsorvente (ϕ), definido como a razão entre o volume total de fibras e o volume total do adsorvente. Conforme descrito na Equação 9, um aumento no fator de empacotamento corresponde a uma redução na capacidade de sorção das fibras.

$$\text{Capacidade de sorção} = V_S \left(\frac{1-\phi}{k_0 \rho} \right) \quad (9)$$

Em que V_S representa o volume específico de ar no interior do adsorvente, ρ denota a densidade da fibra, ϕ corresponde ao fator de empacotamento do adsorvente, e k_0 é uma constante.

A concentração de petróleo também apresentou efeito positivo sobre a sorção, o que está de acordo com a literatura (ABDELWAHAB; NASR; THABET, 2017; TURSI *et al.*, 2018). No entanto, concentrações excessivas podem saturar a superfície do adsorvente, indicando a necessidade de estratégias de regeneração em casos extremos de derramamento. O tempo de contato apresentou uma relação inversa, na qual menores durações levaram a uma melhor sorção. Isso é favorável em cenários de emergência, nos quais a captura rápida do óleo é crucial. A sorção tende a ser mais eficaz nos primeiros minutos devido à abundante disponibilidade de sítios ativos (CARDOSO *et al.*, 2021; TURSI *et al.*, 2018).

Dentre os fatores investigados, o estudo também revelou efeitos menos intuitivos relacionados à salinidade e ao pH. Embora a influência da salinidade não tenha sido estatisticamente significativa, observou-se uma tendência consistente de redução na eficiência de sorção em meios salinos. Esse comportamento está de acordo com estudos prévios que demonstram que altas concentrações de sais podem reduzir a mobilidade do óleo e dificultar a penetração capilar em materiais porosos (DIRAKI *et al.*, 2019;

GULISTAN *et al.*, 2016). Além disso, a presença de íons dissolvidos pode promover a formação de aglomerados de água fortemente ligados aos grupos funcionais da superfície do adsorvente, bloqueando o acesso do contaminante aos microporos (YOUNKER; WALSH, 2015). Portanto, mesmo em condições que poderiam teoricamente favorecer a sorção por redução da solubilidade dos compostos orgânicos (*salting-out*), fatores como obstrução física e alteração da dinâmica de interação podem prevalecer, justificando o efeito negativo observado (INBARAJ *et al.*, 2021). Essa aparente resistência às variações salinas, ainda que com desempenho ligeiramente reduzido, evidencia a robustez do material mesmo sob condições ambientais adversas.

Da mesma forma, o pH mostrou um leve efeito positivo. Em ambientes alcalinos, fibras naturais tendem a adquirir carga superficial mais negativa, o que favorece a deposição de gotículas de óleo (MORENO-CASTILLA, 2004). Embora sutis, esses resultados reforçam a importância de se considerar mecanismos físico-químicos além dos limiares estatísticos.

Embora o efeito do pH sobre a capacidade de sorção não tenha apresentado significância estatística nos modelos adotados, observou-se uma tendência de aumento da sorção em meio alcalino. Esse comportamento é consistente com princípios físico-químicos previamente estabelecidos, que indicam que, em pH mais elevado, fibras lignocelulósicas tendem a adquirir carga superficial mais negativa, favorecendo a adesão de gotículas de óleo (MORENO-CASTILLA, 2004). Dessa forma, ainda que os testes estatísticos não apontem relevância sob critérios convencionais, a análise integrada com os mecanismos envolvidos permite reconhecer a influência potencial do pH sobre o processo, ressaltando a importância de se considerar não apenas os resultados estatísticos, mas também o embasamento teórico que sustenta o fenômeno observado.

Em resumo, os níveis dos fatores adotados nos experimentos subsequentes, com base nos efeitos significativos observados na etapa de planejamento experimental, foram: concentração de óleo de $80 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, tempo de contato de 5 minutos e dose de adsorvente de 0,5 g. Esses parâmetros constituem uma base valiosa para o desenvolvimento de barreiras adsorptivas práticas, escaláveis e de baixo custo utilizando fibras de coco e açai *in natura*.

5.3.AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DE PETRÓLEO POR FIBRAS *IN NATURA*

5.3.1 Influência da interação com água das fibras de coco e açaí na performance sortiva

Para avaliar como a interação com a água afeta a performance sortiva de fibras lignocelulósicas, analisou-se o comportamento das fibras de coco (FC) e açaí (FA) *in natura* antes e após o processo de liofilização. A Figura 19 apresenta os valores de sorção obtidos com base nas condições ideais determinadas para o óleo da Bacia de Campos (Brasil), permitindo observar o efeito da remoção da umidade sobre os resultados gravimétricos.

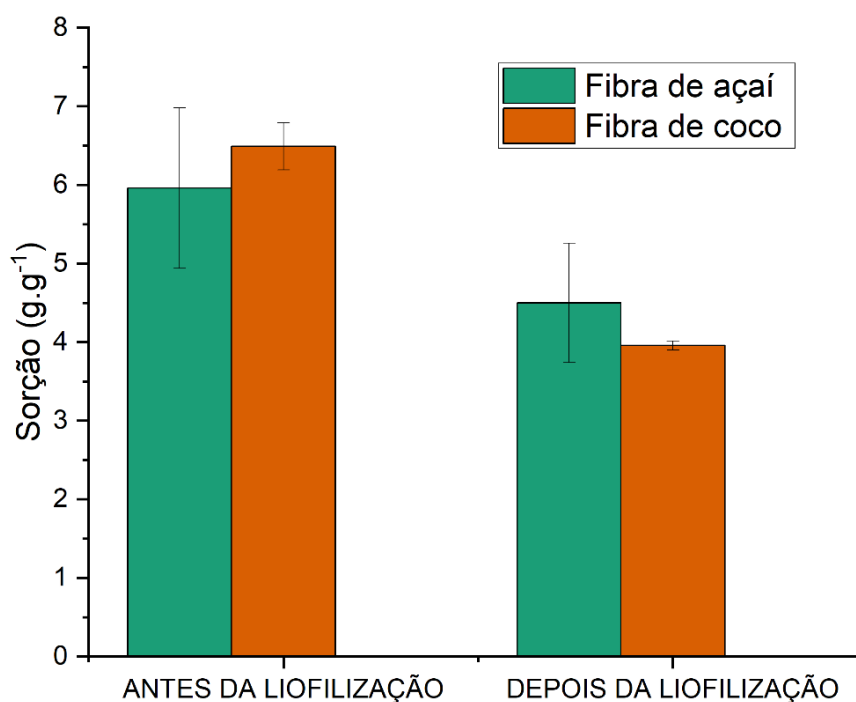


Figura 19. Valores de sorção de petróleo ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), calculados com base na massa úmida e na massa seca das fibras de açaí e coco *in natura*, evidenciando o impacto da água sorvida nos resultados gravimétricos.

Antes da liofilização, a fibra de coco apresentou uma média de sorção ligeiramente superior à da fibra de açaí. No entanto, o Teste de Tukey indicou que essa diferença não é estatisticamente significativa, sugerindo desempenho equivalente entre os materiais em seu estado natural. Essa similaridade pode estar relacionada à morfologia porosa de ambas

as fibras, rica em canais estruturais e microcavidades, conforme evidenciado pelas imagens de MEV, favorecendo a penetração e retenção do óleo.

Após a liofilização, os valores gravimétricos de sorção ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) foram menores para ambas as fibras. Essa variação, no entanto, não indica perda de desempenho, mas reflete a remoção da água previamente sorvida, que contribuía para a massa total da amostra e, portanto, para o cálculo. Como materiais lignocelulósicos são higroscópicos, essa umidade interfere diretamente na quantificação da sorção por unidade de massa seca.

A queda mais expressiva nos valores gravimétricos de sorção da fibra de coco após a liofilização sugere uma elevada retenção prévia de umidade estrutural, possivelmente relacionada à sua composição química e microestrutura. Embora apresente maior concentração de lignina (um componente geralmente hidrofóbico) em comparação à fibra de açaí, a fibra de coco apresenta características estruturais que favorecem a interação com moléculas de água. Destacam-se, entre elas, a elevada porosidade, o alto conteúdo de hemicelulose amorfa (63,59%), que é altamente higroscópica, e a maior acessibilidade de grupos hidroxila na superfície das fibras (MISHRA; BASU, 2020; BUI *et al.*, 2020).

Por outro lado, a fibra de açaí apresentou maior interação com o óleo, mantendo uma média de sorção superior à da fibra de coco mesmo após a liofilização. Esse comportamento pode ser atribuído à sua menor cristalinidade (58,76%), que indica uma estrutura mais amorfa e, portanto, mais flexível e acessível aos sítios ativos (WANG; ZHENG; WANG, 2012; WAN *et al.*, 2015; FU *et al.*, 2021). Além disso, a presença de sílica na superfície da fibra, contendo grupos silanol, e a heterogeneidade morfológica, com áreas porosas e rugosas, favorecem a interação com compostos polares e aromáticos presentes no óleo, contribuindo para um desempenho mais estável (JADA; CHAOU, 2003; SILVA *et al.*, 2020). Embora a média de sorção tenha sido numericamente superior, o Teste de Tukey novamente não indicou diferença estatística significativa entre os materiais.

Esses resultados demonstram que, embora ambas as fibras interajam com petróleo de forma eficiente, suas propriedades físico-químicas, como a composição lignocelulósica, grau de cristalinidade e morfologia superficial, influenciam de maneira diferente a resposta ao desempenho sortivo em sistemas aquosos, destacando a

importância de considerar essas características na seleção e aplicação de bioissorventes em ambientes reais. A fibra de açaí se destacou como a mais eficiente no resultado de sorção de petróleo da bacia de Campos. Sua menor sensibilidade à interação com a água e maior estabilidade sortiva reforçam seu potencial como bioissorvente mais adequado para aplicações em sistemas aquosos, nos quais a umidade interfere diretamente na eficácia e na interpretação dos resultados.

5.3.2 Cinética da sorção

Os resultados cinéticos das fibras de coco e açaí *in natura* são apresentados na Figura 20, a qual ilustra a evolução da quantidade de óleo sorvido (qt) em função do tempo (t), no intervalo de 0 a 120 minutos.

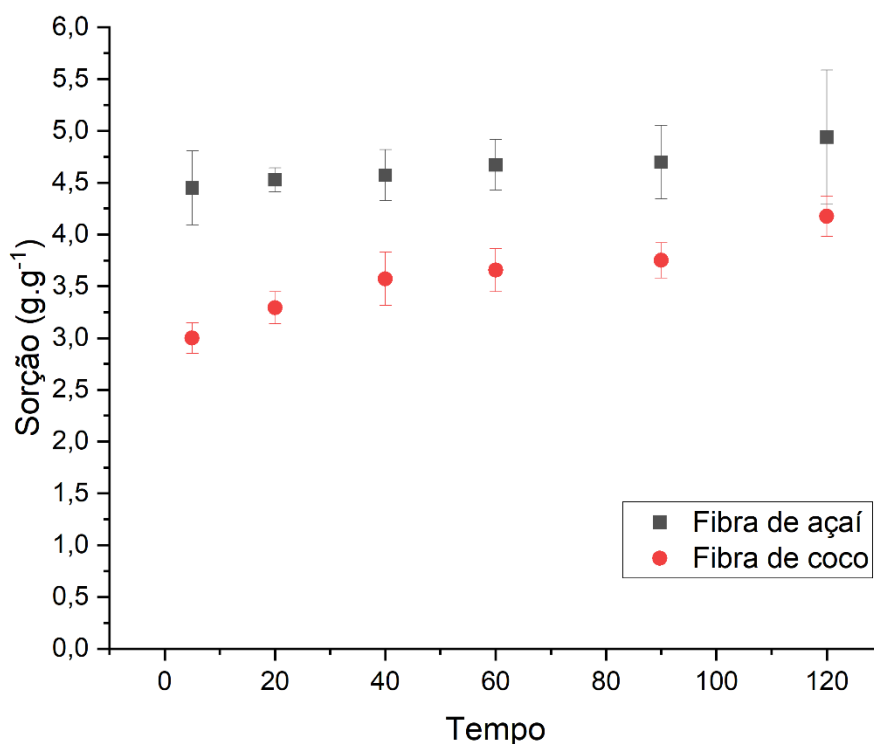


Figura 20. Evolução cinética da quantidade de óleo sorvido (qt) em função do tempo (t) para a sorção utilizando fibra de açaí e coco.

Observa-se que, à medida que o tempo de contato aumenta, a quantidade de petróleo sorvido também se eleva, até atingir o equilíbrio por volta dos 120 minutos. Nesse ponto, a sorção foi de $4,94 \pm 0,64 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a fibra de açaí e $4,18 \pm 0,19 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a fibra de coco, indicando que o sistema alcançou uma condição em que não ocorreu mais

sorção significativa. No entanto, a análise estatística dos dados, realizada por meio do teste de Tukey, não revelou diferenças significativas entre os tempos analisados pelas fibras. Em apenas 5 minutos, a sorção já atingia $4,45 \pm 0,35 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a fibra de açaí e $3,01 \pm 0,15 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a fibra de coco, sugerindo que o processo de sorção se aproxima do equilíbrio em um curto intervalo de tempo. Esse comportamento é especialmente vantajoso em cenários que exigem resposta imediata, como em casos de contenção de derramamentos de óleo.

Esses resultados são consistentes com a literatura, conforme mencionado anteriormente, em que o tempo é o terceiro efeito principal mais significativo, apresentando resultados satisfatórios de sorção na configuração de menor tempo. Essa conclusão é particularmente relevante, pois, em casos de derramamento de óleo, minimizar o tempo de resposta da tecnologia aplicada é crucial. Dessa forma, reduzem-se os riscos de maior dispersão do óleo e de contaminação secundária.

Esse comportamento está de acordo com diversos estudos da literatura, os quais relatam que a sorção tende a aumentar significativamente nos minutos iniciais de contato. Esse fenômeno ocorre porque, inicialmente, os sítios ativos estão abundantemente disponíveis e são rapidamente ocupados. Com o passar do tempo, a interação prossegue de forma mais gradual (CARDOSO *et al.*, 2021; TURSI *et al.*, 2018; DEUS JUNIOR *et al.*, 2025).

Um ajuste aos dados obtidos do estudo cinético foi realizado utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para descrever o comportamento de sorção de petróleo utilizando as fibras. O ajuste dos dados experimentais a esses modelos permitiu uma avaliação mais detalhada do mecanismo de sorção. O modelo de pseudo-primeira ordem foi ajustado por meio da equação logarítmica, e o gráfico correspondente (Figura 21) apresentou um R^2 de 0,745 para fibra de açaí e 0,741 para fibra de coco, indicando que o modelo de pseudo-primeira ordem não ajusta bem os dados experimentais.

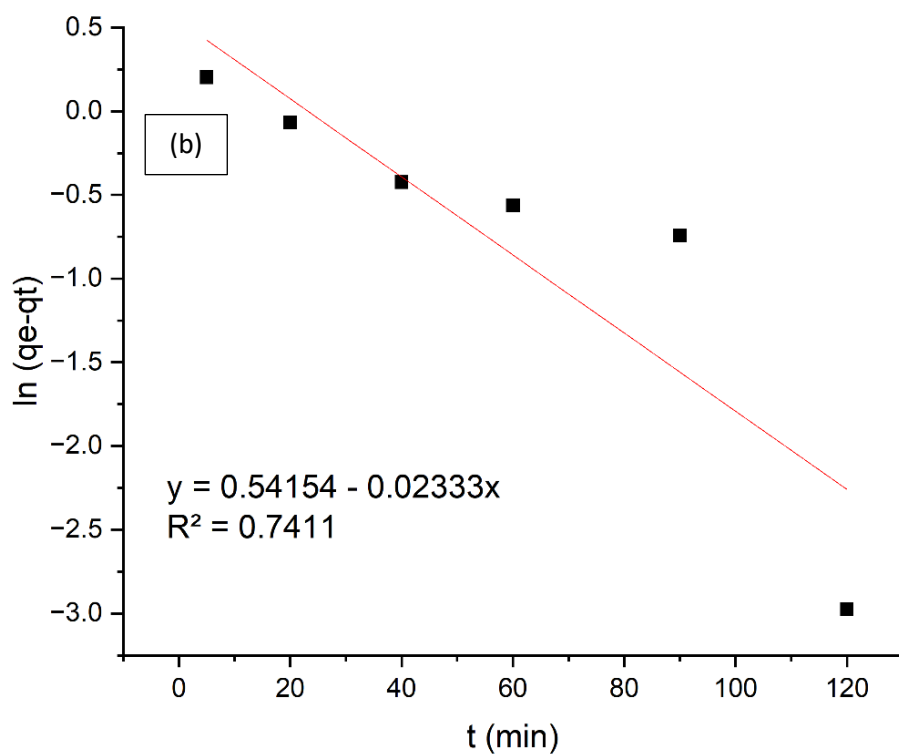
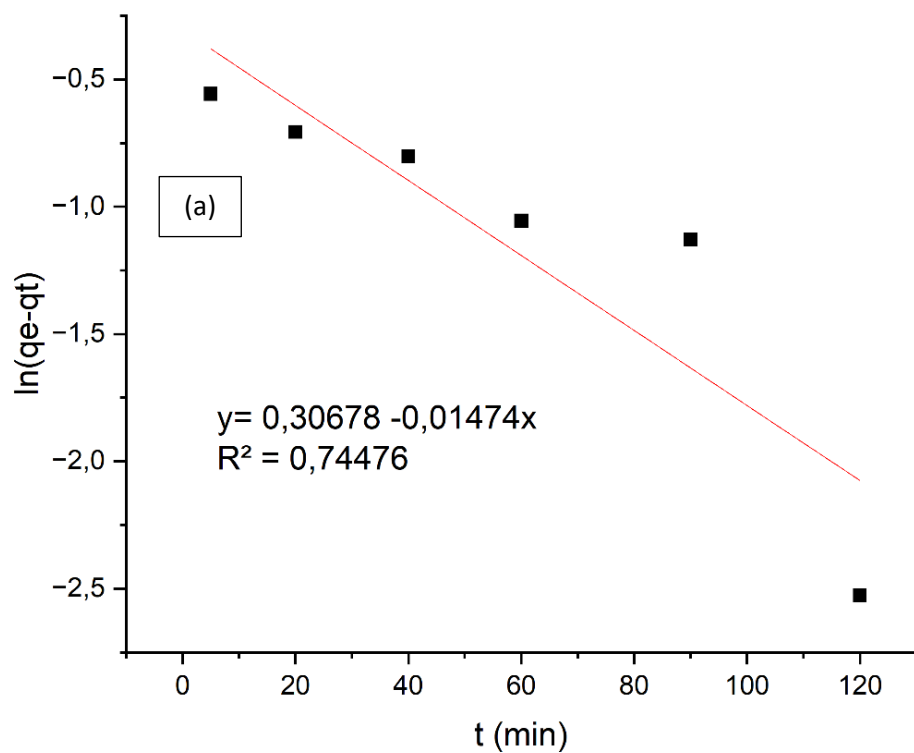


Figura 21. Ajustes cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem para a sorção de óleo utilizando fibra de açai (a) e coco (b).

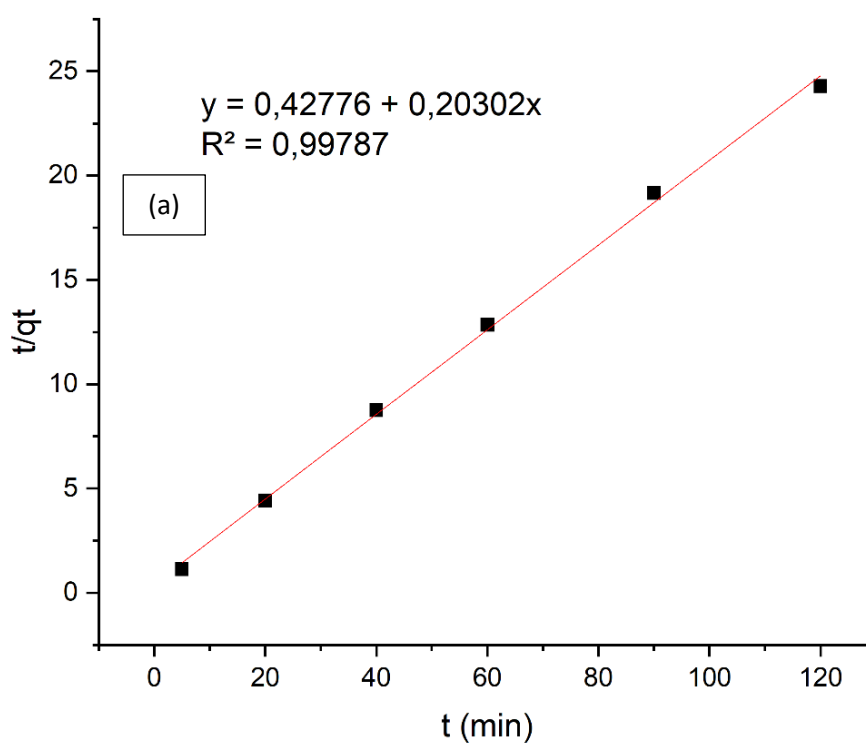
A constante cinética (k_1) e a capacidade de sorção em equilíbrio (q_e) determinadas a partir do ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem estão apresentadas na Tabela 10.

Embora os valores obtidos indiquem um ajuste razoável, os parâmetros evidenciam as limitações desse modelo para descrever sistemas heterogêneos e complexos, como os que envolvem fibras lignocelulósicas. Esses materiais apresentam múltiplos mecanismos de interação, o que dificulta a representação cinética por modelos simplificados. Além disso, os valores moderados de R^2 reforçam que outros fatores podem estar influenciando o processo de sorção, indo além da dinâmica descrita pela cinética de primeira ordem.

Tabela 10. Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira para a fibra de açaí e de coco.

Fibras	R^2	k (constante)	q_e ($g \cdot g^{-1}$)
Açaí	0,745	$0,006 \text{ min}^{-1}$	1,359
Coco	0,741	$0,010 \text{ min}^{-1}$	1,719

Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem, que assume que a taxa de sorção é proporcional ao quadrado da diferença entre a capacidade máxima de sorção e a quantidade adsorvida no tempo t , forneceu um ajuste mais robusto. O gráfico correspondente (Figura 22) apresentou um R^2 de 0,998 para a fibra de açaí e 0,990 para a fibra de coco, indicando excelente concordância com os dados experimentais.



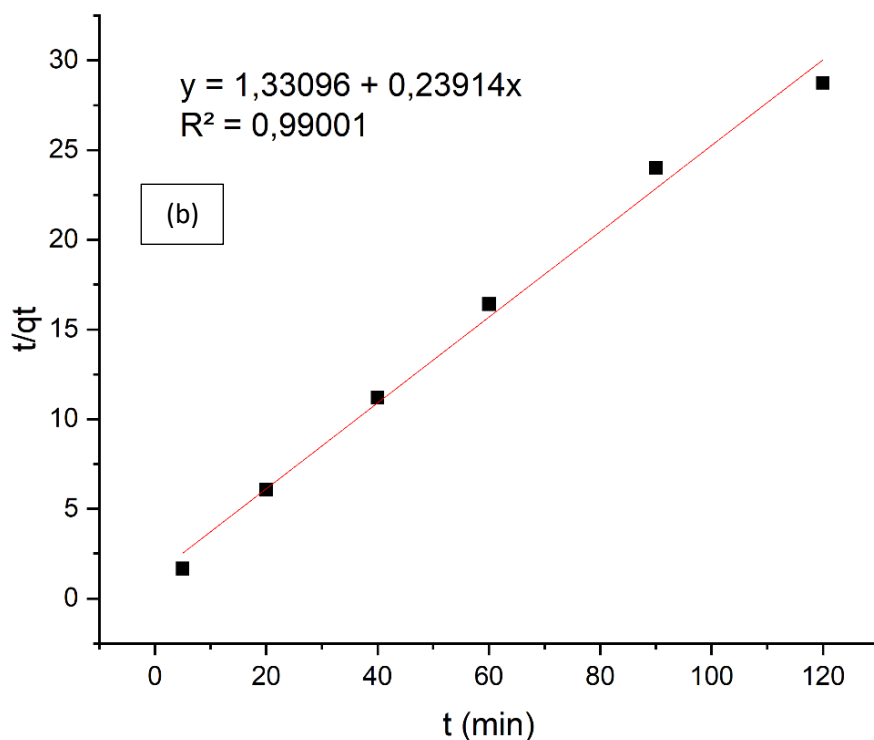


Figura 22. Ajustes cinéticos dos modelos de pseudo-segunda ordem para a sorção de óleo utilizando fibra de açaí (a) e coco (b).

Os parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a fibra de açaí e de coco estão representados na Tabela 11. A constante da taxa de adsorção (k_2) foi determinada como $0,096 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para a fibra de açaí e $0,043 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para a fibra de coco, e a capacidade de sorção em equilíbrio calculada (q_e) foi de $4,926 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a fibra de açaí e $4,182 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a fibra de coco, valores mais consistentes com os dados observados experimentalmente.

Tabela 11. Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda para a fibra de açaí e de coco.

Fibras	R ²	k (constante)	q _e (g·g ⁻¹)
Açaí	0,998	0,097 g·g ⁻¹ ·min ⁻¹	4,926
Coco	0,990	0,043 g·g ⁻¹ ·min ⁻¹	4,182

A comparação desses parâmetros entre as fibras de açaí e coco evidencia diferenças relevantes no comportamento cinético da sorção. A fibra de açaí apresentou melhor ajuste ao modelo, com R² de 0,998, superior ao da fibra de coco (0,990), além de uma constante cinética mais elevada ($k_2 = 0,097 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e maior capacidade de sorção em equilíbrio ($q_e = 4,926 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), quando comparada à fibra de coco ($k_2 = 0,043$

$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $q_e = 4,182 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$). Esses valores, compatíveis com os dados experimentais, indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve adequadamente o processo de sorção para ambas as fibras, mas com desempenho cinético mais eficiente para a fibra de açaí. Esse resultado pode estar associado à maior reatividade superficial e estrutura mais amorfa da fibra de açaí, que favorecem mecanismos de quimissorção (HARYANTO *et al.*, 2025; REVELLAME *et al.*, 2020; VAREDA, 2023). Ainda assim, os dados confirmam a aplicabilidade do modelo também para a fibra de coco, reforçando sua eficácia como sorvente e destacando a relevância da cinética de pseudo-segunda ordem na previsão do desempenho em sistemas de limpeza de petróleo em ambientes salinos.

5.3.3 Isoterma da sorção

O equilíbrio de sorção é outro parâmetro essencial para avaliar a eficiência de um sorvente, pois define a capacidade máxima de sorção sob determinadas condições do processo. As curvas de equilíbrio de sorção para remoção de petróleo utilizando fibra de açaí e coco são apresentadas na Figura 23.

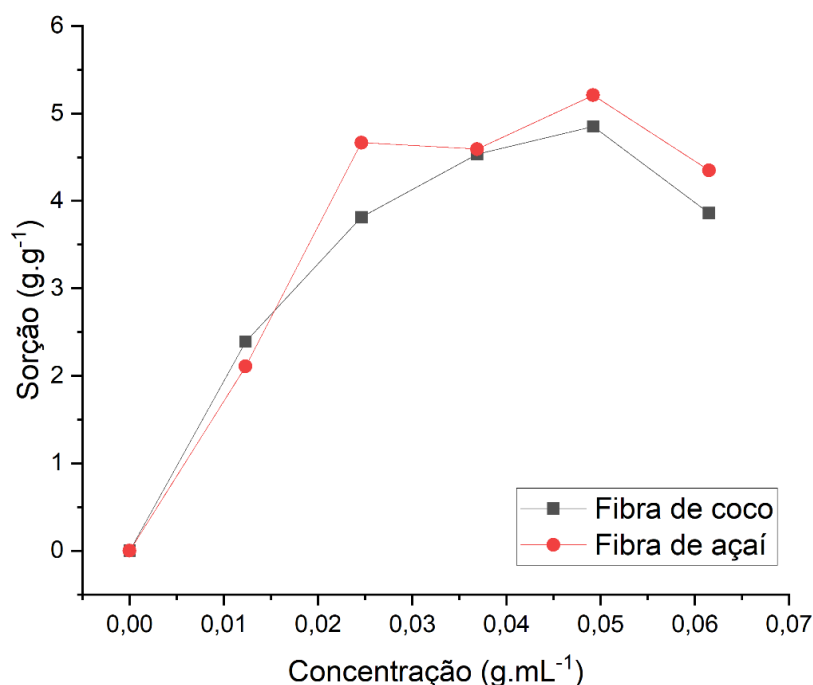


Figura 23. Curva de equilíbrio de sorção de óleo na fibra de açaí e coco *in natura*.

A análise do gráfico revela que a capacidade de sorção aumenta com o acréscimo da concentração de óleo na solução, até atingir um ponto de saturação em torno de $0,05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ para ambas as fibras. A partir desse ponto, observa-se uma leve diminuição na eficiência de sorção, sugerindo esgotamento dos sítios ativos da fibra de coco e possíveis efeitos de agregação entre as moléculas de óleo em excesso (ABEL *et al.*, 2020; ALHASSANI *et al.*, 2024; GROENENDIJK; WUNNIK, 2021).

Esse comportamento é característico de sistemas de sorção, nos quais a capacidade aumenta proporcionalmente à concentração do sorvato até alcançar um platô. A curva experimental sugere aderência ao modelo de Langmuir, que descreve a formação de uma monocamada uniforme de adsorvato nos sítios ativos, sem interação entre moléculas já adsorvidas. Alternativamente, o modelo de Freundlich, aplicado a superfícies heterogêneas, também pode ser considerado, por admitir múltiplas camadas com diferentes energias de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020; SAMBO *et al.*, 2024).

Além dos modelos de Langmuir e Freundlich, os dados foram ajustados ao modelo de Sips, que combina características de ambos. Esse modelo é útil para descrever sistemas com comportamento tanto homogêneo quanto heterogêneo, proporcionando um melhor ajuste em uma ampla faixa de concentrações do adsorvato. O modelo de Sips é frequentemente utilizado para descrever processos de adsorção em materiais lignocelulósicos e é adequado para representar a sorção de óleo em fibras naturais. Os gráficos de ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips das fibras de açaí e coco estão disponíveis na Figura 24.

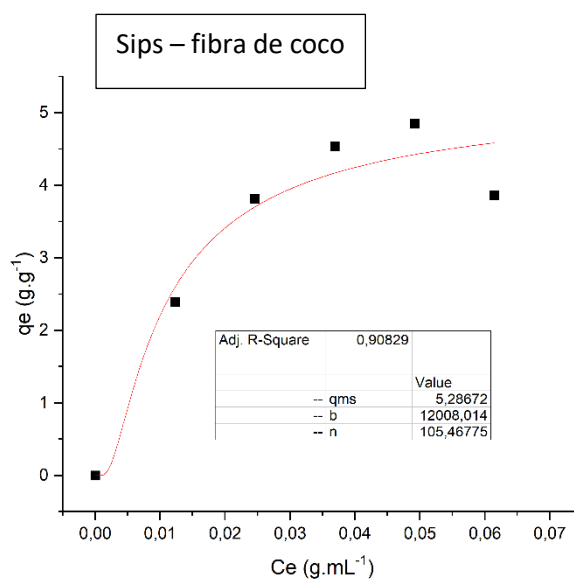
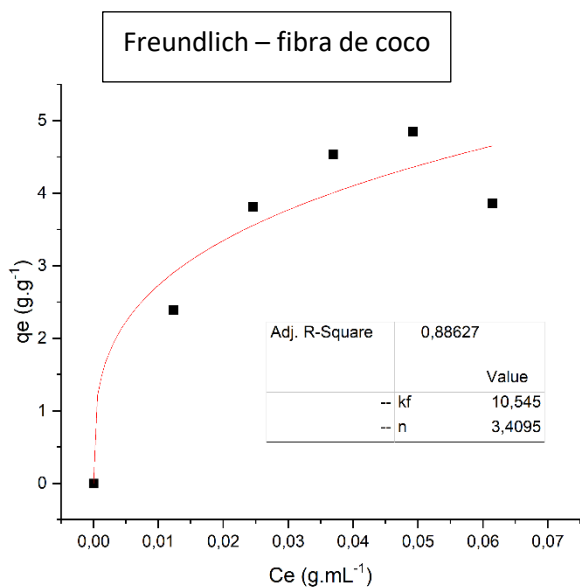
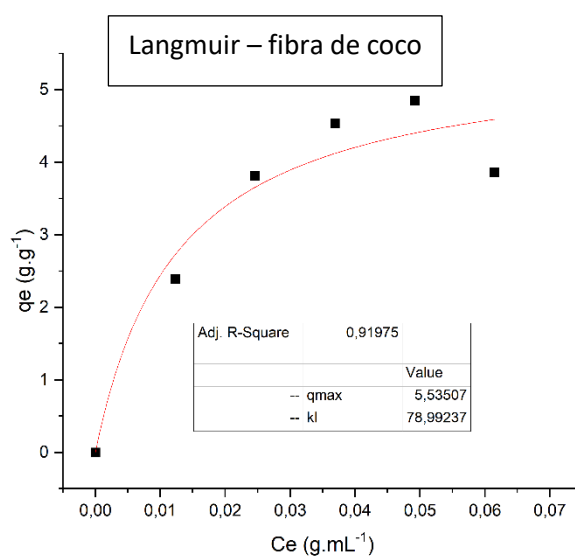
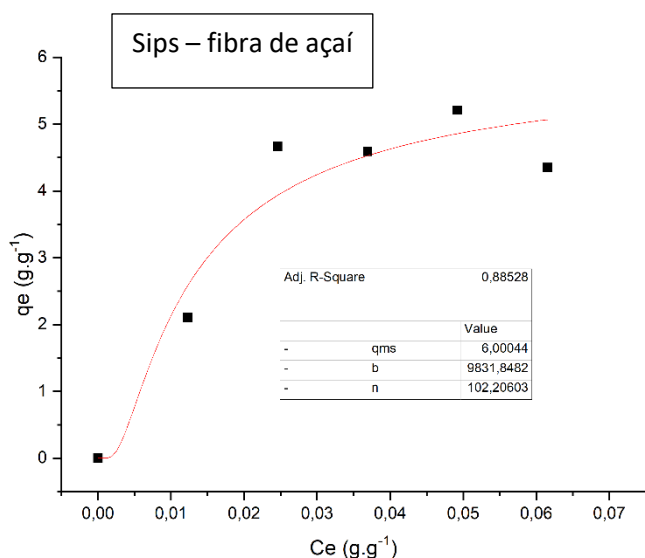
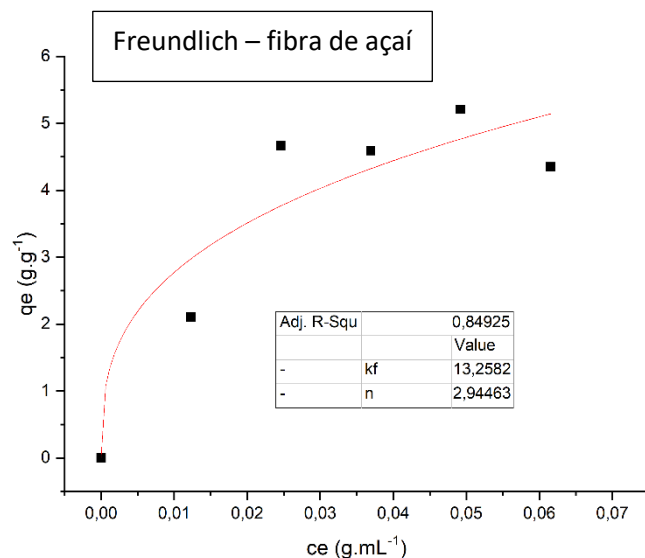
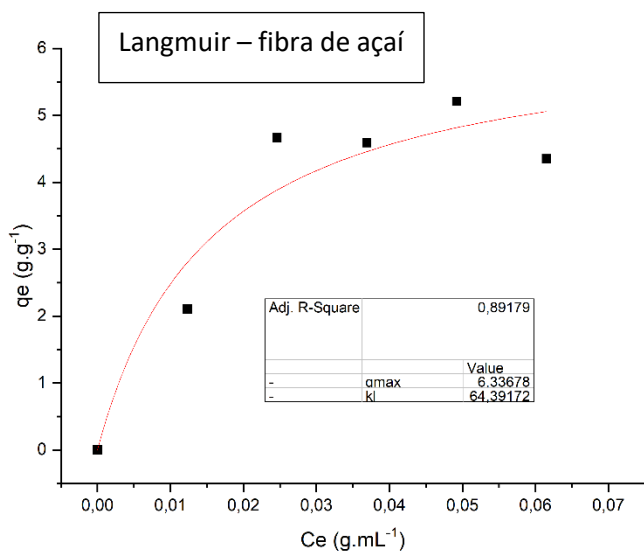


Figura 24. Gráficos de ajuste não linear dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips para a sorção de óleo na fibra de açaí e coco.

Os parâmetros ajustados para cada isoterma de equilíbrio e os coeficientes de correlação estão apresentados na Tabela 12. A alta correlação dos modelos com os dados experimentais reforça a confiabilidade das isotermas utilizadas para descrever a sorção de petróleo pelas fibras.

Tabela 12. Parâmetros ajustados dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips para a sorção de óleo na fibra de açaí (FA) e coco (FC).

Modelo isotérmico	R ²		q _{max} ou q _{ms} (g·g ⁻¹)		K ou b		n	
	FA	FC	FA	FC	FA	FC	FA	FC
Langmuir	0,892	0,919	6,337	5,535	K ^L = 64,392	K ^L = 78,992	–	–
Freundlich	0,849	0,886	–	–	K ^f = 13,26	K ^f = 10,54	2,945	3,409
Sips	0,885	0,908	6,000	5,286	b = 9831,848	b = 12008,02	101,21	105,47

Entre os modelos avaliados, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com um coeficiente de determinação (R²) de 0,892 para fibra de açaí e 0,919 para fibra de coco. O modelo de Sips resultou em um R² de 0,885 para fibra de açaí e 0,908 para fibra de coco, enquanto o modelo de Freundlich apresentou um R² inferior para ambas as fibras (0,849 para fibra de açaí e 0,886 para a fibra de coco). Esses resultados indicam que a sorção ocorre predominantemente por meio da formação de uma monocamada nos sítios ativos das fibras, sugerindo uma distribuição homogênea dos sítios de adsorção, consistente com o comportamento do tipo Langmuir.

A adequação do modelo de Langmuir para a sorção de óleo em fibras naturais já foi relatada anteriormente na literatura, pois materiais lignocelulósicos frequentemente contêm grupos funcionais específicos que interagem de maneira estruturada e saturável com compostos apolares (SAMBO *et al.*, 2024; GROENENDIJK; WUNNIK, 2021; KUMAR *et al.*, 2022). A pequena diferença entre os ajustes dos modelos de Langmuir e Sips sugere certo grau de heterogeneidade nos sítios de adsorção, o que justifica o desempenho competitivo do modelo de Sips.

Em contraste, o menor ajuste do modelo de Freundlich sugere que o sistema não apresenta características fortemente heterogêneas, ao contrário de outros sorventes

naturais que exibem alta variabilidade na distribuição dos sítios ativos e nas energias de sorção (ABEL *et al.*, 2020; SAMBO *et al.*, 2024; GROENENDIJK; WUNNIK, 2021). O modelo de Freundlich é mais apropriado para superfícies altamente heterogêneas e processos de adsorção em multicamadas, o que não parece se aplicar às fibras investigadas neste estudo. A ligeira diferença nos valores de R^2 entre os modelos de Langmuir e Sips indica que a adsorção ocorre majoritariamente de forma homogênea, compatível com a formação de uma monocamada, conforme proposto por Langmuir. No entanto, o leve ajuste adicional proporcionado pelo modelo de Sips sugere a existência de certa heterogeneidade superficial ou variações locais na energia de adsorção, possivelmente associadas à morfologia da fibra ou à presença de sítios ativos de diferentes naturezas (ZHANG *et al.*, 2016).

A fibra de açaí apresentou um valor de q_{\max} mais elevado no modelo de Langmuir em comparação à fibra de coco, o que indica uma maior capacidade teórica de retenção de óleo por unidade de massa. No entanto, os modelos isotérmicos não avaliam apenas a quantidade adsorvida, mas também aspectos relacionados à natureza da superfície adsorvente, como a homogeneidade dos sítios ativos, a regularidade do processo e o tipo de interação predominante (AHMAD *et al.*, 2023).

Apesar de apresentar menor q_{\max} , a fibra de coco demonstrou melhor ajuste aos modelos de Langmuir e Sips, sugerindo um sistema de adsorção mais uniforme e com comportamento previsível. Já a fibra de açaí apresentou maior variação nos parâmetros de ajuste, indicando possíveis heterogeneidades estruturais e efeitos secundários, como agregação ou difusão limitada, que dificultam sua descrição por modelos clássicos (UKPONG *et al.*, 2024). Essa diferença no desempenho de ajustes aos modelos está de acordo com os dados de equilíbrio, sugerindo que, embora ambas as fibras sejam eficazes, a estrutura da fibra de coco proporciona maior estabilidade e fidelidade à representação matemática do processo de adsorção.

5.3.4 Reutilização das fibras em ciclos sucessivos

Os resultados dos experimentos de reutilização das fibras como sorventes, ao longo de seis ciclos consecutivos de sorção e dessorção, estão representados na Figura 25. Observou-se um declínio progressivo na capacidade de sorção em ambas as fibras,

possivelmente devido ao acúmulo de óleo residual na matriz e a alterações nas propriedades superficiais do material (WANG; ZHENG; WANG, 2012).

Entre o primeiro e o segundo ciclo, a capacidade de sorção da fibra de açaí apresentou uma redução de 30,79%, enquanto a fibra de coco sofreu uma queda mais acentuada, de 52,70%. No terceiro ciclo, a fibra de açaí teve uma diminuição expressiva de 60,71% em relação ao segundo ciclo, estabilizando-se nos ciclos seguintes, sem variações significativas. Já a fibra de coco apresentou uma queda mais moderada no terceiro ciclo (18,86%), seguida de estabilização. Curiosamente, no quinto ciclo, essa fibra mostrou um leve aumento na capacidade de sorção, o que pode indicar uma possível regeneração parcial da estrutura sorvente. Apesar da recuperação observada no final, a fibra de coco apresentou uma perda mais abrupta logo nos primeiros ciclos, em contraste com o comportamento mais gradual da fibra de açaí.

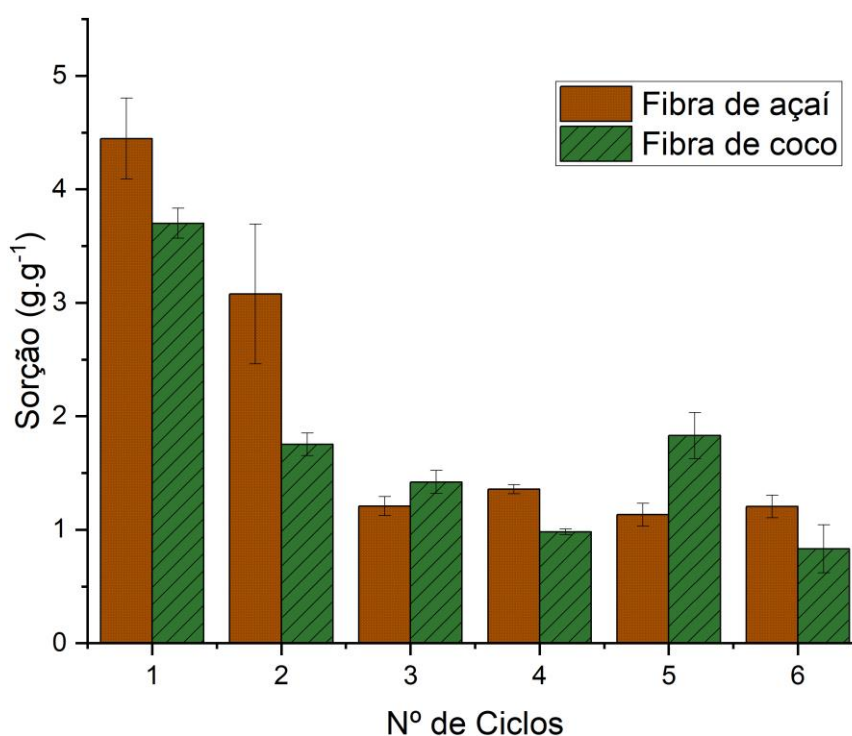


Figura 25. Desempenho de sorção das fibras bio-sorventes à base de açaí e coco ao longo de seis ciclos de reutilização.

A partir desses resultados, é possível sugerir que a fibra de açaí pode ser reutilizada eficientemente por até três ciclos consecutivos antes de atingir um patamar

estável de desempenho. Em contraste, a fibra de coco atinge sua estabilidade operacional mais rapidamente, após apenas dois ciclos de uso.

A quantificação da massa de óleo recuperada em cada ciclo é apresentada na Figura 26. A tendência crescente na massa de óleo dessorvida ao longo dos ciclos indica que, mesmo após múltiplas etapas de reutilização, uma parte do óleo ainda pode ser recuperada mecanicamente, reforçando o potencial de reutilização do material sorvente, apesar da redução da capacidade de sorção.

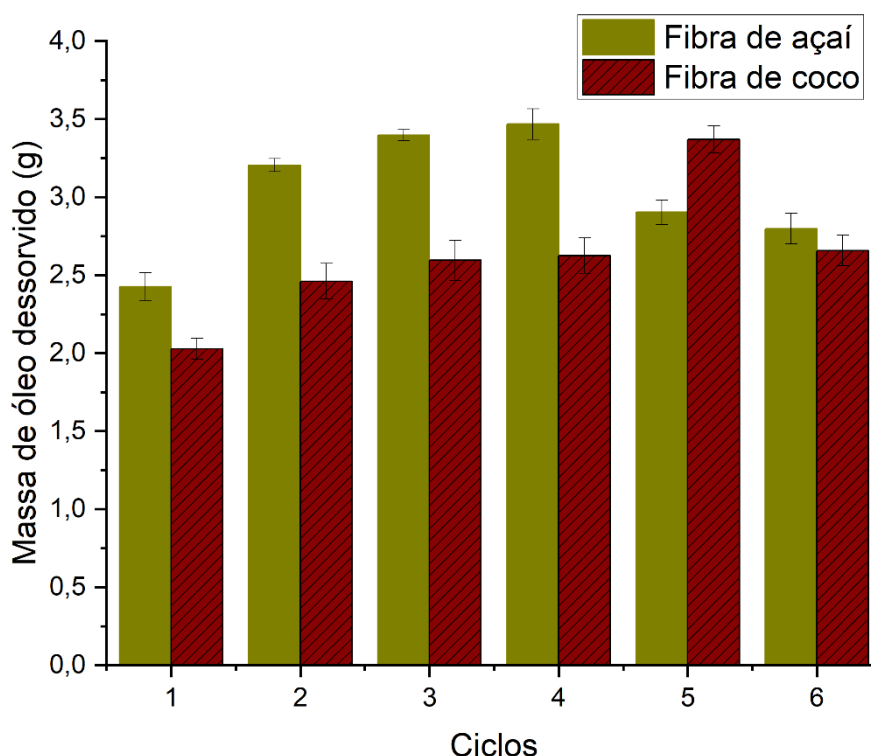


Figura 26. Massa de óleo dessorvido (g) da fibra de açaí e coco após cada ciclo de sorção–dessorção.

No primeiro ciclo, foi recuperada uma quantidade menor de óleo em comparação aos ciclos subsequentes. Esse resultado pode estar relacionado à ocupação inicial dos sítios ativos e à ocorrência de quimissorção, na qual interações fortes entre o óleo e a fibra dificultam a dessorção mecânica devido à retenção parcial do sorvato. Nos ciclos seguintes, a quantidade de óleo dessorvido manteve-se estatisticamente constante e superior à observada no primeiro ciclo, sugerindo que, após a fase inicial de quimissorção, houve uma redução nos sítios disponíveis para interações fortes, favorecendo uma recuperação mecânica mais eficiente (HARYANTO *et al.*, 2025). Uma exceção foi

observada no quinto ciclo, quando a fibra de açaí apresentou redução na massa de óleo sorvida, enquanto a fibra de coco mostrou um aumento transitório, comportamento compatível com o leve crescimento na sorção registrado anteriormente.

A análise conjunta dos dados de sorção e dessorção revela diferenças marcantes no comportamento de reutilização das fibras de açaí e coco. De forma geral, a fibra de açaí apresentou maior eficiência de dessorção, com recuperação de óleo superior na maioria dos ciclos e manutenção de altos valores até o quinto ciclo, possivelmente devido à reorganização estrutural ou à exposição de novos sítios ativos (CHEU *et al.*, 2016). A fibra de coco, por sua vez, exibiu um aumento mais gradual na dessorção, com pico no quinto ciclo. No sexto ciclo, ambas as fibras apresentaram leve queda na recuperação, indicando saturação ou esgotamento dos sítios removíveis. Esses dados sugerem que a fibra de açaí oferece desempenho mais estável e eficiente ao longo dos ciclos.

Os resultados obtidos corroboram a hipótese de ação em monocamada, conforme discutido anteriormente. Esse comportamento sugere que a interação entre o óleo e a fibra de coco ocorre predominantemente por forças de van der Waals ou ligações superficiais limitadas, o que restringe a capacidade de sorção além de um determinado limite. Além disso, a presença de frações de óleo fortemente retidas indica que parte do processo envolve quimissorção, na qual as moléculas de óleo interagem de forma mais intensa com os grupos funcionais da fibra, dificultando sua remoção apenas por meios mecânicos (VAREDA, 2023). Portanto, para maximizar a reutilização do sorvente, pode ser necessário o uso de reagentes químicos para a remoção completa do óleo sorvido, conforme relatado em outros estudos (BASKAR *et al.*, 2022; DOSHI *et al.*, 2018; JAIN *et al.*, 2021).

No entanto, optou-se por uma abordagem de dessorção estritamente mecânica, com o objetivo de minimizar custos e facilitar a operação em condições de escala real, como em cenários de derramamento de óleo. A remoção mecânica do óleo reduz a necessidade de reagentes químicos, tornando o processo mais sustentável e economicamente viável para aplicações em larga escala (URGEL *et al.*, 2024; LUIS-ZÁRATE *et al.*, 2018). Mesmo sem a utilização de reagentes químicos, os resultados indicam que os materiais sorventes apresentaram recuperação de óleo eficiente, embora o desempenho de sorção tenha diminuído nos ciclos subsequentes de reutilização. Além

disso, a elevada eficiência de remoção inicial é essencial para minimizar os riscos ambientais associados à presença de óleo residual após o uso.

Outro fator relevante é o alto poder calorífico dessas fibras lignocelulósicas, o que permite considerar o sorvente exaurido como uma fonte energética valiosa, reforçando ainda mais seu potencial como material sustentável para resposta de derramamentos de petróleo (CARDOSO *et al.*, 2021). Assim, a reutilização das fibras de açaí e coco como sorventes está alinhada aos princípios da economia circular. O óleo recuperado por dessorção pode ser reutilizado em processos petroquímicos, reduzindo a geração de resíduos e otimizando o uso de recursos e quando a fibra atingir seu limite de reutilização como sorvente, poderá ser empregada como biomassa para geração de energia, aproveitando seu alto teor energético, conforme destacado por Doshi e colaboradores (2018). Essa abordagem integrada amplia a sustentabilidade do processo e reduz o impacto ambiental do descarte final do material.

5.4.INFLUÊNCIA DA ESCALA NOS TESTES DE SORÇÃO

Nos testes em mesoescala com óleo da Bacia de Campos, os materiais sorventes apresentaram capacidades médias de sorção de $2,97 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a fibra de açaí e $2,36 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a fibra de coco, em apenas 5 minutos. Nessa escala, observou-se uma redução de 33,85% na eficiência da fibra de açaí e de 40,25% na da fibra de coco em relação aos valores obtidos na microescala. Essa diminuição de desempenho pode ser atribuída à intensificação das forças hidrodinâmicas presentes na mesoescala. Essas forças interferem diretamente no tempo de residência do óleo na interface fibra/água, devido à simulação de ondas no mesocosmo. Esse movimento promove maior turbulência, favorecendo a interação de gotículas de óleo com o material particulado em suspensão, dispersando parte do óleo para a coluna d'água e, como consequência, reduzindo o tempo de contato efetivo do biossorvente aplicado na superfície com o óleo (JI *et al.*, 2021; STOUT; WANG, 2018).

Embora os testes em microescala tenham utilizado agitação recíprocante para simular a hidrodinâmica marinha, a mesoescala representa condições mais realistas, com simulação de ondas e turbulência, características hidrodinâmicas inerentes ao ambiente oceânico (LIU *et al.*, 2025; JI *et al.*, 2021; STOUT; WANG, 2018). Além disso, a simulação em uma condição mais próxima da realidade possibilitou um maior

espalhamento do óleo, introduzindo uma variável pouco considerada em testes de sorção, que geralmente são conduzidos em unidades experimentais com áreas superficiais reduzidas, como Erlenmeyers, béqueres, entre outros (LIU *et al.*, 2025). Essa diferença pode ser observada na Figura 27.



Figura 27 - Comparação do comportamento do óleo nas diferentes escalas de teste de sorção. À esquerda, unidade de simulação em mesoescala. À direita, ensaios em microescala realizados em frascos Erlenmeyer.

O sistema em mesoescala (à esquerda da Figura 27) permite ampla dispersão do óleo na superfície da água, refletindo mais fielmente a ação de ondas e a dinâmica de espalhamento observadas em ambientes costeiros. Já os frascos de Erlenmeyer (à direita da Figura 27) evidenciam as limitações da microescala, com restrição espacial que impede a propagação natural do óleo. Essa limitação pode superestimar a eficiência dos sorventes ao promover um contato forçado e pouco representativo entre o bioissorvente e o petróleo.

Os resultados obtidos nos testes em mesoescala evidenciam lacunas cruciais para a transformação das biofibras lignocelulósicas em tecnologias eficazes de resposta a derramamentos de óleo em ambientes marinhos. É fundamental a realização de testes que considerem, de forma mais realista, os efeitos do petróleo submetido a processos intempéricos, destacando-se:

- 1- Espalhamento: reduz a interface entre o óleo e o sorvente (LIU *et al.*, 2025);
- 2- Emulsificação: promove a formação de emulsões água-óleo, tornando o sorvato menos hidrofóbico devido à criação de compostos heterogêneos (MISHRA; KUMAR, 2015; PAPAIOANNOU *et al.*, 2023);
- 3- Formação de agregados e dispersão: retira o óleo da superfície marinha por aumento de densidade, dispersando-o em forma de gotículas na coluna d'água ou no fundo marinho (MOREIRA *et al.*, 2014; JI *et al.*, 2021);
- 4- Alterações geoquímicas e reológicas do petróleo: o óleo tende a ficar mais viscoso, com menor área de contato, e menor fluidez, o que interfere diretamente na eficiência de sorção dos bio-sorventes (REYES *et al.*, 2015; STOUT; WANG, 2018).

Embora raramente explorado na literatura, Abdelwahab *et al.* (2021) conduziram um experimento de sorção em mesoescala, simulando um derramamento de petróleo em condições mais próximas da realidade. O teste foi realizado em uma bacia conectada ao mar, onde óleo cru foi derramado em cilindros acrílicos flutuantes (26 cm de diâmetro), formando uma lâmina de óleo sobre a superfície da água marinha. Fibras naturais modificadas, LCLA (luffa cilíndrica tratada) e PFLA (fibras de palmeira tratadas), foram acondicionadas em almofadas circulares de poliéster (25,5 cm de diâmetro) e posicionadas na interface óleo-água por 30 minutos. Durante esse período, as almofadas foram expostas ao movimento natural das ondas da bacia, simulando a agitação característica de ambientes marinhos. As capacidades de sorção registradas apresentaram reduções de 38,89% para a LCLA e 42,35% para a PFLA em comparação aos valores obtidos em testes laboratoriais em microescala.

De forma semelhante, no presente estudo também foram observadas reduções na eficiência de sorção em mesoescala, evidenciando o impacto das condições ambientais mais realistas sobre o desempenho dos bio-sorventes. Nessa escala, foi possível observar, ainda que de forma controlada, a ocorrência de processos intempéricos no petróleo, como espalhamento, emulsificação e alterações reológicas, que influenciam diretamente na capacidade de sorção das fibras lignocelulósicas. Assim, os resultados desta etapa reforçam a importância da validação dos materiais sorventes em múltiplas escalas e sob diferentes cenários hidrodinâmicos, como estratégia essencial para garantir sua eficácia em aplicações reais de contenção e resposta a derramamentos de óleo.

5.5.INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS NO DESEMPENHO SORTIVO

5.5.1 Caracterização geoquímica dos óleos cru e intemperizados

5.5.1.1 Alterações composicionais dos óleos ao longo do intemperismo (GC/FID)

A Figura 28 apresenta os cromatogramas de GC/FID dos óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo no tempo inicial (tempo 0) e após 30 dias de intemperismo. A análise permitiu identificar n-alcenos de C8 a C40, os isoprenoides pristano (Pr) e fitano (Ph), além da fração não resolvida (UCM), o que possibilitou uma avaliação detalhada dos processos de degradação físico-química que afetaram cada tipo de óleo durante o período experimental. Nos três óleos, foram identificadas alterações no perfil composicional das amostras, com redução variável das intensidades dos picos de n-alcenos e aumento relativo da fração não resolvida (UCM), evidenciada pela altura da linha de base no final dos cromatogramas, indicando a formação de misturas complexas não resolvidas.

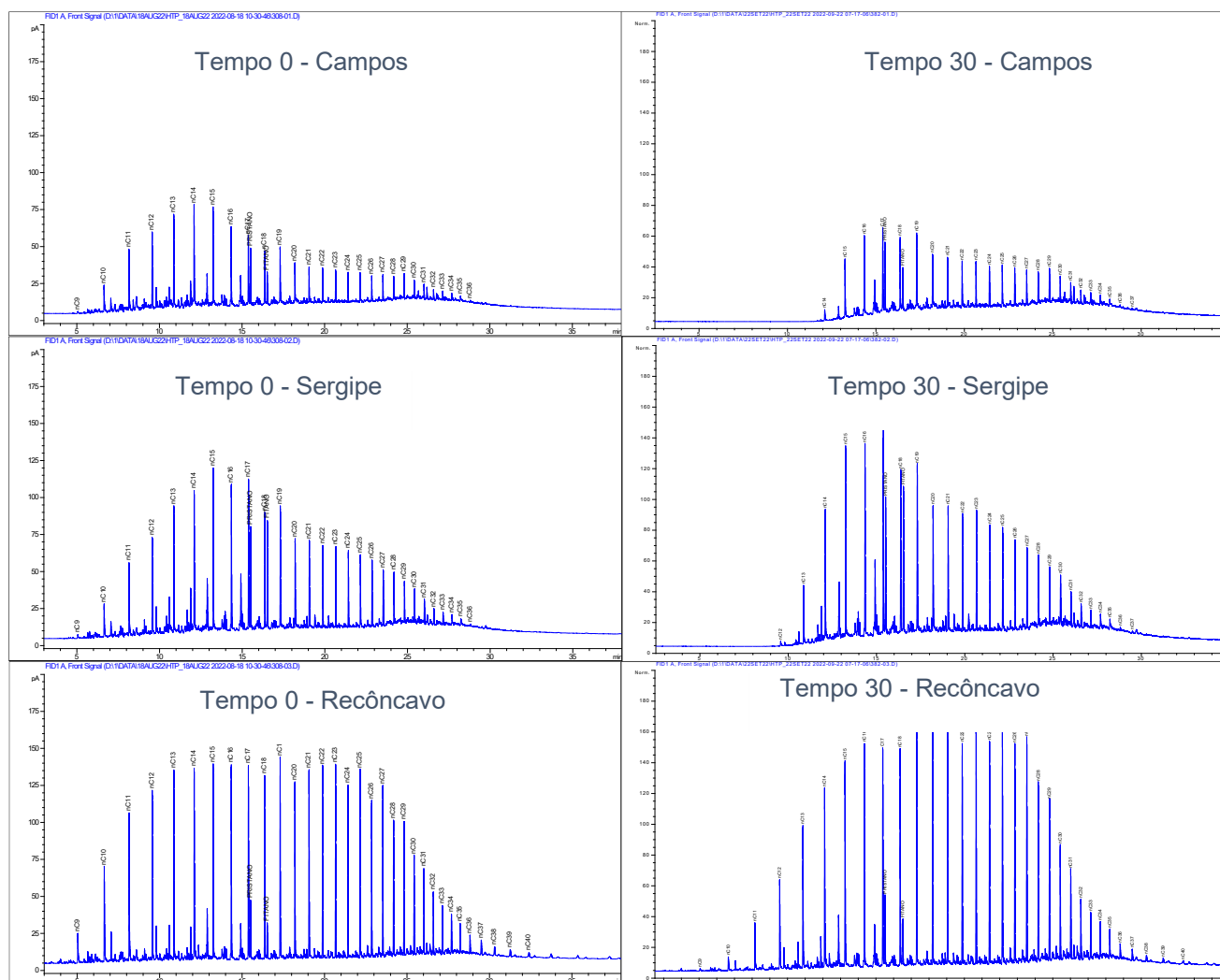


Figura 28. Cromatogramas de GC/FID dos óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo nos tempos 0 e 30 dias.

Observa-se perda seletiva de n-alcanos e alteração da fração não resolvida (UCM), com padrão distinto para cada óleo. No óleo da Bacia de Campos, ocorreu perda quase total dos n-alcanos de cadeia curta (n-C9 a n-C14), com preservação parcial das frações superiores (n-C15+). O óleo de Sergipe apresentou redução mais discreta, concentrada nas frações n-C9 a n-C11, mantendo a integridade das frações médias e superiores. O óleo do Recôncavo exibiu perda significativa no n-C9, preservando uma parte significativa do perfil de n-alcanos ao longo da cadeia, com aumento modesto da UCM. Embora o cromatograma do óleo do Recôncavo sugira menor alteração visual, a análise quantitativa revela outro padrão.

A Figura 29 apresenta os valores de UCM, variação das concentrações totais de n-alcanos e razões diagnósticas Pr/n-C17 e Ph/n-C18 nos tempos 0 e 30 dias. Houve aumento da UCM em todos os óleos. Este índice é um marcador reconhecido do avanço do intemperismo, refletindo a transformação da fração resolvida (composta por saturados

e aromáticos simples) em uma fração não resolvida complexa, enriquecida em compostos oxigenados, resinosos e produtos de polimerização. Tais alterações impactam diretamente a toxicidade, a persistência ambiental e a dificuldade de remediação (YANG *et al.*, 2022; STOUT; WANG, 2018).

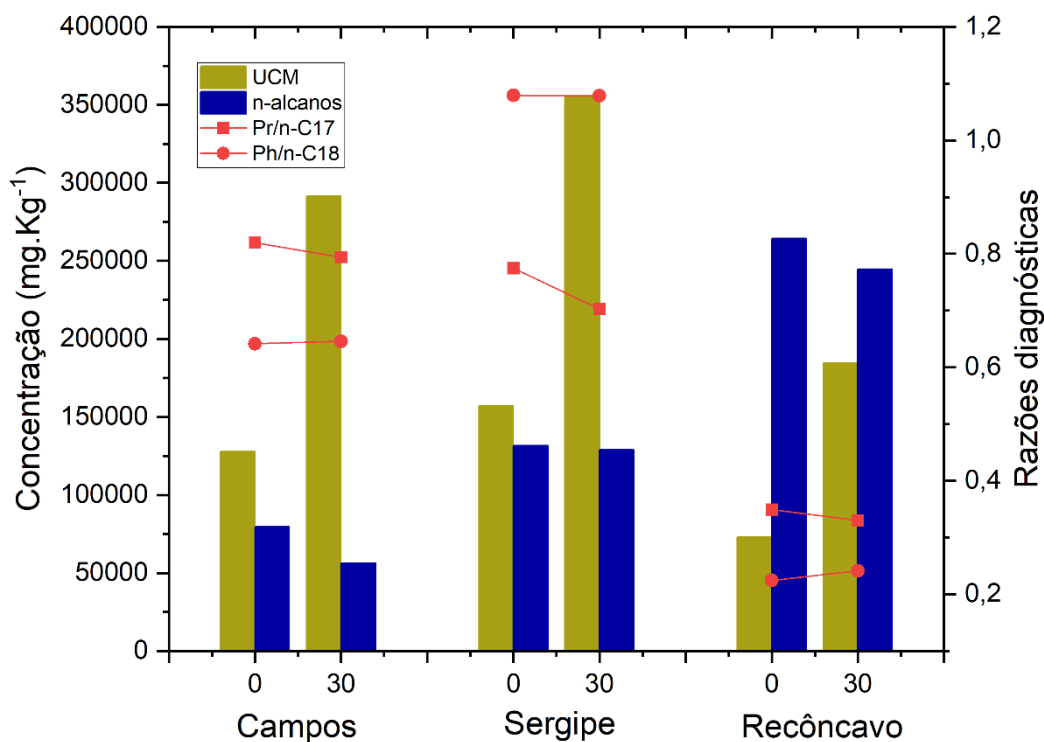


Figura 29. Evolução das concentrações de n-alcanos e UCM, e das razões diagnósticas Pr/n-C17 e Ph/n-C18 nos óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo nos tempos 0 e 30 dias.

O óleo de Campos apresentou a maior perda de n-alcanos (29,29%), seguido pelo óleo de Recôncavo (7,46%). O óleo de Sergipe exibiu a menor redução (2,04%), demonstrando maior resistência global à volatilização e oxidação seletiva. Este comportamento está associado à composição inicial dos óleos: o perfil parafínico do Recôncavo; a presença equilibrada de n-alcanos médios e longos no óleo de Sergipe que conferem maior estabilidade frente aos processos intempéricos; e biodegradação prévia do petróleo de Campos, o que teria exposto mais intensamente os n-alcanos remanescentes à volatilização e oxidação seletiva.

As razões diagnósticas Pr/n-C17 e Ph/n-C18 permaneceram praticamente inalteradas nos três óleos ao longo do período de 30 dias, evidenciando ausência de biodegradação significativa. Essas razões são amplamente utilizadas como marcadores

da progressão da biodegradação (YANG *et al.*, 2022; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; STOUT; WANG, 2018). Em estágios iniciais, os n-alcenos sofrem degradação preferencial, enquanto os isoprenoides (Pr e Ph) apresentam maior resistência, levando inicialmente a um aumento dessas razões. As reduções subsequentes ocorrem apenas quando a biodegradação avança também sobre os isoprenoides (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; STOUT; WANG, 2018; REYES *et al.*, 2014). A estabilidade observada no presente estudo reforça que os processos dominantes foram físicos e químicos, como evaporação seletiva e foto-oxidação.

Os dados quantitativos complementam a análise qualitativa dos cromatogramas, evidenciando que, apesar do curto período de 30 dias, as alterações na fração saturada dos óleos foram significativas e diferenciadas entre os sistemas, em concordância com o comportamento esperado para óleos de diferentes naturezas (SOUZA; TRIGÜIS, 2006; LIMA *et al.*, 2021).

A literatura confirma que, mesmo em períodos de poucas semanas, óleos submetidos a condições abióticas como radiação UV, oxigenação e agitação já sofrem modificações substanciais (REYES, 2015; TARR *et al.*, 2016). Reyes (2015) conduziu testes de intemperismo em mesocosmos com petróleo brasileiro, simulando ambientes marinhos por até 180 dias, com coletas em períodos curtos (3, 5, 10, 20, 30 dias) e prolongados. A agitação e oxigenação foram mantidas por bombas de aeração, e a radiação solar indireta (incluindo UV) foi fornecida pela luz natural do laboratório. O estudo identificou que evaporação e dissolução atuam nas primeiras horas a semanas, enquanto a foto-oxidação tem efeito mais marcante após semanas ou meses. Esses processos atuam de forma sinérgica, provocando alterações visuais (espalhamento, adelgaçamento, emulsificação) e degradação geoquímica significativa, especialmente dos compostos de baixo peso molecular, com variações nos perfis de alcenos, HPAs, terpanos e esteranos ao longo do tempo.

Lima e colaboradores (2021) observaram perdas significativas de n-alcenos e isoprenoides por evaporação a partir do dia 40, com transformações químicas detectáveis já em estágios iniciais do intemperismo. De forma semelhante, Saltymakova *et al.* (2020) demonstraram que, em mesocosmos com gelo marinho, a exposição à luz solar promove alterações químicas relevantes em poucos dias, com transformação de hidrocarbonetos aromáticos ramificados em ésteres e cetonas, compostos que aumentam a polaridade e

reatividade do petróleo. Essas transformações precoces são particularmente relevantes para os testes de sorção, uma vez que a alteração na composição química do petróleo pode modificar significativamente sua afinidade por diferentes tipos de biossorventes e, portanto, a eficácia das estratégias de resposta do derramamento de petróleo.

5.5.1.2 Evolução dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) durante o intemperismo

Os HPAs são reconhecidos por sua toxicidade, persistência e papel crucial na avaliação do risco ambiental de óleos derramados. A evolução de sua concentração ao longo do intemperismo é um indicador-chave da periculosidade residual (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; STOUT; WANG, 2018). Neste estudo, foi analisada a redução percentual dos HPAs agrupados por número de anéis aromáticos nos tempos iniciais, bem como sua composição residual após 30 dias de exposição (Figura 30).

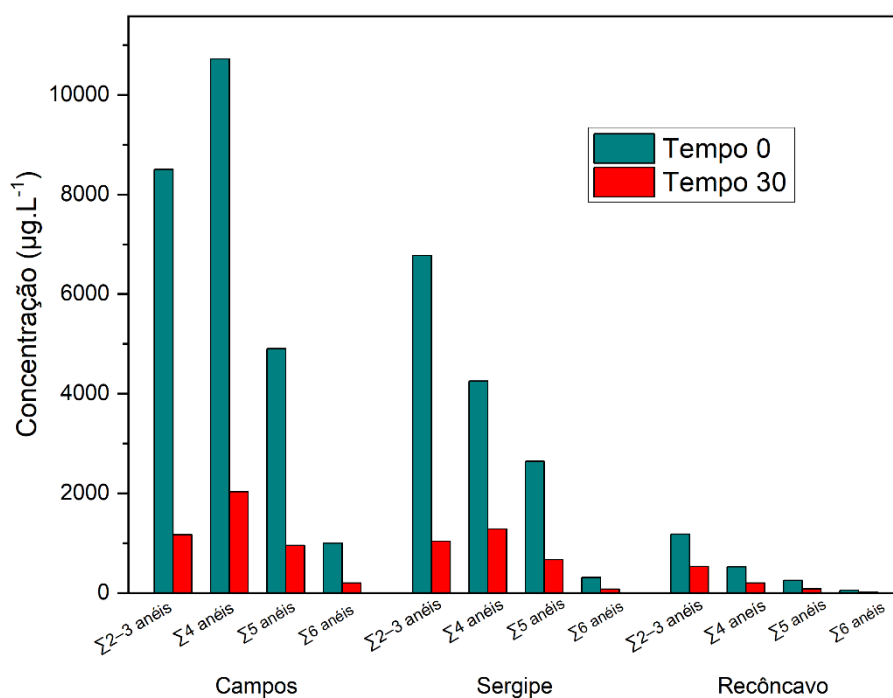


Figura 30. Concentrações de HPA agrupadas por número de anéis aromáticos (Σ2-3 anéis, Σ4 anéis, Σ5 anéis, Σ6 anéis) para os óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo no tempo 0 e após 30 dias de intemperismo.

Os HPAs foram agrupados em quatro categorias, que refletem seu comportamento ambiental e grau de persistência. O grupo Σ2-3 anéis incluem compostos mais leves e

voláteis, como Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno e Fenantreno. O grupo $\Sigma 4$ anéis abrangem Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno e Benzo(a)Antraceno. Já o grupo $\Sigma 5$ anéis incluem benzo(a)Pireno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Dibenzo e Indeno, compostos de maior estabilidade. Por fim, o grupo $\Sigma 6$ anéis é representado pelo Benzo(ghi)Perileno, altamente persistente e resistente à degradação. Essa classificação permitiu avaliar o comportamento diferencial dos HPAs ao longo do processo de intemperismo.

Os HPAs de 2-3 anéis apresentaram perdas de 86,3% (Campos), 84,7% (Sergipe) e 54,9% (Recôncavo), comportamento consistente com a sua alta volatilidade e elevada possibilidade de oxidação por radiação UV, pelas aromaticidades das suas moléculas. Estes resultados são compatíveis com perdas de até 96% para compostos da mesma faixa observadas por Souza e Trigüis (2006), e com as depleções rápidas de fenantreno e análogos relatadas por Lima *et al.* (2021).

Para os HPAs de 4 anéis, as reduções foram de 81,0% (Campos), 69,8% (Sergipe) e 61,9% (Recôncavo). Tais valores estão condizentes com as perdas de 75–85% descritas por Souza e Trigüis (2006) para metil-fenantrenos e metil-dibenzotiofenos. Os compostos de 5-6 anéis apresentaram a maior persistência relativa, tendência compatível com padrões documentados na literatura (REYES, 2015; SOUZA; TRIGÜIS, 2006; LIMA *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2022).

A análise da composição residual dos HPAs, ilustrada nos cromatogramas representativos de GC-MS nos tempos 0 e 30 dias (Figura 31), evidencia visualmente a redução expressiva dos compostos aromáticos ao longo do intemperismo. A atenuação dos picos de HPAs de baixo e médio peso molecular é notória, com a predominância residual de Benzo(a)antraceno e Fenantreno nos óleos de Campos e Sergipe, e de Fenantreno no óleo do Recôncavo.

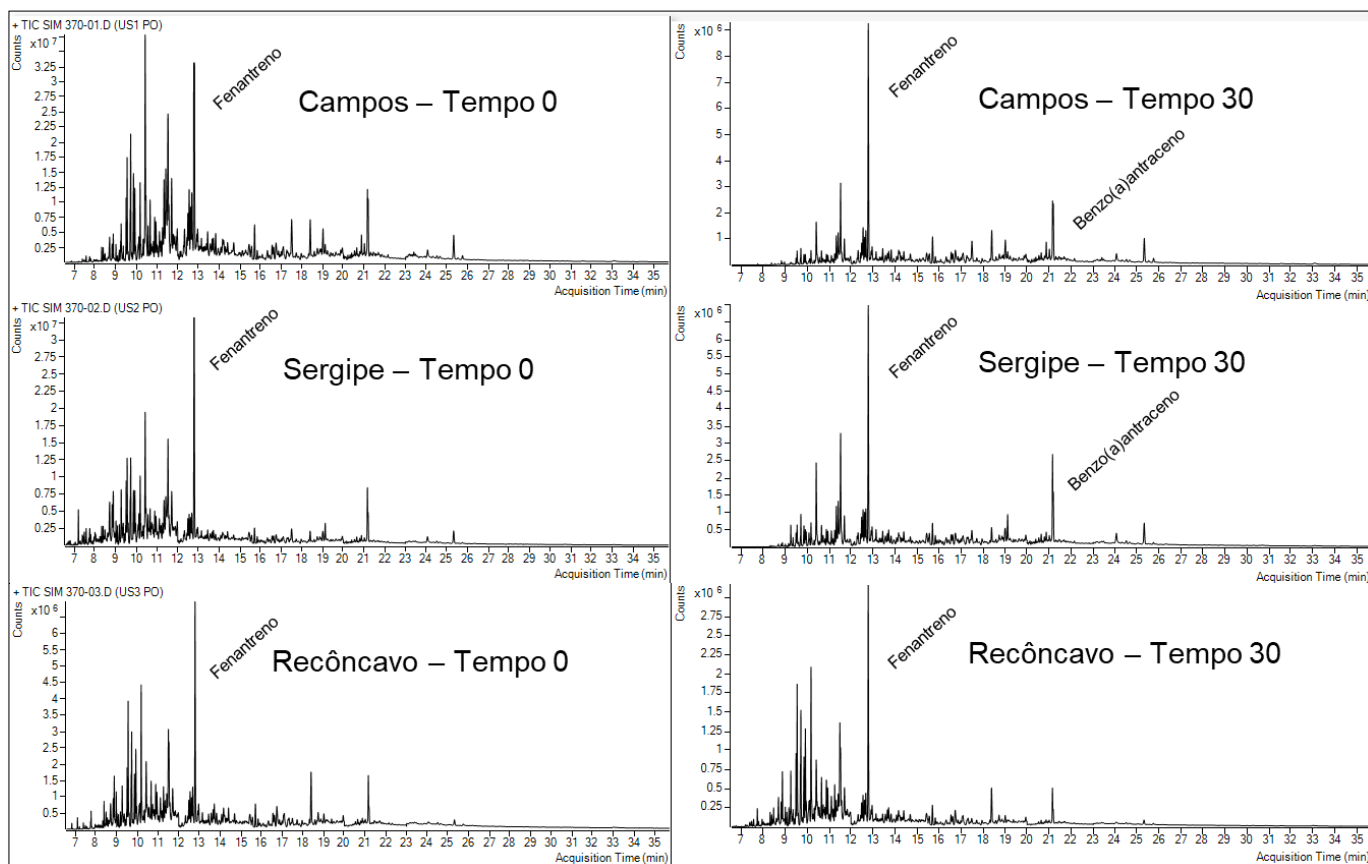


Figura 31. Cromatogramas representativos de GC-MS dos HPA nos tempos 0 e 30 dias para os óleos das bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo.

O Fenantreno ($C_{14}H_{10}$) e o Benzo(a)antraceno ($C_{18}H_{12}$) são HPAs de três e quatro anéis, respectivamente, e apresentam resistência à degradação em ambientes marinhos, atribuída à sua estabilidade estrutural, baixa volatilidade e alta hidrofobicidade, que favorecem sua retenção na fase oleosa (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; STOUT; WANG, 2018). Essa persistência tende a aumentar com o número de anéis aromáticos e o grau de alquilação, tornando-os mais estáveis que HPAs de menor peso molecular. Apesar de sujeitos à fotodegradação, a formação de compostos mais simples por fracionamento e oxidação pode contribuir para a manutenção da abundância relativa desses HPAs ao longo do intemperismo (YANG *et al.*, 2022).

Estes resultados reforçam a importância de compreender a dinâmica de degradação dos HPAs no planejamento de estratégias de remediação. A predominância residual de compostos de maior peso molecular dos HTPs, ainda que em concentrações reduzidas, demanda atenção no comportamento de sorção pelos materiais sorventes.

5.5.1.3 Análise das frações SAR e evolução composicional

Além da evolução dos HPAs, a análise global das frações químicas dos óleos por meio do método SAR (Saturados, Aromáticos e Compostos com Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio – NSO) evidenciou alterações significativas durante o intemperismo, refletidas nos deslocamentos observados no diagrama ternário proposto por Tissot (1984) (Figura 32).

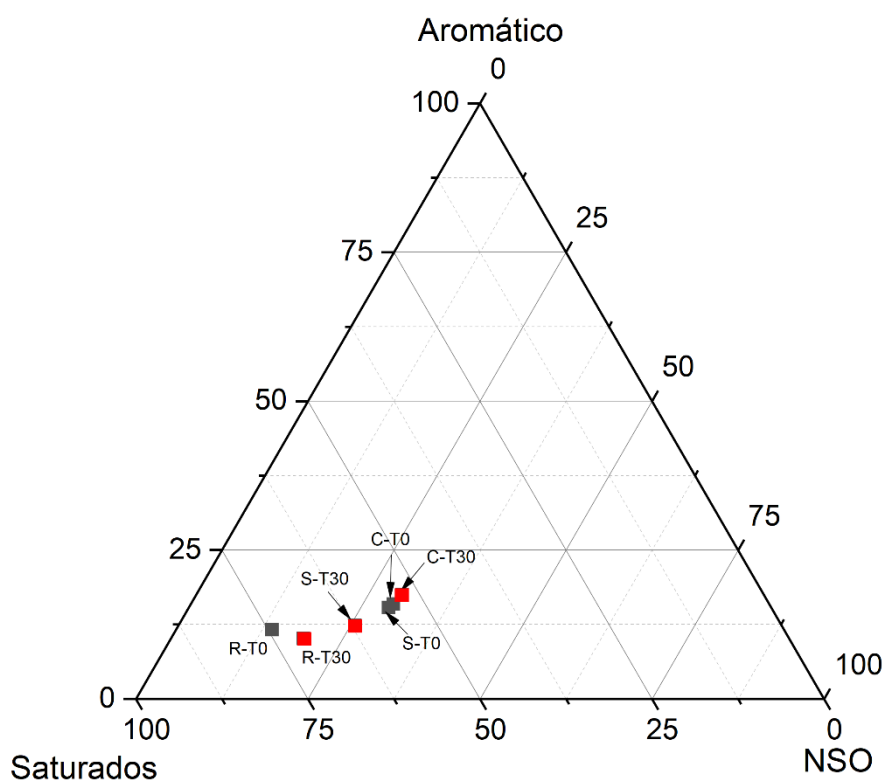


Figura 32. Diagrama ternário de Tissot representando a distribuição composicional dos óleos das bacias de Campos (C), Sergipe (S) e Recôncavo (R), nos tempos 0 (T0 – cor preta) e 30 dias (T30 – cor vermelha) de intemperismo, com base nas frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e NSO.

No óleo da Bacia de Campos, observou-se uma leve redução na fração saturada (de 54,6% para 52,5%) e um pequeno aumento na fração aromática (de 15,9% para 17,5%), enquanto a fração NSO manteve-se relativamente estável (de 29,5% para 30,0%). Segundo o diagrama de Tissot, esse perfil classifica o óleo na região parafínica, caracterizada pela predominância de saturados e baixa presença de compostos aromáticos. Após 30 dias, o óleo manteve essa classificação, com um deslocamento mínimo dentro da mesma região, apesar do leve aumento no teor da fração aromática.

O óleo da Bacia de Sergipe, também classificado como parafínico, apresentou aumento na fração saturada (de 55,6% para 62,0%) e redução nas frações aromática (de 15,3% para 12,3%) e NSO (de 29,1% para 25,7%). Esse comportamento pode ser atribuído à redução moderada de n-alcanos, conforme evidenciado no item 5.5.1.1, e à redução significativa de HPAs de anel baixo (item 5.5.1.2), o que resultou em um deslocamento do perfil composicional em direção a teores mais elevados de saturados. Esse enriquecimento em frações saturadas, especialmente aquelas de maior peso molecular, pode aumentar a viscosidade e o ponto de fluidez do óleo, dificultando sua dispersão na superfície aquática e limitando o acesso aos sítios ativos dos biossorventes, comprometendo, assim, a eficiência dos processos de remoção (ITOPF, 2011; ONYELUCHEYA *et al.*, 2014; SHANG *et al.*, 2023).

Já o petróleo da Bacia do Recôncavo foi o mais parafínico entre os analisados, com maior deslocamento para a fração saturada. Após o intemperismo, observou-se uma redução na fração saturada (de 74,4% para 70,6%) e nos compostos aromáticos (de 11,6% para 10,1%), enquanto a fração NSO aumentou (de 14,0% para 19,3%). Esse comportamento indica que, apesar das alterações composicionais, o petróleo manteve seu caráter marcadamente parafínico.

Esses resultados complementam a análise dos HPAs, evidenciando que o intemperismo promove não apenas a degradação seletiva de compostos aromáticos, mas também alterações significativas no balanço global das frações químicas dos petróleos. Tais mudanças impactam diretamente suas propriedades físicas e o desempenho em processos de sorção.

5.5.1.4 Alterações visuais e físicas da mancha de óleo

A análise visual da evolução das manchas de petróleo ao longo dos 30 dias de simulação em mesocosmos evidenciou alterações físico-químicas significativas, que influenciam diretamente o comportamento dos óleos frente a processos de resposta de derramamento de petróleo, como a sorção. Além de complementar as análises geoquímicas, essa avaliação visual permite identificar mudanças na morfologia, fluidez e agregação dos petróleos, parâmetros críticos para a eficiência de captura por biossorventes. Na Figura 33, as imagens mostram o aspecto dos óleos nos tempos iniciais (Tempo 0) e após 30 dias de exposição (Tempo 30), sob iluminação UV.

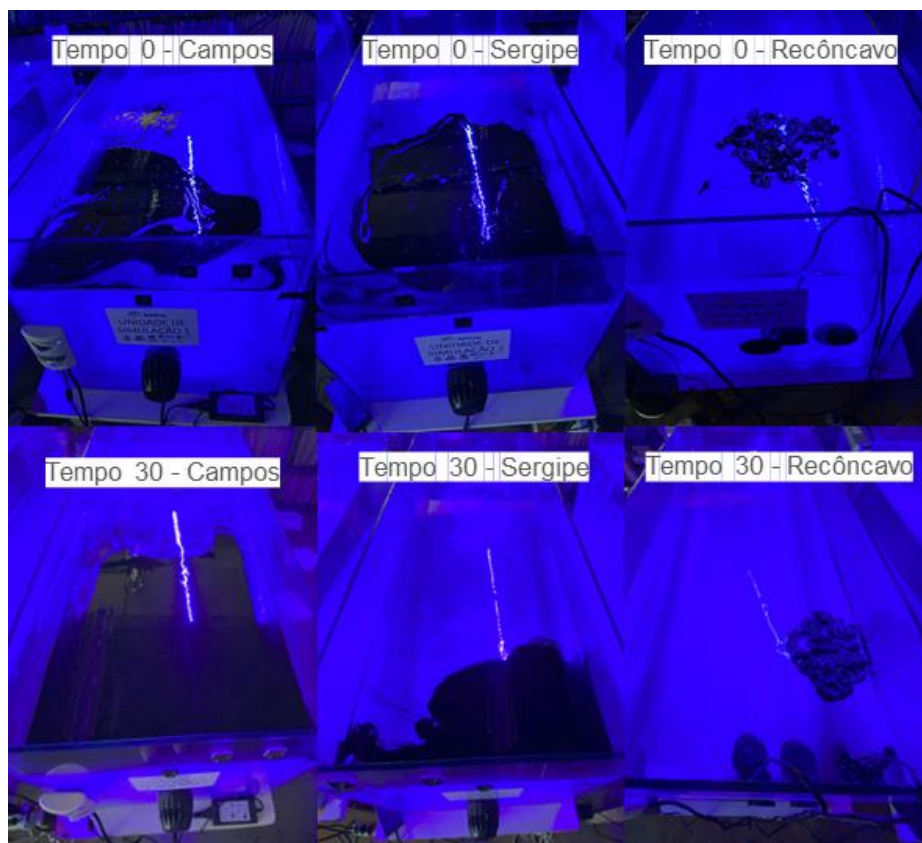


Figura 33. Evolução visual dos óleos das Bacias de Campos, Sergipe e Recôncavo durante o intemperismo em mesocosmos ao longo de 30 dias.

Para o óleo da Bacia de Campos (API 21,7), classificado como pesado segundo a OPEP, observou-se um aumento progressivo no espalhamento da mancha ao longo do tempo, mesmo apresentando características de um óleo com sinais prévios de biodegradação. No ponto inicial (Tempo 0), esse óleo exibe o menor ponto de fluidez entre os avaliados (-39°C) e baixa viscosidade, o que favorece seu espalhamento imediato sobre a superfície do mar após o derramamento. A velocidade com que isso ocorre está diretamente relacionada à sua fluidez e ao volume derramado, sendo que óleos menos viscosos se espalham mais rapidamente do que os mais viscosos (ITOPF, 2011). Ao longo do intemperismo, fenômenos como a evaporação de frações leves, a foto-oxidação indireta e a formação de emulsões instáveis, comuns em ambientes marinhos artificiais sob radiação UV (REYES *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2021), promovem o aumento da densidade e viscosidade (ITOPF, 2011; ONYELUCHEYA *et al.*, 2014). Ainda assim, após 30 dias de exposição, o petróleo de Campos se manteve visualmente fluido,

formando um filme homogêneo sobre a água, com baixa resistência ao escoamento. Apesar da perda de 29,29% de n-alcenos de cadeia curta, aumento da fração não resolvida (UCM) e enriquecimento leve em compostos oxidados e resinosos, sua viscosidade estimada permanece baixa.

O petróleo leve da Bacia de Sergipe (API 39,2) apresentou, inicialmente, alta fluidez e ampla dispersão superficial, características típicas de óleos com elevado grau API, ricos em hidrocarbonetos leves (C₅–C₁₅), com ponto de fluidez relativamente baixo (15 °C) e baixa viscosidade (ITOPF, 2011; FEDERICI; MINTZ, 2014; YANG *et al.*, 2022). Com o avanço do intemperismo, a mancha reduziu sua área de cobertura e se fragmentou em pequenas partículas, comportamento que favorece a dispersão ambiental, mas dificulta a remoção por biossorventes que atuam preferencialmente sobre manchas coesas. Como consequência, observou-se um aumento na viscosidade e na densidade relativa do resíduo (ITOPF, 2011). A morfologia do óleo de Sergipe sofreu mudanças mais pronunciadas ao longo dos 30 dias de exposição, com perda expressiva de HPAs leves (84,7%) e discreto aumento da fração não resolvida (UCM) e enriquecimento em frações saturadas, resultando na formação de massas pastosas, com deformação limitada e menor capacidade de espalhamento.

O óleo da Bacia do Recôncavo, apresentou desde os primeiros dias do experimento a formação de aglomerados flutuantes e estruturas granulares coesas, com alta viscosidade que se manteve até o final do período de intemperismo. Esse comportamento está associado ao seu elevado ponto de fluidez (36 °C), decorrente da presença predominante de hidrocarbonetos saturados de maior peso molecular, especialmente n-alcenos de cadeia longa, que reduzem significativamente a fluidez sob temperaturas tropicais moderadas (REYES, 2015; YANG *et al.*, 2022). Ao longo do intemperismo, observou-se uma leve perda na fração saturada e aumento substancial na fração de compostos NSO, resultando em um resíduo rígido, aderente e visualmente semissólido. A elevada coesão e a resistência à degradação desses resíduos impõem barreiras físicas importantes à atuação de biossorventes, dificultando a difusão das moléculas de petróleo até os sítios ativos do material sorvente e comprometendo a eficiência dos processos de remoção.

Essas observações reforçam que o intemperismo conduzido em mesocosmos resultou em petróleos com comportamentos físicos contrastantes, variando de manchas

fluidas e fragmentadas a aglomerados cristalizados, o que influencia diretamente os mecanismos de interação com materiais sorventes. A análise visual das manchas dos petróleos, integrada aos dados geoquímicos, mostrou-se uma ferramenta valiosa para interpretar o comportamento reológico dos óleos e suas implicações nos processos de sorção. O comportamento observado nos diferentes óleos corrobora com a literatura, que destaca os efeitos não lineares do intemperismo sobre a viscosidade, frequentemente mediados por processos simultâneos de evaporação, oxidação, agregação coloidal e cristalização de parafinas (ITOPF, 2011; FEDERICI; MINTZ, 2014; ONYELUCHEYA *et al.*, 2014).

5.5.2 Sorção dos óleos intemperizados pelas fibras

A Figura 34 apresenta a capacidade de sorção dos óleos crus e intemperizados pelas fibras de coco e de açaí, evidenciando o comportamento diferencial das fibras frente às mudanças composicionais dos petróleos induzidas pelo intemperismo. Os resultados mostraram que, entre os petróleos cru testados, o da Bacia de Sergipe foi o mais sorvido pelas fibras, seguido pelo da Bacia de Campos e, por fim, pelo petróleo do Recôncavo.

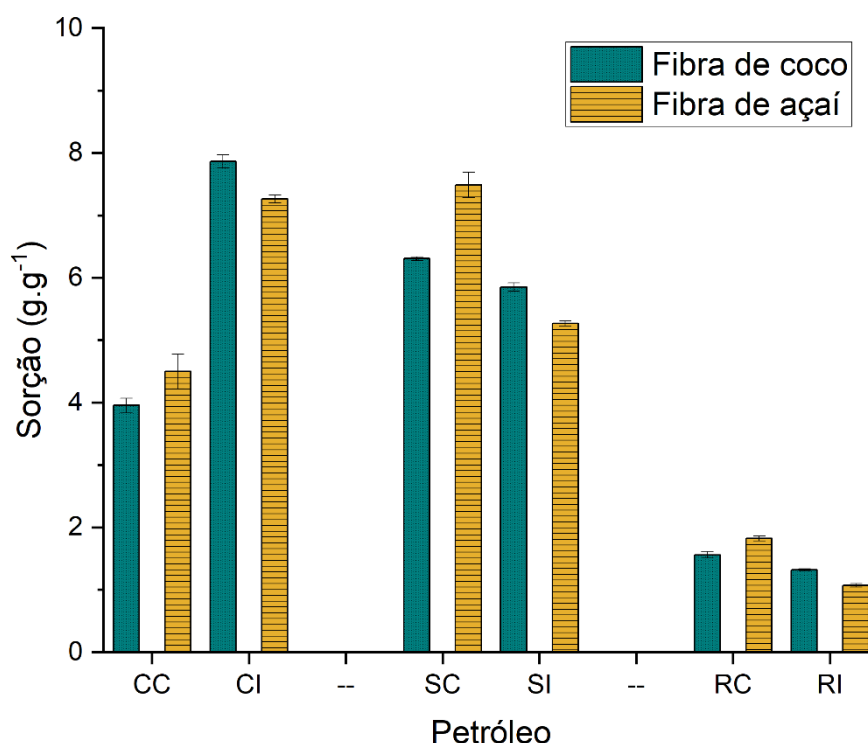


Figura 34. Capacidade de sorção de petróleo pelas fibras de coco e açai, para os diferentes óleos analisados nas condições cruas e intemperizadas. CC: Campos Cru; CI:

Campos Intemperizado; SC: Sergipe Cru; SI: Sergipe Intemperizado; RC: Recôncavo Cru; RI: Recôncavo Intemperizado.

Após o intemperismo, foi observado uma inversão parcial do padrão inicial, onde o petróleo da Bacia de Campos passou a ser o mais sorvido pelas fibras, comportamento atribuído não apenas à persistência de frações polares e aromáticas, mas também à sua menor viscosidade e maior fluidez residual em comparação aos demais óleos. A redução mais acentuada de n-alcenos no óleo de Campos resultou em um enriquecimento relativo em frações aromáticas persistentes, conferindo maior afinidade por superfícies lignocelulósicas, que interagem de forma eficaz com compostos aromáticos presentes nas fibras, por meio de interações π - π (HERNÁNDEZ-MONJE *et al.*, 2020). Além disso, os resultados demonstraram que o óleo de Campos manteve maior fluidez residual após o intemperismo, evidenciado pelas imagens dos mesocosmos, condição que favorece o transporte das frações adsorvíveis até os sítios ativos das fibras e maximiza o processo de sorção (OLIVEIRA *et al.*, 2021; SHANG *et al.*, 2023).

Hernández-Monje e colaboradores (2020) demonstraram que o tolueno, um composto aromático, é fortemente adsorvido em carvão ativado produzido a partir de casca de coco, enquanto n-alcenos (como o n-hexano) apresentam adsorção limitada. Comportamento semelhante foi observado experimentalmente por Martínez de Yuso *et al.* (2013), que verificaram que carvão ativado derivado de casca de amêndoa adsorveu mais tolueno do que n-hexano. Este resultado é atribuído à presença de superfícies ricas em estruturas aromáticas nos materiais sorventes, que promovem interações π - π fortes com compostos aromáticos. Este padrão de seletividade sortiva também foi consistente com os resultados observados no óleo da Bacia de Campos.

Por outro lado, o comportamento do óleo de Sergipe ilustra bem o papel combinado da composição e da fluidez. No estado cru, o óleo de Sergipe apresentou elevada capacidade de sorção, favorecida por sua alta fluidez e baixa viscosidade, características atribuídas à presença de uma fração significativa de n-alcenos leves e HPAs de 2–3 anéis. Estes compostos, de menor peso molecular, conferem mobilidade elevada ao petróleo, o que facilita a interação com os sítios ativos das fibras (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN *et al.*, 2005; KAKHRAMANLY; AZIZOV, 2014). Após o intemperismo, no entanto, o óleo de Sergipe sofreu redução acentuada dos aromáticos leves, enriquecimento das frações saturadas, além de aumento da viscosidade e perda de fluidez conforme evidenciado nas imagens dos mesocosmos (Figura 27). Este conjunto

de alterações resultou em menor mobilidade e menor fração de compostos sorvíveis, explicando a redução da sorção das fibras nesse petróleo.

Kakhramanly e Azizov (2014) identificaram que a massa específica do adsorvente, a temperatura e o tipo de óleo são fatores-chave no desempenho da sorção. Uma massa específica elevada compacta o material, reduzindo os poros e dificultando a penetração do óleo, o que exige maior tempo de contato. Além disso, a sorção de petróleo bruto aumenta com a elevação da temperatura de 2 °C a 50 °C, devido à redução da viscosidade. O mesmo foi observado por Wang, Zheng e Wang (2012), onde a baixa viscosidade facilitou o processo de retenção, especialmente em superfícies com alta rugosidade.

O óleo da Bacia do Recôncavo apresentou a menor capacidade de sorção em todas as condições, especialmente após o intemperismo, em função da predominância de n-alcanos de alto peso molecular e da formação de resíduos parafínicos coesos e cristalizados, que aumentaram a viscosidade e reduziram drasticamente a mobilidade molecular, limitando a penetração nos poros dos materiais lignocelulósicos (SHANG *et al.*, 2023).

Zhang *et al.* (2019b) relataram a adsorção eficiente de fenantreno, um composto aromático, em água utilizando nanotubos magnéticos de carbono (MCNMs), demonstrando que o processo é espontâneo, exotérmico e acompanhado de redução de entropia, além de permitir a recuperação e reutilização do adsorvente após pré-tratamento com n-hexano. No presente estudo, o fenantreno foi um dos compostos aromáticos mais abundantes identificados nos óleos analisados, o que reforça que as interações sortivas envolvendo este composto, amplamente favorecidas em sistemas com superfícies aromáticas e porosas, são relevantes para explicar parte do comportamento observado nos biossorventes avaliados.

A comparação entre as fibras revelou um comportamento equilibrado nos sistemas avaliados. Nos petróleos crus, não se observou uma diferença estatística na capacidade de sorção entre as fibras de coco e açaí, com exceção do óleo da Bacia de Sergipe, em que a fibra de açaí apresentou desempenho superior. Após o intemperismo, a fibra de coco aumentou o desempenho em relação à fibra de açaí, embora a diferença observada

tenha sido modesta, sem diferença estatisticamente significativa. Nos óleos do Recôncavo intemperizados, ambos os materiais apresentaram baixa capacidade de sorção.

Este comportamento diferencial entre as fibras pode ser explicado pela influência mútua entre as características estruturais dos bioabsorventes e a composição das frações de petróleo presentes em cada estágio. A fibra de açaí, com maior teor de celulose e presença de grupos carbonílicos e aromáticos, favorece a sorção de frações leves e móveis, especialmente n-alcenos leves e HPAs de 2–3 anéis, por meio de interações dipolo–dipolo, forças de *van der Waals* e, no caso dos compostos aromáticos, interações π – π (MARTÍNEZ DE YUSO *et al.*, 2013; HERNÁNDEZ-MONJE *et al.*, 2020). A maior fluidez dos petróleos crus facilita também a difusão intrapartícula e a ocupação dos sítios adsorptivos da fibra de açaí, cuja morfologia é particularmente favorável à retenção de moléculas pequenas.

Por sua vez, a fibra de coco, com elevado teor de lignina e morfologia altamente porosa e rugosa, fornece sítios ideais para a sorção de frações mais viscosas, aromáticas e coesas provenientes dos óleos intemperizados, por meio de interações π – π e retenção capilar. Além disso, a maior fluidez residual observada no petróleo de Campos, combinada com seu enriquecimento em frações aromáticas, favoreceu ainda mais a superioridade da fibra de coco na sorção dos petróleos intemperizados. Esses resultados reforçam que a eficiência sortiva dos bioabsorventes lignocelulósicos é fortemente condicionada tanto pela composição química e morfológica das fibras quanto pelo perfil composicional e pelas propriedades reológicas dos óleos em diferentes estágios de intemperismo, destacando a importância de uma abordagem integrada na avaliação desses sistemas.

Federici e Mintz (2014) realizaram uma revisão da literatura sobre o comportamento de sorção de petróleos com diferentes características físico-químicas (classificados como leves, médios e pesados, com base no grau API) em diversos materiais sorventes, incluindo fibras sintéticas e naturais. Os autores observaram que fibras naturais, como a de coco, apresentam capacidade de sorção considerada “justa”, variando entre 5 e 10 g·g⁻¹ para petróleos leves. De forma semelhante ao observado neste estudo, o petróleo leve da Bacia de Sergipe apresentou, inicialmente, a maior sorção entre os petróleos analisados.

Entretanto, os autores não avaliaram o desempenho dos sorventes frente a petróleos intemperizados. Na presente tese, após o intemperismo, que modificou significativamente a composição dos petróleos, o óleo mais sorvido passou a ser o da Bacia de Campos, classificado como pesado. Esses resultados reforçam que a eficiência de sorção depende tanto das propriedades do óleo quanto das características do material sorvente.

Devido à complexidade dos petróleos brutos, a caracterização por grupos de hidrocarbonetos (saturados, aromáticos, resinosos) é amplamente adotada, já que a análise por compostos individuais nem sempre é viável (GREATHOUSE *et al.*, 2017). No entanto, focar apenas em um grupo específico, como os HPAs ou os saturados, não é suficiente para representar o comportamento sortivo das fibras pelos petróleos reais, cuja composição química e propriedades físicas e reológicas (como viscosidade e fluidez) sofrem alterações significativas durante o intemperismo (YANG *et al.*, 2022). Por isso, torna-se fundamental uma abordagem integrada que relacione as transformações no óleo com a composição química e estrutural dos biossorventes, proporcionando uma compreensão mais realista da sorção em cenários ambientais complexos, como áreas costeiras e marinhas impactadas por derramamentos.

5.6.EFEITO DOS PRÉ-TRATAMENTOS NA EFICIÊNCIA DE SORÇÃO

Os ensaios de sorção de petróleo com fibras vegetais, após diferentes tipos de pré-tratamento, demonstraram uma melhoria expressiva na eficiência sortiva dessas biomassas. A Figura 35 mostra os valores médios de sorção ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) para as fibras de coco (FC) e açaí (FA) frente ao petróleo da Bacia de Campos, destacando o efeito dos pré-tratamentos convencionais (ácido, básico, térmico e mercerização/acetilação) e não convencionais (sonicação e biossurfactante).

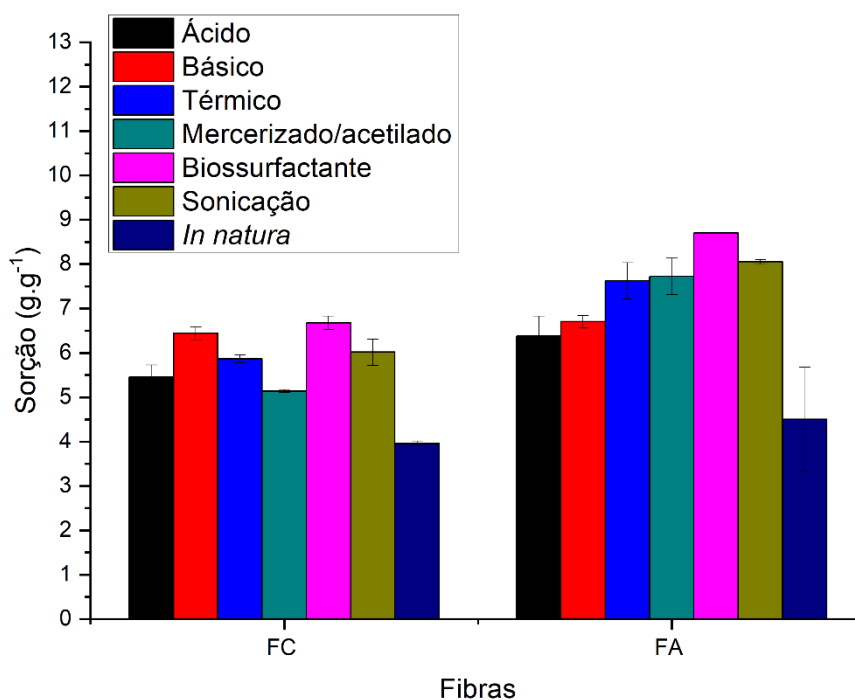


Figura 35. Capacidade de sorção de petróleo ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) das fibras de coco (FC) e de açaí (FA) após diferentes pré-tratamentos: ácido, básico, térmico, mercerização seguida de acetilação, biossurfactante, sonicação e *in natura* (sem pré-tratamento).

Todas as fibras pré-tratadas apresentaram desempenho superior às *in natura*. A fibra de açaí com biossurfactante obteve a maior sorção absoluta ($8,71 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), com aumento de 48,3% em relação ao estado da fibra *in natura*. Já na fibra de coco, o mesmo pré-tratamento gerou um ganho de 40,63% ($6,67 \pm 0,15 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) em relação à fibra sem pré-tratamento. Contudo, a análise estatística revela que, na fibra de coco, não houve diferença significativa entre os pré-tratamentos básico e com biossurfactante, nem entre os pré-tratamentos ácido e com sonicação. O pré-tratamento menos eficaz na fibra de coco foi o de mercerização/acetilação.

Na fibra de açaí, o teste estatístico demonstrou ausência de diferença significativa entre os pré-tratamentos com sonicação, mercerização/acetilação e térmico, sugerindo que esses métodos apresentaram desempenhos estatisticamente equivalentes. Por outro lado, os pré-tratamentos ácido e básico da fibra de açaí também não apresentaram diferença significativa entre si, embora tenham ficado entre os menores valores de sorção observados. Esses resultados indicam que não apenas os valores médios absolutos devem ser considerados, mas também sua relevância estatística, especialmente quando se trata de propor tecnologias escaláveis e reprodutíveis.

A correlação entre os resultados de sorção e as características físico-químicas das fibras tratadas foi evidente. A caracterização por MEV revelou aumento de rugosidade e abertura de poros após os pré-tratamentos que favorecem o aumento da sorção. As imagens de MEV das fibras pré-tratadas com biossurfactante, promoveram limpeza da superfície, abertura de canais e aumento da rugosidade, fatores que favorecem a sorção por mecanismos físico-capilares. A fibra de açaí, por exemplo, manteve grânulos de sílica em sua superfície após pré-tratamento com biossurfactante, mas exibiu maior exposição de microcanais e heterogeneidade morfológica, que são condições ideais para a interação com frações apolares e aromáticas do petróleo.

Os espectros de FTIR mostraram que o pré-tratamento com biossurfactante promoveu a exposição de grupos carbonílicos (C=O) e a redução de sinais associados a impurezas superficiais (CH₃, CH₂), sem adicionar cadeias alifáticas detectáveis, indicando atuação como agente de limpeza e não de funcionalização química direta. A banda de 1734 cm⁻¹ (C=O) foi intensificada nas amostras pré-tratadas, principalmente na fibra de açaí, o que indica maior disponibilidade de sítios polares para interação com hidrocarbonetos oxigenados do petróleo.

Entre os pré-tratamentos convencionais, os resultados se alinham à literatura. Zulbadli *et al.* (2018) observaram que o pré-tratamento ácido melhorou a sorção de óleo cru em fibras de kenaf e coco devido à remoção de compostos obstrutivos e abertura de canais capilares. Chan *et al.* (2018) relataram aumento na adsorção de corantes com fibras de dendê tratadas com NaOH, efeito semelhante ao observado na fibra de coco deste estudo. A mercerização seguida de acetilação, embora descrita por Cardoso *et al.* (2021) como técnica eficaz para introdução de grupos oleofílicos, apresentou eficiência inferior na presente tese, em comparação aos outros pré-tratamentos, especialmente na fibra de coco, possivelmente por colapso estrutural ou redução de sítios ativos. O pré-tratamento térmico, como reportado por Mohammed e Chong (2014), também mostrou aumento da exposição superficial e do potencial sortivo nas cascas de banana.

O pré-tratamento com biossurfactante, no entanto, foi o que apresentou melhor desempenho sortivo geral, especialmente na fibra de açaí. Este resultado é altamente relevante, considerando que biossurfactantes são moléculas anfífilas de origem microbiana, biodegradáveis, com baixa toxicidade, e alinhadas aos princípios da química verde (SÁNCHEZ-MUÑOZ *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2016). Sua aplicação promove

a remoção de ceras, lignina residual e compostos hidrofóbicos, facilitando a exposição de sítios ativos sem a necessidade de reagentes agressivos (SÁNCHEZ-MUÑOZ *et al.*, 2022).

Embora o pré-tratamento com biossurfactante tenha apresentado o melhor desempenho nas fibras avaliadas neste estudo, sua aplicação voltada especificamente à sorção de contaminantes ainda é pouco explorada na literatura. A maior parte dos trabalhos com surfactantes, incluindo biossurfactantes, concentra-se em processos de hidrólise enzimática ou na melhoria da acessibilidade da biomassa para produção de açúcares fermentescíveis, e não diretamente para fins de sorção. Apesar dessa lacuna, um estudo foi identificado utilizando biossurfactante do tipo glicolípido (como rhamnolípdeos) aplicados a fibras lignocelulósicas (TONG *et al.*, 2017). Diferentemente desses trabalhos, o presente estudo empregou um biossurfactante do tipo lipopeptídeo, obtido a partir de substrato agroindustrial (licuri), uma abordagem que reforça seu alinhamento com os princípios da química verde e da economia circular, ao valorizar resíduos e reduzir o impacto ambiental do processo de modificação da biomassa. Tong *et al.* (2017) aplicaram o rhamnolípido em palha de milho e observaram a sorção de fenantreno (hidrocarboneto policíclico aromático) 5 vezes maior na fibra pré-tratada em relação à fibra sem a modificação.

Bhattacharjee, Kuila e Mazumder (2024) modificaram o pó de coco utilizando o surfactante catiônico sintético DTAB (brometo de dodecil trimetilamônio). Embora o surfactante seja sintético e não se enquadre nos princípios da química verde, ao contrário da abordagem adotada neste estudo, os autores observaram alta eficiência na remoção do corante aniônico azul ácido 185 (AB 185). A capacidade de remoção aumentou de 70,1% (pó de coco *in natura*) para 98,4% após a modificação, evidenciando o elevado potencial dos surfactantes na modificação de fibras lignocelulósicas para aplicações em sorção. De forma semelhante, Zhou *et al.* (2012) avaliaram a remoção de fenantreno utilizando turfa modificada com surfactante de amônio quaternário (também um surfactante sintético) e observaram um aumento significativo na capacidade de adsorção do material. Esses resultados reforçam a eficácia da funcionalização superficial com agentes tensoativos, ainda que apontem para a necessidade de soluções mais sustentáveis, como o uso de biossurfactantes, visando à redução dos impactos ambientais.

A Tabela 13 apresenta uma comparação entre os valores de capacidade de sorção de diferentes materiais lignocelulósicos, incluindo os obtidos na presente tese e os reportados na literatura. Embora os resultados obtidos na presente tese demonstrem valores expressivos de sorção, é importante destacar que a comparação direta entre os estudos é limitada, dado que as metodologias empregadas, as condições experimentais e os sorvatos utilizados variam significativamente entre os trabalhos. Por exemplo, enquanto alguns autores utilizaram compostos orgânicos específicos como benzeno, tolueno e fenol, o presente estudo focou na remoção de petróleo cru real, oriundo da Bacia de Campos, em meio salino, o que representa um cenário de maior complexidade e aplicabilidade ambiental.

Tabela 13. Desempenho de biomateriais na sorção de compostos hidrocarbonetos e derivados: influência do tipo de fibra e pré-tratamento.

Fibras	Pré-tratamento	Sorvato	Sorção (g.g ⁻¹)	Referência
Fibra de coco natural	-	Óleo de motor	0,58	KHAN <i>et al.</i> (2004)
Folhas de palmeiras	-	Óleo cru (Malasia)	0,6457	SIDIK <i>et al.</i> (2012)
Folhas de palmeiras	Ácido láurico (1M)	Óleo cru (Malasia)	1,179	SIDIK <i>et al.</i> (2012)
Fibra de sumaúma	Acetilação	Gasolina	65	WANG <i>et al.</i> (2013)
Fibra de juta	-	Óleo cru	7,12	SHANG <i>et al.</i> , 2016
Espigas de milho	-	Óleo cru	2,08	NWADIOGBU <i>et al.</i> (2016)
Espigas de milho	Acetilação	Óleo cru	2,50	NWADIOGBU <i>et al.</i> (2016)
Cascas de bananas	-	Óleo cru	5,31	EL-DIN <i>et al.</i> (2018)
Caroço do açaí	Pirólise (carvão ativado)	Fenol (composto orgânico tóxico)	0,133	RIBEIRO <i>et al.</i> (2018)
Fibra de coco	-	Benzeno	0,225	LUIS-ZARATE <i>et al.</i> (2018)
Fibra de coco	-	Tolueno	0,096	LUIS-ZARATE <i>et al.</i> (2018)
Fibra de coco	-	Naftaleno	0,005	LUIS-ZARATE <i>et al.</i> (2018)
Fibra de coco	Carvão ativado	Óleo cru (não especifica qual)	4,86	ABEL; HAVOR; OSERIBHO (2020)
Fibras açaí	Biocompósito de poliuretano	Óleo de cozinha	9,5	MARTINS <i>et al.</i> (2021)

Caroço de açaí	-	Corantes orgânicos tóxicos	0,02139	LOBO <i>et al.</i> (2022)
Caroço de açaí	Ácido	Corantes orgânicos tóxicos	0,02189	LOBO <i>et al.</i> (2022)
Caroço de açaí	Básico	Corantes orgânicos tóxicos	0,02213	LOBO <i>et al.</i> (2022)
Casca de banana	Biochar - pirólise	Diesel	5,34	URGEL <i>et al.</i> (2024)
Frutos vazios de palma	Carvão ativado modificado com ácido láurico	Petróleo bruto	2,71	UKPONG <i>et al.</i> (2024)
Fibras de coco	Carvão ativado modificado com ácido láurico	Petróleo bruto	4,86	UKPONG <i>et al.</i> (2024)
Fibra de coco	-	Petróleo cru (Bacia de Campos)	3,96	Presente tese
Fibra de coco	Ácido	Petróleo cru (Bacia de Campos)	5,46	Presente tese
Fibra de coco	Básico	Petróleo cru (Bacia de Campos)	6,44	Presente tese
Fibra de coco	Mercerização/ac etilação	Petróleo cru (Bacia de Campos)	5,14	Presente tese
Fibra de coco	Térmico	Petróleo cru (Bacia de Campos)	5,86	Presente tese
Fibra de coco	Sonicação	Petróleo cru (Bacia de Campos)	6,02	Presente tese
Fibra de coco	Biossurfactante	Petróleo cru (Bacia de Campos)	6,68	Presente tese
Fibra de açaí	-	Petróleo cru (Bacia de Campos)	4,50	Presente tese
Fibra de açaí	Ácido	Petróleo cru (Bacia de Campos)	6,38	Presente tese
Fibra de açaí	Básico	Petróleo cru (Bacia de Campos)	6,70	Presente tese
Fibra de açaí	Mercerização/ac etilação	Petróleo cru (Bacia de Campos)	7,73	Presente tese
Fibra de açaí	Térmico	Petróleo cru (Bacia de Campos)	7,62	Presente tese
Fibra de açaí	Sonicação	Petróleo cru (Bacia de Campos)	8,06	Presente tese
Fibra de açaí	Biossurfactante	Petróleo cru (Bacia de Campos)	8,71	Presente tese

Ainda assim, observa-se que as fibras de coco e açaí avaliadas nesta pesquisa apresentaram desempenho superior ou comparável ao de diversos materiais amplamente estudados. A fibra de açaí sem pré-tratamento, por exemplo, atingiu capacidade de sorção de $4,50 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, superando significativamente os valores relatados para fibras naturais como

espiga de milho ($2,08 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) e fibra de coco ($0,58 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) (KHAN *et al.*, 2004), mesmo considerando que muitos desses estudos utilizaram óleos menos complexos ou diferentes condições de ensaio. Além disso, os pré-tratamentos aplicados às fibras neste estudo, sobretudo o com biossurfactante, resultaram em incrementos notáveis na sorção, com destaque para a fibra de açaí tratada com biossurfactante, que alcançou $8,71 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, um valor significativo para materiais lignocelulósicos naturais aplicados à sorção de petróleo.

Esses dados indicam que, apesar das limitações de comparação, os bio sorventes desenvolvidos na presente tese exibem elevado potencial para aplicação em cenários reais de derramamento de petróleo em ambientes marinhos. A boa performance sortiva das fibras, mesmo em meio salino, reforça sua viabilidade técnica e sustentabilidade como alternativa aos sorventes sintéticos, especialmente considerando a origem residual e abundância dessas biomassas no Brasil.

A partir desses resultados, a presente pesquisa preenche duas lacunas importantes na literatura científica: o uso da fibra de açaí como bio sorvente de petróleo, e a aplicação de biossurfactantes como pré-tratamento com foco na sorção de petróleo. A combinação desses dois elementos resultou no melhor desempenho sortivo do estudo, com validação estatística, morfológica (via MEV) e funcional (via FTIR). Assim, a fibra de açaí tratada com biossurfactante representa não apenas o maior resultado absoluto em capacidade de sorção, mas também uma alternativa inovadora, ambientalmente limpa e viável para aplicações em biorremediação de áreas contaminadas por petróleo.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa evidenciaram a eficiência das fibras lignocelulósicas de coco e açaí, na remoção de petróleo em ambiente marinho simulado. A partir dos testes realizados em micro e mesoescala, foi possível constatar que ambas as fibras apresentam elevado potencial sortivo, com destaque para a fibra de açaí, que, apesar de ainda pouco explorada na literatura, demonstrou desempenho equivalente ou superior ao da fibra de coco, especialmente após o pré-tratamento com biossurfactante.

Os testes de adsorção com fibras *in natura*, conduzidos com base em planejamento fatorial fracionado, permitiram identificar os principais fatores que influenciam o processo de remoção de óleo. A dose do adsorvente, a concentração do adsorvato e o

tempo de contato se mostraram estatisticamente significativos, enquanto o pH e a salinidade não apresentaram influência relevante.

O ajuste dos dados cinéticos e de equilíbrio indicou que a sorção é bem representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo a ocorrência de quimissorção entre o adsorvato e os grupos funcionais das fibras. Os dados de equilíbrio ajustaram-se ao modelo de Langmuir, indicando adsorção em monocamada e uma distribuição predominantemente homogênea dos sítios ativos nas superfícies adsortivas. Quanto à reutilização dos bioissorventes, observou-se que a fibra de açaí apresentou maior estabilidade ao longo dos ciclos, com desempenho mais consistente tanto na sorção quanto na dessorção, enquanto a fibra de coco exibiu maior variabilidade. Mesmo com a adoção de uma estratégia de regeneração exclusivamente mecânica, sem o uso de reagentes químicos, os materiais demonstraram viabilidade para aplicações práticas.

O pré-tratamento com biossurfactante, produzido a partir do resíduo agroindustrial de licuri, representou uma das contribuições mais inovadoras da tese. Esse pré-tratamento promoveu alterações superficiais relevantes que favoreceram a interação seletiva com o óleo, resultando em desempenho superior em comparação aos pré-tratamentos convencionais (ácido, alcalino, térmico e mercerização). Além de técnica e ambientalmente promissora, essa abordagem contribui para a valorização de resíduos regionais, alinhando-se aos princípios da sustentabilidade e da economia circular. No entanto, recomenda-se a realização de caracterizações adicionais nas fibras tratadas com biossurfactante, a fim de compreender melhor as modificações estruturais e químicas responsáveis pelo aumento da afinidade com o petróleo, em relação aos demais pré-tratamentos avaliados.

A caracterização geoquímica dos óleos utilizados, tanto em sua forma bruta quanto após o intemperismo, foi essencial para compreender o desempenho das fibras diante de compostos com diferentes níveis de complexidade e degradação. Observou-se que a composição dos petróleos influencia diretamente a eficiência de sorção. O óleo mais leve, em seu estado cru, apresentou maior removibilidade, contudo, após o processo de intemperismo simulado, o óleo mais pesado demonstrou melhor desempenho de remoção. A realização dos testes em tanques de mesoescala, com simulação de turbulência em ambiente marinho, representou um avanço metodológico importante em relação à maioria

dos estudos disponíveis, que geralmente conduzem o intemperismo do petróleo apenas para aplicação em ensaios de bancada.

O mesmo pode ser afirmado em relação aos testes de sorção. A maioria dos estudos disponíveis na literatura é realizada em escala de bancada, entretanto, a escala influencia diretamente o desempenho dos materiais adsorventes. A abordagem em mesoescala adotada na presente tese permite uma avaliação mais realista da viabilidade de aplicação das fibras em condições operacionais semelhantes às de derramamentos reais, favorecendo a escolha mais adequada da técnica e do material a ser utilizado como sorvente de petróleo.

Os achados desta pesquisa ganham especial relevância diante do avanço da exploração petrolífera na Margem Equatorial brasileira, região que abriga ecossistemas costeiros sensíveis e apresenta desafios logísticos para resposta a emergências ambientais. A demonstração da eficiência das fibras de coco e, especialmente, da fibra de açaí (um recurso regional ainda pouco explorado) como bioadsorventes sustentáveis, oferece uma alternativa tecnicamente viável e ambientalmente adequada para a contenção e remoção de petróleo em cenários de derramamento. A adoção de pré-tratamentos com biossurfactantes produzidos a partir de resíduos agroindustriais locais, como o licuri, reforça o potencial de integração entre inovação tecnológica, valorização de resíduos e economia circular. Tais soluções são particularmente estratégicas para a Margem Equatorial, onde a ausência de infraestrutura e a dificuldade de acesso exigem tecnologias de baixo custo, alta eficiência e compatibilidade com as condições ambientais da região. Assim, os resultados desta tese contribuem de forma prática e científica para o desenvolvimento de respostas mais eficazes e sustentáveis aos riscos ambientais associados à intensificação da exploração de petróleo nessa nova fronteira energética do Brasil.

Além disso, essa tese preencheu lacunas importantes na literatura ao introduzir o uso da fibra de açaí como bioadsorvente de petróleo, investigar o comportamento da sorção em óleos intemperizados com base em dados geoquímicos, ampliar a escala experimental com simulações em tanques e propor, de forma pioneira, a aplicação de pré-tratamentos com biossurfactantes em fibras vegetais para fins de resposta ao derramamento de petróleo em ambientes marinhos.

Diante dos resultados promissores, recomenda-se que estudos futuros explorem a aplicação das fibras tratadas com biossurfactantes, que apresentaram o melhor desempenho em sorção, frente a diferentes tipos de petróleo, incluindo óleos crus e intemperizados, ampliando a avaliação para amostras com distintas composições e características físico-químicas. Sugere-se, ainda, que a análise dos fatores que influenciam o processo de remoção do óleo seja conduzida utilizando exclusivamente as fibras modificadas com biossurfactante, a fim de permitir uma comparação detalhada dos ganhos promovidos por esse pré-tratamento em relação às fibras *in natura*. Além disso, é essencial aprofundar a investigação dos mecanismos de sorção associados a essa modificação, por meio de estudos cinéticos e de equilíbrio que avaliem o ajuste aos modelos cinéticos e de isothermas de adsorção, bem como com o uso de técnicas complementares de caracterização físico-química mais refinadas. Também se recomenda a realização de análises geoquímicas específicas do óleo retido nas fibras, a fim de identificar quais compostos, entre hidrocarbonetos saturados e aromáticos interagem efetivamente com os grupos funcionais disponíveis nas superfícies das fibras. Essas informações permitirão compreender com maior profundidade os mecanismos seletivos de remoção promovidos por esses biossorventes, contribuindo para o aperfeiçoamento de seu uso em sistemas reais de contenção de petróleo.

Os resultados desta tese resultaram na elaboração de três artigos científicos e uma patente. Até o momento, dois artigos foram submetidos: *Application of Raw Coconut Fibers for Petroleum Removal: Experimental Insights from Micro-Scale, Meso-Scale, and Field Trials*, à revista *Journal of the Brazilian Chemical Society*; e *Bio-Based Sorbents for Marine Oil Spill Remediation: Advances in Modification, Circularity, and Waste Valorization*, à revista *Resources*. O terceiro artigo, intitulado *Influence of Weathering on the Sorption of Petroleum Oils by Bio-Based Sorbents from Coconut and Açaí Fibers*, encontra-se em fase de finalização, enquanto um quarto manuscrito está em desenvolvimento. A patente, por sua vez, está em processo de reivindicação.

REFERÊNCIAS

ABBAS, M.; AHMED, D.; QAMAR, M. T.; IHSAN, S.; NOOR, Z. I. Optimization of ultrasound-assisted, microwave-assisted and Soxhlet extraction of bioactive compounds from *Lagenaria siceraria*: A comparative analysis, *Bioresource Technology Reports*, v. 15, p. 100746, 2021.

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.

ABDELWAHAB, O.; THABET, W. M.; NASR, S. M.; NAFEA, S. Oil Spill Cleanup Using Chemically Modified Natural Fibers: Trial for Practical Application. *Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries*, Cairo, v. 25, n. 2, p. 457-464, abr. 2021.

ABEL, U. A.; HABOR, G. R.; OSERIBHO, O. I. Adsorption studies of oil spill clean-up using coconut coir activated carbon (CCAC). *American Journal of Chemical Engineering*, v. 8, n. 2, p. 27–34, 2020

ADOFO, Y. K.; NYANKSON, E.; AGYEI-TUFFOUR, B. Dispersants as an oil spill clean-up technique in the marine environment: A review. *Heliyon*, [S.l.], v. 8, n. 8, e10153, 2022.

AHMAD, A. A.; AHMAD, M. A.; ALI, U. F. M.; KEN, K. Gasification char residues management: assessing the characteristics for adsorption application. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 16, n. 9, 104993, 2023.

AHMED, S.; JANASWAMY, S. Lignocellulose-enriched aerogels: Towards developing biomass-based sustainable and environmental sorbents for oil spill management. *Industrial Crops and Products*, Amsterdam, v. 214, 119001, 2025.

ALAA, E. G.; AMER, A. A.; MALSH, G.; HUSSEIN, M. Study on the use of banana peels for oil spill removal, *Alexandria Engineering Journal*, v. 57, p. 2061-2068, 2018.

AL-MUHTASEB, R.; BHAGYARAJ, S.; CHEHIMI, M. M.; KRUPA, I. Adsorptive removal of emulsified crude oil from produced water using modified biowaste: its kinetics and thermodynamic study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 22, p. 9033-9048, 2025.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013

ALHASSANI, W.; ALHOGBI, B. G.; HUSSEIN, M. A.; EL-SHAHAWI, M. S. S. Exploring the potential of recycled polyethylene terephthalate—lignocellulose/carbon nanotube–graphene nanosheets an efficient extractor for oil spill. *Processes*, v. 12, n. 11, p. 2437, 2024

ALJEBOREE, A. M.; ALKAIM, A. F.; ALSULTANY, F. H.; ISSA, S. K. Highly reusable nano adsorbent based on clay-incorporated hydrogel nanocomposite for cationic dye adsorption. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 35, p. 1165–1186, 2025.

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*, [S. l.], v. 50, n. 11, p. 1340–1346, 2005.

ANJOS, R. B.; HILÁRIO, L. S.; JUVINIANO, H. B. M.; SILVA, D. R. Crude oil removal using *Calotropis procera*. *BioResources*, v. 15, n. 3, p. 5246-5263, 2020.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Brasil. Painel Dinâmico da Produção de Petróleo e Gás Natural. Power BI, [s.d.]. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZjZhZDliMTYtOWIyZi00OGY5LWJkYzItOTQ1MzFjZGMzMjZlZmNkIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTExNGFmY2FkYzIxMzYyJ9>. Acesso em: 27 jun. 2025.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Plano Decenal de Expansão de Energia 2032. Rio de Janeiro: ANP, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/planos-decenais>

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural - Margem Equatorial. Rio de Janeiro: ANP, 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp>

ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}. *Journal of Chemical Thermodynamics*, [S. l.], v. 43, n. 7, p. 997–1010, 2011.

ANUZYTE, E.; VAISIS, V. Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement. *Energy Procedia*, [S. l.], v. 147, p. 295–300, 2018.

APAYDIN-VAROL, E.; UZUN, B. B.; ÖNAL, E.; PÜTÜN, A. E. Synthetic fuel production from cottonseed: Fast pyrolysis and a TGA/FT-IR/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 83–90, jan. 2014.

ARAGÃO, L. H. A.; SANTOS, M. J. F.; GURGEL, A. M.; SANTOS, M. O. S.; NEPOMUCENO, M. M.; GURGEL, I. G. D. Instruments for assessing the impacts of oil spills: an integrated

approach to health, the environment and the socioeconomic profile of exposed areas. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 41, e00228723, 2025.

ARAFAT, H.; FRANZ, M.; PINTO, N. Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. *Langmuir*, v. 15, n. 18, p. 5997-6003, 1999.

ASADPOUR, R. et al. Acetylation of oil palm empty fruit bunch fiber as an adsorbent for removal of crude oil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 12, p. 11740–11750, 2016.

ATIGHI, M.; AHMADI, H.; HAJI, A.; HASANZADEH, M. Modified corn husk waste as an efficient biosorbent for removal of organic dyes from aqueous solution. *Cellulose, Cham*, v. 32, n. 4, 2025.

A TRIBUNA. Óleo no mar de Aracruz mobiliza equipes ambientais. 2024. Disponível em: <https://www.atribuna.com.br>. Acesso em: 8 jul. 2025.

AZEVEDO, A. R. G. de; MARVILA, M. T.; TAYEH, B. A.; CECCHIN, D.; PEREIRA, A. C.; MONTEIRO, S. N. Technological performance of açaí natural fibre reinforced cement-based mortars. *Journal of Building Engineering*, v. 33, 101675, jan. 2021.

BANERJEE, Shashwat S.; JOSHI, Milind V.; JAYARAM, Radha V. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust. *Chemosphere*, [S.l.], v. 64, p. 1026–1031, 2006.

BARRAGAN, O. L. V. Caracterização geoquímica de óleos da América. 107 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Ambiental) – Instituto de Geociência, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

BASKAR, Arun V. et al. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Science of The Total Environment*, v. 822, art. 153555, 20 maio 2022.

BEZERRA, V. S.; FREITAS-SILVA, O.; DAMASCENO, L. F. Açaí: produção de frutos, mercado e consumo. II Jornada Científica EMBRAPA, 2016.

BHAGYA, N. P.; PRASHANTH, P. A.; RAVEENDRA, R. S.; SATHYANARAYANI, S.; ANANDA, S. NAGABHUSHANA, B. M.; NAGABHUSHANA, H. Adsorption of hazardous cationic dye onto the combustion derived SrTiO₃ nanoparticles: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v.4, n. 1, p. 68-74, 2016.

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.

BHATTACHARJEE, S.; KUILA, S. B.; MAZUMDER, A. Surfactant-modified coconut coir powder (SMCCP) as a low-cost adsorbent for the treatment of dye-contaminated wastewater: parameters and adsorption mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, [S. l.], 21 jun. 2024.

BHARDWAJ, A.; BANSAL, M.; GARIMA; WILSON, K.; GUPTA, S.; DHANAWAT, M. Lignocellulose biosorbents: unlocking the potential for sustainable environmental cleanup. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 294, 139497, mar. 2025.

BOUBLIA, Abir et al. Zinc chloride-assisted activation of açai biomass for herbicide removal: Insights from adsorption and molecular modeling. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 188, p. 385–397, ago. 2024.

BRAINER, M. S. de C. P. Coco: Produção e Mercado. *Caderno Setorial Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste - ETENE*, Banco do Nordeste, n. 206, 13f. 2021.

BRETHAUER, S.; SHAHAB, R.; STUDER, M. H. Impacts of biofilms on the conversion of cellulose. *Applied Microbiology and Biotechnology*, [S. l.], v. 104, n. 12, p. 5201–5212, jun. 2020.

BUNDHOO, Zumar M. A. Microwave-assisted conversion of biomass and waste materials to biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [S. l.], v. 82, n. September 2017, p. 1149–1177, 2018.

BUI, H.; SEBAIBI, N.; BOUTOUIL, M.; LEVACHER, D. Determination and review of physical and mechanical properties of raw and treated coconut fibers for their recycling in construction materials. *Fibers*, v. 8, n. 6, p. 37, 2020.

CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. De S.; ROCHA, M. S. R. dos S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; GOMES, M. A. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. *Engevista*, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 99, 2017.

CAO, X.; GUO, X.; XIAO, T.; JIA, W.; LIU, X.; LI, C.; ZHANG, H.; FATEHI, P.; SHI, H. Superhydrophobic biomass-based aerogel fabricated in lithium bromide trihydrate for oil adsorption. *Separation and Purification Technology*, v. 354, p. 129421, 19 fev. 2025.

CARDOSO, C. K. M.; MATTEDI, S.; LOBATO, A. K. de C.; MOREIRA, Í. T. A. Remediation of petroleum contaminated saline water using value-added adsorbents derived from waste coconut fibres. *Chemosphere*, [S. l.], v. 279, p. 130562, 2021.

CETESB. Conheça os diferentes tipos de água, 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/blog/2017/03/20/conheca-os-diferentes-tipos-de-agua/>. Acesso em: 06 de maio de 2022.

CHAN, C. M.; CHIN, S. X.; CHOOK, S. W.; CHIA, C. H.; ZAKARIA, S. Combined mechanical-chemical pre-treatment of oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers for adsorption of methylene blue (MB) in aqueous solution. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 22, n.6, p. 1007–1013, 2018.

CHANG, H. K.; ASSINE, M. L.; CORRÊA, F. S.; TINEN, J. S.; VIDAL, A. C.; KOIKE, L. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, n. 2, p. 29-46, 2008. DOI: 10.25249/0375-7536.2008382S2946

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, mar. 2016.

CLAYTON, C. Petroleum geology: chemical and physical properties. In: SELLEY, R. C.; COCKS, L. R. M.; PLIMER, I. R. (ed.). *Encyclopedia of Geology*. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 248–260. ISBN 9780123693969. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00246-X>. Acesso em: 08 jul. 2025.

COELHO, R. S.; SOARES, L. C.; ADARME, O. F. H.; MAIA, L. C.; COSTA, C. S. D.; GUIBAL, E.; GURGEL, L. V. A. A review on advances in the use of raw and modified agricultural lignocellulosic residues in mono- and multicomponent continuous adsorption of inorganic pollutants for upscaling technologies. *Polymers*, v. 17, n. 7, p. 953, 2025.

CORDEIRO, L. N. P. et al. Caracterização da cinza de caroço de açaí residual para adição ao concreto. *Ambiente Construído*, v. 19, n. 1, p. 7–18, jan./mar. 2019

CREA-ES. Crea-ES participa da força-tarefa para conter manchas de óleo no litoral capixaba. 2024. Disponível em: <https://creaes.org.br>. Acesso em: 8 jul. 2025.

DANIEL, A. B.; ZAHIR, E.; ASGHAR, M. A. On the practicability of a new bio sorbent: Lasani sawdust and coconut coir for cleanup of oil spilled on water. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 40, n. 8, p. 1143–1154, 2019.

DAVOODI, S. M.; TAHERAN, M.; BRAR, S. K.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; MARTEL, R. Hydrophobic dolomite sorbent for oil spill clean-ups: kinetic modeling and isotherm study. *Fuel*, v. 251, p. 57–72, 2019.

DEL BUBBA, Massimo; et al. Physicochemical properties and sorption capacities of sawdust-based biochars and commercial activated carbons towards ethoxylated alkylphenols and their phenolic metabolites in effluent wastewater from a textile district. *Science of the Total Environment*, [S. l.], v. 708, p. 135217, 2020.

DEUS JUNIOR, J. O.; OLIVEIRA, K. F. S.; FRANCO, F. I. A.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOUSA, M. A. S. B.; BRAGA, R. M. Adsorption and flotation in one step: A new method for treating petroleum wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 373, 123553, 2025.

DIN, N. A. S.; LIM, S. J.; MASKAT, M. Y.; ZAINI, N. A. M. Bioconversion of coconut husk fibre through biorefinery process of alkaline pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 11, p. 815–826, 2021.

DIRAKI, A.; MACKEY, H. R.; McKAY, G.; ABDALA, A. Removal of emulsified and dissolved diesel oil from high salinity wastewater by adsorption onto graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 3, 103106, 2019.

DO, N. H. N.; LUU, T. P.; THAI, Q. B.; LE, D. K.; CHAU, N. Do Q.; NGUYEN, S. T.; LE, P. K.; PHAN-THIEN, N.; DUONG, H. M. Advanced fabrication and application of pineapple aerogels from agricultural waste. *Materials Technology*, [S. l.], v. 35, n. 11–12, p. 807–814, 2020.

DONG, T.; WANG, F.; XU, G. Sorption kinetics and mechanism of various oils into kapok assembly. *Marine Pollution Bulletin*, v. 91, n. 1, p. 230-237, 2015.

DOSHI, B.; SILLANPÄÄ, M.; KALLIOLA, S. A review of bio-based materials for oil spill treatment. *Water Research*, v. 135, p. 262–277, 2018.

DUARTE, C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; DE MARTINI, T. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

DURAN, R.; CRAVO-LAUREAU, C. Fate and transport of petroleum hydrocarbons in marine ecosystems and potential bioremediation technologies. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 40, n. 6, p. 814–830, 2016.

EL-DIN, G. A.; AMER, A. A.; MALSH, G.; HUSSEIN, M. Study on the use of banana peels for oil spill removal. *Alexandria Engineering Journal*, v. 57, n. 3, p. 2061–2068, set. 2018.

ELFALEH, I.; ABBASSI, F.; HABIBI, M.; AHMAD, F.; GUEDRI, M.; NASRI, M.; GARNIER, C. A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. *Results in Engineering*, v. 19, 102171, set. 2023.

EL GHERIANY, I. A.; EL SAQA, F. A.; AMER, A. A. E. R.; HUSSEIN, M. Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste. *Alexandria Engineering Journal*, v. 59, n. 2, p. 925–932, abr. 2020.

ELIAS, E.; COSTA, R.; MARQUES, F.; OLIVEIRA, G.; GUO, Q.; THOMAS, S.; SOUZA, F. G. Oil-spill cleanup: The influence of acetylated curaua fibers on the oil-removal capability of magnetic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 13, p. 4–11, 2015.

EL-QAHTANI, Z. M. H.; MODWI, A.; ABDELSALAM, H. M. Design of a recyclable Y_2O_3 -g- C_3N_4 as an auspicious nanosorbent for removing malachite green dye. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, [S.l.], v. 10, n. 3, p. 100205, 2025.

EMENIKE, E. C.; ANUOLUWAPO, P.; ADELEKE, A.; EZENWA, E. Adsorption of crude oil from aqueous solution: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 50, p. 103330, 2022.

FAHEEM, M.; HASSAN, M. A.; DU, J.; WANG, B. Harnessing potential of smart and conventional spent adsorbents: global practices and sustainable approaches through regeneration and tailored recycling. *Separation and Purification Technology*, v. 354, p. 128907, 19 fev. 2025.

FAUZIYAH, M.; WIDIYASTUTI, W.; BALGIS, R.; SETYAWAN, H. Production of cellulose aerogels from coir fibers via an alkali–urea method for sorption applications. *Cellulose*, [S. l.], v. 26, n. 18, p. 9583–9598, 2019.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.162, i.2-3, n.15, p. 616-645, 2009.

FEDERICI, C.; MINTZ, J. Oil properties and their impact on spill response options: literature review. IRM-2014-U-007490. Alexandria, VA: CNA Corporation, 2014. 85 p.

FENG, J.; NGUYEN, S. T.; FAN, Z.; DUONG, H. M. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 168–175, 2015.

FERREIRA, J. M. S.; WARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. A cultura do coqueiro no Brasil. 3ª Ed. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2018.

FINGAS, M. Introduction to oil spills and their clean-up. In: FINGAS, M. (ed.). *Petrodiesel fuels*. Boca Raton: CRC Press, p. 875–889, 2021.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4ª Ed. LTC, 2009.

FONSECA, A. S.; RAABE, J.; DIAS, L. M.; BALIZA, A. E. R.; COSTA, T. G.; SILVA, L. E.; VASCONCELOS, R. P.; MARCONCINI, J. M.; SAVASTANO JR., H.; MENDES, L. M.; YU, A.; ORTS, W. J.; TONOLI, G. H. D. Main characteristics of underexploited Amazonian palm fibers for using as potential reinforcing materials. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, p. 3125–3142, 2019.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FRED-AHMADU, O. H.; BHAGWAT, G.; OLUYOYE, I.; BENSON, N. U.; AYEJUYO, O. O.; PALANISAMI, T. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives. *Science of The Total Environment*, v. 706, p. 135978, 2020.

FREIRE, A. de A.; SIMONELLI, G.; ASSIS, D. de J.; DRUZIAN, J. I.; LOBATO, A. K. de C. L. Surfactin production using papaya peel aqueous extract as substrate and its application for iron adsorption. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 7, 2020.

FU, L.; LI, J.; WANG, G.; LUAN, Y.; DAI, W. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 217, p. 112207, 2021.

FUTALAN, C. M.; CHOI, A. E. S.; SORIANO, H. G. O.; CABACUNGAN, M. K.B.; MILLARE, J. C. Modification strategies of kapok fiber composites and its application in the adsorption of heavy metal ions and dyes from aqueous solutions: a systematic review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Basel, v. 19, n. 5, p. 2703, 2022.

GEORGIN, J.; RAMOS, C. G.; OLIVEIRA, J. S.; DEHMANI, Y.; MESSAOUDI, N. E.; MEILI, L.; FRANCO, D. S. P. A critical review of the advances and current status of the application of

- adsorption in the remediation of micropollutants and dyes through the use of emerging bio-based nanocomposites. *Sustainability*, Basel, v. 17, n. 5, p. 2012, 2025.
- GHOJAVAND, H.; VAHABZADEH, F.; ROYAEI, E.; SHAHRAKI, A. K. Production and properties of a biosurfactant obtained from member of the *Bacillus subtilis* group (PTCC 1696). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 324, p. 172-176, 2008. GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal—A Review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
- GHORBANKHANI, A.; ZAHEDI, A. R. Micro-cellular polymer foam supported polyaniline-nanofiber: Eco-friendly tool for petroleum oil spill cleanup. *Journal of Cleaner Production*, v. 368, 133240, p. 1–10, 2022.
- GOSHADROU, A. A novel sequential ultrasound-rhamnolipid assisted [EMIM]OAc pretreatment for enhanced valorization of invasive Cogongrass to bioethanol. *Fuel*, [S. l.], v. 290, n. January, p. 119997, 2021
- GOTE, M. G.; DHILA, H. H.; MULEY, S. R. Advanced synthetic and bio-based sorbents for oil spill clean-up: a review of novel trends. *Nature Environment and Pollution Technology*, v. 22, n. 1, p. 39–61, 2023.
- GRAMS, J. Surface analysis of solid products of thermal treatment of lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 161, 105429, jan. 2022.
- GREATHOUSE, J. A.; CYGAN, R. T.; FREDRICH, J. T.; JERAULD, G. R. Adsorption of aqueous crude oil components on the basal surfaces of clay minerals: molecular simulations including salinity and temperature effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, [S.l.], v. 121, n. 41, p. 22713–22726, 2017.
- GROENENDIJK, D. J.; WUNNIK, J. N. M. van. The impact of micelle formation on surfactant adsorption–desorption. *ACS Omega*, v. 6, n. 3, p. 1839–1846, 2021.
- GUILHARDUCI, V. V.; MARTELLI, P. B.; DE FÁTIMA GORGULHO, H. Efficiency of sugarcane bagasse-based sorbents for oil removal from engine washing wastewater. *Water Science and Technology*, v. 75, n. 1, p. 173-181, 2017.
- GULISTAN, A. S.; IBRAHIM, T. H.; KHAMIS, M. I.; ELSAYED, Y. Application of eggplant peels powder for the removal of oil from produced water. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 33, p. 15724–15732, 2016.

HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. *Chemosphere*, [S. l.], v. 264, p. 128523, 2021.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*. 158, p. 499-506, 2008.

HAMMOUDA, Samia ben; CHEN, Zhi; AN, Chunjiang; LEE, Kenneth. Recent advances in developing cellulosic sorbent materials for oil spill cleanup: A state-of-the-art review. *Journal of Cleaner Production*, v. 311, p. 127630, 15 ago. 2021.

HARYANTO, B.; TAMBUN, R.; SITOANG, O. M.; SIDAURUK, S. Y.; NAOMI, G. E.; ALEXANDER, V. Competence of corncob (*Zea mays* L.) powder with HCl activation as adsorbent to purify waste cooking oil: Reference in the batch adsorption process. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 52, p. 48–60, 2025.

HERNÁNDEZ-MONJE, D.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Comparative study of toluene and hexane adsorption on activated carbons from gas and liquid phase: enthalpy and isotherms. *Frontiers in Environmental Chemistry*, v. 1, 2020.

HASSAN, W.U.; GREISER, U.; WANG, W. Role of adipose-derived stem cells in wound healing. *Wound Repair Regen.*, v.22, p.313-325, 2014.

HILÁRIO, L. S.; ANJOS, R. B.; JUVINIANO, H. B. M.; SILVA, D. R. Evaluation of thermally treated *Calotropis procera* fiber for the removal of crude oil on the water surface. *Materials*, v. 12, n. 23, p. 3894, 2019.

HOANG, P. H. et al. Pretreatment of coir lignocellulose for preparation of a porous coir–polyurethane composite with high oil adsorption capacity. *RSC Advances*, Cambridge, v. 12, n. 24, p. 15275–15284, 2022.

HOMMA, A. K. O.; NOGUEIRA, O. L.; MENEZES, A. J. E. A.; CARVALHO, J. E. U.; NICOLI, C. M. L.; MATOS, G. B. Açaí: novos desafios e tendências. *Amazônia: Ciência & Desenvolvimento*, v. 1, n. 2, p. 7-23, 2014.

HOUFANI, A. A.; ANDERS, N.; SPIESS, A. C.; BALDRIAN, P.; BENALLAOUA, S. Insights from enzymatic degradation of cellulose and hemicellulose to fermentable sugars – a review. *Biomass and Bioenergy*, [S. l.], v. 134, 105481, mar. 2020.

HU, Z.; LI, Q.; CHEN, Y.; LI, T.; WANG, Y.; ZHANG, R.; PENG, H.; WANG, H.; WANG, Y.; TANG, J.; AFTAB, M. N.; PENG, L. Intermittent ultrasound retains cellulases unlock for enhanced cellulosic ethanol with high-porosity biochar for dye adsorption using desirable rice mutant straw. *Bioresource Technology*, v. 369, p. 128437, 2023.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Manchas de óleo litoral do Nordeste, 2020. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/manchasdeoleo>. Acesso em: 5 jul. 2025.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Produção agropecuária: coco-da-baía. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/coco-da-baia/br>. Acesso em: 1 jul. 2025.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2023 - Margem Equatorial. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/cartas-e-mapas/mapas-regionais/15819-amazonia-legal.html>

IBRAHIM, S.; HA-MING, A.; WANG, S. Adsorptive separation of emulsified oil in wastewater using biosorbents. *Asia-pacific journal of chemical engineering*, v.7, n.17, p. 743–753, 2012.

IBRAHIM, T. H.; GULISTAN, A. S.; KHAMIS, M. I.; AHMED, Hussain; AIDAN, Ahmed. Produced water treatment using naturally abundant pomegranate peel. *Desalination and Water Treatment*, [S. l.], v. 57, n. 15, p. 6693–6701, 2016.

IGHALO, J. O.; CONRADIE, J.; OHORO, C. R.; AMAKU, J. F.; OYEDOTUN, K. O.; MAXAKATO, N. W.; AKPOMIE, K. G.; OKEKE, E. S.; OLISAH, C.; MALLOUM, A.; ADEGOKE, K. A. Agricultural waste-derived adsorbents for the remediation of wastewater contaminated with heavy metals: a review. *Industrial Crops and Products*, v. 204, p. 117300, 2023.

INBARAJ, B. S.; SRIDHAR, K.; CHEN, B.-H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from water by magnetic activated carbon nanocomposite from green tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 415, p. 125701, 2021.

ISMAIL, B. B. et al. Ultrasound-assisted adsorption/desorption for the enrichment and purification of flavonoids from baobab (*Adansonia digitata*) fruit pulp. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 65, 104980, 2020.

ITOPF. Oil Tanker Spill Statistics 2024. Disponível em: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/oil-tanker-spill-statistics-2024/>. Acesso em: 28 maio 2025.

ITOPF. Fate of marine oil spills. Technical Information Paper n. 2. London: International Tanker Owners Pollution Federation Limited, 16 p, 2011.

JABBAR, N. M.; ALARDHI, S. M.; MOHAMMED, A. K.; SALIH, I. K.; ALBAYATI, T. M. Challenges in the implementation of bioremediation processes in petroleum-contaminated soils: a review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, [S.l.], v. 18, p. 100694, 2022.

JADA, A.; AIT CHAOU, A. Surface properties of petroleum oil polar fraction as investigated by zetametry and DRIFT spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 39, n. 3-4, p. 287-296, 2003.

JADHAV, A. C.; JADHAV, N. C. Graft copolymerization of methyl methacrylate on *Abelmoschus manihot* fibres and their application in oil absorbency. *Polymer Bulletin, Cham*, v. 78, p. 6187–6204, 2021.

JAGABA, A. H.; KUTTY, S. R. M.; LAWAL, I. M.; AMINU, N.; NOOR, A.; AL-DHAWI, B. N. S.; USMAN, A. K.; BATARI, A.; ABUBAKAR, S.; BIRNIWA, A. H.; UMARU, I.; YAKUBU, A. S. Diverse sustainable materials for the treatment of petroleum sludge and remediation of contaminated sites: a review. *Cleaner Waste Systems*, v. 2, 100010, jul. 2022.

JAIN, A.; KUMARI, S.; AGARWAL, S.; KHAN, S. Water purification via novel nano-adsorbents and their regeneration strategies. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 152, p. 441–454, 2021.

JAMES, A.; YADAV, D. Valorization of coconut waste for facile treatment of contaminated water: a comprehensive review (2010–2021). *Environmental Technology & Innovation*, v. 24, 102075, 2021.

Jl, W. et al. Formation of oil-particle aggregates: Particle penetration and impact of particle properties and particle-to-oil concentration ratios. *Science of The Total Environment*, v. 760, p. 144047, 2021.

KAKHRAMANLY, Y. N.; AZIZOV, A. G. Mechanism of crude oil and petroleum-product sorption from water surface by random polypropylene based polymer foam sorbent. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 49, p. 53–56, 2014.

KARIMAH, A.; RIDHO, M. R.; MUNAWAR, S. S.; ADI, D. S.; ISMADI; DAMAYANTI, R.; SUBIYANTO, B.; FATRIASARI, W.; FUDHOLI, A. A review on natural fibers for development

of eco-friendly bio-composite: characteristics, and utilizations. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 13, p. 2442–2458, jul./ago. 2021

KAUR, K.; KAUR, R.; KAUR, H. A systematic review of lignocellulosic biomass for remediation of environmental pollutants. *Applied Surface Science Advances*, v. 19, 100547, fev. 2024.

KENNED, J. J.; SANKARANARAYANASAMY, K., KUMAR, C. S. Chemical, biological, and nanoclay treatments for natural plant fiber-reinforced polymer composites: A review. *Polymers and Polymer Composites*, v. 29, n. 7, p. 1011-1038, 2020.

KHAN, E.; VIROJNAGUD, W.; RATPUKDI, T. Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. *Chemosphere*, v. 57, p. 681-689, 2004.

KHAN, M. H.; AKASH, N. M.; AKTER, S.; RUKH, M.; NZEDIEGWU, C.; ISLAM, M. S. A comprehensive review of coconut-based porous materials for wastewater treatment and CO₂ capture. *Journal of Environmental Management*, v. 338, p. 117825, 2023.

KHENBLOUCHE, A.; BECHKI, D.; GOUAMID, M.; CHARRADI, K.; SEGNI, L.; HADJADI, M.; BOUGHALI, S. Extraction and characterization of cellulose microfibers from *Retama raetam* stems. *Polímeros*, v. 29, n. 1, 2019.

KUMAR, R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; SINGH, S.; KAN, T.; DASTJERDI, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 123, 109763, 2020.

KUMAR, N. Prem et al. Effect of mercerization on the chemical characteristics of plant-based natural fibers. *Materials Today: Proceedings*, v. 68, p. 1201–1207, 2022.

LAZZARI, L. K.; ZAMPIERI, V. B.; ZANINI, M.; ZATTERA, A. J.; BALDASSO, C. Sorption capacity of hydrophobic cellulose cryogels silanized by two different methods. *Cellulose*, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 3421–3431, 2017.

LENG, L.; XIONG, Q.; YANG, L.; LI, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, W.; JIANG, S.; LI, H.; HUANG, H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of The Total Environment*, v. 763, 144204, 2021.

LI, M.; PAN, H. C.; HUANG, S. L.; SCHOLTZ, M. Controlled Experimental Study on Removing Diesel Oil Spillages Using Agricultural Waste Products. *Chemical Engineering & Technology*, v. 36, n. 4, p. 673-680, 2013.

LI, Z.; ZHONG, L.; ZHANG, T.; QIU, F.; YUE, X.; YANG, D. Sustainable, flexible, and superhydrophobic functionalized cellulose aerogel for selective and versatile oil/water separation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 7, n. 11, p. 9984-9994, 2019.

LI, Y.; WANG, H.; CAI, Z.; ZHANG, J.; FU, J. Molecular analyses of petroleum hydrocarbon change and transformation during petroleum weathering by multiple techniques. *ACS Omega*, v. 6, n. 36, p. 23222–23232, 2021.

LI, X.; JIN, X.; WU, Y.; ZHANG, D.; SUN, F.; MA, H.; PUGAZHENDHI, A.; XIA, C. A comprehensive review of lignocellulosic biomass derived materials for water/oil separation. *Science of The Total Environment*, v. 876, 162549, 2023.

LIMA, B. D.; MARTINS, L. L.; SOUZA, E. S.; PUDENZI, M. A.; CRUZ, G. F. da. Monitoring chemical compositional changes of simulated spilled Brazilian oils under tropical climate conditions by multiple analytical techniques. *Marine Pollution Bulletin*, v. 164, 111985, mar. 2021.

LIMA, D. R.; KLEIN, L.; DOTTO, G. L. Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 21484–21495, 2017.

LINAN, L. Z.; GONÇALVES, M. P. X.; CIDREIRA, A. C. M.; HATAMI, T.; CABRAL JUNIOR, A. A.; MEI, L. H. I. Acid-based organosolv lignin extraction from acai berry bagasse. *Bioresource Technology Reports*, v. 22, 101493, 2023.

LIU, G. et al. Modification of agricultural wastes to improve sorption capacities for pollutant removal from water – a review. *Carbon Research*, v. 1, n. 24, 2022.

LIU, R.; DASKIRAN, C.; JI, W.; ABU KHALIL, C.; LI, J. The Behavior of Weathered And/Or Photo-Oxidized Crude Oil With/Without Application of Dispersant Under Breaking Wave Conditions. *SSRN Electronic Journal*, 2025. Disponível em: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=5271753. Acesso em: 16 jul. 2025.

LOBO, W. V.; FREITAS, F. A. Aplicação da semente do Açaí (*Euterpe oleracea*) in natura como bioadsorvente de baixo custo para remoção do azul de metileno de efluentes sintéticos. In: SECT-

ICE – Semana de Ciência e Tecnologia do ICE, 8., 2021, Manaus. Anais [...]. Manaus: UFAM, 2022.

LOUZADA, T. C. C.; WESCHENFELDER, S. E.; PASSOS, B. T.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; CUNHA, M. F. R.; SILVA, A.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. New insights in the treatment of real oilfield produced water: Feasibility of adsorption process with coconut husk activated charcoal. *Journal of Water Process Engineering*, v. 54, p. 104026, 2023.

LUIS-ZARATE, V. H.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, M. C.; ALATRISTE-MONDRAGON, F.; CHAZARO-RUIZ, L. F.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Coconut endocarp and mesocarp as both biosorbents of dissolved hydrocarbons in fuel spills and as a power source when exhausted. *Journal of Environmental Management*, v. 211, p. 103–111, 2018.

LV, E.; XIA, W.; TANG, M.; PU, Y. Preparation of an efficient oil-spill adsorbent based on wheat straw. *BioResources*, v. 12, n. 1, p. 296–315, 2017.

LV, N.; WANG, X.; PENG, S.; LUO, L.; ZHOU, R. Superhydrophobic/superoleophilic cotton-oil absorbent: preparation and its application in oil/water separation. *RSC Advances*, v. 8, n. 53, p. 30257-30264, 2018a.

LV, N.; WANG, X.; PENG, S.; ZHANG, H.; LUO, L. Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrophobic jute fiber modified via the sol-gel method. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 15, n. 5, 2018b.

MACHADO, A. A.; MULKY, L. Reusing waste to save our water: Regenerable bioadsorbents for effective oil sequestration. *ChemBioEng Reviews*, v. 11, n. 2, p. 426–440, 2024.

MAHMOUD, M. A. Oil spill cleanup by raw flax fiber: modification effect, sorption isotherm, kinetics and thermodynamics. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 6, p. 5553–5563, 2020.

MARTÍNEZ DE YUSO, A.; IZQUIERDO, M. T.; RUBIO, B.; CARROTT, P. J. M. Adsorption of toluene and toluene–water vapor mixture on almond shell based activated carbons. *Adsorption*, [S.l.], v. 19, p. 1137–1148, 2013.

MARTINS, L. S.; SILVA, N. G. S.; CLARO, A. M.; AMARAL, N. C.; BARUD, H. S.; MULINARI, D. R. Insight on açaí seed biomass economy and waste cooking oil: eco-sorbent castor oil-based. *Journal of Environmental Management*, v. 293, 112803, 2021.

MDMAT. Salinidade do ambiente marinho. UFRG, 2022. Disponível em: <http://mdmat.mat.ufrgs.br/acqua/Textos/concentracao.htm>. Acesso em: 05 de maio de 2022.

- MIRANDA, C. S.; FIUZA, Raigenis P.; CARVALHO, Ricardo F.; JOSÉ, Nadia M. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera* Martius. *Química Nova*, [S. l.], v. 38, n. 2, p. 161–165, 2015.
- MISHRA, L.; BASU, G. In: MISHRA, L.; BASU, G. *Handbook of Natural Fibres*. 2. ed. v. 1. London: Elsevier, 2020. p. 231.
- MISHRA, Aditya Kumar; KUMAR, G. Suresh. Weathering of oil spill: modeling and analysis. *Aquatic Procedia*, v. 4, p. 435–442, 2015.
- MOHAMED, P.; AMIRA, S.; AHAD, N. Biomass modification using cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) to remove palm-based cooking oil. *Journal of Chemistry*, v. 2018, 2018.
- MOHAMMED, R. R.; CHONG, M. F.. Treatment and decolorization of biologically treated Palm Oil Mill Effluent (POME) using banana peel as novel biosorbent. *Journal of Environmental Management*, [S. l.], v. 132, p. 237–249, 2014. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.11.031.
- MOHAN, P.; MOHD YUSOF, N. S.; THOMAS, S.; ABD RAHMAN, N. M. M. Ultrasound-alkali-assisted isolation of cellulose from coconut shells. *BioResources*, v. 19, n. 4, p. 7870–7885, 2024.
- MONTEIRO, M. C.; PEREIRA, L. C. C.; COSTA, R. M.; SOUZA-FILHO, P. W. M. Oceanographic and environmental conditions in the Equatorial Atlantic margin of Brazil: Implications for oil spill response. *Marine Pollution Bulletin*, v. 179, p. 113234, 2022.
- MOREIRA, Ícaro Thiago Andrade. Investigação de possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na Baía de Todos os Santos e no sul da Bahia: OSA como uma ferramenta norteadora. 2014. 189 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004
- MOSHI, A. A. M.; RAVINDRAN, D.; BHARATHI, S. R. S.; INDRAN, S.; SARAVANAKUMAR, S. S.; LIU, Y. Characterization of a new cellulosic natural fiber extracted from the root of *Ficus religiosa* tree. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 142, p. 212–221, jan. 2020.

MUÑOZ, S. S.; BALBINO, T. R.; ALBA, E. M.; BARBOSA, F. G.; PIER, F. T.; ALMEIDA, A. L. M.; ZILLA, A. H. B.; ANTUNES, F. A. F.; HILARES, R. T.; BALAGURUSAMY, N.; SANTOS, J. C.; SILVA, S. S. Surfactants in biorefineries: role, challenges & perspectives. *Bioresource Technology*, v. 345, p. 126477, 2022.

NASCIMENTO, R. F. do, LIMA, A. C. A. de, VIDAL, C. B., MELO, D. de Q., RAULINO, G. S. C. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p, 2 ed, 2020.

NGAHA, M. C. D.; NJANJA, E.; DOUNGMO, G.; TAMO KAMDEM, A.; TONLE, I. K. Indigo carmine and 2,6-dichlorophenolindophenol removal using cetyltrimethylammonium bromide-modified palm oil fiber: adsorption isotherms and mass transfer kinetics. *International Journal of Biomaterials*, v. 2019, 2019.

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.

NINE, M. J.; KABIRI, S.; SUMONA, A. K.; TUNG, T. T.; MOUSSA, M. M.; LOSIC, D. Superhydrophobic/superoleophilic natural fibres for continuous oil-water separation and interfacial dye-adsorption. *Separation and Purification Technology*, v. 233, p. 116062, 2020.

NOGUEIRA, C. C.; PADILHA, C. E. A.; LEITÃO, A. L. S.; ROCHA, P. M.; MACEDO, G. R.; SANTOS, E. S. Enhancing enzymatic hydrolysis of green coconut fiber—Pretreatment assisted by tween 80 and water effect on the post-washing. *Industrial Crops and Products*, v. 112, p. 734–740, 2018.

NUNES, L. A.; SILVA, M. L. S.; GERBER, J. Z.; KALID, R. De A. Waste green coconut shells : Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. *Journal of Cleaner Production*, [S. l.], v. 255, p. 120169, 2020.

NWADIOGBU, J. O.; AJIWE, V. I.; 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, p. 56-63, 2016.

OBI, A. I.; AJIWE, A. C.; OKOYE, P.-A. C.; UMEH, C. T.; AMADI, E. G. Crude oil sorption performance of native and acetylated Siamese senna seed pods. *Sustainable Chemistry for the Environment*, v. 8, 100173, dez. 2024.

OLIVEIRA, L. M. T. M.; SALEEM, J.; BAZARGAN, A.; DUARTE, J. L. S.; McKAY, G.; MEILI, L. Sorption as a rapidly response for oil spill accidents: a material and mechanistic approach. *Journal of Hazardous Materials*, v. 407, p. 124842, 2021.

OLIVEIRA, J. A. R.; KOMESU, A.; MARTINS, L. H. S.; MACIEL FILHO, R. Evaluation of microstructure of açai seeds biomass untreated and treated with H_2SO_4 and $NaOH$ by SEM, RDX and FTIR. *Chemical Engineering Transactions*, v. 50, p. 379–384, 2016.

OLIVEIRA, J. M. de; SOUSA, V. M. Z.; TEIXEIRA, L. A.; LEÃO, R. M.; SALES-CONTINI, R. C. M.; STEIER, V. F.; LUZ, S. M. da. The role of chemical treatments on curaua fibers on mechanical and thermal behavior of biodegradable composites. *Applied Sciences*, v. 14, n. 22, p. 10621, 2024.

OLIVEIRA, O. M. C. de; QUEIROZ, A. F. de S.; CERQUEIRA, J. R.; SOARES, S. A. R.; GARCIA, K. S.; FILHO, A. P.; ROSA, M. L. da S.; SUZART, C. M.; PINHEIRO, L. de L.; MOREIRA, Í. T. A. Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. *Marine Pollution Bulletin*, v. 160, 111597, nov. 2020.

OBI, A. I.; AJIWE, A. C.; OKOYE, P.-A. C.; UMEH, C. T.; AMADI, E. G. Crude oil sorption performance of native and acetylated Siamese senna seed pods. *Sustainable Chemistry for the Environment*, v. 8, 100173, dez. 2024.

ONWUKA, J. C.; AGBAJI, E. B.; AJIBOLA, V. O.; OKIBE, F. G. Kinetic studies of surface modification of lignocellulosic *Delonix regia* pods as sorbent for crude oil spill in water. *Journal of Applied Research and Technology*, [S. l.], v. 14, n. 6, p. 415–424, 2016.

ONWUKA, J. C.; AGBAJI, E. B.; AJIBOLA, V. O.; OKIBE, F. G. Treatment of crude oil-contaminated water with chemically modified natural fiber. *Applied Water Science*, Cham, v. 8, n. 86, 2018.

ONYELUCHEYA, O. E.; OSOKA, E. C.; ONYELUCHEYA, C. M.; KAMEN, F. L. Modeling of the viscosity behavior of weathered and unweathered Bonny Light crude oils. *International Journal of Engineering and Technical Research*, v. 2, n. 10, p. 1–6, out. 2014.

OUSHABI, A. The pull-out behavior of chemically treated lignocellulosic fibers/polymeric matrix interface (LF/PM): a review. *Composites Part B: Engineering*, [S. l.], v. 174, p. 107059, 2019.

PADILHA, C. E. de A.; SANTIAGO, L. E. P.; GUILHERME, A. de A.; CAVALCANTE, J. D. N.; THOMAS, H. Y.; SANTOS, E. S. dos; MELO, D. M. de A.; BRAGA, R. M.; SOUZA, D. F. de S. Effects of acid and organosolv pretreatments on the analytical fast pyrolysis products of green coconut fiber. *BioEnergy Research*, v. 17, p. 1315–1327, 2024.

PANAHI, S.; MOGHADDAM, M. K.; MOEZZI, M. Assessment of milkweed floss as a natural hollow oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. *Journal of Environmental Management*, v. 268, 110688, 2020.

PAPAIOANNOU, V.; MANTSIS, D. F.; VLACHOS, K.; et al. Assessment of oil spill dispersion and weathering processes in Saronic Gulf. *SSRN Electronic Journal*, 2023. Disponível em: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4979346. Acesso em: 16 jul. 2025.

PAULAUSKIENE, Tatjana. Ecologically friendly ways to clean up oil spills in harbor water areas: crude oil and diesel sorption behavior of natural sorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 10672–10681, 2018.

PAULAUSKIENĖ, Tatjana; UEBE, Jochen; KRYZEVIČIUS, Zilvinas; KASKOVA, Valeria; KATARZYTE, Marija; OVERLINGĖ, Donata. Removal of petroleum hydrocarbons from brackish water by natural and modified sorbents. *Journal of Marine Science and Engineering*, [S.l.], v. 10, n. 5, p. 597, 2022.

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

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.

PETROBRAS. Geoquímica do petróleo. In: CENPES, Rio de Janeiro, 1984, p. 1-257.

PUROHIT, B. K.; TEWARI, Saurabh; PRASAD, K. S. N. V.; TALARI, Vijaya Kumar; PANDEY, Niharika; CHOUDHURY, Priyadarsani; PANDA, Sasank Shekhar. Marine oil spill clean-up: a review on technologies with recent trends and challenges. *Regional Studies in Marine Science*, v. 80, 103876, 2024.

RAJKUMAR, S.; TJONG, J.; NAYAK, S. K.; SAIN, M. Wetting behavior of soy-based resin and unsaturated polyester on surface-modified sisal fiber mat. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 34, n. 10, p. 807-818, 2015.

RAMIREZ, M. I.; AREVALO, A. P.; SOTOMAYOR, S.; BAILON-MOSCOSO, N. Contamination by oil crude extraction – refinement and their effects on human health. *Environmental Pollution*, v. 231, n. 1, p. 415–425, 2017.

RAMIREZ, R.; SCHNORR, C. E.; GEORGIN, J.; NETTO, M. S.; FRANCO, D. S. P.; CARISSIMI, E.; WOLFF, D.; SILVA, L. F. O.; DOTTO, G. L. Transformation of residual açai fruit (*Euterpe oleracea*) seeds into porous adsorbent for efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide from waters. *Molecules*, v. 27, n. 22, p. 7781, 2022.

RAMIREZ, R.; PINTO, D.; GEORGIN, J.; OLIVEIRA, A. H. P.; FRANCO, D. S. P.; WOLFF, D.; CARISSIMI, E.; NAUSHAD, M.; SIVA, L. F. O.; LIMA, É. C.; DOTTO, G. L. Adsorptive properties of highly porous activated carbon from açai (*Euterpe oleracea*) towards the toxic herbicide atrazine. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 3, p. 109966, 2023.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural by products. *Journal of Environmental Engineering*, v.2, n.1, p.398–414,2014.

RANI, K. C.; NAIK, Aduja; CHAURASIYA, Ram Saran; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Removal of toxic Congo red dye from water employing low-cost coconut residual fiber. *Water Science and Technology*, [S. l.], v. 75, n. 9, p. 2225–2236, 2017.

RAZAVI, Z.; MIRGHAFARI, N.; REZAEI, B. Performance comparison of raw and thermal modified rice husk for decontamination of oil polluted water. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 43, n. 2, p. 182-190, 2015.

REHMAN, M. S. U.; KIM, I.; CHISTI, Y.; HAN, J.-I. Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy, Education, Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, v. 30, n. 2, p. 1391–1410, 2013.

REHMAN, K. ur et al. Closing the loop with pretreatment and black soldier fly technology for recycling lignocellulose-rich organic by-products: a progressive review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, [S. l.], v. 9, 100630, mar. 2025.

REN, J.; YANG, X.; WANG, Y.; ZHANG, S.; ZHOU, J. Sustainable hydrophobic bio-based adsorbent from modified sphagnum moss for efficient oil–water separation. *Scientific Reports*, v. 15, 2025.

REVELLAME, E. D.; FORTELA, D. L.; SHARP, W.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M. E. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 1, 100032, 2020.

REYES, C. Y. Simulação do intemperismo em mesocosmos para petróleos brasileiros. Tese - (Doutorado em Geologia). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015, 284 f.

REYES, C. Y.; MOREIRA, Í. T. A.; OLIVEIRA, D. A. F.; MEDEIROS, N. C.; ALMEIDA, M.; WANDEGA, F.; SOARES, S. A. R.; OLIVEIRA, O. M. C. de. Weathering of petroleum biomarkers: review in tropical marine environment impacts. *OALib*, [S.l.], v. 1, n. 9, p. 1–13, 2014.

RIBEIRO, L. A. S. et al. Preparation, characterization, and application of low-cost açai seed-based activated carbon for phenol adsorption. *International Journal of Environmental Research*, v. 12, p. 755–764, 2018.

RODRÍGUEZ-FABIÀ, Sandra; TORSTENSEN, Jonathan; JOHANSSON, Lars; SYVERUD, Kristin. Hydrophobisation of lignocellulosic materials part I: physical modification. *Cellulose*, [S. l.], v. 29, p. 5375–5393, 2022.

ROGEZ, H. Açai: preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: EDFPA, 2000.

SALTYMAKOVA, D.; DESMOND, D. S.; ISLEIFSON, D.; FIROOZY, N.; NEUSITZER, T. D.; XU, Z.; LEMES, M.; BARBER, D. G.; STERN, G. A. Effect of dissolution, evaporation, and photooxidation on crude oil chemical composition, dielectric properties and its radar signature in the Arctic environment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 151, 110629, 2020.

SAMBO, G. N.; ADEOLA, A. O.; MUHAMMAD, S. A. Oil palm waste-derived adsorbents for the sequestration of selected polycyclic aromatic hydrocarbon in contaminated aqueous medium. *Applied Water Science*, v. 14, n. 113, 2024.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, S.; BALBINO, T. R.; OLIVEIRA, F.; ROCHA, T. M.; BARBOSA, F. G.; VÉLEZ-MERCADO, M. I.; MARCELINO, P. R. F.; ANTUNES, F. A. F.; MORAES, E. J. C.; SANTOS, J. C.; SILVA, S. S. da. Surfactants, biosurfactants, and non-catalytic proteins as key molecules to enhance enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Molecules*, v. 27, n. 23, p. 8180, 2022a.

SANTOS, D. K. F. dos; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A. Biosurfactants: multifunctional biomolecules of the 21st century. *International Journal of Molecular Sciences*, Basel, v. 17, n. 3, p. 401, 2016.

SANTOS, M. M.; PASOLINI, F. S.; COSTA, A. P. O. Physico-chemical characterization of açai seed and fiber (*Euterpe oleracea* Mart.) through classical and instrumental methods. *Brazilian Journal of Production Engineering*, v. 9, n. 2, p. 144–160, 2023.

SANTOS, R. K. S. et al. *Euterpe oleracea*-based biochar for clonazepam adsorption: synthesis, characterization, adsorption properties, and toxicity assays. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, p. 52485–52497, 2023a.

SANTOS, R. K. S. et al. Removal of chloroquine from the aqueous solution by adsorption onto açai-based biochars: Kinetics, thermodynamics, and phytotoxicity. *Journal of Molecular Liquids*, v. 383, 1 ago. 2023b.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SENTHAMARAIKANNAN, P.; KATHIRESAN, M. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis* L. *Carbohydrate Polymers*, v. 186, p. 332–343, 15 abr. 2018.

SERRA, F. R.; GONZAGA, L. F. M. *Análise Mensal Açai (Fruto)*. CONAB, 2019.

SHANG, Y.; GAO, R.; WANG, Y.; DONG, X.; LI, X.; TANG, J.; WANG, X.; LIU, J.; XIE, Y.; LI, J.; GAN, W. Scalable fabrication of efficient and recycling wood residue-derived sponge for crude oil adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, [S.l.], v. 441, p. 129979, 5 jan. 2023.

SHANG, W.; SHENG, Z.; SHEN, Y.; AI, B.; ZHENG, L.; YANG, J.; XU, Z. Study on oil absorbency of succinic anhydride modified banana cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, [S. l.], v. 141, p. 135–142, 2016.

SHIU, Ruei-Feng; LEE, Chon-Lin; HSIEH, Ping-Yen; CHEN, Chi-Shuo; KANG, Yun-Yi; CHIN, Wei-Chun; TAI, Nyan-Hwa. Superhydrophobic graphene-based sponge as a novel sorbent for crude oil removal under various environmental conditions. *Chemosphere*, [S.l.], v. 207, p. 110–117, set. 2018.

SIDIK, S. M.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; ADAM, S. H.; SATAR, M. A. H.; HAMEED, B. H. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 9-18, 2012.

SILVA, A. C.; TAVARES, D. C.; COSTA, E. S.; OLIVEIRA, F. M. Environmental challenges and opportunities in the Brazilian Equatorial Margin: A comprehensive review. *Environmental Science & Policy*, v. 98, p. 45-58, 2019.

SILVA, C. S. Potencial do OSA (agregado óleo – material particulado em suspensão) como agente de remediação em modelos de simulação de praias impactadas por petróleo. – Dissertação (Pós- Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 121 f., 2014.

SILVA, J. da C.; PINTO, F. E.; SOUZA, L. M.; ROMÃO, W.; LOH, W.; LUCAS, E. F. Chemical characterization and interfacial activity of molecules isolated from Brazilian oils by adsorption onto wet silica particles. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 11, p. 14639–14647, 2020.

SILVA, T. R.; MATOS, P. R.; TAMBARA JÚNIOR, L. U. D.; MARVILA, M. T.; AZEVEDO, A. R. G. de. A review on the performance of açaí fiber in cementitious composites: characteristics and application challenges. *Journal of Building Engineering*, v. 71, 106481, 2023.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2012. (Technical Report NREL/TP-510-42618).

SOUSA JUNIOR, C. S. Comportamento reológico de dispersões aquosas em óleo leve pesado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 5., Salvador. Anais [...]. p. 7, 2009.

SOUZA, E. S. de; TRIGÜIS, J. A. Avaliação da degradação de um óleo leve em ambiente marinho. *Geochimica Brasiliensis*, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 26–37, 2006.

SOUZA, O.; SCHULZ, M. A.; FISCHER, G. A. A.; WAGNER, T. M.; SELLIN, N. Energia alternativa de biomassa: bioetanol a partir da casca e da polpa de banana. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, p. 915-921, 2012.

SPEIGHT, J. G.; GENDY, N. S. *Introduction to Petroleum Biotechnology*. Elsevier, 2018.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Oil removal from water using biomaterials. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6594-6600, 2010.

STOUT, S. A.; WANG, Z. (Org.). *Oil spill environmental forensics: case studies*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018.

- SUN, X. et al. Development of a new hydrophobic magnetic biochar for removing oil spills on the water surface. *Biochar*, v. 4, n. 3, p. 26, 2022.
- SUJITA, S.; SUTANTO, R. Investigation on Hygroscopic Properties of Laminated Composite Bamboo. *International Journal of Advances in Engineering and Management*, v. 6, n. 10, p. 46–50, out. 2023.
- TAVARES, F. F. C.; ALMEIDA, M. D. C.; SILVA, J. A. P.; ARAÚJO, L. L.; CARDOZO, N. S. M.; SANTANA, R. M. C. Thermal treatment of açaí (*Euterpe oleracea*) fiber for composite reinforcement. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 30, n. 1, e2020003, 2020.
- TAN, J. Y.; LOW, S. Y.; BAN, Z. H.; SIWAYANAN, P. A review on oil spill clean-up using bio-sorbent materials with special emphasis on utilization of kenaf core fibers. *BioResources*, v. 16, n. 4, p. 8394–8416, 2021.
- TANG, K. H. D. Valorization of organic waste as biosorbents for wastewater treatment. *Water Emerging Contaminants & Nanoplastics*, [S. l.], v. 3, p. 25, 2024.
- TARR, M. A.; ZITO, P.; OVERTON, E. B.; OLSON, G. M.; ADHIKARI, P. L.; REDDY, C. M. Weathering of oil spilled in the marine environment. *Oceanography*, v. 29, n. 3, p. 126–135, 2016.
- TAVARES, D. C.; MOURA, J. F.; CETRULO, T. B.; SILVA, A. C. Sustainable development and oil exploration in the Amazon: Challenges and opportunities. *Sustainability*, v. 12, n. 10, p. 4248, 2020.
- TEFORA, J. L. L.; TOMON, T. R. B.; UNGANG, J. I. D. S. The development of a coconut-oil-based derived polyol in a polyurethane matrix: a potential sorbent material for marine oil spill applications. *Journal of Marine Science and Engineering*, v. 13, n. 6, p. 1176, 2025.
- TEIXEIRA, T. A.; MENDES, F. B. Valorização dos resíduos da agroindústria de beneficiamento do açaí: uma revisão. *Research, Society and Development*, v. 12, n. 11, e126121143799, 2023.
- TELI, M. D.; VALIA, S. P. Grafting of Butyl Acrylate on to Banana Fibers for Improved Oil Absorption. *Journal of Natural Fibers*, v. 13, n. 4, p. 470–476, 2016.
- TELI, M. D.; VALIA, S. P.; MIFTA, J. Application of functionalized coir fibre as eco-friendly oil sorbent. *Journal of the Textile Institute*, [S. l.], v. 108, n. 7, p. 1106–1111, 2017.
- TIGNO, S. D.; HERRERA, M. U.; BALELA, M. D. L. Hydrophobicity of functionalized TiO₂-based kapok nanocomposite. *Surface and Coatings Technology*, v. 350, p. 857-862, 2018.

- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- TOMKOWIAK, K.; MAZELA, B.; SZUBERT, Z.; PERDOCH, W. Hydrophobic cellulose-based sorbents for oil/water separation. *Molecules*, Basel, v. 29, n. 19, p. 4661, 2024.
- TONG, L.; LIU, W.; LIN, W.; GUO, C.; YANG, J.; WEI, Y.; XIE, Y.; LIU, S.; DANG, Z. Biosurfactant rhamnolipid enhanced modification of corn stalk and its application for sorption of phenanthrene. *Water Science and Technology*, v. 76, n. 5, p. 1167–1176, 2017.
- TUNG, N. T.; DUC, N. T.; HA, P. T. T. Graft polymerization of lauryl methacrylate onto bamboo fiber – A potential material for oil spills. *Polymers and Polymer Composites*, London, v. 30, n. 6, p. 391–403, 2022.
- TURSI, A.; BENEDUCI, A.; CHIDICHIMO, F.; DE VIETRO, N.; CHIDICHIMO, G. Remediation of hydrocarbons polluted water by hydrophobic functionalized cellulose. *Chemosphere*, v. 201, p. 530–539, 2018.
- UKPONG, A. A.; OTU, G. E.; OBOH, I.; UZONO, R. I.; AKWAYO, I. J.; INYANG, U. I. Enhanced hydrophobicity and oleophilicity for the removal of crude oil from aqueous medium using modified coconut coir activated carbon (CCAC) and empty palm fruit bunch activated carbon (EPFBAC). *Open Access Library Journal*, v. 11, n. 7, 2024.
- UMAR, H. A.; KHANAN, M. F. A.; OGBONNAYA, C.; SHIRU, M. S.; AHMAD, A.; BABA, A. I. Environmental and socioeconomic impacts of pipeline transport interdiction in Niger Delta, Nigeria. *Heliyon*, [S.l.], v. 7, n. 5, e06999, 2021.
- URGEL, J. J. D. T.; BRIONES, J. M. A.; DIAZ Jr., E. B.; DIMACULANGAN, K. M. N.; RANGEL, K. L.; LOPEZ, E. C. R. Removal of diesel oil from water using biochar derived from waste banana peels as adsorbent. *Carbon Research*, v. 3, 13, 2024.
- VAIŠIS, V.; ANUŽYTĖ, E.; PALIULIS, D. Modification of natural oil sorbent for improvement of hydrophobicity. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, v. 30, n. 3, p. 408–416, 2022.
- VAREDA, J. P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*, v. 376, 121416, 2023.
- VENKATRAMAN, G.; GIRIBABU, N.; MOHAN, P. S.; MUTTIAH, B.; GOVINDARAJAN, V. K.; ALAGIRI, M.; RAHMAN, P. S. A.; KARSANI, S. A. Environmental impact and human

health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons and remedial strategies: a detailed review. *Chemosphere*, v. 351, p. 141227, 2024.

VIJAY, R.; VINOD, A.; SINGARAVELU, D. L.; SANJAY, M. R.; SIENGCHIN, S. Characterization of chemical treated and untreated natural fibers from Pennisetum orientale grass – A potential reinforcement for lightweight polymeric applications. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, v. 4, n. 1, p. 43–49, mar. 2021.

VIJAYANAND, M.; RAMAKRISHNAN, A.; SUBRAMANIAN, R.; ISSAC, P. K.; NASR, M.; KHOO, K. S.; RAJAGOPAL, R.; GREFF, B.; AZELEE, N. I. W.; JEON, B.-H.; CHANG, S. W.; RAVINDRAN, B. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the water environment: a review on toxicity, microbial biodegradation, systematic biological advancements, and environmental fate. *Environmental Research*, v. 227, 115716, 15 jun. 2023.

WAGIH, N.; MAHMOUD, M. M.; ELBAZ, A. A.; EL-MONIRY, D. Oil removal from water using agricultural wastes-based adsorbents for the application in reverse osmosis desalination systems. *Desalination and Water Treatment*, v. 316, p. 335–355, 2023.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water. *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, n. 2, p. 246-253, 2013.

WAN, C.; LU, Y.; CAO, J.; SUN, Q.; LI, J. Preparation, characterization and oil adsorption properties of cellulose aerogels from four kinds of plant materials via a NaOH/PEG aqueous solution. *Fibers and Polymers*, v. 16, p. 302–307, 2015.

WANG, J.; GENG, G. Highly recyclable superhydrophobic sponge suitable for the selective sorption of high viscosity oil from water. *Marine Pollution Bulletin*, v. 97, n. 1–2, p. 118–124, 2015.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, p. 122156, 2020.

WANG, M.; TSAI, H.-S.; ZHANG, C.; WANG, C.; HO, S.-H. Effective purification of oily wastewater using lignocellulosic biomass: a review. *Chinese Chemical Letters*, v. 33, n. 6, p. 2807–2816, 2022.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Industrial Crops and Products*, v. 40, p. 178–184, 2012.

WANG, J. et al. Hydrothermal fabrication of robustly superhydrophobic cotton fibers for efficient separation of oil/water mixtures and oil-in-water emulsions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 54, p. 174–183, 2017.

WAHI, R.; CHUAH ABDULLAH, L.; NOUROUZI MOBAREKEH, M.; NGAINI, Z.; CHOONG S. Y. T Utilization of esterified sago bark fibre waste for removal of oil from palm oil mill effluent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, pp.170–177, 2017.

WU, Z.; PENG, K.; ZHANG, Y.; WANG, M.; YONG, C.; CHEN, L.; QU, P.; HUANG, H.; SUN, E.; PAN, M. Lignocellulose dissociation with biological pretreatment towards the biochemical platform: a review. *Materials Today Bio*, v. 16, 100445, 2022.

XIA, X.; LIU, W.; ZHOU, L.; HUA, Z.; LIU, H.; HE, S. Modification of flax fiber surface and its compatibilization in polylactic acid/flax composites. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, [S. l.], v. 25, n. 1, p. 25–35, 2016.

XU, P.; YANG, J.; CHEN, Y.; LI, Y.; JIA, X.; SONG, H. Wood-derived fiber/BiOBr/AgBr sponges by in situ synthesis for separation of emulsions and degradation of dyes. *Materials and Design*, v. 183, p. 108179, 2019.

XU, Z.; GUO, H.; LIU, T.; ZHANG, W.; MA, X. Regeneration of washing effluents for remediation of petroleum-hydrocarbons-contaminated soil by corncob-based biomass materials. *ACS Omega*, v. 4, n. 20, p. 18711–18717, 2019.

YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; VO, D.-V. N. Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: a review on pretreatment, removal mechanism and future outlook. *Journal of Hazardous Materials*, v. 420, 126596, 2021.

YADAV, M. et al. Recent advances in utilizing lignocellulosic biomass materials as adsorbents for textile dye removal: a comprehensive review. *Polymers, Basel*, v. 16, n. 17, p. 2417, 2024.

YANG, C.; WANG, Z.; YANG, Z.; HOLLEBONE, B.; FIELDHOUSE, B.; LAMBERT, P.; FINGAS, Merv. Chemical fingerprints and chromatographic analysis of crude oils and petroleum products. In: FINGAS, Merv. *The chemistry of oil and petroleum products*. Berlin: De Gruyter, cap. 2, p. 47–126, 2022.

YOUNKER, J. M.; WALSH, M. E. Impact of salinity and dispersed oil on adsorption of dissolved aromatic hydrocarbons by activated carbon and organoclay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 299, p. 562–569, 15 dez. 2015.

- YU, S.; WANG, L.; LI, Q.; ZHANG, Y.; ZHOU, H. Sustainable carbon materials from the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Materials Today Sustainability*, v. 19, 100209, nov. 2022.
- YU, M.; LIN, B.; CHEN, S.; DENG, Q.; LIU, G.; WANG, Q. Biomimetic fabrication of superhydrophobic loofah sponge: Robust for highly efficient oil-water separation in harsh environments. *RSC Advances*, v. 8, n. 43, p. 24297–24304, 2018.
- YUE, Y.; HAN, J.; HAN, G.; ZHANG, Q.; FRENCH, A. D.; WU, Q. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation. *Carbohydrate Polymers*, v. 133, p. 438–447, 2015.
- YUDHANTO, F.; YUDHA, V.; JAMIR, M. R. M.; SUYAMBULINGAM, I.; TERZIOGLU, P.; SUDARISMAN. Morphology, crystallinity and thermal properties of nanocrystalline cellulose isolated of sisal fiber by acid hydrolysis-ultrasonication. *Jurnal Teknologi dan Aplikasi Material (JTeAM)*, Yogyakarta, v. 17, n. 2, p. 180–188, abr. 2024.
- ZADEH, Z. E. et al. Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: a critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading. *Processes*, Basel, v. 8, n. 7, p. 799, 2020.
- ZAMPARAS, M.; TZIVRAS, D.; DRACOPOULOS, V.; IOANNIDES, T. Application of sorbents for oil spill cleanup focusing on natural-based modified materials: a review. *Molecules*, v. 25, 2020.
- ZANG, D.; LIU, F.; ZHANG, M.; GAO, Z.; WANG, C. Novel superhydrophobic and superoleophilic sawdust as a selective oil sorbent for oil spill cleanup. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 102, p. 34-41, 2015.
- ZANINI, M.; LAHORATTI, A.; LAZZARI, L. K.; GALIOTTO, D.; PAGNOCELLI, M.; BALDASSO, C.; ZATTERA, A. J. Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension. *Cellulose*, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 769–779, 2017.
- ZARO, Marcelo; SILVESTRE, Wendel Paulo; FEDRIGO, Jéssica Grapilha; ZENI, Mara; BALDASSO, Camila. Sorption of oils by a commercial non-woven polypropylene sorbent. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 14, e554101422671, 2021.
- ZHANG, J.; CHEN, R.; LIU, J.; LIU, Q.; YU, J.; ZHANG, H.; JING, X.; ZHANG, M.; WANG, J. Construction of ZnO@Co₃O₄-loaded nickel foam with abrasion resistance and chemical stability for oil/water separation. *Surface and Coatings Technology*, v. 357, p. 244–251, 2019.a.

ZHANG, J.; LI, R.; DING, G.; WANG, Y.; WANG, C. Sorptive removal of phenanthrene from water by magnetic carbon nanomaterials. *Journal of Molecular Liquids*, v. 293, p. 111540, 2019.b.

ZHANG, X.; WANG, C.; CHAI, W.; LIU, X.; XU, Y.; ZHOU, S. Kapok fiber as a natural source for fabrication of oil absorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 92, n. 6, p. 1234–1241, 2016.

ZHANG, Y.; YANG, S.; WU, J. Q.; YUAN, T. Q.; SUN, R. C. Preparation and characterization of lignocellulosic oil sorbent by hydrothermal treatment of Populus fiber. *Materials*, [S. l.], v. 6, n. 9, p. 6733–6747, 2014.

ZHAO, Lei; SUN, Zhong-Fang; ZHANG, Cheng-Cheng; NAN, Jun; REN, Nan-Qi; LEE, Duu-Jong; CHEN, Chuan. Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Challenges and perspectives. *Bioresource Technology*, [S. l.], v. 343, 126123, 2022.

ZHAO, Q.; ZHU, M. J.; ZHAO, L. Synergistic release of lignin-carbohydrate structure by Lewis acid cations and anions to enhance delignification in deep eutectic solvents. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 260, p. 110244, 2025.

ZHENG, Y.; LIU, W.; WANG, Q.; SUN, Y.; LI, G.; WU, T.; LI, Y. Study of STAB- and DDAB-modified sepiolite structures and their adsorption performance for emulsified oil in produced water. *Colloids and Interface Science Communications*, v. 34, p. 100231, 2020.

ZHOU, Y. B.; CHEN, L.; WANG, X. Q.; XU, Y. X.; LU, J. Adsorption of phenanthrene by quaternary ammonium surfactant modified peat and the mechanism involved. *Water Science and Technology*, [S. l.], v. 66, n. 4, p. 810–815, 2012.

ZHU, M.; YAO, J.; DONG, L.; SUN, J. Adsorption of naphthalene from aqueous solution onto fatty acid modified walnut shells. *Chemosphere*, [S. l.], v. 144, p. 1639–1645, 2016.

ZHU, D.; XIA, Y.; YANG, J.; CHEN, B.; GUO, S.; LI, C. One-step removal of insoluble oily compounds and water-miscible contaminants from water by underwater superoleophobic graphene oxide-coated cotton. *Cellulose*, [S. l.], v. 24, n. 12, p. 5605–5614, 2017. a.

ZHU, G.; XU, H.; DUFRESNE, A.; LIN, N. High-adsorption, self-extinguishing, thermal, and acoustic-resistance aerogels based on organic and inorganic waste valorization from cellulose nanocrystals and red mud. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 6, n. 5, p. 7168-7180, 2018.

ZIMMERMANN, M. V. G.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Sorbent system based on acetylated microfibrillated cellulose for remediation of oil aquatic environments. *Revista Matéria*, v. 24, n. 2, 2019.

ZULBADLI, N.; ZAINI, N.; SOON, L. Y.; KANG, T. Y.; AL-HARF, A. A. A.; NASRI, N. S.; KAMARUDIN, K. S. N. Acid-modified adsorbents from sustainable green-based materials for crude oil removal. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, [S. l.], v. 46, n. 1, p. 11–20, 2018.