

# LIMPEZA DE PETRÓLEO DERRAMADO ATRAVÉS FIBRAS DE COCO TRATADAS COM LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO: ESTUDO DE CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE SORÇÃO

Célia Karina Maia Cardoso <sup>1</sup>

Silvana Mattedi<sup>2</sup>

Ícaro Thiago Andrade Moreira <sup>3</sup>

Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato <sup>4</sup>

## RESUMO

O crescimento da produção do petróleo que favorece a estabilidade da economia através dos impactos positivos no setor social, científico e tecnológico é o mesmo que apresenta sérios riscos ao meio ambiente e, conseqüentemente, à saúde humana através de catástrofes de derrame de petróleo, como a ocorrida recentemente no litoral brasileiro. Este trabalho tem como objetivo avaliar o uso de fibras residuais de coco (*Cocos nucifera L.*) pré-tratadas com Líquido Iônico Prótico (LIP) [2-HEA] [Ac] para remediar o óleo derramado no meio marinho comparando com as fibras *in natura*. Foram realizados caracterização das fibras por MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e FITR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier), e testes de cinética e equilíbrio de sorção com petróleo da Bacia de Campos e água salina artificial. As fibras tratadas com LIP adsorveram  $4,63 \pm 0,20$  g/g e as fibras *in natura*  $3,62 \pm 0,40$  g/g em apenas 5 minutos de contato com o óleo. Portanto, os resultados encontrados revelam que o tratamento com LIP nas fibras de coco são eficientes para que elas sejam utilizadas como adsorvente de petróleo. Esse solvente é vantajoso uma vez que sua síntese é simples, não é tóxico e pode ser reutilizável, contribuindo na economia circular.

**Palavras-chave:** Biossorventes, Fibras de coco, Líquido Iônico Prótico, Petróleo

## INTRODUÇÃO

Mesmo diante das energias renováveis da atualidade, as fontes de origem fósseis permanecerão com uma importância para o crescimento energético do mundo até 2050 (EPE, 2018). Isto ocorre, pois, o petróleo possui alto valor comercial e é uma das principais matérias-primas energéticas atuais. As primeiras reservas de petróleo da camada pré-sal foram descobertas nos anos 70, alterando o cenário energético brasileiro com um gigantesco potencial a nível mundial, cuja produção diária cresceu de modo significativo (PETROBRAS, 2019). O

<sup>1</sup> Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal - UFBA, [celiam Maia.eng@gmail.com](mailto:celiam Maia.eng@gmail.com);

<sup>2</sup> Professora Doutora no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, [silvana@ufba.br](mailto:silvana@ufba.br);

<sup>3</sup> Professor Doutor no Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Bahia - UFBA, [icarotam@ufba.br](mailto:icarotam@ufba.br);

<sup>4</sup> Professora orientadora: Doutora em Engenharia Química, Universidade Salvador e Universidade Federal da Bahia, UNIFACS e UFBA, [ana.lobato@unifacs.br](mailto:ana.lobato@unifacs.br); [katerine.carvalho@ufba.br](mailto:katerine.carvalho@ufba.br).

aumento da exploração e produção do petróleo, conseqüentemente, faz aumentar também o transporte e armazenamento dessa matéria-prima. Isso faz com que aumente os riscos de derramamento de petróleo através de acidentes. O derrame que ocorreu no Brasil em setembro de 2019 demonstra os incidentes recorrentes que envolve o derramamento de petróleo com grande impacto para o meio ambiente e para o setor socioeconômico (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Estes incidentes levam o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas para lidar com a poluição por hidrocarbonetos, tanto no mar como em linhas costeiras.

Dentre as técnicas mais utilizadas para a remediação de áreas costeiras contaminadas por acidentes de petróleo, destaca-se a utilização de sorventes sintéticos. Os sorventes naturais são considerados ambientalmente melhores para serem utilizados como adsorventes de petróleo, por possuírem densidade equivalente à dos polímeros sintéticos (ou menores), serem biodegradáveis, de baixo custo, não abrasivos, além de apresentar grande capacidade de sorção (BHARDWAJ; BHASKAEWAR, 2018). Eles são formados, na sua maioria, a partir de materiais lignocelulósicos, que incluem as fibras de paina, sisal, coco e serragem, bem como bagaço de cana-de-açúcar e resíduos folhosos (ANUZYTE; VAISIS, 2018; KAILI *et al.*, 2019; SALEEN; RIAZ; GORDON, 2018; ZUBAID; TAMIMI; AHMED, 2016), evidenciando a fibra de coco devido à grande produção no Brasil.

No entanto, por apresentar características não apenas oleofílicas, mas também hidrofílicas, pré-tratamentos vem sendo propostos. Os pré-tratamentos visam alterar a sua estrutura, modificando os poros na sua superfície e composição química para aumentar a capacidade de sorção desses materiais (ANUZYTE; VAISIS, 2018; CABRAL *et al.*, 2017). O tratamento químico utilizando solventes orgânicos, como os Líquidos Iônicos Próticos (LIP), alteram a estrutura e composição da biomassa pré-tratada como: diminuição do índice de cristalinidade da celulose, aumento do tamanho dos poros e aumento da área de superfície específica, que favorecem a interação com os compostos orgânicos do petróleo e, conseqüentemente, a adsorção. No entanto, o tratamento com LIP envolvendo utilização desses materiais lignocelulósicos tratados como adsorvente de petróleo é algo pouco explorado na literatura.

Diante disso, esse trabalho traz como objetivo comparar a capacidade de adsorção de petróleo por fibras de coco residuais *in natura* e as tratadas com LIP, além de analisar modelos matemáticos de cinética e de equilíbrio de adsorção dessas fibras que consigam descrever e prever o comportamento do processo estudado.

## **METODOLOGIA**

## **Caracterização físico-química da amostra de petróleo**

O petróleo da Bacia de Campos foi cedido pela PETROBRAS e caracterizado através da determinação do ponto de fluidez e densidade, segundo a norma ASTM D97 e ASTM D-4052, respectivamente, e o °API. Esses parâmetros são investigados pois influenciam no espalhamento do óleo no ambiente marinho.

## **Seleção granulométrica da fibra de coco e pré-tratamento com LIP**

As fibras de coco foram inicialmente submetidas a um processo de separação e lavagem com Extran na concentração de 0,5% v/v e água destilada, posteriormente secas. As fibras, agora livres de impurezas, foram trituradas e passadas em peneiras até atingirem dimensões na faixa granulométrica entre 5 e 10 mesh, a fim de padronizar as áreas superficiais das fibras estudadas (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005).

Para o pré-tratamento químico, uma amostra da fibra de coco triturada foi adicionada no LIP (acetato de 2-hidroxióetilamônio [2-HEA][Ac]). Para ocorrer a reação, a mistura foi submetida a uma agitação de aproximadamente 206 rpm em agitador mecânico marca IKA, modelo RW20, com controle de temperatura de  $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. Após o tempo determinado, a mistura foi filtrada e a fibra retida no filtrado seguiu para um processo de lavagem com água destilada até atingir o pH 6 e não ter nenhum resquício de LIP na fibra (ROCHA; COSTA; AZNAR, 2016).

Após o procedimento de pré-tratamento, as fibras foram pesadas (0,5g) e condicionadas em mini-barreiras de contenção (TNT) visando reduzir perdas de massa durante todo o experimento gravimétrico dos testes de sorção e cinética.

## **Caracterização das fibras de coco**

A morfologia das fibras (*in natura* e pré-tratadas com LIP) foi avaliada através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Joel modelo JSM-6610 LV, da *Scanning Electron Microscope*. As amostras de fibras de coco foram também direcionadas para espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o intuito de confirmar a realização do pré-tratamento, através da identificação dos grupos funcionais presentes, verificando se houve alteração química nas fibras. Esse procedimento foi conduzido no equipamento de modelo IR Prestige-21 da marca Shimatzu, com uma faixa espectral de varredura de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , na forma de pastilhas diluídas em brometo de potássio de pureza espectroscópica (KBr).

## **Testes de cinética e de equilíbrio de sorção**

Para realização dos testes de cinética, foi utilizado um banho termostático marca *Dubnoff* modelo Q226M1, com aproximadamente 126 ciclos/minuto e temperatura de 25°C (temperatura média do ambiente marinho). O experimento foi conduzido em béqueres com 95 mL de água salina na concentração de 3,5% (35 partes por mil) e 5mL de petróleo da Bacia de Campos. A mistura foi introduzida no banho e posteriormente, acrescentou-se mini-barreiras com o material adsorvente (fibra de coco) sobre a mancha de petróleo. O experimento teve duração de 120 minutos durante o qual foram retiradas amostras, em triplicata, nos intervalos de tempo de 5, 20, 40, 60, 90 e 120 min, para avaliação da cinética de sorção (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005).

A capacidade de sorção das fibras foi determinada através da Equação 1, onde  $S$  é a capacidade de adsorção (g de sorbato/g de sorvente),  $S_0$  (g) é a massa inicial da fibra e  $S_f$  (g) é a massa final da fibra após adsorção (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005). Os testes foram realizados pelas fibras *in natura* e pré-tratadas e os resultados foram comprovados por meio da aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

$$S = \frac{S_f - S_0}{S_0} \quad (1)$$

Com os resultados do teste cinético, foi realizada a modelagem para determinar qual modelo mais se ajustam aos dados experimentais. A Tabela 1 mostra os modelos que foram usados para ajustar os dados experimentais obtidos nos ensaios: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 1– Modelos cinéticos e de equilíbrio de sorção utilizados para modelagem.

MODELOS	EQUAÇÃO
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t$
Langmuir	$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
Sips	$q = \frac{q_{ms} (bC)^{1/n}}{1 + (bC)^{1/n}}$

Onde  $q$  é quantidade do soluto adsorvido por grama de solvente no equilíbrio (mg/g),  $q_e$  e  $q(t)$  são as capacidades de adsorção do soluto em equilíbrio e em um tempo  $t$  em (g/g), respectivamente,  $k_1$  é a constante de velocidade da reação de adsorção de pseudo- primeira- ordem em  $\text{min}^{-1}$ ,  $q_{\text{max}}$  é capacidade máxima de adsorção,  $K_L$  é constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg),  $C$  e  $C_e$  é concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L),  $1/n$  é constante relacionada à heterogeneidade da superfície,  $K_F$  é constante de capacidade de adsorção de Freundlich,  $q_{\text{ms}}$  é capacidade máxima de adsorção do modelo de Sips,  $b$  é constante de isoterma de Sips,  $n$  é expoente do modelo de Sips e  $k_2$  é a constante cinética de pseudo-segunda- ordem de adsorção em  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os testes de equilíbrio de sorção foram semelhantes aos testes cinéticos. A massa dos adsorventes, a temperatura, a salinidade da água e o tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente permaneceram constantes (NWADIOGBU; AJIWE; OKOYE, 2016). O tempo que obteve melhor resultado no teste de cinética foi selecionado para ser utilizado. A concentração do petróleo foi variada para a construção das isotermas. Assim como os resultados cinéticos, os dados encontrados nas isotermas também foram aplicados no teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Após a construção das isotermas de sorção, foram aplicados os modelos de equilíbrio de sorção para ajustar aos dados experimentais: Langmuir, Freundlich e Sips (Tabela 1). Esses modelos foram escolhidos pois são os que mais se utilizam na literatura.

## REFERENCIAL TEÓRICO

Os materiais naturais estão mais disponíveis na natureza, reduzindo o custo das tecnologias de remediação com sorventes (KHAN; VIROJNAGUD; RATPUKDI, 2004). No entanto, a limitação de adsorventes naturais decorre da grande parcela de constituintes hidrofílicos. Esse problema pode ser solucionado pela modificação superficial das fibras vegetais a partir de pré-tratamentos. Os pré-tratamentos também interferem no aumento da porosidade e da área superficial, favorecendo a adsorção desses materiais.

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que testam fibras naturais tratadas para adsorver petróleo e seus derivados, a exemplo do trabalho de Telli e Valia (2013) que estudaram a acetilação da fibra da banana para melhorar a capacidade dessa fibra adsorver óleo do meio aquoso. Os autores propuseram a acetilação com o intuito de aumentar as características hidrofóbicas e oleofílicas das fibras, utilizando anidrido acético na presença do catalisador N-bromossuccinimida (NBS) (2%) como solvente. A capacidade de adsorção de óleo encontrada para a fibra acetilada (18,2 g/g) foi maior do que a das fibras *in natura* (2,10 g/g) encontradas

na literatura. Portanto, os autores concluíram que as fibras de banana modificadas, que são biodegradáveis, podem substituir diversos materiais comercializados na recuperação de óleo derramados, uma vez que possui valores de sorção eficientes.

Asadpour *et al.* (2016) estudaram o tratamento com acetilação da fibra do dendê (fibra residual do processo de produção do óleo de palma) com anidrido acético, utilizando N-bromossuccinimida (NBS) (3%) como catalisador, com o intuito de adsorver petróleo bruto Árabe (petróleo pesado) e Tapis (petróleo leve). Antes de acetiladas, as fibras passaram por um pré-tratamento com NaOH 0,1N por 2 horas. Este estudo concluiu que as fibras acetiladas (sorção 6,80 g/g para óleo Tapis e 7 g/g para óleos Árabes) se tornaram mais hidrofóbicas que as fibras *in natura* (sorção de aproximadamente 4,4 g/g para óleo Tapis e 4,5 g/g para óleo Árabe), tendo como resultado uma maior adsorção dos óleos para fibras tratadas.

Cardoso e colaboradores (2021) realizam um estudo comparando a sorção a partir de fibras tratadas com Líquido Iônico Prótico e tratadas com mercerização/acetilação. Encontraram como resultado a sorção média da fibra tratada com LIP de  $1,40 \pm 0,06$  g/g. Já a sorção média da fibra mercerizada/acetilada foi de  $1,32 \pm 0,12$  g/g. Embora não haja diferença significativa entre as fibras, o uso de LIP para pré-tratamento é mais atraente porque apresenta resultados de sorção ligeiramente melhor, requer um processo de síntese mais simples para LIP, não é tóxico e são produtos da economia circular (CARDOSO *et al.*, 2021).

A partir dos trabalhos encontrados na literatura e descritos pode-se concluir que existem muitos estudos referentes a utilização de fibras naturais como sorventes de petróleo e seus derivados. É possível concluir também que a utilização de técnicas de tratamentos superficiais, a exemplo dos tratamentos químicos nas fibras vegetais teve um impacto positivo no aumento da capacidade de sorção. Além disso, o tratamento com LIP é algo pouco explorado na literatura, sobretudo envolvendo utilização desses materiais lignocelulósicos tratados como adsorvente de petróleo.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Caracterização físico-química da amostra de petróleo**

Os resultados das análises físico-químicas do petróleo foram: densidade de 0,9225 g/mL, °API de 21,7 e fluidez de -39°C, demonstrando que esse óleo possui característica daqueles inseridos no grupo dos óleos pesados. Essa avaliação é importante pois além das condições ambientais (vento e direção das correntezas), as propriedades físico-químicas também auxiliam na determinação do comportamento de remediação quando este contaminante

é derramado no ambiente marinho. Quanto maior o °API e ponto de fluidez, mais rapidamente o óleo se espalha e maior a capacidade de sorção da fibra.

### Caracterização das fibras de coco

Através das análises no MEV foi possível observar grande irregularidade na extremidade das fibras *in natura*, bem como poros, que aumentam a área superficial e, conseqüentemente, a sorção (Figura 1a). Após os tratamentos, foi possível identificar alterações na sua estrutura morfológica, onde a fibra tratada com LIP [2-HEA] [Ac] apresentou uma maior quantidade de poros livres em comparação com a fibra *in natura* (Figura 1b), sendo resultado da desobstrução desses poros a partir do tratamento com esse solvente orgânico. Dessa maneira, as fibras com tratamento químico possuem maiores espaços disponíveis para sorção a partir dos poros e área superficial, comparado com as fibras *in natura*.

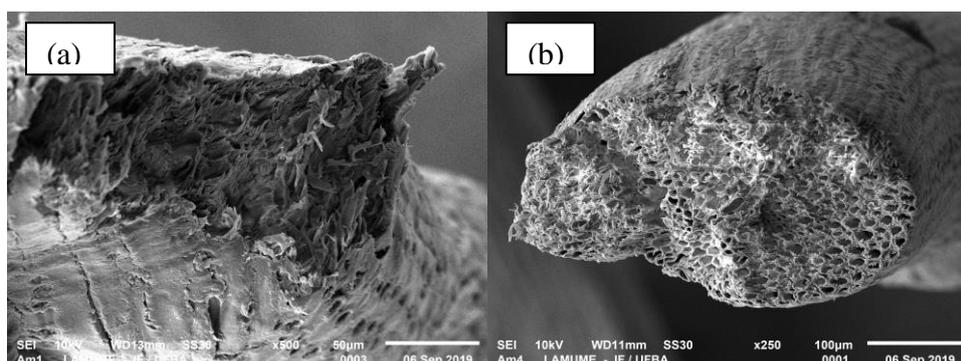


Figura 1. MEV fibra de coco (a) *in natura* (b) tratada com LIP [2-HEA] [Ac].

A Figura 2 apresenta os espectros das fibras de coco *in natura* e tratadas com LIP, onde é possível verificar a modificação química realizada após os tratamentos. A comparação entre os espectros na região do infravermelho da fibra *in natura* (Figura 2a) mostra o aparecimento da banda  $1750\text{ cm}^{-1}$  (C=O), que representa a carboxila ligada ao grupo hidroxila após o tratamento. Ao avaliar os espectros da fibra *in natura* e os da fibra tratada com LIP (Figura 2b) não verificou-se muitas diferenças. A principal delas é a redução da intensidade da banda no comprimento de onda  $1036\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a uma alteração no plano de ligação das hidroxilas (OH), indicando uma mudança nas propriedades químicas da fibra de coco após a reação realizada pelo tratamento.

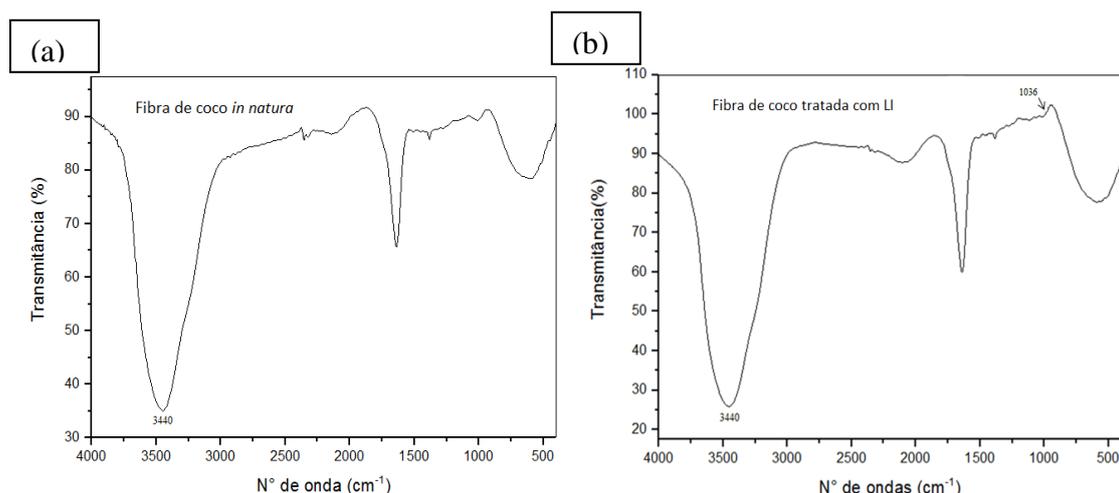


Figura 2. FTIR das fibras de coco *in natura* (a) e tratadas com LIP (b).

Logo, as maiores alterações que podem ser observadas após os tratamentos foi a partir da alteração física e morfológica da fibra (observadas pelo MEV), que pode interferir de forma direta na sorção.

### Testes de cinética e de equilíbrio de sorção

No teste para fibra de coco *in natura* (Figura 3), o comportamento cinético de sorção com o passar dos tempos permaneceu praticamente inalterado, ocorrendo uma variação da sorção apenas nos tempos de 40 min (aumento da sorção) e 90 min (dessorção), segundo o teste de Tukey (Tabela 1). A fibra tratada com LIP [2-HEA] [Ac] obteve comportamento cinético semelhante, onde não alterou a sorção com o passar do tempo após os 5 min como pode ser observado pelos resultados do teste de Tukey.

Tabela 1. Média de sorção das fibras *in natura* e tratadas com LIP [2-HEA][Ac] aplicação do teste de Tukey.

TEMPO	Sorção fibra <i>in natura</i>	Sorção fibra LIP [2-HEA][Ac]
5	3,62±0,40 <sup>b,a</sup>	4,63±0,20 <sup>a</sup>
20	2,91±0,24 <sup>b,a</sup>	4,34±0,08 <sup>a</sup>
40	4,02±1,01 <sup>a</sup>	4,24±0,26 <sup>a</sup>
60	3,55±0,39 <sup>b,a</sup>	3,70±0,63 <sup>a</sup>
90	2,60±0,23 <sup>b</sup>	4,95±0,88 <sup>a</sup>
120	3,44±0,07 <sup>b,a</sup>	4,28±0,43 <sup>a</sup>

Médias seguidas de letras iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

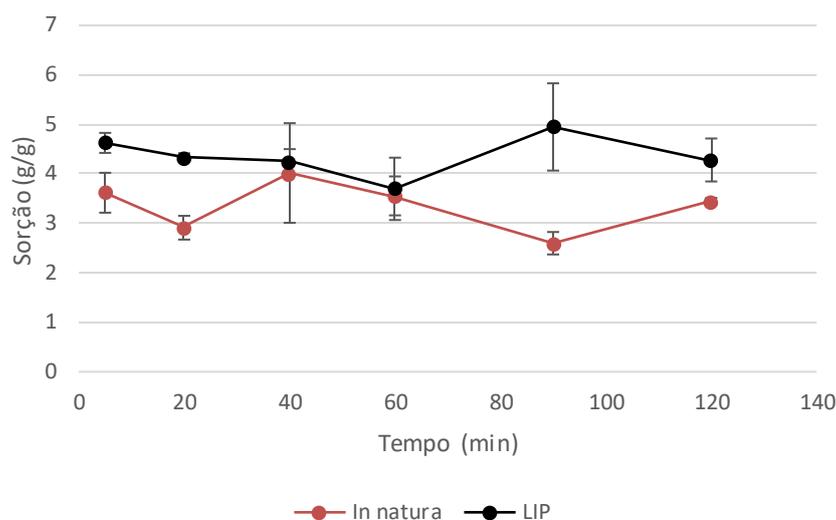


Figura 3. Comparação no comportamento de sorção entre as fibras *in natura* e tratadas com LIP [2-HEA][Ac].

A partir desses resultados, pode-se concluir que as fibras *in natura* não apresentou o comportamento de equilíbrio, podendo ser justificado pela maior quantidade de estruturas hidrofílicas que interferem no processo de adsorção já que os espaços são ocupados não apenas por óleo, mas também por água. Portanto, as fibras tratadas com LIP apresentam um comportamento adsorptivo mais eficiente. Ainda assim, a fibra *in natura* alcançou o resultado de sorção mais significativo nos 5 primeiros minutos, como a fibra de coco tratada com LIP. Logo, 5 min de contato entre o adsorvente e o adsorvato possui melhor eficiência na adsorção, uma vez que esse tempo foi o que obteve sorção mais representativa em relação aos demais tempos estudados.

O tempo de 5 minutos é representativo, uma vez que é necessário um tempo mínimo de contato entre o material adsorvente e o petróleo para remover esse contaminante em um ambiente marinho, reduzindo as chances do contaminante se espalhar para áreas mais sensíveis. Além disso, a tecnologia de sorção com as fibras de coco traz menos riscos a outros tipos de contaminação, como possíveis perdas do bioadsorvente no oceano, decorrente do pouco tempo no ambiente marinho sofrendo interferências da hidrodinâmica marinha, bem como menos tempo de contato do operador da tecnologia com o petróleo tóxico.

Para modelagem cinética, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para correlação dos dados experimentais. Foi realizado uma análise dos gráficos, bem como dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ). O modelo com  $R^2$  próximo a 1 indica que os dados experimentais estão de acordo com os dados teóricos, se tornando o modelo mais

adequado. Os parâmetros cinéticos foram encontrados a partir da regressão linear dos gráficos de cada modelo.

Os valores de  $R^2$  foram maiores para o modelo de pseudo-segunda ordem, podendo confirmar que ele se ajusta melhor aos dados experimentais para todas as fibras de coco estudadas ( $R^2 = 0,9270$  fibra *in natura* e  $R^2 = 0,9680$  fibra tratada com LIP [2-HEA][Ac]). Esse melhor ajuste também está relacionado pela proximidade obtida pelos valores de  $q_e$  experimentais com os valores de  $q_e$  calculados pelos modelos. Com o modelo de pseudo-segunda ordem definido, acredita-se que o mecanismo limitante do processo global de adsorção do petróleo pelas fibras estudadas é a quimissorção, envolvendo transferência de elétrons com formação de forças covalentes entre adsorvato e adsorvente.

Os resultados obtidos com o equilíbrio de adsorção de petróleo com as fibras de coco *in natura* e tratadas com LIP (Figura 4) estão apresentadas. De acordo com os gráficos, foram observados que as fibras de coco *in natura* iniciaram uma inalterabilidade significativa na sorção a partir do derramamento de aproximadamente 4 mL de petróleo em 96 mL de água salina. Esse comportamento nas fibras com tratamento químico foi em aproximadamente 6 mL de petróleo derramado em 94 mL de água salina para 0,5 g de fibra.

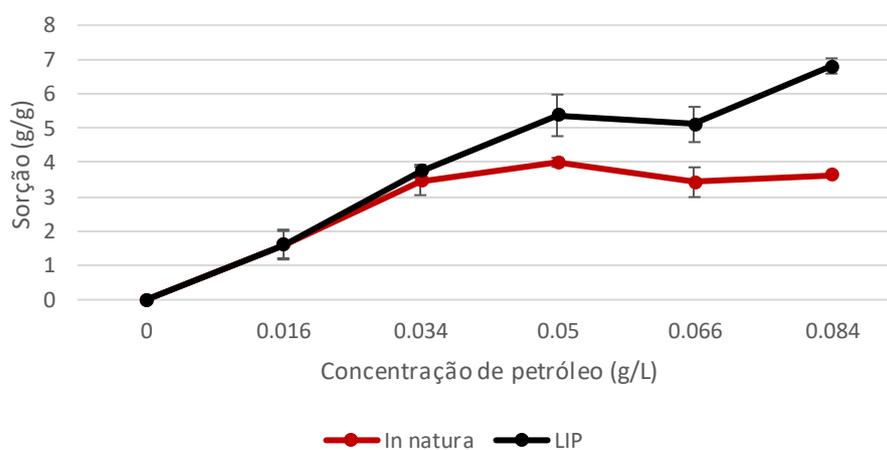


Figura 4. Equilíbrio de sorção entre as fibras *in natura* e tratadas com LIP [2-HEA][Ac].

Portanto, as fibras com tratamento possuem capacidade de adsorver uma quantidade maior de petróleo em relação à fibra *in natura*, decorrente das modificações superficiais ocorridas que tornam os espaços mais disponíveis dessas fibras para interagir com o óleo.

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção foram correlacionados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Os parâmetros de cada modelo de isoterma de equilíbrio e os coeficientes de correlação foram calculados. Pode-se verificar que o modelo que

melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio foi a isoterma de Sips para todas as fibras estudadas, a partir dos coeficientes de coorelação encontrados ( $R^2 = 0,974$  fibra *in natura* e  $R^2 = 0,971$  fibra tratada com LIP). Esses valores indicam que quando aplicado baixas concentrações de petróleo, a adsorção da fibra de coco se reduz a isoterma de Freundlich (multicamadas), enquanto à altas concentrações, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas (Langmuir). Por esse motivo, os coeficientes de correlação dos modelos de Langmuir e Freundlich são aceitáveis estatisticamente, mas não são apropriados para descrever individualmente o processo de adsorção de petróleo pelas fibras de coco.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados encontrados, o petróleo da Bacia de Campos utilizado nesse estudo possui características adequadas para ser sorvido pelas fibras de coco estudadas. A cinética de sorção indica necessidade de um pequeno tempo para remover petróleo do ambiente marinho pelos biossorbentes e assume que a etapa limitando do processo de sorção é a quimiossorção (modelo pseudo-segunda ordem). Através da modelagem das isotermas, pode-se concluir que, em baixas concentrações de petróleo a adsorção das fibras estudadas se reduz a isoterma de Freundlich (multicamadas), enquanto, à altas concentrações o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas (Langmuir).

Além disso, pode-se afirmar que as fibras tratadas com LIP são mais eficientes do que a *in natura* para serem utilizadas na remediação do petróleo derramado em ambientes marinhos. As fibras tratadas com LIP possuem como vantagem o fato de ser obtida de uma fonte renovável e residual, além da utilização de um solvente considerado verde e reutilizável, se enquadrando na economia circular.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP.

## REFERÊNCIAS

- ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1340–1346, 2005.
- ANUZYTE, E.; VAISIS, V. Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement. **Energy Procedia**, v. 147, p. 295-300, 2018.

- ASADPOUR, R.; SAPARI, N.B.; ISA, M.H.; KAKOOEI, S. Acetylation of oil palm empty bunch fiber as an adsorbent for removal of crude oil. **Environmental Science Pollution Research**, v. 23, p. 11740–11750, 2016.
- BHARDWAJ, N.; BHASKAEWAR, A. N. A review on sorbent devices for oil-spill control. **Environmental Pollution**, v. 243B, p. 1758-1771, 2018.
- CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. S.; ROCHA, M. S. R. 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**, v. 19, n. 1, p. 99-108, 2017.
- CARDOSO, C. K. M.; MATTEDI, S.; LOBATO, A. K. C. L.; MOREIRA, I. T. A. Remediation of petroleum contaminated saline water using value-added adsorbents derived from waste coconut fibres. **Chemosphere**, v. 279, p. 130562, 2021.
- EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Relatório Parcial 2, **Cenários de Demanda para o PNE 2050**, 2018.
- KAILI, Q.; WEIJUN, T.; JIE, B.; LIANG, W.; JING, Z.; ZHAOYANG, D.; XIAOXI, G. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 227-236, 2019.
- NWADIOGBU, J. O.; AJIWE, V. I. E.; OKOYE, P.A.C. Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, p. 56–63, 2016.
- OLIVEIRA, O.M.C., QUEIROZ, A.F.S., CERQUEIRA, J.R., SOARES, S.A.R., GARCIA, K.S., PAVANI FILHO, A., ROSA, M.L.S., SUZART, C.M., PINHEIRO, L.L., MOREIRA, I.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, p.111597, 2020.
- PETROBRAS. **Tecnologias Pioneiras do Pré-sal**, 2019. Disponível em: <<https://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#0>>. Acesso em: março 2021.
- ROCHA, E. G. A.; COSTA, A. C.; AZNAR, M. Use of Protoc Ionic Liquids as Biomass Pretreatment for Lignocellulosic Ethanol Production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 397-402, 2016.
- SALEEN, J.; RIAZ, M. A.; GORDON, M. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 424-437, 2018.
- TELLI, M. D.; VALIA, S. P. Acetylation of banana fiber to improve oil absorbency. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 328-333, 2013.
- ZUBAID, I. A. H. A.; TAMIMI, A. K. A.; ADMED, H. Remediation of water from crude oil spill using a fibrous sorbent. **Environmental Technology & Innovation**, v. 6, p. 105-114, 2016.