

# TRATAMENTOS EM FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS PARA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM ÁGUA: UMA REVISÃO

Jonathan Silva de Jesus <sup>1</sup>

Célia Karina Maia Cardoso <sup>2</sup>

Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato <sup>3</sup>

Ícaro Thiago Andrade Moreira <sup>4</sup>

Olívia Maria Cordeiro de Oliveira <sup>5</sup>

## INTRODUÇÃO

Derramamentos de óleos e hidrocarbonetos derivados no ambiente marinho podem ocasionar danos graves e, muitas vezes, irreparáveis à vida humana, às economias locais e aos ecossistemas naturais (CHANG *et al.*, 2016). Por conta disso, torna-se altamente necessário o desenvolvimento de tecnologias de remediação ambientalmente corretas e viáveis para a minimização destes impactos gerados.

O método de remediação mais apropriado depende de fatores como tipo de contaminante, tipo de derramamento, da extensão e localização da área contaminada, do tempo e das condições climáticas da região. Um dos procedimentos mais amplamente estudados e difundidos e que se enquadram nas principais exigências ecológicas se dá pela aplicação de sorventes de origem vegetal como as fibras lignocelulósicas. As fibras lignocelulósicas possuem alta disponibilidade na natureza, ótimo custo-benefício, segurança durante o uso e descarte relativamente fácil. Além disso, sua estrutura permite a contenção da área poluída, a proteção de áreas costeiras e também a recuperação do óleo, podendo substituir parcial ou totalmente os sorventes sintéticos (ANNUNCIADO *et al.*, 2005; SHANG *et al.*, 2016).

---

<sup>1</sup> Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, [jonatslv@gmail.com](mailto:jonatslv@gmail.com);

<sup>2</sup> Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, [celiamaia.eng@gmail.com](mailto:celiamaia.eng@gmail.com);

<sup>3</sup> Doutora em Engenharia Química, Universidade Salvador - UNIFACS e Universidade Federal da Bahia - UFBA, [ana.lobato@unifacs.br](mailto:ana.lobato@unifacs.br); [katerine.carvalho@ufba.br](mailto:katerine.carvalho@ufba.br);

<sup>4</sup> Professor Doutor no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal da Bahia - UFBA, [icarotam@ufba.br](mailto:icarotam@ufba.br);

<sup>5</sup> Professora orientadora: Doutora no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia - UFBA, [oliviaoliveira2000@gmail.com](mailto:oliviaoliveira2000@gmail.com); [olivia@ufba.br](mailto:olivia@ufba.br);

É desejável que quaisquer materiais destinados à remediação de derramamentos sejam hidrofóbicos e oleofílicos. No entanto, a maioria dos materiais de origem vegetal fogem deste princípio por possuírem um elevado percentual de celulose em sua composição, o que torna a fibra hidrofílica por natureza, suscetível à degradação e de baixa resistência química (ABDULLAH *et al.*, 2010). A fim de eliminar tais características, estudos têm sido realizados promovendo modificações dos sorventes por métodos físicos, físico-químicos, químicos ou combinações diversas, melhorando significativamente as propriedades de sorção destes materiais e, conseqüentemente, a oleofilicidade (TELI & VALIA, 2013; WANG *et al.*, 2013).

Este resumo tem como objetivo abordar os principais métodos de tratamento de fibras lignocelulósicas encontrados na literatura visando sua utilização como sorventes para remoção de hidrocarbonetos em geral de ambientes aquáticos contaminados, contextualizando a eficiência destes métodos sobre as fibras em testes de escala laboratorial.

## **METODOLOGIA**

A metodologia deste resumo consiste em uma pesquisa bibliográfica para identificação dos principais estudos que fizeram uso de fibras lignocelulósicas tratadas. Os termos de busca pesquisados nas bases de dados Scopus e Google Scholar incluem "fiber", "sorption", "remediation", "oil", "treatment" e "modification". Foram selecionados os artigos científicos mais relevantes em língua inglesa, publicados em revistas especializadas nas áreas de química, ciência e tecnologia dos materiais, bioquímica e engenharia.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Tratamentos que envolvem modificações mecânicas afetam a capacidade de sorção, mas não atuam sobre a hidrofobicidade. Os tratamentos físico-químicos e químicos, em contrapartida, podem melhorar as propriedades de sorção aumentando a oleofilicidade (TELI & VALIA, 2013; WANG *et al.*, 2013). Vários artigos confirmam estas observações, possibilitando a aplicação de materiais naturais para sorção de hidrocarbonetos em água.

### **1. Tratamentos físicos**

As fibras lignocelulósicas tendem a apresentar uma melhora na capacidade de sorção quando são trituradas, haja vista que a superfície do material torna-se mais disponível para

contato. Uma moagem mais grossa propicia partículas maiores, mais soltas e espaçadas, enquanto que uma mais fina gera partículas menores e mais próximas entre si. A eficiência na adsorção, neste caso, depende apenas de quanto menor ou maior for o material obtido.

Por exemplo, Bayat *et al.* (2005) efetuaram a moagem do bagaço da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e obtiveram amostras de 18 a 45 mm de diâmetro. Os resultados do estudo mostraram que a eficiência na remoção de óleo pela fibra aumentou com a diminuição do tamanho das partículas, com capacidades de sorção de óleo cru entre 3 e 5 g/g.

Por outro lado, Abdelwahab *et al.* (2017) efetuaram a moagem e a peneiração das fibras da tamareira (*Phoenix dactylifera*) para diâmetros entre 0,5 e 2 mm e observaram em mesocosmos de água salina que a capacidade de sorção de óleo e a eficiência de remoção aumentaram com o aumento da partícula. Este resultado foi justificado pelo entupimento dos poros superficiais causado pela aglutinação das próprias partículas obtidas.

## 2. Tratamentos físico-químicos

A temperatura é um fator importante a ser estudado por afetar de maneiras distintas as fibras vegetais. Tratamentos térmicos realizados a baixas temperaturas, como a secagem, não propiciam alterações relevantes nas propriedades naturais do sorvente, tendo em vista que os seus principais efeitos consistem em reduzir o teor de umidade no material e também remover impurezas impregnadas na superfície da fibra que possam impedir uma adsorção adequada (EL GHERIANY *et al.*, 2020). Já os tratamentos em que são aplicadas temperaturas mais elevadas, como a pirólise, promovem a carbonização das fibras. Atuando sob fornecimento limitado de oxigênio ou condições anóxicas em taxa de aquecimento e tempo controlados, esta técnica costuma ser empregada para preparação de biochar, um material rico em carbono, de estrutura porosa e boa capacidade de sorção (IRFAN *et al.*, 2016; LAM *et al.*, 2018).

De Jesus *et al.* (2017) utilizaram resíduos das biomassas de coco (BC) e de laranja (BL) para produção dos respectivos biochars (BBC e BBL) visando remoção de HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) em água. Os materiais obtidos apresentaram percentuais de remoção maiores (BC: 24,20-74,25%; BL: 23,84-84,02%) do que suas matérias-primas (BBC: 30,33-83,43%; BBL: 24,20-74,25%). Além disso, os biochars foram reutilizados, não havendo perda significativa da capacidade de sorção até o segundo ciclo.

Outro método de modificação de biomassa se dá via tratamento hidrotérmico. Esta técnica é uma alternativa à pirólise que permite a carbonização em solução aquosa, exigindo menores

temperaturas de trabalho. Este procedimento diminui os grupos funcionais oxigenados e elementos voláteis existentes na fibra, produzindo o denominado hidrochar (LI *et al.*, 2016).

Zhang *et al.* (2014) propôs um estudo para obter as condições ideais de tratamento hidrotérmico da fibra de *Populus* visando melhorar sua capacidade de sorção em uma mistura óleo-água. A condição ótima de tratamento hidrotérmico foi obtida a 170 °C por 1 h, quando a capacidade de sorção máxima de óleo foi de 16,78 g/g, superior aos 3,94 g/g encontrados antes da modificação.

### 3. Tratamentos químicos

Os tratamentos químicos propiciam alterações apenas na estrutura cristalina das fibras. Enquanto que no tratamento ácido a cadeia de hemicelulose é hidrolisada, no alcalino a lignina é solubilizada e a celulose I convertida em celulose II. Em ambos, por conseguinte, a estrutura da fibra torna-se áspera e altamente porosa (HASSAN *et al.*, 2014; GULATI *et al.*, 2014).

Em um experimento que testou diferentes ácidos para modificar fibras de kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) e de casca de coco (*Cocos nucifera L.*), Zulbadli *et al.* (2018) constataram que o tratamento ácido, independentemente da natureza do solvente, elevou a capacidade de sorção de óleo cru em comparação com seus precursores.

Já através da conversão dos grupos hidroxila na molécula da celulose em grupos acetato oleofílicos pela reação com anidrido acético, a acetilação é uma das técnicas de modificação química mais empregadas quando se necessita aumentar tanto as propriedades oleofílicas quanto o volume dos sorventes vegetais (ZAMPARAS *et al.*, 2020). Estudos demonstram que sua aplicação pode ser feita por meio de reação convencional ou sob uso de catalisadores.

Nwadiogbu *et al.* (2014) examinou a modificação da palha de arroz acetilada por processos catalíticos e não-catalíticos. A acetilação não-catalítica propiciou um aumento de 11,2% no peso do sorvente e capacidade de sorção entre 16 e 20 g/g. Já a acetilação catalisada por DMAP (4-dimetilaminopiridina) aumentou o peso em 15,4% e a sorção entre 20,9 e 24 g/g.

### 4. Tratamentos combinados

É comum o uso de métodos combinados para potencializar as propriedades oleofílicas dos biossorventes. Os aerogéis são materiais produzidos a partir deste procedimento e apresentam baixa densidade, alta resistência e alta taxa de sorção. A principal vantagem deste material para limpeza de derramamentos é a recuperação do óleo e a reciclabilidade do sorvente por métodos simples e baratos, sem afetar de forma significativa a eficiência do material.

Os aerogéis preparados por Zanini *et al.* (2018) a partir de fibras de *Eucalipto sp.* e *Pinus elliottii* apresentaram hidrofóbica e oleofilia após modificações como moagem, tratamento químico e secagem supercrítica. A capacidade de sorção de óleo de motor foi acima de 21 g/g, com eficiência de remoção superior a 88,5%.

Modificações mais robustas também podem ser feitas para formar materiais superabsorventes. Zhang *et al.* (2014) usaram MTMS (metiltrimetoxisilano) para preparar uma esponja superhidrofóbica à base de celulose. O aerogel obtido, de 17,3 mg/cm<sup>3</sup> de densidade e 99% de porosidade, teve uma capacidade de absorção de óleo de 102 g/g e manteve essa taxa de recuperação elevada mesmo após dez ciclos de absorção/dessorção.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

As fibras lignocelulósicas têm atraído atenção nos últimos tempos pelo seu potencial de remediação em derramamentos de óleo quando analisados o custo-benefício da sua aplicação, muitas vezes apresentando resultados melhores ou semelhantes aos sorventes sintéticos e sem danos ao meio ambiente. Para que este resultado seja possível, é preciso avaliar cuidadosamente qual técnica de modificação destas fibras deve ser empregada, tendo em vista que a eficiência dos tratamentos está vinculada à natureza da matéria-prima, sua composição e também fatores econômicos e ambientais para a realização das modificações desejadas.

**Palavras-chave:** Revisão; Tratamento; Fibras lignocelulósicas; Adsorção.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O., NASR, S. M., THABET, W. M. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. **Alexandria Engineering Journal**, v. 56, p. 749-755, 2017.
- ABDULLAH, M. A., RAHMAH, A. U., MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of *Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn.* as a natural oil sorbent. **J. Haz. Mat.**, v. 177, p. 683-691, 2010.

- ANNUNCIADO, T. R., SYDENSTRICKER, T. H. D., AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Mar. Poll. Bull.**, v. 50, p. 1340-1346, 2005.
- BAYAT, A., AGHAMIRI, S. F., MOHEB, A., VAKILI-NEZHAAD, G. R. Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials. **Chem. Eng. Technol.**, v. 28, p. 1525-1528, 2005.
- CHANG, S. E., STONE, J., DEMES, K., PISCITELLI, M. Consequences of oil spills: a review and framework for informing planning. **Ecology and Society**, v. 19, p. 26. 2014.
- DE JESUS, J. H. F., CUNHA, G. C., CARDOSO, E. M. C., MANGRICH, A. S., ROMÃO, L. P. C. Evaluation of waste biomasses and their biochars for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. **J. Environ. Manag.**, v. 200, p. 186-195, 2017.
- EL GHERIANY, I. A., EL SAQA, F. A., AMER, A. L. R. A., HUSSEIN, M. Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste. **Alex. Eng. J.**, v. 59, p. 925-932, 2020.
- HASSAN, M. A., ONYEKWERE, O. S., YAMI, A. M., RAJI, A. Effects of chemical modification on physical and mechanical properties of rice husk: stripped oil palm fruit bunch fiber polypropylene hybrid composite. **IOSR J. Mech. Civ. Eng.**, v. 11, p. 1-5, 2014.
- HUSSEIN, M., AMER, A. A., EL-MAGHARABY, A., TAHA, N. A. Experimental investigation of thermal modification influence on sorption qualities of barley straw. **J. Appl. Sci. Res.**, v. 4, p. 652-657, 2008.
- IRFAN, M., LIN, Q., YUE, Y., RUAN, X., CHEN, Q., ZHAO, X., DONG, X. Co-production of biochar, bio-oil, and syngas from *Tamarix chinensis* biomass under three different pyrolysis temperatures. **Bioresources**, v. 11, p. 8929-8940, 2016.
- LAM, S. S., LIEW, R. K., CHENG, C. K. RASIT, N., OOI, C. K., MA, N. L., NG, J.-H., LAM, W. H., CHONG, C. T., CHASE, H. A. Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. **J. Environ. Manag.**, v. 213, p. 400-408, 2018.
- LI, Y., MEAS, A., SHAN, S., YANG, R., GAI, X. Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol. **Bior. Tech.**, v. 207, p. 379-386, 2016.
- NWADIOGBU, J. O., OKOYE, P. A. C., AJIWE, V. I., NNAJI, N. J. N. Hydrophobic treatment of corn cob by acetylation: kinetics and thermodynamics studies. **J. Environ. Manag.**, v. 2, p. 1699-1704, 2014.
- 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**, v. 141, p. 135-142, 2016.
- TELI, M. D., VALIA, S. P. Acetylation of banana fiber to improve oil absorbency. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 328-333, 2013.
- WANG, J., ZHENG, Y., WANG, A. Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 246-253, 2013.
- 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.
- ZANINI, M., LAVORATTI, A., LAZZARI, L. K., GALIOTTO, D., BALDASSO, C., ZATTERA, A. J. Obtaining hydrophobic aerogels of unbleached cellulose nanofibers of the species *Eucalyptus sp.* and *Pinus elliottii*. **Journal of Nanomaterials**, v. 2018, 2018.
- ZHANG, Y., YANG, S., WU, J., YUAN, T. SUN, R. Preparation and characterization of lignocellulosic oil sorbent by hydrothermal treatment of *Populus* fiber. **Materials**, v. 7, p. 6733-6747, 2014.