



**BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO PARA
REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO**

**MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HYDROPHOBIZED POWDER BIOSORBENT FOR
DIESEL REMOVAL IN CASE OF SPILLAGE**

Raoni Batista dos Anjos¹, Aécia Seleide Dantas dos Anjos², Larissa Sobral Hilário³, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa⁴, Tarcila Maria Pinheiro Frota⁵, Amanda Duarte Gondim⁶, Djalma Ribeiro da Silva⁷

Submetido em: 25/07/2021

e28624

Aprovado em: 04/09/2021

<https://doi.org/10.47820/recima21.v2i8.624>

RESUMO

O derramamento de petróleo e seus derivados na água e no solo tem sido um desafio no mundo há décadas, devido à alta toxicidade e mobilidade dos hidrocarbonetos. Um dos métodos mais eficientes para minimizar esse tipo de contaminação é o uso dos processos de sorção. Atualmente, os sorventes sintéticos são os mais utilizados em derramamento de óleos, devido às suas ótimas propriedades oleofílicas e hidrofóbicas. Entretanto, devido seus custos elevados diversas pesquisas vêm buscando sorventes alternativos. Os biosorventes vêm se destacando como método alternativo na remoção de contaminantes orgânicos, pois além de serem biodegradáveis, apresentam alta disponibilidade natural, baixo custo, e uma boa capacidade de sorção. O objetivo desta pesquisa foi hidrofobizar o Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) com a cera de Carnaúba para uso como material sorvente na remoção de diesel em casos de derramamento. O material foi caracterizado pelas técnicas FTIR, TG/DTG, DSC, MEV, Molhabilidade/Ângulo de contato. A hidrofobização aumentou significativamente a afinidade do material por óleo com um ângulo de contato com a água de 94°; as micrografias e FTIR confirmaram que as superfícies do Mandacaru foram cobertas por cera de carnaúba, e os resultados de sorção para diesel foram satisfatórios sem diminuição da capacidade de sorção pela hidrofobização (1,65±0,01 g/g).

PALAVRAS-CHAVE: Cereus jamacaru DC. Sorção. Diesel. Derramamento de óleo. Mandacaru.

ABSTRACT

*The spillage of oil and its derivatives into water and soil has been a challenge in the world for decades, due to the high toxicity and mobility of hydrocarbons. One of the most efficient methods to minimize this type of contamination is the use of sorption processes. Currently, synthetic sorbents are the most used in oil spills, due to their excellent oleophilic and hydrophobic properties. However, by their high costs, several researches have been looking for alternative sorbents. Biosorbents have standing out as an alternative method for removing organic contaminants, as they are not only biodegradable but also have high natural availability, low cost, and good sorption capacity. The objective of this research was to hydrophobize Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) with Carnauba wax for use as a sorbent material for diesel removal in case of spillage. The material was characterized by FTIR, TG/DTG, DSC, SEM, Watability/Contact Angle techniques. Hydrophobization significantly increased the material's affinity for*

¹ Doutor(a) em Ciências e Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Pesquisador (a) convidado (a) pela FUNPEC.

² Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Pesquisadora convidada pela FUNPEC.

³ Doutora em Ciência e Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Pesquisadora pela FUNPEC

⁴ Doutorado em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

⁵ Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Pesquisadora pela FUNPEC

⁶ Doutorado em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Professora de Química pela UFRN

⁷ Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Professor Titular da UFRN



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

oil with a contact angle with water of 94°; the micrographs and FTIR confirmed that the Mandacaru surfaces were covered with carnauba wax, and the sorption results for diesel were satisfactory without decreasing the sorption capacity by hydrophobization (1.65±0.01 g/g).

KEYWORDS: *Cereus jamacaru DC. Sorption. Diesel. Spill oil. Mandacaru.*

1 INTRODUÇÃO

O derramamento e vazamento do petróleo e seus derivados na água e no solo, tem sido um desafio no mundo, devido à alta toxicidade e mobilidade dos hidrocarbonetos. Portanto, muitos esforços nas últimas décadas têm se concentrado no desenvolvimento de estratégias de prevenção e métodos de intervenção para combater prontamente a poluição por derramamentos de óleo (Anjos et al. 2020a, Anjos et al. 2020b). Esses contaminantes quando presentes no ambiente, promovem a contínua contaminação por hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PHAs) e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), podendo gerar problemas por vários anos e até décadas (Anjos et al., 2021a, Anjos et al., 2021b; Ramalho et al., 2014; Rengasamy; Das; Karan, 2011). Por isso é necessário realizar a remoção do óleo após um derramamento ou vazamento. Para recuperar e/ou remover hidrocarbonetos em áreas impactadas, têm sido utilizados processos físicos, químicos e biológicos. Um dos métodos de intervenção física envolve a utilização de coletores de óleo e materiais sorventes. A aplicação de sorventes é um método eficaz e de baixo custo, e por isso vem sendo amplamente aplicado e estudado (Pintor et al., 2016; Wahi et al., 2013).

Geralmente, os sorventes de óleo são classificados como: materiais inorgânicos, produtos sintéticos, compósitos e orgânicos naturais (Anjos et al., 2020a; Hilário et al. 2019). Os materiais sintéticos (polímeros, copolímeros entre outros) têm sido utilizados comercialmente por suas características de alta eficiência para a sorção de derramamento de óleo e tem excelentes propriedades hidrofóbicas e oleofílicas. No entanto, a não biodegradabilidade destes materiais é uma grande desvantagem, uma vez que a deposição em aterro é ambientalmente indesejável e a incineração é um processo caro (Adebajo & Frost, 2004). Nesse contexto, os biosorventes vêm se destacando como método alternativo na remoção de contaminantes orgânicos, uma vez que utilizam biomassas, como serragem de madeira, rejeitos folhosos, bagaço de cana-de-açúcar, Mandacaru, fibras de coco, casca de arroz, entre outros, além de serem materiais biodegradáveis e altamente disponíveis, com baixo custo e boa capacidade de sorção (Anjos et al. 2020; Hilário et al., 2019, Dong et al, 2016; Wang et al. 2013a; Wang et al. 2013b; Wang et al., 2012; Annuncciado et al., 2005; Deschamps et al., 2003; Wei et al., 2003).

O cacto mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) é uma planta típica brasileira que pode atingir 10 m de altura e tem um tronco lenhoso que pode atingir 60 cm de diâmetro. A produção dessa espécie gira em torno de 13,3 toneladas de matéria seca por hectare. É composto por fibras, extrativos, proteínas e minerais (Georgin et al., 2020). No Brasil, este cacto é usado principalmente para alimentação animal, porém diversos estudos destacam sua versatilidade de uso como: medicinal,



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

veterinário, tecnologia, alimentícia, construção civil, combustível, ornamental, bioindicador de chuva, biotecnologia e biosorvente (Anjos et al., 2020b).

No presente estudo, o mandacaru, material disponível localmente, foi modificado para desenvolver um sorvente alternativo barato para remoção de óleo diesel em casos de derramamento. A cera de carnaúba amarela foi usada para hidrofobização do pó do mandacaru por meio de uma etapa simples e econômica para aumentar a seletividade do sorvente e a eficácia na remoção de óleo, para o caso de derramamento nas superfícies da água. O sorvente hidrofobizado foi caracterizado usando as técnicas FTIR, MEV, TG, DTG, DSC e Ângulo de contato. Além disso, foi investigada a capacidade de sorção do mandacaru hidrofobizado para o óleo diesel, podendo ser um potencial sorvente para limpeza em acidentes regionais causados pela indústria de derivados de petróleo, propondo uma remoção inovadora, eficiente e economicamente viável.

2 Material e métodos

2.1 Materiais

Para a realização desse estudo, o Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) foi coletado na cidade de Caiçara de Rio dos Ventos, Rio Grande do Norte, Brasil. O diesel utilizado nos ensaios de sorção foi fornecido por empresa de petróleo, Rio Grande do Norte, Brasil, com as propriedades físico-químicas listadas na Tabela 1. A água reagente utilizada nos ensaios, foi obtida através de um ultrapurificador de água, modelo Integral 5, marca Millipore cidade de Bedford, Massachusetts, USA.

Tabela 1 Especificações do diesel

Parâmetro	Valor
Aspecto (visual)	Limpo
Cor ASTM (none)	0,5
Enxofre total (mg/kg)	7,2
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	827,9
Viscosidade cinemática-40°C (mm ² /s)	2,789
Águas e sedimentos (% volume)	< 0,050
Ponto de fulgor (°C)	69,0
Condutividade elétrica a 28°C (pS/m)	132

2.2 Obtenção do pó Mandacaru

Após a coleta do mandacaru, foram cortadas as costelas dos cactos em pequenas porções, seco por 24 horas em temperatura ambiente e subsequentemente levadas a estufa para perda de umidade à 105°C. Em seguida os cactos foram pulverizados com auxílio de um moinho de facas, tendo a finalidade de transformar o mesmo em pó, conforme observado na Figura 1 (Anjos et al. 2020b).



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO

Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa, Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva



Figura 1: Mandacaru (a); corte transversal (b); costela em pequenas porções (c); costela seca a temperatura ambiente (d); moinho de facas (e); e pó do Mandacaru (f).

2.3 Hidrofobização do Mandacaru

O pó do Mandacaru (#MESH) foi submetido ao processo de hidrofobização com cera de carnaúba com intuito de tornar o material hidrofóbico aumentando assim sua afinidade por óleo. O hidrofobizante foi preparado na proporção de 10 % (w/w). A cera de carnaúba e de Mandacaru foram pesadas previamente em uma balança digital semianalítica de marca Marte, modelo AY 220, com precisão 0,0001 g. A cera foi derretida em um becker de 250 mL com auxílio de um aquecedor de bancada, temperatura de até 190 °C. Em seguida foi adicionado o Mandacaru e agitado por dois minutos. Deixou-se esfriar a temperatura ambiente e armazenadas em recipiente de PEAD - Polietileno de Alta Densidade.

2.4 Determinação da capacidade de sorção

Seguindo a metodologia relatada em trabalhos anteriores (Anjos et al. 2020 e Hilário et al. 2019) foi determinado o potencial de sorção do material. De maneira geral, uma massa foi imersa nos sistemas: óleo e água (O/A) simulando um derramamento de óleo na superfície da água, apenas com óleo (O) e apenas água (A), conforme representado na Figura 2. Em seguida, o material inchado foi retirado e colocado para drenar em uma tela de aço inoxidável por 5 minutos antes da medição da massa. A capacidade de sorção de óleo (g/g) (S), foi determinada pelo método gravimétrico e representa a proporção da massa do óleo para a massa do sorvente seco, calculada pela Eq. (1):

$$\text{Sorção (S)} = (W_{S1} - W_{S0} - W_{S2}) / W_{S0} \quad (1)$$

Onde, W_{S0} é a massa do material seco (g), W_{S1} massa do material inchado após sorção do óleo (g), e W_{S2} a massa de água sorvida pelo material (g).



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

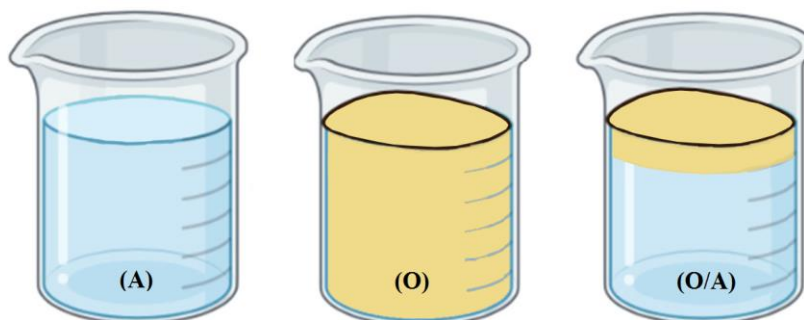


Figura 2: Sistemas de Sorção: água (A), óleo (O) e óleo/água (O/A).

Os testes de sorção foram realizados à temperatura ambiente de $(25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C})$. Para os ensaios O/A foi realizado o ensaio de sorção da água, para diminuição no cálculo. Todos os ensaios de sorção foram realizados em triplicatas, e se caso a capacidade de sorção obtida em cada ensaio apresentasse um desvio maior que 15% da média, os ensaios eram repetidos.

2.5 Caracterização do Mandacaru hidrofobizado

A análise dos grupos funcionais do mandacaru hidrofobizado (MDHFB) foi realizada através da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (ATR-FTIR), IRAffinity, da Shimadzu, Japan. A faixa de varredura utilizada foi de $700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} . As análises termogravimétricas e calorimétricas (TG/DTG e DSC) foram realizadas em um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo (SDTQ 600, da TA Instruments). As massas utilizadas das amostras foram de aproximadamente 7 mg. A taxa de aquecimento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, com faixa de temperatura de 30 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e vazão de gás de $50 \text{ mL}/\text{min}$. As análises morfológicas superficiais das amostras foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, Leo Evo 40XVP, da Carl Zeiss AG, Germany), com potência de 15kV. A molhabilidade superficial das fibras foi avaliada por meio da medição dos ângulos de contato da água e do óleo diesel, por meio de um Tensiômetro, modelo K100C (Krüss, Hamburgo, Alemanha).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização

Na Figura 3 observa-se o espectro de infravermelho do Mandacaru (MD) *in natura* e hidrofobizado (MDHFB). Os espectros exibem uma banda larga compreendida na região de 3000 a 3750 cm^{-1} características de vibração do estiramento O–H, correspondente álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, presentes na composição do MS ou ainda, pela presença de água adsorvida na superfície do material (Baltrenas; Vaisis, 2005; Yang et al., 2007; Boni et al., 2016). A região que compreende os picos de 2924 e 2854 cm^{-1} são característicos de compostos orgânicos pela presença de ligações CH_2 , CH_3 alifático (Bilba; Ouensanga, 1996; Likon et al., 2013; Boni et al., 2016).



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

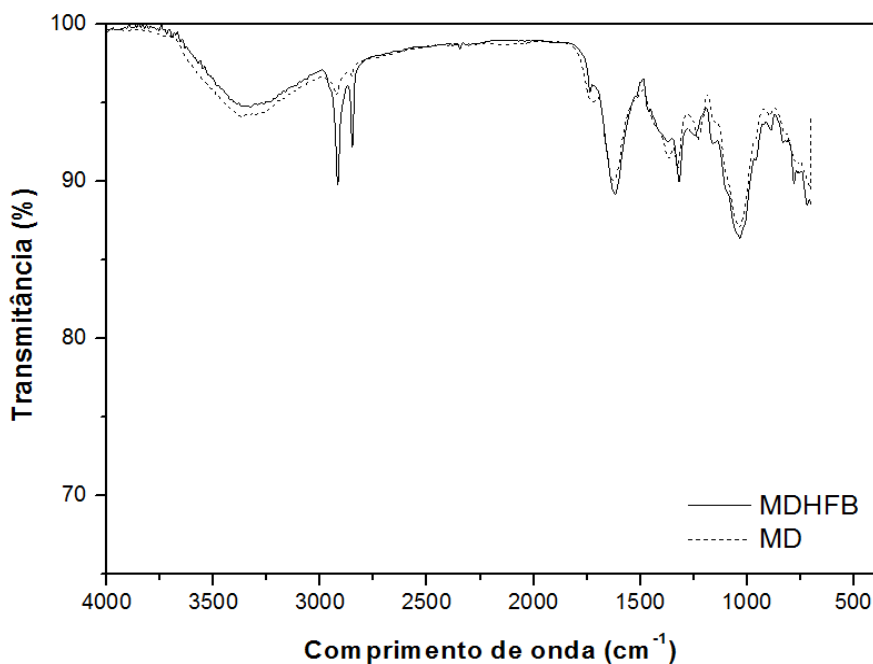


Figura 3: Espectro de infravermelho do MD e MDHFB.

Ainda, segundo os mesmos autores, os grupos C-H confirmados na região 2924 e 2850 cm^{-1} estão associados à presença de ceras vegetais, consistindo em n-alcanos, ácidos graxos, aldeídos, cetonas e ésteres. As bandas de em 1630 e 1734 cm^{-1} são características da presença de carbonila (C=O) conjugada e não conjugada, respectivamente, provavelmente oriunda de ácidos carboxílicos e cetonas dos grupos da hemicelulose e/ou lignina (Adebajo; Frost, 2004; Barka et al, 2013). Picos observados na região entre 1470-1320 cm^{-1} referem-se à ligação (C – C) dos anéis aromáticos. A banda em torno de 1000-1050 cm^{-1} pode ser atribuída principalmente aos carboidratos da celulose e lignina, incluindo os estiramentos C–O–C, C–O e C–O–(H), grupos da união glicosídica e do grupo monômeros precursores de lignina, guaiacil e siringil também encontrado por Adebajo e Frost (2004) em fibra de algodão, e por Guimarães et al (2009), em fibras da bananeira, bagaço-de-cana e bucha vegetal (*Luffa cylindrica*). Observa-se no espectro do MDHFB, o aparecimento de bandas características da cera de carnaúba em 2924 e 2852 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação C–H. O aumento da intensidade de absorção desses estiramentos (C–H) está diretamente relacionado à cera de carnaúba incorporada na superfície do Mandacaru, confirmando a eficiência da técnica de hidrofobização adotada. De forma resumida, os grupos funcionais e determinados na análise do Mandacaru e do Mandacaru hidrofobizado MDHFB podem ser visualizados na Tabela 2.



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

Tabela 2 – Identificação dos grupos funcionais por FTIR do Mandacaru *in natura* e MDHFB.

MD	MDHFB	Grupo
3685-2991	3747-2993	O–H v
2924, 2854	2922, 2850	C–H alifático
1734	1725	C=O v (não conjugado)
1630	1622	C=O (conjugado)
-	-	CH vibração
1375	1374	CH deformação
1321	1322	C–C aromático
1226	1244	C–O
1182-931	1192-913	C–O, C–O–C e O–C–Cv
896	893	C-H aromático

Com objetivo de conhecer o perfil termogravimétrico do Mandacaru, realizou-se as análises termogravimétrica (TG), termogravimétrica derivada (DTG) e análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC), obtidas na taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. A Figura 4 apresenta as curvas termogravimétricas TG, DTG e DSC do MD e MDHFB.

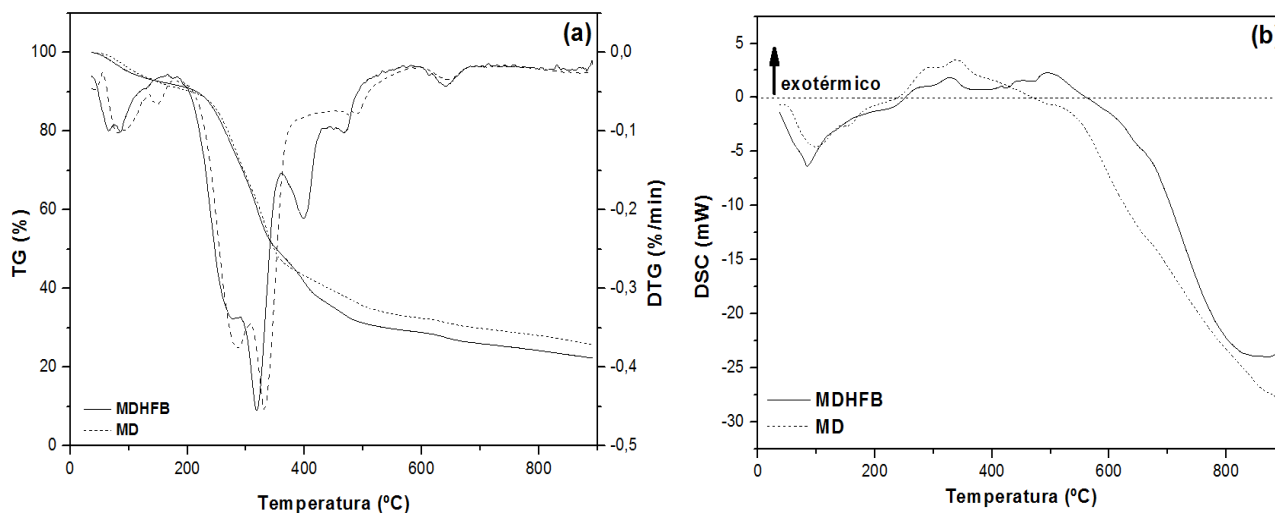


Figura 4: Curvas termogravimétricas TG e DTG (a) e (b) DSC para MD e MDHFB, em N_2 .

Observou-se 6 eventos importantes de perdas de massa para o Mandacaru *in natura* em todas as curvas da TG e DTG. O primeiro evento representa a perda de massa principalmente por eliminação de água livre (umidade), devido às características hidrofílicas dos materiais lignocelulósicos (Li et al., 2009). No segundo, ocorre à perda de água ligada e à volatilização de substâncias leves. O terceiro e quarto evento mostram perda brusca de massa, iniciando-se a degradação das estruturas químicas das amostras, atribuída decomposição da hemicelulose ($T_{\text{máx}} \sim 271,75^{\circ}\text{C}$) e da celulose ($T_{\text{máx}}$



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

~314,47°C) (Ghetti; Ricca; Angelini, 1996; Manfredi et al., 2006; Yang et al., 2007; Li et al, 2009; Sun, 2010; Sebio-Puñal et al., 2012). O quinto evento (T_{máx} ~460,29°C) pode ser relacionado à degradação dos resíduos de grupos funcionais da celulose e à queima de substâncias mais resistentes (Yang et al., 2007; Yao et al., 2008; Boumediene et al., 2015). E no sexto evento (T_{máx} ~650,58 °C) a queima da maioria das substâncias já ocorreu, restando os elementos químicos inorgânicos denominados cinzas.

Observou-se semelhanças nos eventos de perda de massa do MDHFB e MD, num total de 7 eventos para a curva de TG do MDHFB. Pode-se perceber que água no Mandacaru hidrofobizado MDHFB foi liberada mais facilmente que o Mandacaru *in natura* (T_{máx} ~ 65,42 °C e 85,39 °C). No intervalo de 360,4 a 436,9 °C a perda de massa foi de 11,6%, a qual pode ser relativo à decomposição da cera de carnaúba incorporada no Mandacaru. A hidrofobização adotada utilizou uma percentagem em massa de 10% de cera de carnaúba, confirmando a eficiência do método utilizado.

Tabela 3 – Perda de massa do Mandacaru e MDHFB por TG/DTG.

MD			MDHFB	
Evento	ΔT (°C)	Perda de massa%	ΔT (°C)	Perda de massa%
I	40,1 – 120,7	6,2	37,8 - 73,8	2,6
II	120,7 – 161,4	2,2	73,8 - 164,9	5,2
III	161,4 – 292,5	24,6	164,9 – 290,9	21,0
IV	292,5 – 410,3	22,8	290,9 – 359,2	22,2
V	410,3 – 571,3	9,2	359,2 - 429,3	11,7
VI	571,3 – 676,6	2,3	429,3 - 543,1	7,2
VII	-	-	580,1 -687,2	2,9

Observa-se no DSC do MD (Figura 4) dois eventos endotérmicos até ~217 °C, (T_{máx} de ~82,6 °C e ~139,4 °C), característicos de transição de fase e/ou desidratação. E a partir de ~258,3 °C são observados eventos exotérmicos consecutivos, podendo estar relacionados à decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, correlacionados com as perdas de massas observadas. O Mandacaru hidrofobizado MDHFB, evidencia apenas um evento endotérmico até 165,5 °C, (T_{máx} de ~84,1 °C), característicos de desidratação. E a partir de ~254,8 °C são observados eventos exotérmicos consecutivos, podendo estar relacionados a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, correlacionados com as perdas de massas observadas a partir da temperatura 258,3 °C nas análises

de TG e DTG do Mandacaru *in natura* MD. Nessa região também se inicia a degradação da cera de carnaúba identificado na curva de DTG com temperatura máxima de 399,2 °C.

As micrografias do Mandacaru *in natura* apresentam uma superfície rugosa e irregular, estas qualidades são importantes, pois quanto mais irregular for a superfície de um biosorvente maior é a sua área superficial, que se traduz em maior número de sítios ativos para deposição de óleo aumentando a capacidade de sorção, também relatado por Anjos et al. (2020b). O Mandacaru hidrofobizado MDHFB apresentou superfícies cobertas por cera de carnaúba, evidenciados pela diminuição da rugosidade da superfície, com arredondamento das bordas (Figura 5c,d).

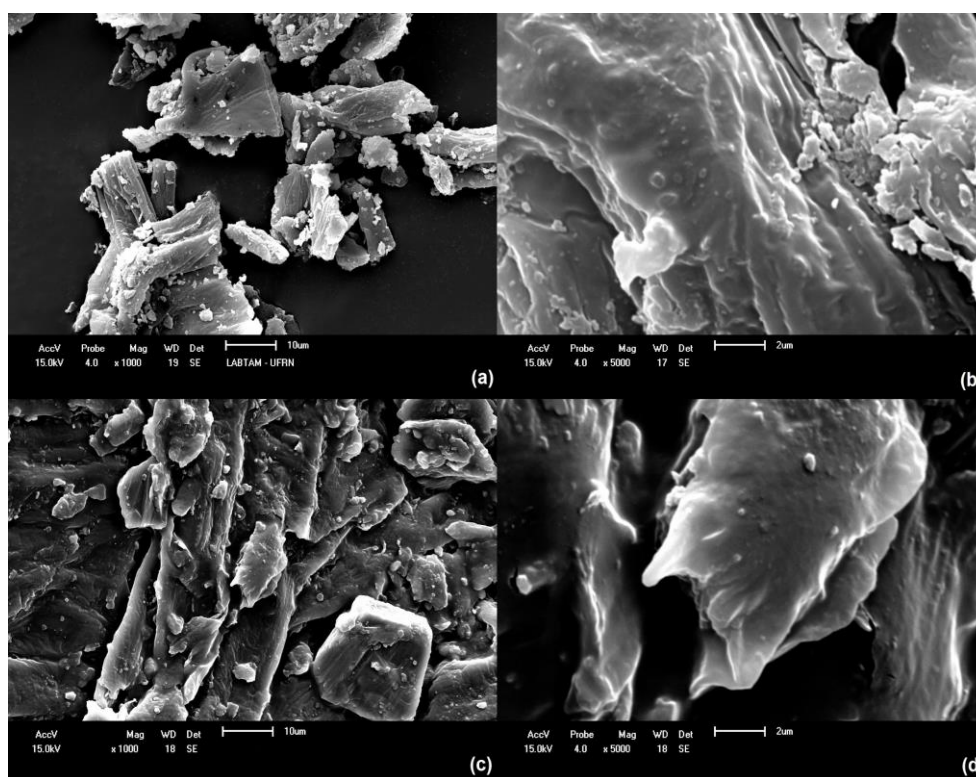


Figura 5: Micrografias obtidas por MEV do Mandacaru *in natura* (MD). (a) 1000x; (b) 5000x e do MDHFB (c) 1000x; e (d) 5000x.



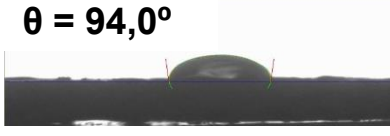
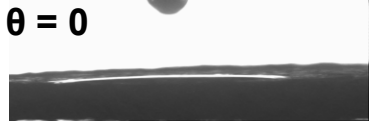
Para avaliar a molhabilidade do mandacaru *in natura* e hidrofobizado, foram realizados os ensaios do ângulo de contato para água e óleo diesel. Os resultados obtidos apresentaram um ângulo $\theta = 0^\circ$ para o mandacaru *in natura*, confirmando afinidade por água (hidrofílico), já o mandacaru após o processo de hidrofobização a 10% (w/w) com cera de carnaúba, apresentou um ângulo de contato hidrofóbico ($\theta = 94,0^\circ$), com maior afinidade por óleo, confirmando a hidrofobização da superfície. Com o pó do mandacaru hidrofobizado há uma potencialidade de uso como sorvente também em derramamento de óleo em ambientes aquáticos. A Tabela 4 apresenta os valores medidos dos ângulos de contato para água e óleo para MD e MDHFB.



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

Tabela 4 – Medidas do ângulo de contato em água e óleo

Amostra	Ângulo (θ) - Água	Ângulo (θ) - Óleo diesel
MD	$\theta = 0^\circ$ 	$\theta = 0^\circ$ 
MDHFB	$\theta = 94,0^\circ$ 	$\theta = 0$ 

3.2 Avaliação da capacidade de sorção com variação do tempo

A Figura 6 apresenta a capacidade de sorção do Mandacaru hidrofobizado (MDHFB) para óleo diesel no sistema apenas com óleo (O), com variação dos tempos de 5 a 1440 min. Observa-se que houve pequenas variações ao longo do tempo, apresentando valor médio de sorção de $1,65 \pm 0,01$ g de óleo diesel/g MDHFB.

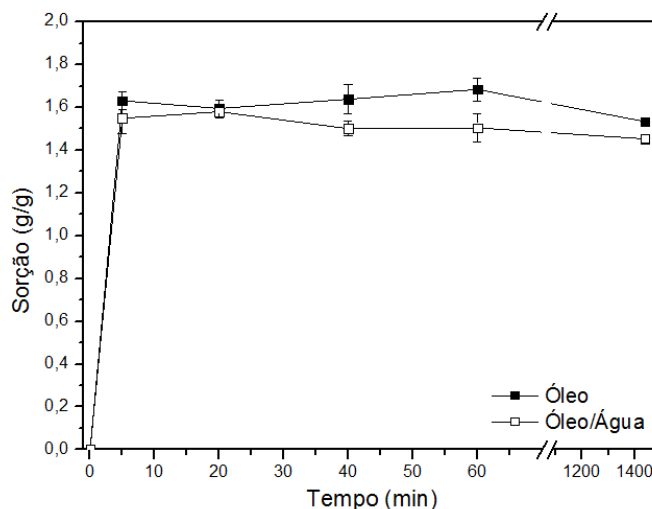


Figura 6: Ensaio de sorção de óleo diesel com variação do tempo de 5 a 1440 min, para o MDHFB para os sistemas óleo e óleo/água.

O pó do MDHFB apresentou 95% da capacidade máxima de sorção com 5 min de teste, indicando que grande parte da sorção ocorre nos primeiros minutos. Isso pode ter ocorrido devido à baixa viscosidade do óleo diesel (Viscosidade de 1,95 cP à 20°C), que tendem a migrar rapidamente para o interior ou superfície dos poros do sorventes, o que pode explicar o comportamento observado. Verificou-se que no processo de hidrofobização não ocorreu a diminuição da capacidade de sorção de óleo diesel, em relação ao Mandacaru sem tratamento, apresentando capacidade de sorção máxima similar ao valor máximo do Mandacaru *in natura* ($1,66 \pm 0,01$ g/g) (Anjos et al., 2020b). Os ensaios de sorção no sistema óleo/água (O/A) mostraram uma pequena diminuição da capacidade média de



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

sorção (1,51 g/g), possivelmente pela competição da água e óleo pelo MDHFB (Figura 6). A capacidade máxima de MDHFB no sistema óleo/água foi de $1,58 \pm 0,03$ g/g com 20 minutos de sorção. O ensaio de sorção de água mostrou que MDHFB sorveu $0,61 \pm 0,07$ g/g, tendo este valor foi diminuído para todos os valores calculados no sistema óleo/água.

Os resultados de sorção do mandacaru modificado (MDHFB) foram satisfatórios, uma vez que, apresentaram valores condizentes aos relatados pela literatura: Anunciado, Sydenstricker e Amico (2005) que estudaram várias biomassas para sorção de óleo cru (petróleo), onde os resíduos das folhas apresentaram sorção de 1,40 g/g; Razavi, Mirghaffari, Rezaei (2015) estudaram a eficiência de sorção da casca de arroz para óleos de diferentes viscosidades: o óleo cru e óleo usado, apresentando sorção máxima de 1,00 g/g e 1,25 g/g, respectivamente, para o tempo variando de 1 a 60 min. A serragem de madeira estudada por Paulauskienė; Jucikė, (2015) para sorção de óleo diesel combustível apresentou capacidade de sorção máxima de $1,63 \pm 0,02$ g/g similar ao MDHFB. Ainda, pesquisas desenvolvidas por Oliveira et al. (2016) e Oliveira et al. (2011) determinaram resultados de sorção do Carauá e da turfa no biodiesel de 1,16 g/g e 0,85 g óleo/g, respectivamente, abaixo da capacidade do Mandacaru, sendo a turfa mundialmente empregada em ações emergenciais envolvendo acidentes e derramamentos de óleos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) hidrofobizado com cera de carnaúba apresentou propriedades físico-químicas adequadas que permitiram prever seu potencial uso como sorvente, para óleo diesel, na ausência e presença de água. Com apenas 5 minutos sorveu 95% da capacidade máxima de óleo diesel, mostrando que o material apresenta competências para uso como sorvente de óleo em ações emergenciais. Os resultados das análises de molhabilidade e ângulo de contato comprovaram que o Mandacaru *in natura* apresentou baixo valor de ângulo $\theta = 0^\circ$ para água, se classificando hidrofílica, e MDHFB apresentou ângulo $\theta = 94,0^\circ$, ou seja, hidrofóbica e oleofílica. As curvas TG/DTG e DSC permitiram obter informações sobre a decomposição térmica do Mandacaru *in natura*, como também do Mandacaru modificado com cera de carnaúba. A hidrofobização com a cera de carnaúba não afetou a capacidade máxima de sorção para o sistema apenas com óleo ($1,65 \pm 0,01$ g/g). No sistema de sorção óleo/água apresentou uma pequena diminuição na capacidade de sorção, devido possivelmente a competitividade do óleo e água pelos poros do MDHFB, apresentando uma capacidade máxima de sorção de $1,58 \pm 0,03$ g/g com 20 minutos, tendo excelente aplicabilidade em derrames ou vazamento de óleos em ambientes aquáticos.

REFERÊNCIAS

ANJOS, R. B.; HILÁRIO, L. S.; JUVINIANO, H. B. de M.; DA SILVA, D. R. Crude oil removal using *Calotropis procera*. **BioResources**, v. 15, p. 5246–5263, 2020a. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.15.3.5246-5263>



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO

Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

ANJOS, R. B.; ANJOS, A. S. D.; JUVINIANO, H. B.; M.; DANTAS, T. N. C.; SILVA, D. R. Study of Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC), in natura and modified by microemulsion, as a biosorbent for diesel oil. **Acta Sci. Technol.**, v. 43, e49874, 2020b. DOI: <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v43i1.49874>

ANJOS, R. B.; SILVA, W. P. N.; SILVA, A. A. D.; BARROS, S. R. S.; CARVALHO FILHO, E. V. Use of statistical modeling for BTEX prediction in cases of crude oil spill in seawater. **Environ. Technol.**, p. 1-9, 2021a. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1906325>

ANJOS, R. B.; SILVA, W. P. N.; SILVA, A. R.; MEDEIROS, G. F.; SILVA, A. A. D.; BARROS, S. R. S.; CARVALHO FILHO, E. V. Models for BTEX evaluation in cases of oil spill on the sea, using Experimental Desing. **Res. Soc. Dev.**, v. 10, e44610313555, 2021b. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i3.13555>

ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L. "Infrared and ¹³C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton," **Spectrochim. Acta A**, v. 60, n. 1-2, p. 449-453, 2004. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00249-X)

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. "Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills," **Mar. Pollut. Bull.**, v. 50, n. 11, p. 1340-1346, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.043>

BALTRENAS, P.; VAIŠIS, V. Experimental investigation of thermal modification influence on sorption qualities of biosorbents. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 13, n. 1 p. 3-8, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1080/16486897.2005.9636839>

BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study degradation of sugar cane bagasse of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, p. 61-73, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00952-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00952-7)

BARKA, N.; OUZAOUIT, K.; ABDENNOURI, M.; MAKHFOUK, M. EL. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 1, p. 52-60, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.007>

BONI, H. T.; DE OLIVEIRA, D.; ULSON DE SOUZA, A. A.; ULSON DE SOUZA, S. M. A. G. Bioadsorption by sugarcane bagasse for the reduction in oil and grease content in aqueous effluent. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 4, p. 1169-1176, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-016-0962-y>

BOUMEDIENE, M.; BENAÏSSA, H.; GEORGE, B.; MOLINA, S.; MERLIN, A. Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions. **Maderas. Ciencia Y Tecnología**, v. 17, n. 1, p. 69-84, 2015.

DONG, T.; CAO, S.; XU, G. Highly porous oil sorbent based on hollow fibers as the interceptor for oil on static and running water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 305, p. 1-7, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.030>

DESCHAMPS, G.; CARUEL, H.; BORREDON, M. E.; BONNIN, C.; VIGNOLES, C. Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1013-1015, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/es020061s>

GEORGIN, J.; FRANCO, D.; DRUMM, F. C.; GRASSI, P.; NETTO, M. S.; ALLASIA, D.; DOTTO, G. L. Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (*cereus jamacaru*) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions. **Powder Technol.**, v. 364, p. 584-592, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.064>



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO

Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; DA SILVA, C. G.; *et al.* Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407-415, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.07.013>

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 5, p. 565-573, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00296-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00296-0)

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, 3894, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12233894>

LIKON, M.; REMSKAR, M.; DUCMAN, V.; SVEGL, F. Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents. **J. Environ. Manage.**, v. 114, p. 158-167, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.047>

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. **Carbohydrate Polymers, Barking**, v. 76, p. 94-99, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.034>

MANFREDI, L. B.; RODRÍGUEZ, E. S.; WLADYKA-PRZYBYLAK, M.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 255-261, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.003>

OLIVEIRA, A. F.; GOMES, G. J.; OLIVEIRA, L. C. de; *et al.* The performance of curauá fiber as sorbent of the diesel and biodiesel oils. **Acta Scientiarum Technology**, v. 38, n. 3, p. 295, 2016. DOI: <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v38i3.27561>

OLIVEIRA, A. F.; LEÃO, A. L.; CARASCHI, J. C.; OLIVEIRA, L. C.; GONÇALVES, J. E. Características físico-químicas, energética e desempenho da fibra de coco na sorção de óleos diesel e biodiesel. **Revista Energia na Agricultura**, v. 26, p. 1-13, 2011.

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. "Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review," **Chem. Eng. J.**, v. 297, p. 229-255, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>

PAULUSKIENĖ, T.; JUCIKĖ, I. Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n.19, p. 14874-14881, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4725-y>

RAMALHO, A. M. Z.; DE AQUINO SOBRINHO, H. L.; ANJOS, R. B.; DANTAS, T. N. C.; SILVA, D. R. "Study of contamination by benzene due diesel and gasoline leaks at a gas station in Natal/ Brazil," **Int. J. Eng. Technol.**, v. 14, n. 2, p. 49-54, 2014.

RENGASAMY, R. S.; DAS, D.; KARAN, C. P. "Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers," **J. Hazard. Mater.**, v. 186, n. 1, p. 526-532, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.031>

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. p.182-190, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/clen.201300753>

SUN, R. C. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels**: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Amsterdam: Elsevier, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-06759-2>



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR
ISSN 2675-6218

BIOSSORVENTE DO PÓ DO MANDACARU (*CEREUS JAMACARU* DC) HIDROFOBIZADO
 PARA REMOÇÃO DE DIESEL EM CASOS DE DERRAMAMENTO
 Raoni Batista dos Anjos, Aécia Seleide Dantas dos Anjos, Larissa Sobral Hilário, Emily Cintia Tossi de Araújo Costa,
 Tarcila Maria Pinheiro Frota, Amanda Duarte Gondim, Djalma Ribeiro da Silva

SEBIO-PUÑAL, T.; NAYA, S.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; *et al.* Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 3, p.1163-1167, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2133-1>

WAHI, R.; CHUAH, L. A.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. "Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview," **Sep. Purif. Technol.**, v. 113, p. 51-63, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.015>

WANG, J.; ZHENG, Y.; KANG, Y.; AND WANG, A. "Investigation of oil sorption capability of PBMA/SiO₂ coated kapok fiber," **Chem. Eng. J.**, v. 223, p. 632-637, 2013a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.007>

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. "Coated kapok fiber for removal of spilled oil," **Mar. Pollut. Bull.**, v. 69, n. 1-2, p. 91-96, 2013b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.007>

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. "Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency," **Ind. Crop. Prod.**, v. 40, p. 178-184, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.002>

WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERINGHAM, A. F.; YANG, R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 6, p. 780-783, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00042-0)

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hem of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

YAO, F. W. U.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polym, Degrad. Stab.**, v.93, p. 90-98, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.012>