



REMOÇÃO DE ÓLEO VEGETAL IMPREGNADO EM MATERIAIS SÓLIDOS PELO USO DE SURFACTANTES

V. C. SABINO¹, F. G. MARINHO¹, M. D. R. OLIVEIRA¹, L. M. DIAS¹, B. V.
SANTOS¹ e M. R. FRANCO JR¹

¹ UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – INSTITUTO DE
QUÍMICA – Programa Pós-graduação em BIOCOMBUSTÍVEIS
moilton@ufu.br

RESUMO: A recuperação de material oleoso em processos de fabricação ou sua eliminação de águas residuais pode ser realizada com a adição de produtos químicos aos sistemas. Entre as técnicas comuns para remover óleos, fenômenos envolvendo adsorção ou dessorção com o emprego de agentes químicos são apresentados como os mais promissores. Neste trabalho, experimentos empregando o equipamento *Jar Test* foram realizados visando a remoção de óleo vegetal de materiais sólidos fracionados em tamanhos variados. Óleo de soja foi empregado para contaminar o material sólido disposto em placas de Petri, já triturado para os testes. Dois surfactantes distintos, o cocoamido propil betaína e o lauril éter sulfosuccinato de sódio, foram dissolvidos em água da rede pública para tratar o material. As análises da fase sólida foram feitas por gravimetria. Os resultados experimentais de análise da fase sólida apontam o material EVA (Espuma Vinílica Acetinada) como sendo o que proporcionou, dentre todos os testados, a menor remoção de óleo pelos surfactantes selecionados.

PALAVRAS – CHAVE: surfactante, gravimetria, óleo vegetal.

1. INTRODUÇÃO

É inegável, e largamente conhecido, que a poluição por óleos afeta a qualidade dos solos, a vida aquática dos seres e como consequência a economia e atividades de lazer. Isso tem resultado numa especial atenção em relação a esforços

de se encontrar novas técnicas ecologicamente positivas para contornar os problemas. Uma delas é a bioremediação que tem se mostrado uma técnica, econômica, efetiva e ecologicamente correta. Nesta técnica, organismos vivos tais como, microrganismos, fungos, plantas, algas verdes ou suas enzimas são utilizados para reduzir ou remover (remediar) contaminações no ambiente. Persistência prolongada de hidrocarbonetos hidrofóbicos em solo e água ocorre devido às suas baixas solubilidades e portanto sua remoção é facilitada pelo aumento em sua solubilidade aparente através de tratamentos com surfactantes ou adsorventes (Barkay et al., 1999; Mather e Fotheringham, 2005; Mulligan, 2005; Wei). O uso de surfactantes não é tão preferido devido à sua natureza recalcitrante, ou seja, torna as superfícies endurecidas ou inflexíveis. (Barkay et al., 1999).

Segundo Nitschke e Costa (2007), os surfactantes são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica (Figura 1). A porção apolar é, frequentemente, uma cadeia hidrocarbonada, enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfótero. Com a presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfactantes tendem a se distribuir nas interfaces de fases fluidas com diferentes graus de polaridade (água/óleo e óleo/água).

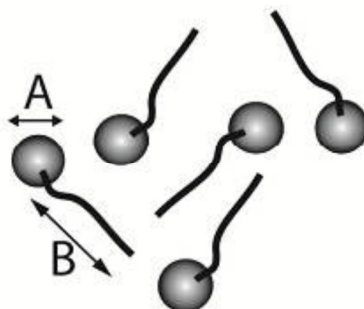


Figura 1- Representação esquemática da estrutura de um surfactante. A – cabeça hidrofílica; B – cauda hidrofóbica (Pereira e Freire, 2002).

O uso de biosurfactantes é ecologicamente aceito devido à sua especificidade, baixa toxicidade e natureza biodegradável. Eles são também efetivos numa larga faixa de condições extremas de temperatura, pH e salinidade quando comparados aos surfactantes sintéticos (Banat et al., 2000; Bramhachari *et al.*, 2007; Mukherjee, 2007; Mulligan, 2005).

Devido ao aumento da preocupação com a proteção ambiental, os biossurfactantes passaram a ser considerados como alternativas ambientalmente corretas comparativamente aos surfactantes sintéticos (Sarachat *et al.*, 2010). Os biossurfactantes apresentam vantagens sobre surfactantes sintéticos por apresentarem baixa toxicidade e alta biodegradabilidade (Rodrigues *et al.*, 2006).

Os biossurfactantes podem ser classificados por sua estrutura química, sendo divididos entre os de alta massa molecular (polissacarídeos, lipopolissacarídeos, proteínas e lipoproteínas) e os de baixa massa molecular (lipopeptídeos, glicolipídeos e ácidos graxos). (Banat *et al.*, 2010).

Este trabalho de ensino experimental busca apresentar e discutir os efeitos de surfactantes sobre a remoção de um óleo vegetal impregnado em diferentes materiais. Foram empregados dois surfactantes conhecidos e muito usados na indústria brasileira, que são a propil betaína e o lauril éter sulfosuccinato de sódio. Os testes foram realizados em batelada em temperatura controlada de 25 °C. Os resultados permitiram verificar que existe uma relação entre o tipo de superfície de material e o percentual de remoção que pode ser efetivamente alcançado. A eficácia de remoção de óleos em tecido e em EVA pode ser comprovada.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1 Procedimento Experimental

Neste trabalho foram testados os seguintes materiais contaminados com óleo vegetal: zeólitas (Celta Brasil), porcelanato, metal, EVA, plástico (PET ou Politereftalato de etileno) e tecido de algodão. As amostras de material sólido foram preparadas de forma manual ou artesanal. A granulometria dos materiais foi reduzida empregando-se tesoura ou estilete. A Figura 2 contém fotos de algumas amostras após a secagem em estufa. Pesou-se o material sólido em vidro de relógio ou placa de Petri (m_i : massa da amostra i) utilizando-se balança analítica com precisão $\pm 0,0001$ g (Shimadzu).

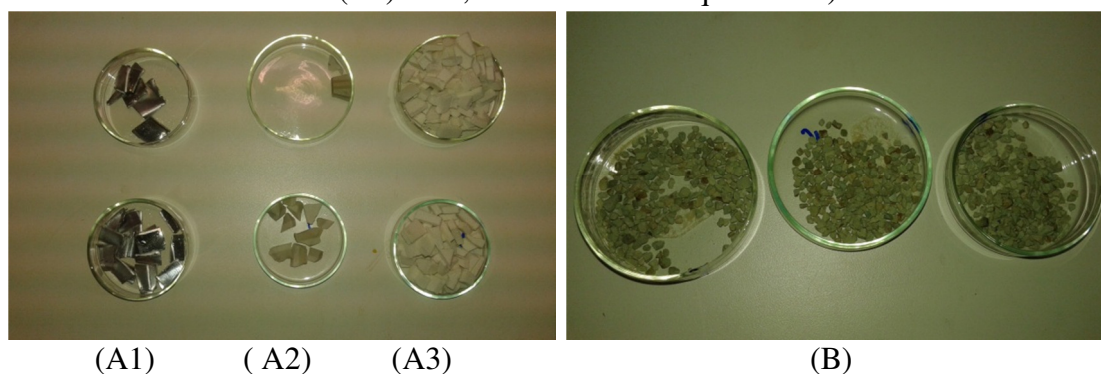
Em uma parte dos experimentos, ou testes iniciais, foram realizados com zeólitas que já se encontravam com granulometria fixa do fabricante (ZN 2040). Os testes com este material foram executados utilizando diferentes concentrações de surfactante (0,42-1,26 g/L). As amostras eram contaminadas com cerca de duas gotas de óleo e novamente pesadas ($m_i^{oleo+sólido}$). Foi verificado que uma gota de óleo vegetal teria uma massa de cerca de 0,026 g. A solução líquida foi preparada

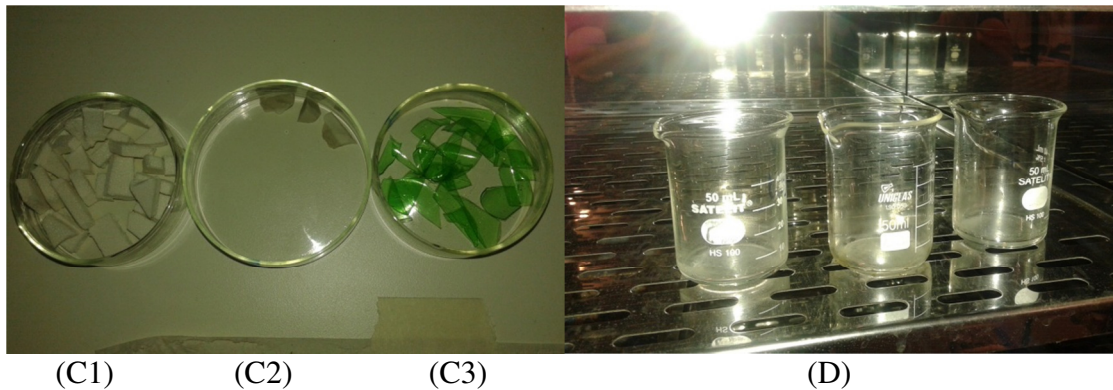
em béqueres de 200 mL, pesando-se cerca de 100 g de água de torneira. Neste caso empregou-se uma balança semi-analítica ($\pm 0,01$ g). Antes de se transferir a amostra contaminada para o bécher com água, gotejava-se em cada bécher com a água já pesada, 1, 2 ou 3 gotas do surfactante. Cada gota de surfactante propil betaína possuía massa de 0,021 g, por outro lado a gota do lauril éter tinha massa média de 0,029 g.

O sistema Jar-test era então constituído de três reatores agitados em que a mistura, de cada bécher, foi adicionada. A agitação ocorreu por cinco minutos em rotação de nível 5 (300 rpm). O movimento promove a junção das partículas de óleo com o surfactante. A agitação era reduzida, no último minuto, e então era desligada. Esperava-se um tempo maior que 5 minutos de repouso para amostragem de duas alíquotas de 15-20 mL da fase líquida empregando-se ou uma seringa ou pipeta de vidro. A fase sólida era toda removida para um vidro de relógio e levada à estufa por 24 h a 80 °C. As amostras líquidas eram pesadas e levadas à estufa pelo mesmo tempo anterior.

Salienta-se que se desejava verificar se o balanço de óleo poderia ser verificado através das duas amostragens. Infelizmente isso não foi possível, como será comentado a posteriori, e dessa forma os resultados da análise da fase líquida (Figura 2 – C) não serão apresentados nesse trabalho. Os resultados permitiram a verificação de possíveis desgastes ou perdas da fase sólida após tratamento com surfactante.

Figura 2 - Fotos das amostras após tratamento e secas. (A1) Metal, (A2) porcelanato e (A3) EVA; B - Zeólitas ZN 2040; (C1) EVA, (C2) porcelanato e (C3) PET; D – Amostra líquida seca





3. Resultados

Os resultados estão apresentados em termos de remoção de óleo da amostra sólida levando em conta a análise gravimétrica da fase sólida. Visando completar o balanço de óleo no sistema composto pelas duas fases (sólida e líquida), as análises da fase líquida foram feitas, para alguns experimentos, utilizando-se a gravimetria. Entretanto verificou-se que devido à formação de uma emulsão e à não solubilização do óleo vegetal, o ideal seria que toda a fase líquida fosse levada à estufa. Dessa forma poderia se descontar o surfactante e contabilizar o óleo removido do sólido para fechar o balanço de massa. Os desvios-padrão médios para as massas de resíduo de óleo estiveram na faixa de 0,0010-0,0015 g. A exceção da zeólita, onde se observou perda de 2,5 % em massa de sólido por pulverização do grão, nenhum outro material apresentou perdas no processo.

Para calcular a remoção de óleo da amostra sólida (*RAFS*) levando em conta a análise da fase sólida utilizou-se a seguinte expressão:

$$RAFS = \frac{m_i^o - m_{ss}^o}{m_i^o} 100\% \quad (1)$$

Em que m_i^o /g é a massa inicial de óleo na amostra e m_{ss}^o /g é a massa de óleo no sólido seco final, ou seja, após lavagem com surfactante e secagem na estufa. A proporção de remoção (*PR*) de óleo da amostra por quantidade de material contido na amostra, também foi calculada,

$$PR = \frac{m_i^o - m_{ss}^o}{m_{so}} \quad (2)$$

Sendo que m_{so} é a massa de sólido na amostra.

Os resultados experimentais para todos os materiais podem ser verificados nas Tabelas 1 - 4. A Tabela 1 apresenta os resultados para Zeólitas ZN 2040 fornecida pela Celta Brasil. Somente nesse caso testou-se o efeito da concentração do surfactante na remoção de óleo. Notou-se que era desnecessário o uso de mais do que uma ou duas gotas para a quantidade de óleo vegetal impregnada. Em adição, apesar de não apresentar uma análise microscópica do sólido, acredita-se que sua porosidade afetou o percentual de remoção que foi baixo, semelhantemente ao do algodão. Dessa forma, é provável que essas zeólitas possam atuar como bons adsorventes de óleos.

Tabela 1 – Resultados da análise da fase sólida – Zeólitas ZN 2040; surfactante: propil betaína.

Experimento	1	2	3
Material: Zeólita			
m_{so} /g	3,2463	2,9738	3,0028
m_i^0 /g	0,1040	0,1040	0,1040
C^{surf} (g/L)	0,4200	0,8400	1,2600
m_{ss}^0 /g	0,0799	0,0657	0,0772
RAFS (%)	23,200	36,800	25,800
PR (g/g)	0,0074	0,0129	0,0089

Tabela 2 – Análise da fase sólida – Porcelanato.

Experimento	1-a	2-b	3-f	4-g
Surfactante	Propil betaína	Lauril éter	Lauril éter	Lauril éter
m_{so} /g	2,3900	3,2078	6,1263	2,8650
m_i^0 /g	0,0658	0,0341	0,0329	0,0645
C^{surf} (g/L)	0,2100	0,2100	0,2100	0,2100
m_{ss}^0 /g	0,0039	0,0071	0,0180	0,0004
RAFS (%)	94,100	79,200	54,700	99,400
PR (g/g)	0,0263	0,0022	0,0029	0,0224

No caso dos resultados para o porcelanato testou-se os dois surfactantes e diferentes quantidades de material sólido. A quantidade excessiva de material sólido usada no experimento, no caso o 3-f, deve ter prejudicado a remoção de óleo

da amostra. Nota-se ainda que a propil betaína apresentou um poder maior de remoção por massa de material tratado.

Tabela 3 – Análise da fase sólida – Metal.

Experimento	1-a	2-f	3-g
Surfactante	Propil betaína	Lauril éter	Lauril éter
m_{so} /g	1,3400	6,0033	2,8819
m_i^0 /g	0,0517	0,0655	0,0618
C^{surf} (g/L)	0,2100	0,2100	0,2100
m_{ss}^0 /g	0,0071	0,0291	0,0139
RAFS (%)	86,300	55,400	77,500
PR (g/g)	0,0333	0,0061	0,0166

Analisando a Tabela 3, verificou-se que o metal e o porcelanato foram os materiais mais facilmente limpos empregando-se quaisquer dos surfactantes. Percebe-se que a quantidade excessiva de material a ser tratado pela solução de surfactante influencia no resultado da remoção. Dessa forma, deve existir uma quantidade adequada de material que deve ser tratada quando da utilização do sistema *Jar test* para processos batelada.

Tabela 4 – Análise da fase sólida – PET, algodão e EVA.

Experimento	1-a	2-b	3-g	4-g
Material	Algodão	PET	EVA	EVA
Surfactante	Propil betaína	Lauril éter	Lauril éter	Lauril éter
m_{so} /g	0,7200	2,6656	1,6786	2,9440
m_i^0 /g	0,0612	0,0638	0,0644	0,0653
C^{surf} (g/L)	0,2100	0,2100	0,2100	0,2100
m_{ss}^0 /g	0,0427	0,0131	0,0543	0,0550
RAFS (%)	30,200	79,500	15,700	15,800
PR (g/g)	0,0257	0,0049	0,0060	0,0035

Percebe-se, pelos resultados da Tabela 4, que a menor remoção de óleo ocorreu no EVA, inclusive quando se compara em base de material sólido seco tratado. Nota-se que este material deve absorver as moléculas de óleo criando forças de interação difíceis de serem rompidas pelo abaixamento da tensão superficial. O algodão, também, talvez pela alta porosidade fosse um material que

deve requerer uma maior concentração de surfactante e tempo de contato na emulsão para melhorar a remoção de óleo vegetal.

4. CONCLUSÃO

De uma forma geral, o emprego de surfactantes, para remoção de óleo vegetal de materiais, mostrou-se bastante viável. Dos materiais testados notou-se que o porcelanato e o metal foram aqueles em que o óleo foi mais facilmente removido, talvez pelas fracas forças de adsorção do óleo-superfície.

O baixo percentual de óleo removido conduz a não se recomendar a limpeza de EVA, bem como a de zeólitas, empregando-se ambos os surfactantes deste trabalho. Por outro lado esses materiais, provavelmente, atuariam como bons adsorventes de óleos em emulsões.

5. REFERÊNCIAS

- BANAT, I. M.; MAKKAR, R. S.; CAMEOTRA, S. S. Potential commercial applications of microbial surfactants. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 53, p. 495–508, 2000.
- BANAT, I. M.; FRANZETTI, A.; GANDOLFI, I.; BESTETTI, G.; MARTINOTTI, M.G.; FRACCHIA, L.; SMYTH, T. J. P.; MARCHANT, R. Microbial biosurfactants production, applications and future potential. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 87, n. 2, p. 427-444, 2010.
- BARKAY, T.; NAVON-VENEZIA, S.; RON, E. Z.; ROSENBERG, E. Enhancement of solubilization and biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by the bioemulsifier Alasan. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, p. 2697–2702, 1999.
- BRAMHACHARI, P. V.; KISHOR, P. B., RAMADEVI, R.; KUMAR, R.; RAO, B. R.; DUBEY, S. K. Isolation and characterization of mucous exopolysaccharide (EPS) produced by *Vibrio furnissii* strain VBOS3. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 17, p. 44–51, 2007.

- MUKHERJEE, A. K. Potential application of cyclic lipopeptide biosurfactants produced by *Bacillus subtilis* strains in laundry detergent formulations. **Letters in Applied Microbiology**, v. 45, p. 330–335, 2007.
- MULLIGAN, C. N. **Environmental applications for biosurfactants.** *Environmental Pollution*, v. 133, p.183–198, 2005.
- PEREIRA JR, N.; FREIRE, D.M.G. Production of biosurfactants from *Pseudomonas aeruginosa* PA1 isolated in environments in oil environments. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 2, p. 159-166, 2002.
- RODRIGUES, L.; BANAT, I. M.; TEIXEIRA, J.; OLIVEIRA, R. Biosurfactants: potential applications in medicine. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v..57, n. 4, p. 609-618, 2006.
- ROSENBERG, E.; RON, E. Z. High- and low-molecular-mass microbial surfactants. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 52, 154–162, 1999.
- SARACHAT, T.; PORNSUNTHORNTAWEE, O.; CHADAVEJ, S.; RUJIRAVANIT, R. Purification and concentration of rhamnolipid biosurfactant produced by *pseudomonas aeruginosa* SP4 using foam fractionation. **Bioresource Technology**. V. 101, p.324-330, 2010.
- WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERINGHAM, A. F. Oil removal from used sorbents using a biosurfactant. **Bioresource Technology**, 96, 331–334, 2005.

REMOVING VEGETAL OIL FROM SOLID MATERIAL USING SURFACTANTS

ABSTRACT: The recovering of oily material in the manufacturing processes or a waste water disposal can be carried out with the addition of chemicals to the system. Among the common techniques to remove oils, adsorption or desorption phenomena involved with the use of chemical agents are presented as the most promising. In this work, experiments were carried out using a *Jar Test* equipment to remove vegetal oil from different cut up material. Soya oil was employed to contaminate the broken solid material disposed in plates of Petri. Two distinct surfactants were used, cocoamide propyl betaine and sodium lauryl ether sulfosuccinate, both dissolved in tap water. The solid analyses were done by gravimetric method. The experimental results indicated that EVA, among all tested, was the most difficult material to have oil removed by the selected surfactants.

KEY WORDS: surfactant, gravimetric, vegetal oil.