

FORMULAÇÃO DE AGENTE DE LIMPEZA ECOLÓGICAMENTE CORRETO VISANDO A REMEDIAÇÃO DE AREIA DE PRAIA

V FILGUEIRAS¹, AV SANTOS^{2,3}, G SIMONELLI⁴, LCL SANTOS^{3,4}

¹Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia - campus de Lauro de Freitas/BA

³Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO) - Salvador/BA

⁴Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) - Salvador/BA

E-mail para contato: verena.filgueiras@ufba.br

RESUMO-O derramamento, em 2019, na costa nordestina brasileira, espalhou óleo por diversas praias, causando grande impacto ambiental. Um agente de limpeza ecologicamente correto foi formulado à base de microemulsão composta de óleo de pinho como fase oleosa, tensoativo originado de óleo de coco, álcool isopropílico como cotensoativo e água destilada como fase aquosa. Este estudo propõe a aplicação e avaliação de formulação de microemulsão (Winsor IV) para tratar areia de praia impactada com petróleo. Um diagrama de fase pseudoternário, razão C/T = 10, foi usado para definir a área de microemulsão, e algumas combinações foram selecionadas para remediação da areia de praia. O agente de limpeza proposto apresentou 23,48% de eficiência de remoção do contaminante e possui potencial na limpeza da areia.

1 INTRODUÇÃO

O derramamento do óleo na costa nordestina, em 2019, distribuiu óleo por diversas praias e o petróleo intemperizado, misturado com areia, foi distribuído ao longo do perfil das praias. O resultado dos processos de clima tropical, ação das marés e outros fenômenos foi a dispersão e soterramento de areias oleosas através do perfil da praia. Na costa, o petróleo tende a adsorver, precipitar e aderir aos sedimentos da praia (WANG et al., 2010). A maioria dos esforços de limpeza para derramamento de petróleo no solo e na costa, até aqui realizados, envolveram métodos mecânicos e de mão-de-obra intensiva, visto que podem ser uma solução rápida e simples para remover o petróleo. No entanto, a retirada da areia de praias impactadas nem sempre soluciona o problema e pode, na verdade, acarretar outras consequências negativas, como a destinação inadequada do sedimento removido. Portanto, é fundamental investigar outras soluções de remediação ambientalmente eficientes para remover os resíduos de petróleo da areia costeira.

As microemulsões são sistemas de dispersão termodinamicamente estáveis com aparência transparente ou translúcida. Elas são formadas por uma substância polar (por exemplo, água), uma substância apolar (fase óleo), um tensoativo e, frequentemente, um cotensoativo (FANUN,

2012). Informações detalhadas sobre a aplicação de microemulsões na remediação de solos ou sedimentos contaminados são pouco relatadas na literatura (ZHANG et al., 2021; ZHAO; ZHU; GAO, 2005), apesar da utilização promissora de sistemas microemulsionados como uma alternativa para a remediação de sedimentos contaminados com hidrocarbonetos. As microemulsões são particularmente úteis em remediação de solos e sedimentos contaminados com petróleo (DO et al., 2009). As propriedades das microemulsões, tais como alta solubilização de óleo, baixas tensões interfaciais, formação espontânea, grande capacidade de solubilização de compostos hidrofílicos e lipofílicos (AMIRI-RIGI; ABBASI, 2019) tornam esses fluidos muito atraentes para uma variedade de aplicações de limpeza. A técnica de extração por microemulsão é única, pois seus componentes geralmente não são perigosos e são ecologicamente corretos (AMIRI-RIGI; ABBASI, 2019).

O óleo vegetal à base de coco (*Cocos nucifera*) é uma boa fonte de ácido graxo e quando saponificado pode ser utilizado como tensoativo aniônico, amplamente utilizado em aplicações de limpeza e não sofre influência significativa da alteração da temperatura (PHAODEE; SABATINI, 2020). Já o óleo de pinho (*Pinus sylvestris*) é um óleo vegetal, de aroma agradável, composto, em sua maioria, por hidrocarbonetos e álcoois terpênicos, biodegradável e ligeiramente polar; é um componente comum das soluções de limpeza. Além das características dos óleos vegetais que os tornam atrativos para uso em microemulsões com finalidade de remediação, a exemplo da sua natureza renovável e não tóxica (SANTOS; SIMONELLI; SANTOS, 2023), o óleo de coco foi selecionado para este estudo por sua disponibilidade no mercado brasileiro e alto índice de saponificação e, o óleo de pinho, devido à sua popularidade para uso em soluções de limpeza que decorre de sua capacidade de remover sujeira e graxa (PRAKASH et al., 2019).

Este estudo propõe a formulação de microemulsões ecologicamente corretas, utilizando tensoativo e fase oleosa de origem vegetal, com a finalidade de limpeza de areia de praia impactada por petróleo.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Síntese dos Tensoativos

Para a síntese do tensoativo, foi realizada a mistura do óleo de coco extravirgem (Fino-coco), álcool etílico (Neon, 99,5%) e hidróxido de sódio (Vetec, 100%), conforme metodologia sugerida por Mascarenhas et al.(2022). Óleo saponificado de coco foi utilizado como tensoativo (T), álcool isopropílico (C_3H_8O – 98,5%, Vetec) como cotensoativo (C), óleo de pinho como fase oleosa (FO) e água destilada como fase aquosa (FA) para obtenção das microemulsões. A relação cotensoativo/tensoativo (álcool isopropílico/sabão de coco) foi de 10 ($C/T = 10$). A areia foi coletada em praia localizada no bairro de Ondina, Salvador, Bahia, Brasil. O petróleo cru obtido do Campo de Tangará (grau API de 12,78, ponto de fluidez de 24 °C, viscosidade de 1298,5 cP e densidade relativa de 0,9807 a 20 °C), derivado da Bacia do Recôncavo da Bahia, Brasil (SOUZA et al., 2022). Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste estudo foram agitador magnético (IKA C-MAG HS), balança analítica (Shimadzu AUY220), centrífuga (Quimis Q222T) e estufa de secagem (Tecnal TE 393/2). Para quantificação do petróleo foi utilizado espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-3600 Plus).

2.2 Preparação das Microemulsões

Uma mistura de tensoativo e óleo de pinho, com relação fixa de peso, foi preparada com a ajuda de agitador magnético. A esta mistura é adicionada uma quantidade conhecida de co-tensoativo. A mistura final é titulada pela adição de gotas de água destilada utilizando uma seringa para obter uma microemulsão opticamente transparente. Durante a titulação, a mistura de quatro componentes foi agitada para permitir o equilíbrio. Após a adição da água, gota a gota, a mistura foi examinada visualmente. As mudanças no aspecto visual da amostra de turvo a translúcido e, inversamente, foram observadas. A mistura monofásica translúcida foi designada como microemulsão. Para a seleção das formulações da microemulsão, um planejamento experimental, conhecido como Rede de Scheffé, foi utilizado.

2.3 Aplicação da Microemulsão na Remediação de Areia Impactada

Neste trabalho foram desenvolvidas formulações de microemulsão através do planejamento estatístico da rede de Scheffé para definição das quantidades de FO, C/T e FA (níveis das três variáveis independentes) na microemulsão.

Inicialmente, uma curva analítica de absorvância versus concentração foi construída por meio de espectroscopia UV-Vis. Para tanto, nove soluções de petróleo bruto em óleo de pinho foram preparadas, a partir da solução-mãe de petróleo (8 g/L), em uma faixa de concentração entre 0,5 e 7,0 g/L à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). 1 g de petróleo foi usado na contaminação da amostra de areia em uma razão constante 1:10 entre o petróleo bruto e a areia. A mistura foi homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro e solvente n-pentano de modo a evitar a impregnação de petróleo nas paredes do béquer. A seguir, a mistura foi levada à estufa de secagem a 40°C , por 1 h, para uma melhor impregnação do petróleo à areia e remoção de todo o solvente.

As microemulsões, em volume de 30 mL, foram colocadas em béqueres de 50 mL com a areia contaminada. As amostras foram então agitadas por um agitador magnético pelo tempo de 1 h em temperatura ambiente. Após o tempo de tratamento ser finalizado, coletou-se o sobrenadante com o auxílio de uma pipeta graduada e, em seguida, a amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos, de forma que qualquer sólido em suspensão fosse decantado e não influenciasse na leitura final do espectrofotômetro. O teor contaminante na areia foi quantificado em espectrofotômetro UV-Vis, a partir da curva analítica pré-determinada.

A eficiência de remoção do contaminante foi calculada pela Eq. (1)

$$\%E = (C_f / C_i) \times 100 \quad (1)$$

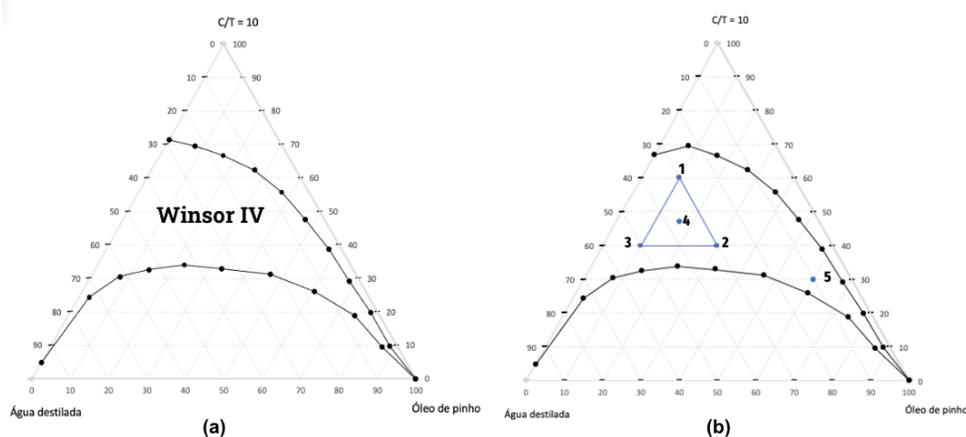
Onde, %E é a eficiência de remoção de petróleo, C_i é o teor original de petróleo na areia e C_f é o teor de petróleo após a lavagem com a microemulsão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Diagrama de Fase Pseudoternário

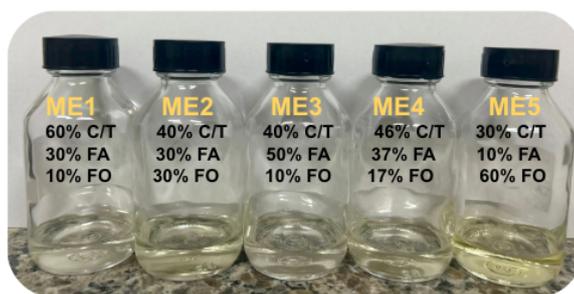
O diagrama de fase pseudoternário para os resultados deste estudo é apresentado na Figura 1.

Figura 1: Diagrama Pseudoternário. (a) Região monofásica de Winsor IV; (b) Pontos de microemulsão pertencentes à Rede de Scheffé (ME1 a ME4) e ponto de microemulsão mais rica em fase oleosa (ME5).



O modelo de Scheffé foi utilizado para a seleção de pontos na região de Winsor IV. Partindo de um modelo linear, construiu-se um triângulo equilátero dentro da região a ser estudada, onde cada vértice (ME1, ME2 e ME3) representa um ponto a ser estudado e o ponto central (ME4), dentro do triângulo, serve para a validação do sistema (Figura 1b). O ponto ME5, fora da rede de Scheffé, também foi selecionado para estudo de ponto de microemulsão mais oleosa. A composição das microemulsões selecionados para investigação da remediação de areia impactada com petróleo e suas respectivas aparências podem ser visualizadas na Figura 2.

Figura 2: Aparência dos pontos de microemulsão selecionados para a remediação da areia.

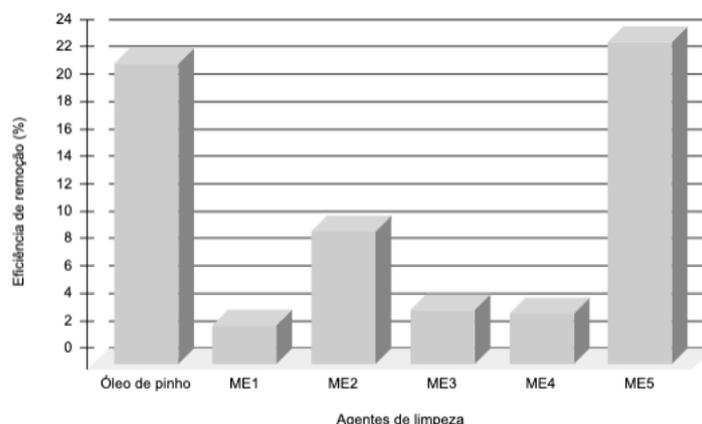


3.2 Remoção do Petróleo Cru da Areia

A solubilidade do petróleo cru presente na areia foi investigada usando diferentes meios de extração, como óleo de pinho e as microemulsões ME1 a ME5. Todos os experimentos de lavagem foram mantidos nas mesmas condições, conforme descrito na seção 2.3. A eficiência de remoção do petróleo da areia aumentou com o aumento da fase oleosa na composição da microemulsão (Figura 3). ME5 apresentou desempenho de limpeza (23,48%) um pouco superior ao óleo de pinho (21,93%).

Os resultados apresentados na Figura 3 indicam o papel de solvente desempenhado pelas

Figura 3: Teor de petróleo extraído pelo branco (óleo pinho) e pelas composições de microemulsões selecionadas.



microemulsões na extração do petróleo. Neste caso, concentrações adequadas de seus principais componentes devem ser estudadas para interagir com o contaminante alvo e tornar a extração do mesmo mais eficiente. Essa aplicação preliminar apresenta indícios que o sistema microemulsionado, com maior teor de óleo de pinho (fase oleosa) em sua composição, possui uma maior afinidade com o petróleo em comparação às microemulsões que apresentaram menor afinidade. Dessa maneira, as microemulsões compostas com maior porção de fase oleosa (ME2 e ME5) e o óleo de pinho apresentaram maior afinidade com o contaminante hidrofóbico, solubilizando-o mais facilmente, e conseqüentemente, obtendo uma eficiência de remoção maior. O uso de microemulsões parece indicar um caminho promissor, pois, conforme a literatura, são preferidas em circunstâncias onde se deseja que o componente hidrofóbico extraído seja solubilizado ou utilizado na forma microemulsionada (AMIRI-RIGI; ABBASI, 2019).

4 CONCLUSÃO

A limpeza de areia de praia é uma questão prioritária e precisam ser estudadas outras tecnologias para além das físicas. Este estudo mostra possibilidades em direção a um agente de limpeza biodegradável e responsivo na remediação de derramamento de óleo em areia de praia. Os resultados, até agora, concluíram que microemulsões de óleo saponificado de coco podem ser obtidas com o uso de álcool isopropílico como cotensoativo, óleo de pinho como fase oleosa e água destilada como fase aquosa. No geral, estes testes preliminares indicam que as microemulsões com componentes oriundos de óleos vegetais são uma alternativa promissora e ambientalmente correta para a lavagem de areias de praias impactadas por petróleo cru. Futuros trabalhos devem ser realizados, variando-se os parâmetros de tratamento e utilizando novos componentes da microemulsão. Testes de reciclagem das microemulsões também poderão ser realizados.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico Desenvolvimento (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de

Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001 e do Edital JOVEM-PESQ/PRPPG/UFBA.

6 REFERÊNCIAS

- AMIRI-RIGI, A.; ABBASI, S. Extraction of lycopene using a lecithin-based olive oil microemulsion. *Food Chem.*, Elsevier, v. 272, p. 568–573, 2019.
- DO, L. D.; WITHAYYAPAYANON, A.; HARWELL, J. H.; SABATINI, D. A. Environmentally friendly vegetable oil microemulsions using extended surfactants and linkers. *J Surfactants Deterg*, Springer, v. 12, p. 91–99, 2009.
- FANUN, M. Microemulsions as delivery systems. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, v. 17, n. 5, p. 306–313, 2012.
- MASCARENHAS, N. O.; PEREIRA, M. A.; PIRES, C. A. M.; SIMONELLI, G.; SANTOS, L. C. L. Production optimization and evaluation of thermal stability of palm oil biodiesel produced using a natural coconut oil based surfactant. *Biomass Convers. Biorefin.*, Springer, p. 1–18, 2022.
- PHAODEE, P.; SABATINI, D. A. Effect of surfactant systems, alcohol types, and salinity on cold-water detergency of triacylglycerol semisolid soil. part ii. *J Surfactants Deterg*, Wiley Online Library, v. 23, n. 2, p. 423–432, 2020.
- PRAKASH, T.; GEO, V. E.; MARTIN, L. J.; NAGALINGAM, B. Evaluation of pine oil blending to improve the combustion of high viscous (castor oil) biofuel compared to castor oil biodiesel in a ci engine. *Heat Mass Transf*, Springer, v. 55, p. 1491–1501, 2019.
- SANTOS, A. V.; SIMONELLI, G.; SANTOS, L. C. L. D. Review of the application of surfactants in microemulsion systems for remediation of petroleum contaminated soil and sediments. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Springer, p. 1–16, 2023.
- SOUZA, J.; JÚNIOR, A. J.; SIMONELLI, G.; SANTOS, L. Produced water treatment using microemulsion formulated with vegetable oil-based surfactant. *J. Water Process. Eng.*, Elsevier, v. 49, p. 103086, 2022.
- WANG, J.; YIN, J.; GE, L.; ZHENG, J. Using flotation to separate oil spill contaminated beach sands. *J Environ Eng*, American Society of Civil Engineers, v. 136, n. 1, p. 147–151, 2010.
- ZHANG, X.; LIAO, X.; GONG, Z.; LI, X.; JIA, C. Formation of fatty acid methyl ester based microemulsion and removal mechanism of pahs from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, Elsevier, v. 413, p. 125460, 2021.
- ZHAO, B.; ZHU, L.; GAO, Y. A novel solubilization of phenanthrene using winsor i microemulsion-based sodium castor oil sulfate. *J. Hazard. Mater.*, Elsevier, v. 119, n. 1-3, p. 205–211, 2005.