

ESTUDO DA REMOÇÃO DE COMBUSTÍVEIS EM SOLO ARENOSO UTILIZANDO SISTEMAS MICROEMULSIONADOS A BASE DE ÓLEO DE MARACUJÁ

Francis Carneiro Madureira; Jullie Andrade Trindade; Leticia Sousa Costa; João Torres do Amaral Júnior; Dra. Maria Susana Silva.

Universidade Federal de Sergipe; franciscmadureira@gmail.com

Resumo: Este trabalho teve como objetivo o estudo da remoção de combustíveis, gasolina e óleo diesel, em solo arenoso, empregando-se o planejamento experimental fatorial 2^2 com ponto central nos ensaios de remoção. O método utilizado neste trabalho foi o processo de lavagem com aplicação de microemulsão, utilizando o princípio de adsorção. Para a síntese dos sistemas microemulsionados, utilizou-se óleo de maracujá (fase oleosa), n-butanol (cotensoativo), sabão do óleo de maracujá (tensoativo) e água destilada (fase aquosa). O diagrama pseudoternário, de razão $C/T = 1$, foi feito a fim de obter três pontos na região de microemulsão (Winsor IV- WIV) para serem aplicados no processo: 30% C/T, 1% Fo, 69% Fa; 32,5% C/T, 1% Fo, 66,5% Fa e 35% C/T, 1% Fo, 64% Fa. Eles foram utilizados nos ensaios de remoção em diferentes tempos: 15; 67,5 e 120 min. Para os ensaios com a gasolina, pode-se afirmar que o tensoativo natural de óleo de maracujá apresenta uma alta eficiência para o tratamento de remoção dela, para baixas concentrações (%C/T) e menores tempos de ação de microemulsão. O maior percentual de remoção para a gasolina foi de 96,82% em 15 minutos de processo e 30% de C/T. Já, para os ensaios com o diesel, concluiu-se que quanto maior a concentração de C/T maior será a eficiência de remoção, independentemente do tempo. O melhor percentual de remoção obtido para o diesel foi de 76,9% com 15 minutos de processo e 35% de C/T.

Palavras-chave: Sistemas microemulsionados, óleo de maracujá, adsorção.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de solos, rochas e águas subterrâneas devido a vazamentos, derrames e outros acidentes causados pelo armazenamento inadequado de combustíveis em suas distribuidoras tem sido cada vez mais frequente. Essa situação é preocupante já que as atividades ligadas a elas podem ser altamente impactantes ao meio ambiente, tendo como exemplo a contaminação do subsolo na área em que o tanque de armazenamento está instalado, e aos seres humanos, pois os combustíveis apresentam elevado potencial carcinogênico (BTEX e HPA's). Dito isto, faz-se necessária a adoção de

medidas mitigadoras e soluções a fim de evitar e minimizar tais efeitos causados. Com o propósito de descontaminar o solo devido a esses vazamentos e derrames de combustíveis, gasolina e óleo diesel, fez-se necessário a adoção de métodos de remoção.

Um método que tem sido investigado recentemente é o de lavagem com aplicação de sistemas microemulsionados, utilizando o princípio de adsorção (NASCIMENTO, 2011; BEZERRIL et. al, 2014). Esses sistemas possuem grande potencial por serem dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes, monofásicos, óticamente isotrópicos, e se formam espontaneamente por dois líquidos imiscíveis (óleo/água), estabilizados por um filme interfacial de tensoativos, podendo ser composto também por cotensoativos, cuja função é ajudar na estabilização do sistema (FANUM, 2012; LINDMAN e DANIELSSON,1981; ROBB, 1982; SOLANS, PONS e KUNIEDA, 1997).

O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá (EMBRAPA ,2017). O seu óleo representa 30% do peso de suas sementes e já vem sendo bastante utilizado para diversos fins industriais. Além disso, os sistemas microemulsionados utilizando esse óleo já veem sendo investigado e comprovam o potencial do seu uso (CAMARGO, 2008). Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de combustíveis (gasolina e óleo diesel) em solo arenoso a partir do uso de um sistema microemulsionado com óleo de maracujá.

2. METODOLOGIA

A metodologia experimental foi baseada em três etapas: obtenção dos sistemas microemulsionados; preparo e contaminação do solo arenoso e remoção dos combustíveis do solo contaminado, conforme será descrito a seguir.

- Obtenção dos sistemas microemulsionados

Seguindo o método de Formariz (2005) e Castro Dantas et al., (2010), os sistemas de dispersão foram preparados usando a metodologia de titulação da fração mássica, a qual se baseia na estimativa dos pontos de solubilidades máximas de razão C/T (n-Butanol/ óleo de maracujá saponificado) nas fases óleo (óleo de maracujá) e aquosa (água destilada). A obtenção do diagrama pseudoternário, de razão C/T = 1, foi feito com a mesma metodologia, a fim de obter três pontos na região de microemulsão (Winsor IV- WIV) para serem aplicados no processo de remoção dos contaminantes.

- Preparo e contaminação do solo arenoso

O preparo e contaminação do solo foi feito com base na mesma metodologia utilizada por Castro Dantas et al., (2010) e Guimarães et al., (2013) com modificações da concentração da solução contaminante e o equipamento de medição IV-UV foi substituído pelo InfraCal TOG/TPH. Onde, preparou-se uma solução contaminante (gasolina/diesel + tetracloroetileno), onde para cada 0,4 g de gasolina foram utilizados 200 ml de tetracloroetileno, afim de obter uma concentração de 2000 ppm. Em seguida, um estudo de adsorção do solo com essa solução contaminante foi feito em uma razão de 1:4. Foram utilizados 2 g de solo arenoso, seco e peneirado entre 100 e 20 mesh, para 8 ml de solução para cada ensaio da matriz de planejamento experimental 2^2 (Tabela 1). Colocou-se os ensaios em agitação por 5 horas e deixou-os em repouso por mais 14 horas. Inicialmente, foi construída a curva de calibração para cada solução contaminante que foi posteriormente inserida no equipamento InfraCal TOG/TPH.

- Remoção dos combustíveis do solo contaminado

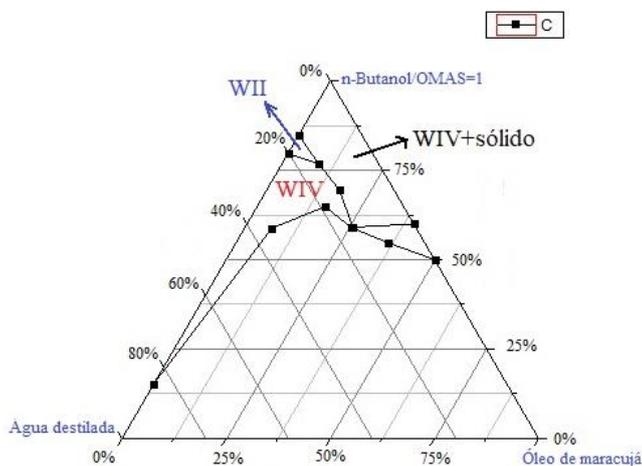
Para este estudo, utilizou-se três pontos do sistema microemulsionado na região de Winsor IV de razão $C/T = 1$, que serão encontrados no diagrama construído por titulação da fração mássica descrito anteriormente. Em seguida, eles foram empregados nos ensaios de remoção diferentes tempos: 15 min, 67,5 min e 120 min, com essa combinação de tempo e percentual de C/T construiu-se a matriz de planejamento experimental fatorial 2^2 com ponto central, que será apresentada nos resultados (Tabela 1).

Com base na mesma metodologia utilizada por Castro Dantas et al., (2010) e Guimarães et al., (2013) no processo de remoção, as amostras foram colocadas em agitação com a solução da microemulsão a um razão de 1:4. Realizada esta etapa, foi feita a filtração das amostras e lavagem posterior do solo, com 25 ml de água destilada para cada ensaio, a fim de retirar traços de ME do solo arenoso. Para obtenção do percentual de remoção, secou e pesou o solo, e em seguida, adicionou-se tetracloroetileno a uma razão de 1:4, a fim de remover óleo residual. Depois, colocou-se os ensaios novamente em agitação por 5 horas e deixou-os em repouso por mais 14 horas. Por fim, foram feitas as filtrações e análises no TOG/TPH dos ensaios de remoção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi feita a análise do diagrama com a razão C/T igual a 1 (Figura 1). Observa-se que no Winsor IV, que é a região de interesse nesse estudo, representa a área com quantidade de água variando entre 20% e 80%.

Figura 1: Diagrama de fase do C/T = 1



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Por ser um método de lavagem e visando a obtenção de um processo mais economicamente e ambientalmente viável, optou-se utilizar para os ensaios de remoção as microemulsões com maiores percentuais de água no sistema. Os pontos escolhidos foram:

Ponto 1: C/T = 30%; óleo = 1%; água = 69%;

Ponto 2: C/T = 32,5%; óleo = 1%; água = 66,5%;

Ponto 3: C/T = 35%; óleo = 1%; água = 64%.

Com base no diagrama da Figura 1, construiu-se então a matriz de planejamento fatorial utilizada para os ensaios de remoção de ambos contaminante investigados, conforme detalhamento apresentado na tabela 1.

Tabela 1 – Matriz de planejamento experimental 22

Ensaio (amostra)	Tempo (min)	Razão C/T (%)
1	15	30
2	120	30
3	15	35
4	120	35
5	67,5	32,5
6	67,5	32,5
7	67,5	32,5

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Os resultados dos ensaios de remoção da gasolina e do diesel em solo arenoso podem ser observados nas Tabela 2. Mediante a análise dos dados do Statistica 7.0 foi possível verificar qual o tempo (min) e percentual C/T mais eficiente para remoção dos contaminantes (gasolina e óleo diesel).

Tabela 2 – Resultado dos ensaios de remoção da gasolina e diesel em solo arenoso.

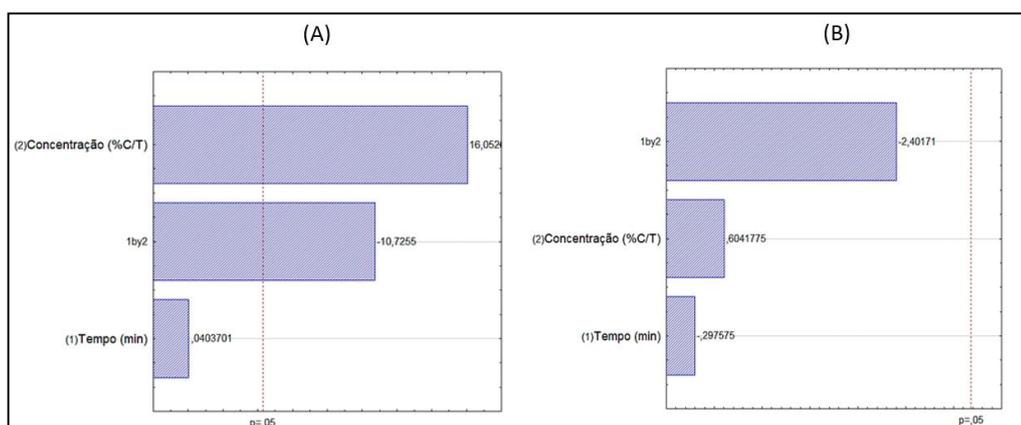
Ensaio	a (mg/g)		Eficiência de remoção (%)	
	Gasolina	Diesel	Gasolina	Diesel
1	0,03	0,30	96,82%	71,59
2	0,19	0,26	78,05%	75,31
3	0,43	0,25	50,12%	76,91
4	0,27	0,30	68,76%	72,14
5	0,14	0,27	84,27%	74,72
6	0,12	0,29	85,56%	73,14
7	0,11	0,31	87,72%	70,89

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Considerando a unidade do “a” como mg de contaminante por g de solo, pode-se observar que quase todos os ensaios de remoção da gasolina tiveram uma eficiência acima de 75%, e que o maior percentual obtido foi o de menor tempo e menor concentração C/T. Já para o diesel, pode-se observar que todos os ensaios de remoção mostraram eficiências semelhantes para os dois pontos do sistema microemulsionado utilizado, com eficiências superiores a 70%.

Posteriormente a realização dos ensaios, foi feita a análise do planejamento experimental através do Gráfico de Pareto e das Superfícies de Resposta fornecidos pelo Statistica 7.0, conforme pode ser visto nas Figura 1 e 2.

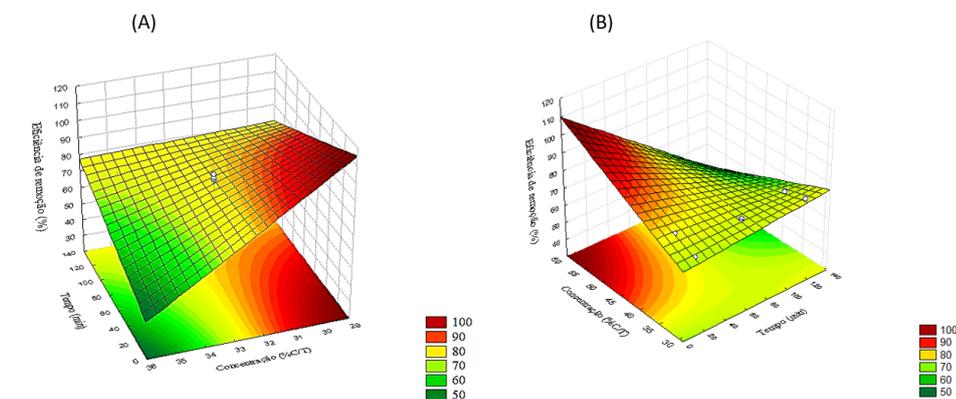
Figura 1 - Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2² para a gasolina (A) e o diesel (B).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Mediante análise dos gráficos de Pareto da gasolina (Figura 1A) e do diesel (Figura 1B), pode-se afirmar que, para a gasolina, a variável concentração (%C/T) é a mais importante, seguido da interação da mesma com o tempo. Já o tempo, é a variável menos significativa, ou seja, o seu aumento no processo não tornará a remoção do contaminante mais eficiente. Para os ensaios com o contaminante diesel, nenhuma das variáveis estudadas influenciou significativamente a remoção dele no solo. Isso pode ser justificado pelo fato de que o diesel tem uma estrutura mais complexa que a gasolina, exigindo uma maior concentração ou tempo no seu processo de remoção.

Figuras 2 – Superfícies de Resposta do planejamento experimental 2^2 para a gasolina (A) e o diesel (B).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao observar as Superfícies de Resposta, para a gasolina (Figura 2A), tem-se que concentrações baixas de C/T são eficientes para a remoção do contaminante. Esse resultado é positivo, pois demonstra que com baixas concentrações de tensoativo e um curto espaço de tempo, o que acarreta na redução do custo do processo, obtém-se uma boa eficiência de remoção, ratificando os ensaios experimentais que obtiveram 96,82% como maior percentual, no tempo de 15 min e 30% de concentração C/T. Já para o diesel (Figura 2B), pode-se concluir que quanto maior a concentração de C/T maior será a eficiência de remoção, independentemente do tempo do processo. Porém, o aumento da concentração de C/T torna menos viável economicamente a sua aplicação. As remoções por adsorção foram satisfatórias, superiores a 70%, e o melhor percentual de remoção obtido para o diesel foi de 76,9% com 15 minutos de processo e 35% de C/T.

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Por fim, pode-se admitir que os resultados encontrados para os sistemas microemulsionados utilizando óleo maracujá são promissores para o tratamento de solos contaminados com combustíveis. Ficando, os melhores desempenhos no ensaio com tempo de 15 minutos e 30% de C/T para gasolina e para o diesel 15 minutos de processo e 35% de C/T, obtendo respectivamente 96 e 76,9% de remoção dos contaminantes. Esses valores foram satisfatórios se comparados com dados encontrados por Bezerril et. al, (2014) que extraiu 88% de diesel, utilizando injeção de vapor com tensoativo de Óleo de Coco Saponificado (OCS) em sistemas de microemulsão e nanoemulsão.

4. CONCLUSÃO

Em conclusão do trabalho, pode-se afirmar que os sistemas microemulsionados a base de óleo de maracujá são eficientes na remoção de derivados de petróleo em solo arenoso. A microemulsão de óleo de maracujá apresentou melhores resultados para a gasolina, obtendo 96,82% de remoção em 15 minutos de processo, para 30% de C/T. Para a remoção do diesel no solo são necessárias concentrações maiores que 45% de C/T no SME para obter melhores resultados, esse comportamento pode ser explicado devido ao tamanho da cadeia do combustível associado ao biodiesel dificulta o processo de remoção. O melhor resultado do diesel foi 76,9% de eficiência de remoção em 15 minutos de processo, para 35% de C/T.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEZERRIL, R.H ; SOUZA, T.T.C ; RAMALHO, A. M. Z. ; SILVA, D. R. ; DANTAS, T. N. C. . Comparative Study of Injection Systems in Vapor Phase in the Remediation of Soils Contaminated by Diesel. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology* , v. 5, p. <http://omicsonl>, 2014.

CAMARGO, M. F. P. Desenvolvimento de nanoemulsões à base de óleo de maracujá (*Passiflora edulis*) e óleo essencial de lavanda (*Lavandula officinalis*), avaliação da atividade antiinflamatória tópica. 2008. 99 p. Dissertação (Mestrado em Medicamentos e Cosméticos) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP, Brasil, 2008.

CASTRO DANTAS, T. N. DE, DANTAS NETO, A. A., ROSSI, C. G. F. T., ARAÚJO GOMES, D. A. DE, GURGEL, A. Use of Microemulsion Systems in the Solubilization of Petroleum Heavy Fractions for the Prevention of Oil Sludge Waste Formation. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2312-2319. doi: 10.1021/ef900952y, 2010.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Maracujá. 1 ed.. 341 p.

Brasil, 2016.

FANUN, M. Microemulsions as delivery systems. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, n.17, p.306-313. 2012

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA JÚNIOR, A. A.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*. V. 41, n. 3, p. 301 - 313, 2005.

GONÇALVES, E.; BOZZI, J. T.; MAZOLINI, L. T.; OLIVEIRA, R. C.; ZANIN, C. I. C. B.; LIMA, A. A. Tensoativos biodegradáveis. *Gestão em Foco*. V. 7, p. 252-262, 2015.

GUIMARÃES, D. K. S.; SILVA, M. S.; NETO, A. A. D.; DANTAS, T. N. C.; ROSSI, C. G. F. T. Remoção de hidrocarbonetos de rocha calcária utilizando microemulsão contendo óleo de moringa. 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Aracaju – SE. Outubro de 2013.

LINDMAN, B.; DANIELSSON, I. The definition of microemulsion. *Colloids and Interface Science*, n. 3, 391-392, 1981.

NASCIMENTO, L. A. Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsões. 2011. 104 p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, Brasil, 2011.

ROBB, I. D. *Microemulsions*. Plenum Press, New York, 1982.

SOLANS, C., PONS, R., KUNIEDA, H. Overview of basic aspects of microemulsions. In *Industrial Applications of Microemulsions*, Ed. Marcel Dekker, New York, 1997.

VALE, T. Y. F. Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo. 2009. 135 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil, 2009.