

ABSORÇÃO E REMOÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUA ATRAVÉS DE GÉIS.

Mateus Gonzales Domiciano*, Ailey Aparecida Coelho, Regiane da Silva.

UTFPR – CM (Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão).

Resumo: Géis são redes poliméricas 3D, capazes de absorver solventes. Neste trabalho foram desenvolvidos géis de amido e PVA, para atuar como removedores de óleo em água. A capacidade absorvedora de óleo pode ser adequada, juntamente com sua composição através do processo de síntese. Os géis de amido e PVA foram enxertados com ácido Palmítoleico, ácido Oleico, ácido Linoleico, ácido Linolênico, ácido Eicosenoico, ácido Erúxico, ácido Nervônico, os quais apresentaram capacidade de absorver até 50% a sua massa em óleo e, quando seco ou intumescidos apresentaram resistência ao manuseio, o que é fundamental para a sua utilização, e remoção do óleo na água.

Palavras-chave: Derramamento; Óleo; Gel; PVA; PAAC.

Uptake and removal of oil in water by means of gels: 3D gels are polymeric networks, able to absorb solvents. In this work, starch and PVA gels were developed to act removing oil from water. The oil absorbing capacity can be suitable along with their composition through the synthesis process. Starch and PVA gels were grafted with palmitoleic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, eicosenoic acid, erucic acid and nervonic acid, showing ability to absorb up to 50% of weight in oil. When dried or swollen, the gels presented a handling resistance, considered important for using and removal of oil in water.

Keywords: Spill; Oil; Gel; PVA; PAAC.

1 Introdução

O crescimento desenfreado da população humana, e a decorrente necessidade de aumento na produção de alimentos e na industrialização, vêm exigindo um crescente consumo de água para os mais variados fins. A maior parte da água consumida torna-se um rejeito que necessita de tratamento antes de ser descartada ao meio ambiente. O despejo de dejetos nos córregos, rios e mares tem sido enorme, degradando os ecossistemas aquáticos. Estes poluentes descartados de formas irregulares, na maioria das vezes nocivas à saúde, incluem metais pesados, óleos, pesticidas, corantes, tensoativos, entre outros.

Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas, de origem animal ou vegetal, formados, predominantemente, por triacilgliceróis, produtos resultantes (SOLOMONS; FRYHLE, 2002). A insolubilidade destes compostos em água provoca

problemas de incrustações e obstruções nas tubulações, quando são descartados nas pias e lançados nos esgotos. De acordo com Souza (2012) a desobstrução, em muitos casos, é realizada com o uso de substâncias tóxicas que poluem ainda mais o meio ambiente.

Alimentos fritos em óleo são grandemente produzidos e comercializados, uma vez que é um processo culinário de grande aceitação em todas as idades e classes sociais, o que tem contribuído para o aumento do consumo de óleos e gorduras vegetais. Durante o processo de fritura por imersão, os óleos são continuamente expostos a vários fatores, como a oxidação, que é a principal forma de deterioração dos óleos, os quais levam a uma grande diversidade de reações químicas (DEL RÉ, 2006). Vale lembrar que a oxidação muda as propriedades químicas e físicas do óleo podendo ser prejudiciais à saúde.

Poucos gramas de óleo acarretam na inutilização de dezenas, ou até centenas, de metros cúbicos de água para consumo humano. Para cada litro de óleo descartado irregularmente contamina-se 10000 litros de água. No Brasil apenas 5% dos 3 bilhões de litros de óleo usado são reutilizados. Além deste agravante, a

* E-mail: mateusgonzales@hotmail.com

presença de óleos residuais no meio aquático provoca a formação de um filme que, diminui sua oxigenação e entrada de luz afetando o desenvolvimento das algas, desequilibrando todo meio (SOUZA, 2012). O restante é descartado de forma errônea, provocando impermeabilização do solo e contaminação do lençol freático e rios, que abastecem as cidades.

Neste trabalho foram desenvolvidos géis de amido e PVA (poli álcool vinílico) enxertados com moléculas de óleo de girassol, os quais apresentaram capacidade de absorver óleo de soja mesmo quando em presença de água, o que o torna um promissor agente de redução de contaminação ambiental por óleo de cozinha. O processo de enxertia de moléculas na cadeia de polímeros é um processo comumente utilizado para obter polímeros com propriedades diferenciadas. Neste processo a cadeia polimérica apresenta seus grupos funcionais modificados através da reação com moléculas menores as quais são as responsáveis pela modificação das propriedades da cadeia polimérica ou da superfície do material modificado (YANG; KANG; NEOH, 2001; TAKACS, *et al.*, 2010; TABAKCI; ERDEMIR; YILMAZ, 2007; GLAIED, *et al.*, 2009; CRISPIM, 2006).

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades de cinética de intumescimento de géis de amido e PVA (Poli Álcool Vinílico) visando o uso para absorção em derramamentos de óleo.

2 Material e Métodos

2.1 Material

Os seguintes materiais foram utilizados no desenvolvimento do trabalho: Água desionizada; Amido de Milho (Industrializado); Óleo de Soja (Comercial); Óleo de Girassol (Comercial); Persulfato de Potássio (Dinâmica®); Poli Álcool Vinílico, PVA (Sigma-Aldrich®, 9002-89-5), Poli Ácido Acrílico, PAAc (Sigma-Aldrich®, 9003-01-4), Dimetil Sulfoxido, DMSO (Dinâmica®, 67-68-5) e Tetrametiletilenodiamina, TEMED (Proquímios®). Com exceção da água que foi desionizada, os outros materiais não sofreram nenhum tipo de tratamento.

2.2 Síntese dos géis de amido e PVA

Foram preparados dois tipos de géis, um partindo de uma solução de amido, e outro partindo de uma solução de PVA (Poli álcool vinílico).

Inicialmente, preparou-se uma solução de 1,5 g de amido em 30 g de DMSO (Dimetil Sulfoxido) sob aquecimento (60 °C) e agitação. Em seguida, adicionou-se à solução 0,0023 g de catalisador TEMED (tetrametiletilenodiamina) e 0,5 g de óleo de girassol. Após isso, fracionou-se esta solução em duas partes, e em uma delas, adicionou-se 0,003 g de persulfato de potássio. E novamente foram aquecidos a 60 °C durante 6 horas sob agitação.

Utilizando 1,5 g de PVA, preparou-se a solução de

PVA com DMSO, na mesma proporção e da mesma forma que o amido. E novamente foram aquecidos a 60°C durante 6 horas sob agitação. Em seguida, 3 g de cada solução foram precipitadas em etanol, com o intuito de separar e purificar os polímeros enxertados com óleo. Após a purificação os polímeros modificados por enxertia foram colocados em placas de Pétri para secarem em estufa à 40 °C. Após isso, preparou-se uma solução de PAAc (Poli Ácido Acrílico), diluindo 1,25 g de PAAc em 25 g de DMSO. Adicionou-se 5 g desta solução de PAAc: em 10 g da solução de PVA 5% m/v (com e sem persulfato), e também, em 10 g da solução de amido 5% m/v (com e sem persulfato). Logo após, precipitou-se estas soluções em etanol, com o auxílio de uma chapa de agitação. E em seguida, colocadas em placas de Pétri para secarem em estufa à 40 °C.

2.3 Determinação da cinética de intumescimento (Q) em água

Após a síntese, pedaços dos géis secos e de massa conhecida foram deixados intumescer imersos em água até o equilíbrio. A cinética de intumescimento (Q) foi definida como a relação entre a massa do gel intumescido em função do tempo de absorção de água à 25 °C pela massa do gel seco até que o equilíbrio fosse atingido, sendo calculada pela Equação (1). O experimento foi feito em duplicata.

$$Q = \text{massa(Intumescida)} / \text{massa(Seca)} \quad (1)$$

2.4 Determinação da cinética de intumescimento (Q) de solução de 10% m/m de óleo em água

Em uma solução de 10% m/m de óleo de soja em água, foram imersos pedaços dos géis de massa conhecida e seca, sob agitação durante 1 hora.

Após o intumescimento, os géis foram secos a 50 °C, a fim de eliminar a água e determinar a quantidade de óleo absorvida. A quantidade de óleo absorvida foi analisada através do cálculo do grau de intumescimento de óleo utilizando a Equação (1).

2.5 Determinação da cinética de intumescimento (Q) em óleo

Pedaços dos géis de massa conhecida e seca foram imersos em óleo de soja durante 1 hora. E após isso, pesados para determinar o grau de intumescimento, utilizando a Equação (1).

3 Resultados e Discussão

Os géis de amido e PVA, sintetizados através do processo de enxertia das cadeias poliméricas com óleo de girassol, quando secos assemelharam-se com um pedaço de plástico duro, o que facilita o manuseio. Por outro lado após o processo de intumescimento os géis aumentaram de tamanho sem perder sua estrutura e apresentaram consistência macia. A consistência firme

dos géis permitiu que os mesmos depois de imergidos em água com óleo fossem facilmente removidos do meio podendo proceder a retirada do óleo e quantificação do teor de água e óleo absorvidos.

Foi observado que o processo de formação de gel de amido em solução contendo óleo de girassol resultou na formação de um gel de consistência firme. Por outro lado, não se pode obter géis de amido através da adição de PAAc ou mesmo através da reação com persulfato de potássio. Estas reações resultaram na formação de uma solução viscosa o que impossibilitou o estudo da absorção de água e óleo por estas matrizes. Este resultado indica que não houve a reticulação do Amido, o que pode ter ocorrido por dois motivos: (i) não ocorreu o processo de enxertia das moléculas de óleo na cadeia polimérica, ou (ii) a reação de adição entre as duplas ligações das moléculas de óleo não ocorreu (CRISPIM, 2006). Neste caso a rede polimérica do gel de amido, pode ser formada somente através da formação de retículos cristalinos, o que ocorre durante o resfriamento e secagem do polímero.

O processo de enxertia ocorre por meio da reação de condensação, entre os grupos hidroxila do PVA ou amido e, o grupo ácido das moléculas dos ácidos graxos, AGs (ácido palmitoleico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolênico, ácido eicosanoico, ácido erúxico, ácido nervônico) presentes no óleo.

O gel de amido enxertado apresentou capacidade de intumescer em água e óleo, sem deformação da estrutura, porque as moléculas de amido são capazes de formar com facilidade pontos de reticulação através da geração de retículos cristalinos (DOMICIANO, *et al.*, 2010), o que mantém a estrutura íntegra mesmo após intumescimento.

As moléculas de PVA modificadas por enxertia foram reagidas na presença de persulfato de potássio, para ocorrer o processo de reticulação por adição entre as duplas ligações das moléculas dos AGs enxertadas no

PVA. Esta última reação leva a formação do gel de PVA propriamente dito, através da formação de retículos que mantém as cadeias poliméricas de PVA unidas e, portanto capazes de intumescer sem se deformar em água ou óleo.

Observou-se que os géis de PVA quando intumescidos em água por 123h tornou-se pouco opaco e menos rígido. Os resultados expressos na Tabela 1 mostram que ocorreu o aumento do grau de intumescimento dos géis com o tempo de imersão em água, atingindo o máximo em 99 horas para o PVA c/ persulfato + PAAc. A presença de PAAc, na matriz de PVA, levou à formação de matrizes poliméricas que absorveram maiores quantidades de água, e, portanto, apresentam maior grau de intumescimento, sendo os valores observados entre aproximadamente 70% e 380% o valor da sua massa inicial, cerca de 1 g. O aumento do grau de intumescimento pode ser atribuído ao aumento da hidrofiliabilidade da matriz polimérica devido a presença do PAAc um polímero mais hidrofílico que o PVA e o amido.

Observou-se ainda que, a reticulação dos géis através da dimerização que ocorre entre as moléculas: ácido Palmitoleico, ácido Oleico, ácido Linoleico, ácido Linolênico, ácido Eicosenoico, ácido Erúxico, ácido Nervônico enxertadas na cadeia de PVA leva à formação de redes poliméricas capazes de absorver maior teor de água, em relação aos géis formados apenas pelo processo de formação de cristaltos após o processo de enxertia. Este resultado pode ser associado ao fato de ocorrer a formação de retículos, através da reação entre as duplas ligações das moléculas contidas no óleo, formando pontos de reticulação, que dificultam a formação dos cristaltos, aumentando com isso o grau de intumescimento do gel mesmo, após o processo de reticulação por reação de adição.

Tabela 1 – Médias do grau de intumescimento dos géis em água, determinados através da Equação 1.

	20min	1h20	99h	123h
Amido	1,32 ± 0,02	1,54 ± 0,02	1,81 ± 0,05	1,76 ± 0,10
PVA	1,38 ± 0,02	1,43 ± 0,06	1,69 ± 0,02	1,64 ± 0,03
PVA + PAAc	1,58 ± 0,03	1,95 ± 0,20	3,13 ± 0,22	3,30 ± 0,05
PVA c/ persulfato	1,43 ± 0,04	1,66 ± 0,09	2,89 ± 0,19	2,56 ± 0,07
PVA c/ persulfato + PAAc	2,06 ± 0,09	2,96 ± 0,18	3,82 ± 0,07	3,70 ± 0,16

Observa-se através da Tabela 2, que os géis são capazes de absorver em apenas 1 hora água e óleo, chegando a aproximadamente entre 2 e 3 vezes a sua massa inicial. Porém, após a extração de água do gel, pode-se observar que a quantidade de óleo contida no gel estava entre 2% e 17%. Pode-se observar ainda, que o gel de amido e o gel de PVA com persulfato e PAAc, absorveram mais óleo que os outros géis. Porém, em comparação de porcentagem, o gel de PVA com PAAc mesmo absorvendo menos água, absorveu mais óleo. Assim, os géis de PVA com PAAc, PVA com persulfato e PAAc, e o de amido podem ser considerados os melhores géis para serem utilizados na

remoção de óleos em água uma vez que os mesmos apresentam maior grau de absorção de óleo com menor absorção de água.

Tabela 2 – Média do grau de intumescimento dos géis em solução de 10% m/m de óleo em água.

	1h (óleo + água)	Após extrair a água
Amido	2,82 ± 0,06	1,15 ± 0,01
PVA	1,78 ± 0,10	1,02 ± 0,01
PVA + PAAc	2,14 ± 0,22	1,11 ± 0,03
PVA c/ persulfato	3,17 ± 0,14	1,10 ± 0,01
PVA c/ persulfato + PAAc	2,44 ± 0,09	1,17 ± 0,05

Através da Tabela 3 pode-se observar que os géis apresentam grau de intumescimento entre 1,25 e 1,52, o que corresponde aos géis serem capazes de absorver em apenas 1 hora entre 25 e 50% da sua massa inicial em óleo. Em comparação com a Tabela 2, confirma-se a maior absorção do óleo pelos géis de amido, PVA com PAAc, e do PVA com persulfato e PAAc. Além disso, é possível atribuir que estes géis quando em contato com água contendo óleo apresentam maior capacidade de absorver óleo quanto maior a concentração de óleo na água.

Tabela 3 – Média do grau de intumescimento dos géis em óleo.

	1h
Amido	1,52 ± 0,04
PVA	1,25 ± 0,01
PVA + PAAc	1,41 ± 0,06
PVA c/ persulfato	1,26 ± 0,09
PVA c/ persulfato + PAAc	1,37 ± 0,09

Pode-se destacar neste trabalho que géis formados por polímeros de amido e PVA enxertados com moléculas constituintes de óleo de girassol podem atuar como substratos capazes de absorver óleo. Além disso, a maior absorção de óleo pelos géis que contém PAAc pode ser atribuída à presença de grupos ácido carboxílicos que aumentam a afinidade pelas moléculas que compõem o óleo e que também possuem grupos carboxílicos em sua estrutura.

4 Conclusão

Os géis de amido e PVA enxertados com ácido Palmítico, ácido Oleico, ácido Linoleico, ácido Linolênico, ácido Eicosenoico, ácido Erúico, ácido Nervônico apresentam uma boa e atrativa possibilidade de uso como substratos para serem utilizados como removedor de óleo em água, uma vez que os mesmos podem absorver aproximadamente entre 17% e 50% da sua massa inicial, em óleo, e ainda apresentam consistência firme o que favorece a remoção do gel intumescido da água.

5 Agradecimentos

Fundação Araucária e CNPq.

6 Referências

CRISPIM, E. G. **Síntese e caracterização de hidrogéis de Poli (Álcool Vinílico) modificado com metacrilato de glicidila (PVA-ma) e de PVA-ma associado com sulfato de controidina**. 104 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

DEL RÉ, P. V.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. **Ciência Tecnologia Alimentos**, v.26, n.1, p. 56-63, 2006.

DOMICIANO, M. G.; SILVA, J. F.; BORNHAUSEN, K.; GON, R. L. R.; SILVA, R. Hidrogéis para retenção e Disponibilização de Água para Cultivos Agrícolas. **Rebrapa: Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**. – v. 1, n. 2, p.121-124, 2010.

GLAIED, O.; DUBE, M.; CHABOT, B.; DANEULT, C. Synthesis of cationic polymergrafted cellulose by aqueous ATRP. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 1, p. 145-151, 2009.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2002. v2.

SOUZA, P. R. M. de. **Biodiesel De Óleos E Gorduras Residuais: Uma Alternativa Para A Redução Da Poluição Dos Esgotos E Águas**. 55f. Trabalho de Conclusão (Graduação) - Faculdade De Tecnologia De Araçatuba, Araçatuba, 2012.

TABAKCI, M.; ERDEMIR, S.; YILMAZ, M. Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 2, p. 428-435, 2007.

TAKACS, E.; WOJNAROVITS, L.; BORSA, J.; RACZ, I. Hydrophilic/hydrophobic character of grafted cellulose. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, n. 4, p. 467-470, 2010.

YANG, G. H.; KANG, E. T.; NEOH, K. G. Electroless Deposition of Copper and Nickel on Poly (tetrafluoroethylene) Films Modified by Single and Double Surface Graft Copolymerization. **Applied Surface Science**, v.178, n. 1, p. 165-177, 2001