
JOYCE DOMINGOS FERRARI

**UTILIZAÇÃO DE BIOSSURFACTANTE E
SURFACTANTE QUÍMICO PARA DESSORÇÃO DE
ÓLEO PRESENTE EM VERMICULITA
HIDROFOBIZADA: ESTUDO COMPARATIVO**

Monografia apresentada à Comissão do Trabalho de Formatura do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp, Campus de Rio Claro (SP), como parte das exigências para o cumprimento da disciplina Trabalho de Formatura no ano letivo de 2008.

Orientador: Prof. Dr. Jonas Contiero

Co-orientador: MSc. Roberta B. Lovaglio

JOYCE DOMINGOS FERRARI

Orientador: PROF. DR. JONAS CONTIERO

Co-orientadora: MSc. ROBERTA BARROS LOVAGLIO

**UTILIZAÇÃO DE BIOSSURFACTANTE E
SURFACTANTE QUÍMICO PARA DESSORÇÃO DE
ÓLEO PRESENTE EM VERMICULITA
HIDROFOBIZADA: ESTUDO COMPARATIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Rio Claro, para obtenção do grau de bacharelado em Engenharia Ambiental.

Rio Claro - (SP)
2008

(verso)

628.092 Ferrari, Joyce Domingos
F375u Utilização de biossurfactante e surfactante químico para
dessorção de óleo presente em vermiculita hidrofobizada :
estudo comparativo / Joyce Domingos Ferrari. - Rio Claro:
[s.n.], 2008

52 f. : il., tabs., figs.

Trabalho de conclusão (bacharelado – Engenharia
Ambiental) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Jonas Contiero

Co-orientador: Roberta Barros Lovaglio

1. Engenharia ambiental. 2. Ramnolipídios. 3.
Pseudomonas aeruginosa. 4. Óleo lubrificante. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela presença contínua ao longo desses 5 anos, pelo auxílio nas horas difíceis e força para realizar meus sonhos. Sem Ele não há esperança e sem esperança, não há vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jonas Contiero, pela paciência, sabedoria e atenção, e minha Co – orientadora MSc. Roberta Lovaglio, pelo ensino, pela paciência, amizade, carinho e compreensão. Sem vocês não teria sido possível a realização desse trabalho.

Aos meus pais, Maurilo e Regina, pelo carinho, amor, atenção e oportunidade. E aos meus irmãos Douglas e Elís (Bebê), pela companhia, brincadeiras e discussões. Afinal, quais são os irmãos que não brigam!!! Vocês me ensinaram muitas coisas, as quais dinheiro nenhum pode comprar. Amo vocês!!!!

Ao meu noivo Noel, pela compreensão, carinho e pelo trabalho de legislação ambiental....Obrigada pelos deliciosos sorvetes de domingo em Rio Claro. D. Francisca, S. Jorge, Tamis e Fernando, obrigado pelo carinho, amor, atenção e amizade.

A minhas irmãzinhas de coração Maika e Maíba... Nesses últimos anos foram as pessoas que passaram mais tempo comigo...me confortaram quando eu estava triste, me aconselharam quando eu estava em dúvida, e festejaram comigo quando eu estava feliz. Amo vocês!!! Obrigada por tudo... pelos cachos de banana, pelas idas ao centro, pelas noites com Seu Oscar (Que Deus o tenha!)....

Ah, Diego, obrigado por me apresentar o metrô e pelos discos voadores....Você tem lugar especial no meu coração. Te adoro!

Ao Tio Zé, que mesmo não estando mais entre a gente, teve e tem papel fundamental na minha formação. Obrigada!

A Solange, que esteve comigo por 3 anos e se tornou parte da minha família rio clarense. Obrigada Sô, e desculpe pelas vezes que o Preteleco comeu seus chinelos!

Ao pessoal do DAEE, Otávio, Débora, Solange, Laércio, Vinícius, Bernardi, Adriano, que me ensinaram muito em tão pouco tempo. Agradeço a paciência, a companhia, as risadas, os presentes e o principal, a amizade.

As minhas amigas de classe, Ana, Andréa, Aline, Bianca, Carol, Carolzinha, Isadora, Letícia, Makota, Naty, Paula, Suséli e Thaís pela amizade, carinho e companhia ao longo dos anos. Além das risadas, jantares, festinhas... Amo vocês!!! Ah, Camila obrigado pela companhia nas férias de janeiro!!!!

Ao pessoal do pólo computacional da Unesp, pelas vezes que me ajudaram a recuperar arquivos do pen drive, em especial a Mônica.

Aos funcionários da biblioteca, que contribuíram muito para finalização deste trabalho, me ajudando com as normas da ABNT.... Obrigada pela atenção e paciência!!

A toda turma do Laboratório de Microbiologia Industrial, Gervásio, Siddhartha, Mariana, Fabrício, Cristian, Paulo, Luciana, pela convivência e ensinamentos. Túlio obrigada pela ajuda durante as produções de ramnolipídios, e Kate, não esqueça, nós somos escravos da autoclave. E em especial a Larissa, que me ajudou muito durante os testes de adsorção para execução deste trabalho.

Á todos os professores que me ensinaram muito mais do que a disciplina, dividindo suas experiências e sabedoria. Além do carinho e amizade proporcionados ao longo desses anos....Muito obrigado!!!

A toda 2º turma da Engenharia Ambiental, prometo, todos foram muito importantes para mim durante esse tempo, e com certeza ganharam um lugar especial no meu coração!!! Agradeço a Deus por vocês fazerem parte da minha história.

Ao longo de todos esses anos muitas pessoas vieram e muitas se foram....e todas deixaram algo em mim. Então, obrigada a todos vocês que participaram da minha vida, familiares, amigos, desconhecidos, companheiros de poltrona de ônibus, funcionários da Unesp, do RU, do Pantoja, da quitanda, da papelaria..... Muito Obrigado !!!

RESUMO

Diversas técnicas e produtos vêm sendo desenvolvidos a fim de eliminar ou reduzir os efeitos negativos que os hidrocarbonetos causam ao meio ambiente, entre eles a vermiculita expandida hidrofóbica, utilizada em caixas filtradoras de resíduos oleosos em postos de combustíveis. No entanto, ao adsorver compostos orgânicos, a vermiculita não é mais utilizada, sendo destinada para aterros sanitários. Assim, o presente trabalho teve por objetivo efetuar a lavagem das vermiculitas em pó e granular contendo óleo lubrificante em seus poros com água destilada e soluções de surfactante SDS e ramnolipídios a 0,1%, visando a remoção do mesmo e a possibilidade de reutilização do mineral. A maior remoção de óleo lubrificante foi obtida através da lavagem com solução de SDS a 0,1% em ambas as granulometrias. Isto pode estar associado a purificação industrial recebida pelo surfactante. Porém, o biossurfactante é ecologicamente mais viável, pela baixa toxicidade e fácil degradabilidade. Nos testes de readsorção, obteve-se maior adsorção pela vermiculita granular lavada com solução de SDS. Porém, para que seja possível a reutilização do mineral é necessário que se realizem novos testes para aumentar a eficiência dessorção/adsorção.

Palavras – chave: vermiculita, ramnolipídios, *Pseudomonas aeruginosa*, óleo lubrificante.

ABSTRACT

A number of methods and products have been developed in order to eliminate or reduce the negative effects that hydrocarbons cause to the environment, including hydrophobic expanded vermiculite, used in oil residue filtering systems at gas stations. However, upon adsorbing organic compounds, the vermiculite is no longer used and is sent to landfills. The aim of the present study was to wash granular and powdered vermiculite containing oil lubricant in its pores with distilled water and solutions of 0.1% SDS surfactant and rhamnolipids, with the aim of removing the lubricant and the possibility of reusing the mineral. The greatest amount of lubricant removal was obtained through washing with 0.1% SDS and both granulometric forms. This may be associated to the industrial purification received by the surfactant. However, the biosurfactant is ecologically more viable due to its low toxicity and ease of degradability. In the readsorption tests, greatest adsorption was obtained with the granular vermiculite washed in SDS solution. In order to enable the reuse of the mineral, further tests are needed to enhance desorption/adsorption efficiency.

Key words: vermiculite, rhamnolipids, *Pseudomonas aeruginosa*, oil lubricant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Gráfico de remoção de óleo lubrificante usado contido em vermiculita hidrofóbica, através de lavagem com água destilada.	30
Figura 02 – Gráfico de remoção de óleo lubrificante usado contido em vermiculita hidrofóbica, através de lavagem com SDS a 0,1%.	32
Figura 03 – Gráfico de remoção de óleo lubrificante usado contido em vermiculita hidrofóbica, através de lavagem com solução de ramnolipídios a 0,1%.	33
Figura 04 – Eficiência na remoção do óleo da mistura vermiculita granular - óleo através da lavagem com água destilada e soluções de SDS a 0,1% e ramnolipídios a 0,1%.	34
Figura 05 – Eficiência na remoção do óleo da mistura vermiculita em pó - óleo através da lavagem com água destilada e soluções de SDS a 0,1% e ramnolipídios a 0,1%.	35
Figura 06 – Gráfico representativo da quantidade de óleo lubrificante readsorvido pela vermiculita lavada com água destilada.	37
Figura 07 – Gráfico representativo da quantidade de óleo lubrificante readsorvido pela vermiculita lavada com solução de SDS a 0,1%.	38
Figura 08 – Gráfico representativo da quantidade de óleo lubrificante por vermiculita lavada com solução de ramnolipídios a 0,1%.	39
Figura 09 – Gráfico de adsorção da vermiculita hidrofobizada granular lavada anteriormente com água destilada e soluções de SDS e ramnolipídios a 0,1%.	40
Figura 10 – Gráfico de readsorção da vermiculita hidrofobizada em pó lavada com água destilada e soluções de SDS e ramnolipídios a 0,1%.	40
Figura 11 – Gráfico comparativo da quantidade de óleo readsorvido em gramas, pelas vermiculitas granular e em pó lavadas 5 vezes com as soluções.	41
Figura 12 – Gráfico representativo da eficiência da readsorção das vermiculitas em pó e granular lavadas 5 vezes com solução de SDS e ramnolipídios a 0,1% e água destilada em relação à vermiculita lavada com hexano.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Principais classes de biossurfactantes e microrganismos produtores.....	19
Tabela 02 – Principais funções dos biossurfactantes e campos de aplicação.....	21
Tabela 03 – Lavagem da vermiculita Granular contendo óleo lubrificante usado com solvente hexano.....	29
Tabela 04 – Lavagem da vermiculita em Pó contendo óleo lubrificante usado com solvente hexano.....	29
Tabela 05 – Lavagem da vermiculita Granular contendo óleo lubrificante usado com água destilada.....	30
Tabela 06 – Lavagem da vermiculita em Pó contendo óleo lubrificante usado com água destilada.....	30
Tabela 07 – Lavagem da vermiculita Granular contendo óleo lubrificante usado com solução de surfactante SDS a 0,1%.	31
Tabela 08 – Lavagem da vermiculita em Pó contendo óleo lubrificante usado com solução de surfactante SDS a 0,1%.	31
Tabela 09 – Lavagem da vermiculita granular contendo óleo lubrificante usado com solução de biossurfactante a 0,1%.	32
Tabela 10 – Lavagem da vermiculita em Pó contendo óleo lubrificante usado com solução de biossurfactante a 0,1%.	33
Tabela 11 - Teste de readsorção de óleo lubrificante pelas vermiculitas em pó e granular lavadas com hexano.....	36
Tabela 12 - Teste de readsorção de óleo pelas vermiculitas em pó e granular lavadas com água destilada.....	36
Tabela 13 - Teste de readsorção de óleo pelas vermiculitas em pó e granular lavadas com solução de SDS a 0,1%.	37
Tabela 14 - Teste de readsorção de óleo pelas vermiculitas em pó e granular lavadas com solução de ramnolipídios a 0,1%.	38

SUMÁRIO

1.0) INTRODUÇÃO	11
2.0) OBJETIVOS.....	12
2.1) Gerais.....	12
2.2) Específicos	12
3.0) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1) Vermiculita.....	13
3.1.1) Vermiculita Expandida.....	13
3.1.1.1) Principais Usos	14
3.1.2) Vermiculita Expandida Hidrofóbica (VEH)	15
3.1.2.1) Vermiculita Expandida Hidrofóbica e Meio Ambiente	16
3.2) Óleo Lubrificante Usado.....	16
3.3) Surfactantes.....	17
3.3.1) Surfactantes Químicos	17
3.3.2) Biossurfactantes	18
3.3.2.1) Microrganismos Produtores	19
3.3.2.2) Funções Fisiológicas	20
3.3.2.3) Estrutura e Classe	20
3.3.2.4) Aplicações	21
3.3.2.5) Vantagens e Desvantagens.....	22
4.0) MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1) Vermiculita.....	24
4.2) Óleo Lubrificante Usado ou Contaminado	24
4.3) Preparo da mistura vermiculita - óleo lubrificante usado.....	24
4.4) Surfactante	24
4.5) Produção de Biossurfactante	24
4.5.1) Microrganismos.....	24
4.5.2) Meio de Cultivo.....	24
4.5.3) Pré-Inóculo	25
4.5.4) Produção.....	25
4.5.5) Obtenção do Biossurfactante.....	25

4.6) Lavagem das Vermiculitas.....	26
4.7) Padronização da remoção total de óleo	26
4.8) Quantificação do Óleo Removido.....	27
4.9) Testes de Adsorção e Quantificação	27
4.10) Critério de Aproximação de Valores	27
5.0) RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1) Solvente.....	29
5.2) Água Destilada	29
5.3) Surfactante Químico	31
5.4) Biossurfactante	32
5.5) Comparação da 5ª Lavagem com a Remoção Total	33
5.5.1) Vermiculita Granular	34
5.5.2) Vermiculita em Pó.....	34
5.6) Teste de Readsorção com a Vermiculita Lavada Anteriormente	35
5.6.1) Hexano	35
5.6.2) Água	36
5.6.3) Surfactante Químico.....	37
5.6.4) Biossurfactante	38
5.6.5) Comparação entre as Soluções e Granulometrias	39
5.6.6) Comparação das Vermiculitas Lavadas com as Soluções em Relação as Lavadas com Solvente	41
6.0) CONCLUSÕES	44

1.0) INTRODUÇÃO

Os óleos e graxas são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal. Estas substâncias geralmente são hidrocarbonetos, gorduras, ésteres, entre outros, normalmente oriundos de despejos e resíduos industriais, esgoto doméstico, efluentes de oficinas mecânicas, postos de combustíveis, estradas e vias públicas (BRASIL, [2001b?]). Dentre estes resíduos destaca-se o óleo lubrificante de motor contaminado ou usado que, embora haja a resolução do CONAMA nº 362/2005 que dispõe sobre o envio deste tipo de óleo para o re-refino, grande quantidade continua sendo lançada ao meio ambiente.

Diversas técnicas e produtos vêm sendo desenvolvidos para eliminar ou reduzir os efeitos negativos dos hidrocarbonetos nos ecossistemas, como a vermiculita expandida e hidrofobizada, que possui a capacidade de reter compostos orgânicos em seus poros.

A vermiculita é um mineral do grupo das micas, que para se tornar expandida e hidrofóbica passa por um processo de esfoliação seguido por tratamento químico. Na esfoliação o mineral é aquecido a uma temperatura que varia entre 800 – 1000 °C, expandindo-se abruptamente e aumentando seu volume em até 20 vezes. A expansão da vermiculita ocorre devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas do material (OLIVEIRA e UGARTE, 2004). Após esse processo, a vermiculita recebe o tratamento químico, que lhe confere a capacidade de atrair compostos apolares, ou seja, a torna hidrofóbica, podendo ser usada no tratamento de águas poluídas por rejeitos industriais contendo óleos e hidrocarbonetos. Este produto também pode ajudar a remediar desastres ambientais, como os derramamentos de petróleo (LUZ, et al., 2002), e ser usada em caixas filtradoras de efluentes domésticos e industriais.

Os biossurfactantes são compostos produzidos por microrganismos e possuem diversas propriedades, dentre elas alta capacidade de redução das tensões superficial e interfacial, emulsificação e solubilização de compostos insolúveis em água ou misturas de hidrocarbonetos (BENINCASA *et al.*, 2002). Além disso, os biossurfactantes possuem toxicidade infinitamente inferior à dos surfactantes químicos (BANAT, MAKKAR, CAMEOTRA, 2000), possuindo elevada aceitação ecológica. Devido essas propriedades, a lavagem da vermiculita contendo óleo, com solução de biossurfactante, pode promover a remoção do resíduo do mineral, verificando a possível reutilização da vermiculita e a destinação adequada ao óleo.

2.0) OBJETIVOS

2.1) Gerais

O presente trabalho tem por finalidade avaliar o efeito do surfactante SDS [Dodecilsulfato de sódio (90%) Puro], água destilada e biossurfactante do tipo ramnolipídio, produzidos por *Pseudomonas aeruginosa* LBI, na remoção do óleo lubrificante dos poros da vermiculita hidrofobizada, e a possibilidade de reutilização do mineral.

2.2) Específicos

Avaliar a influência da granulometria da vermiculita expandida hidrofóbica na remoção do óleo lubrificante com as diferentes soluções.

Determinar quais das soluções apresenta maior remoção do resíduo contido na vermiculita expandida hidrofóbica.

Verificar a possibilidade de reutilização do mineral lavado com as soluções.

3.0) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1) Vermiculita

O termo vermiculita pode ser utilizado para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, sendo sua composição variável (GRIM, 1968 apud SILVEIRA, 2005). Uma representação geral da célula unitária da vermiculita pode ser expressa pela fórmula: $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O}$ (OLIVEIRA e UGARTE, 2004).

O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato de que esse material se expande sob aquecimento, durante o qual esse argilomineral adquire forma semelhante à dos vermes (GRIM, 1968 apud SILVEIRA, 2005). Essa expansão ocorre devido a vaporização das moléculas de água associadas à estrutura interlamelar da vermiculita, aumentando seu volume e reduzindo sua densidade. A água presente no mineral não possui fortes ligações com o mesmo, por isso pode ser quase ou totalmente retirada durante o aquecimento (SANTOS E NAVAJAS, 1981; VIEIRA, 2003).

Pertencente à família das micas, a vermiculita é encontrada em abundância no Brasil, com grandes reservas na Paraíba (UNIÃO BRASILEIRA DE MINERAÇÃO S.A., 2005). No entanto, este é um bem mineral não renovável, e necessita de estudos que visem a sua reutilização, pois, mesmo o Brasil possuindo grandes reservas do mineral, o uso indiscriminado pode levá-lo à escassez.

3.1.1) Vermiculita Expandida

A vermiculita apresenta uma particularidade que, quando aquecida entre 800 – 1000 °C, expande-se abruptamente na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes, devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas (OLIVEIRA e UGARTE, 2004). Esse fenômeno é chamado de esfoliação ou expansão e confere a vermiculita expandida propriedades como (UNIÃO BRASILEIRA DE MINERAÇÃO S.A., 2005; UGARTE, SAMPAIO, FRANÇA, 2005):

- Baixa Densidade – na forma natural os valores variam entre 800 a 1.000 kg/m³ e, após a expansão a densidade fica na faixa de 80 a 140 kg/m³;
- Baixa Condutividade Acústica - até 62 % de redução de ruídos;
- Baixa Condutividade Térmica - permite sua utilização para a produção de refratários em isolamentos térmicos;

- Praticamente Incombustível - funde a 1.315 °C;
- Não Tóxica - silicato mineral inerte, usado até mesmo como componente de ração animal.
- Não Abrasiva - escala de Mosch: 1 à 10 - dureza: 1,5;
- Retenção de Água - tem o poder de reter grande quantidade de água, que chega até 5 vezes o poder de cada floco;
- Elevada Capacidade de Troca Iônica - grande aptidão para a formação de complexos orgânicos, sendo o potássio e o magnésio os principais trocadores catiônicos.

Se a vermiculita é aquecida gradualmente até aproximadamente 300°C e posteriormente submetida à uma alta temperatura, este mineral perde sua propriedade de expansão macroscópica. Isto ocorre porque as moléculas de água, que deveriam se transformar em vapor e pressionar as lâminas do mineral foram retiradas do espaço intercamada pelo aquecimento gradual (BARSHAD, 1948 apud SILVEIRA, 2005).

3.1.1.1) Principais Usos

A vermiculita é vendida tanto na forma expandida como em sua forma natural. O mineral natural tem um número limitado de aplicações (ELLICOT, 2000), porém quando comercializado em sua forma expandida, suas aplicações se estende aos seguintes setores (OLIVEIRA e UGARTE, 2004; SILVEIRA, 2005; MARTINS, 1992):

Agricultura – Condicionamento de solos, componente de liberação lenta de nutrientes, suporte para inseticidas, condicionador de sementes, suporte para micronutrientes, aeração do solo, retenção de umidade;

Construção civil – Dentre os principais usos na construção civil, está a sua aplicação como isolante térmico e acústico em paredes, na forma de massa para revestimento (reboco), graças à baixa condutividade térmica do material e pequena propagação sonora (COMÉRCIO DE ISOLANTES E PEÇAS PARA CALDEIRAS, s/d; ISOLAMENTOS TÉRMICOS E ACÚSTICOS, 2008). Há outros produtos de vermiculita para aplicação na construção civil disponíveis no mercado, como placas de aglomerados, blocos pré-moldados, entre outros (UGARTE, MONTE, MIDDEA, 2005; ANDRADE e ANDRADE, 2003);

Indústria química – Catalisador de reações orgânicas;

Cerâmica - Refratários isolantes, concretos isolantes;

Materiais à prova de fogo - a vermiculita é utilizada como uma massa selante, para poros e tubulações, que na presença do calor (por motivo de fogo) se expande, vedando também, a fumaça e o excesso de calor;

Meio Ambiente – quando modificada por tratamento químico, a vermiculita poderá ser utilizada com êxito na remediação de locais contaminados por hidrocarbonetos, como solo e água. Na forma modificada é utilizada também em postos de combustíveis, para filtrar os efluentes provenientes da lavagem de motores, frascos, piso, entre outros.

3.1.2) Vermiculita Expandida Hidrofóbica (VEH)

Como a maioria dos minerais a vermiculita é hidrofílica. Poucos minerais são hidrofóbicos, como enxofre, grafite e carvão. Essa característica é definida pela polaridade, ou seja, minerais que não apresentam pólos negativos ou positivos são considerados hidrofóbicos.

Um dos primeiros relatos do processo de hidrofobização da superfície da vermiculita esfoliada com a utilização de reagentes químicos orgânicos foi descrito por Mesyats et al. (1988) (SILVEIRA, 2005).

O processo de hidrofobização da vermiculita é feito à temperatura variável de 80 a 400°C, através de reagentes orgânicos, tais como derivados de silício (MARTINS, 1992), cera de carnaúba (MYSORE, VIRARAGHAVAN, YEE – CHUNG, 2005), óleo de linhaça (PINTO, 1994), parafinas (MESYATS *et al.*, 1988 apud SILVEIRA, 2005). Esses compostos são vaporizados ou aspergidos sobre o mineral na fase de resfriamento logo após o processo de expansão do mesmo. Ao entrar em contato com a vermiculita expandida, o reagente age em sua superfície, tornando-a apta a adsorver com mais eficácia líquidos orgânicos, tais como óleos, petróleo e seus derivados (MARTINS, s/d).

Tentativas de se utilizar a vermiculita apenas expandida no tratamento de águas contaminadas com óleos, ou no combate a vazamentos de petróleo e seus derivados, demonstram que apesar de sua porosidade e elevada superfície específica, a vermiculita expandida por si, possui uma baixa capacidade de adsorção de compostos orgânicos (MARTINS, s/d).

Os estudos realizados por SILVA Jr. *et al.* (2003), mostram que a vermiculita expandida hidrofóbica por cera de carnaúba, possui eficiência 50% maior na remoção de compostos oleosos quando comparada a vermiculita apenas expandida.

3.1.2.1) Vermiculita Expandida Hidrofóbica e Meio Ambiente

Ao se tornar hidrofóbica, a vermiculita passa a ter importante papel para o meio ambiente, pois possui a capacidade de adsorver compostos orgânicos. Assim, os principais usos conferidos a este mineral são voltados para processos de remoção de elementos oleosos do ambiente, auxiliando na recuperação dos recursos naturais poluídos. Entre esses usos estão:

- Remediação de locais contaminados por óleos, petróleo e seus derivados: o petróleo e seus derivados são lançados ao ambiente de diversas formas como lavagens de motores e tanques de navios cargueiros, petroleiros e pesqueiros, acidentes envolvendo os mesmos, descarga de água de lastro, e os vazamentos provenientes das operações de carga e descarga nos portos e terminais (BRASIL, [2001b?]). A vermiculita hidrofobizada pode ser utilizada na remediação desses locais, devido sua capacidade de adsorver os mesmos. Assim, esses compostos podem ser removidos do meio ambiente reduzindo significativamente o impacto causado;
- Caixas coletoras de gorduras: Os efluentes domésticos provenientes das cozinhas possuem 14-36% de lipídios derivados de óleos vegetais e gorduras animais (QUEMNEUR e MARTY, 1994 apud MYSORE, VIRARAGHAVAN, YEE – CHUNG, 2005). Assim, ao instalar caixas de gordura contendo VEH, esses compostos ficam retidos, melhorando a qualidade do esgoto lançado;
- Caixas coletoras de postos de combustíveis: os efluentes provenientes das atividades dos postos de combustíveis possuem resíduos oleosos, como os óleos lubrificantes. Esses efluentes são direcionados para caixas contendo VEH, que adsorvem os compostos orgânicos do efluente. Assim, após essa “filtração”, o efluente encontra-se livre desses compostos que causam efeitos adversos ao meio ambiente (HYDROCLEAN, s/d);
- Mineração: mais precisamente na flotação de minérios, para a adsorção de ácido oléico e amina industrial contendo alquil-éteraminas parcialmente hidrolisadas com ácido acético (MARTINS et al. 1996).

Estudos realizados por Pinto (2001) e Rocha (2004) apud Silveira (2005) mostram ainda a capacidade da vermiculita hidrofobizada em remover metais pesados presentes em águas residuais.

3.2) Óleo Lubrificante Usado

O óleo lubrificante é um hidrocarboneto, que pode ser utilizado para aumentar a vida útil do motor de automóveis, devido sua ação lubrificante. Durante a utilização, estes óleos se contaminam com produtos orgânicos de oxidação e outros materiais, resultantes do desgaste

dos metais, reduzindo sua qualidade. Quando a quantidade desses contaminantes é excessiva, o lubrificante já não cumpre o seu papel e deve ser substituído (BRASIL, 2008). Esses são os chamados óleos lubrificantes usados ou contaminados e devem ter a destinação ambientalmente adequada, a fim de evitar a poluição e preservar os recursos naturais.

Conforme a Resolução 362/2005 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, estes resíduos devem ser recolhidos e encaminhados para re-refino, processo industrial de remoção de contaminantes, produtos de degradação e aditivos dos óleos usados ou contaminados, conferindo aos mesmos características de óleos básicos (BRASIL, 2008).

Em 2007, por exemplo, foram comercializados 1.105.251 m³ de óleo lubrificante e coletados 292.614 m³, o equivalente a 32,9% do óleo comercializado (ROCHA, 2008), e o restante continua a ser lançado no meio ambiente, sendo muitas vezes provenientes dos efluentes gerados por postos de combustíveis.

Compostos polares, quando lançados ao ambiente podem ser agressivos, causando a morte de seres vivos por recobrimento e asfixia, por intoxicação, morte de larvas e recrutas, redução da taxa de fertilização, perturbação nos recursos alimentares dos grupos tróficos superiores, bioacumulação, incorporação de substâncias carcinogênicas e morte ecológica (BRASIL, [2001a?]). Assim, é possível verificar a importância da eliminação ou redução do lançamento desses resíduos no meio ambiente.

3.3) Surfactantes

3.3.1) Surfactantes Químicos

Surfactantes constituem uma importante classe de produtos químicos amplamente utilizados. São substâncias que possuem ação superficial, tendo aplicação nas indústrias de alimentos, cosméticos, detergentes para roupas, agentes processadores de minério, entre outras (MULLIGAN, 2005).

Os surfactantes são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica (NITSCHKE e PASTORE, 2002), que tendem a separação preferencialmente na interface entre fases fluídas com diferentes graus de polaridade e ligações de hidrogênio, tais como interface óleo/água ou ar/água. Atuam nas tensões superficial e interfacial e formam microemulsões onde hidrocarbonetos podem se solubilizar em água e vice-versa. A eficácia dos surfactantes é determinada através da capacidade de reduzir a tensão superficial, que é a medida de energia livre da superfície por unidade de área, necessária para trazer uma molécula do interior do líquido para a superfície (ROSEN, 1978

apud MULLIGAN, 2005). Devido à presença de surfactantes menor trabalho é requerido para trazer uma molécula para a superfície e a tensão superficial é reduzida. Por exemplo, um bom surfactante pode reduzir a tensão superficial da água de 72 para 35 mN/m e a tensão interfacial (tensão entre líquidos não polares e polares) entre água e n-hexadecano de 40 para 1mN/m. A tensão superficial está relacionada com a concentração dos compostos tensoativos até a concentração micelar crítica (CMC) ser alcançada. A CMC é definida como a solubilidade de um tensoativo necessária para atingir os valores mais baixos de tensão superficial e interfacial, a partir da qual se inicia a formação de micelas (BECHER, 1965 apud MULLIGAN, 2005). Surfactantes eficientes apresentam baixa concentração micelar crítica (ou seja, menos surfactante é necessário para diminuir a tensão superficial).

A maioria dos surfactantes disponíveis comercialmente é sintetizada a partir de derivados de petróleo. Entretanto, o crescimento da preocupação ambiental entre os consumidores, combinado com novas legislações de controle do meio ambiente levaram à procura por surfactantes naturais como alternativa aos produtos existentes (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

3.3.2) Biosurfactantes

Surfactantes produzidos através de processos biológicos são denominados biosurfactantes, podendo ser extra ou intracelular, são sintetizados por microrganismos tais como bactérias, fungos e leveduras (PORNUNTHORNTAWEE *et al.*, 2007). Porém, alguns microrganismos mantêm os biosurfactantes associados à parede celular, facilitando a penetração dos hidrocarbonetos no espaço periplasmático (KOCH, *et al.*, 1991). Os biosurfactantes são produzidos principalmente pelo crescimento aeróbio de microrganismos em meios aquosos através de fontes de carbono como carboidratos, hidrocarbonetos, óleos e gorduras ou uma mistura destes. Quando são excretados no meio de cultivo durante crescimento de microrganismos, auxiliam o transporte e translocação de substratos insolúveis através da membrana celular (BOGNOLO, 1999).

Os biosurfactantes apresentam as mesmas características dos surfactantes químicos, reduzem as tensões interfacial e superficial, tanto em soluções aquosas quanto em misturas de hidrocarbonetos e possuem estrutura anfipática.

3.3.2.1) Microrganismos Produtores

Os surfactantes sintéticos são usualmente classificados de acordo com o grupo polar, enquanto que os biossurfactantes são diferenciados por sua natureza bioquímica. As principais classes de biossurfactantes e microrganismos produtores incluem:

Tabela 01 – Principais classes de biossurfactantes e microrganismos produtores.

BIOSSURFACTANTE	MICROORGANISMO
GLICOLIPÍDIOS	
Ramnolipídios	<i>Pseudomonas</i> sp. <i>Pseudomonas aeruginosa</i> LBI
Trealolipídeos	<i>Rhodococcus erythropolis</i> , <i>Mycobacterium</i> sp., <i>Arthrobacter paraffineus</i>
Soforolipídeos	<i>Torulopsis bombicola</i> , <i>Torulopsis apícola</i> , <i>Candida bogoriensis</i>
Clebiolipídeos	<i>Ustilago zae</i> , <i>Ustilago maydis</i>
LIPOPROTEÍNAS E LIPOPEPTÍDEOS	
Peptídeo-lipídeo	<i>Bacillus licheniformis</i>
Viscosina	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
Serrawetina	<i>Serratia marcescens</i>
Surfactina	<i>Bacillus subtilis</i>
Subtilisina	<i>Bacillus subtilis</i>
Gramicidina	<i>Bacillus brevis</i>
Polimixina	<i>Bacillus polymyxa</i>
ÁCIDOS GRAXOS, FOSFOLIPÍDEOS E LIPÍDEOS NEUTROS	
Ácidos graxos	<i>Corynebacterium lepus</i>
Fosfolipídeos	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>
Lipídeos neutros	<i>Nocardia erythropolis</i>
SURFACTANTES POLIMÉRICOS	
Emulsan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Biodispersan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Liposan	<i>Candida lipolytica</i>
Carboidratos-lipídeo-proteína	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
SURFACTANTES PARTICULADOS	
Vesículas	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Células	Várias bactérias

Fonte: DESAI e BANAT, 1997; MULLIGAN, 2005 (modificado).

A *Pseudomonas aeruginosa* é uma bactéria muito estudada, que pode ser isolada de diferentes habitats, como solo, água e plantas. Ela é um patógeno oportunista responsável por infecções no trato urinário, corrente sanguínea e cortes cirúrgicos (DOCKERY e KEENER, 2001). A habilidade desta bactéria em sintetizar ramnolipídios, um biossurfactante do tipo glicolípido cuja porção hidrofílica é composta por moléculas de ramnose, foi relatada pela primeira vez por Jarvis e Johnson em 1949. Os biotensoativos produzidos por linhagens de *P. aeruginosa* podem reduzir a tensão superficial da água de 72 para 30 mN/m (ABALOS *et al.*, 2001) e sua concentração micelar crítica entre 50 – 65 mg/L (MATA-SANDOVAL, *et al.*, 1999).

3.3.2.2) Funções Fisiológicas

Há uma grande variedade de biossurfactantes, que apresentam diferentes funções fisiológicas devido a diversidade de fontes de energia utilizadas pelos vários tipos de microrganismos produtores. Dentre as principais funções encontram-se:

- Emulsificação e solubilização de compostos insolúveis em água ou em misturas de hidrocarbonetos, tornando-os disponíveis para as atividades catabólicas dos microrganismos;
- Atividade antiviral, antibiótica, antifúngica e algicida, conferindo vantagem competitiva ao microrganismo produtor.

3.3.2.3) Estrutura e Classe

Os biossurfactantes podem ser classificados como compostos anfífilos, ou seja, suas moléculas possuem uma porção hidrofóbica e outra hidrofílica. A porção hidrofóbica é usualmente constituída por cadeia hidrocarbônica de um ou mais ácidos graxos, que podem ser saturados, insaturados, hidroxilados ou ramificados. Estes estão ligados a uma porção hidrofílica que pode ser um éster, um grupo hidroxil, fosfato, carboxilato ou carboidrato (BOGNOLO, 1999; CAMEOTRA e MAKAR, 1998).

Os surfactantes obtidos sinteticamente são classificados de acordo com a natureza de seu grupo polar, e os produzidos através de microrganismos são classificados com base em sua natureza bioquímica. As principais classes de biossurfactantes incluem: lipopeptídeos e lipoproteínas; ácidos graxos e fosfolipídeos; glicolipídeos; e biossurfactantes poliméricos.

Os biossurfactantes também podem ser classificados a partir de sua massa molecular em: baixa massa molecular, onde glicolipídeos e lipopeptídeos estão incluídos; e alta massa

molecular: estando nesse grupo os polissacarídeos, proteínas, lipopolissacarídeos, lipoproteínas ou misturas complexas desses biopolímeros (ROSENBERG e RON, 1999).

3.3.2.4) Aplicações

Os biossurfactantes possuem potencial aplicação na agricultura, indústrias de cosméticos, papel, metal, bebidas, produtos farmacêuticos, detergentes, indústria alimentícia, lavanderias, indústrias de tintas, entre outras (BANAT, MAKKAR, & CAMEOTRA, 2000 apud BENINCASA *et al.*, 2002, FIECHTER, 1992).

Grande parte do biossurfactante produzido (400 - 500 toneladas/ano) é usada nas aplicações relacionadas ao petróleo (BOGNOLO, 1999), onde são empregados na produção do petróleo ou incorporados em formulações de óleos lubrificantes, assim como em biorremediação e dispersão no derramamento do óleo, remoção e mobilização de resíduos oleosos em tanques de estocagem, e a recuperação melhorada do petróleo (MULLIGAN, 2005).

Por possuírem atividade antiadesiva, os biossurfactantes impedem a formação de biofilmes patogênicos em materiais hospitalares, diminuindo o risco de infecções hospitalares sem o uso de drogas sintéticas (SINGH e CAMEOTRA, 2004).

Outras aplicações industriais dos biossurfactantes estão relacionadas na tabela 02, a seguir:

Tabela 02 – Principais funções dos biossurfactantes e campos de aplicação.

FUNÇÕES	CAMPOS DE APLICAÇÃO
Emulsionantes e dispersantes	Cosméticos, tintas, biorremediação, óleos e alimentos
Solubilizantes	Produtos farmacêuticos e de higiene
Agentes molhantes e penetrantes	Produtos farmacêuticos, têxteis e tintas
Detergentes	Produtos de limpeza e agricultura
Agentes espumantes	Produtos de higiene, cosméticos, flotação de minérios
Agentes espessantes	Tintas e alimentos
Seqüestrantes de metais	Mineração
Formadores de vesículas	Cosméticos e sistemas de liberação de drogas
Demulsificantes	Tratamento de resíduo e recuperação de petróleo
Redutores de viscosidade	Transporte em tubulações e oleodutos
Dispersantes	Mistura carvão-água e calcário-água
Fungicidas	Controle biológico de fitopatógenos

Fonte: BANAT, MAKKAR, CAMEOTRA, 2000.

A utilização de biossurfactantes na remediação de locais poluídos com hidrocarbonetos tem sido relevante, pois sua habilidade em emulsificar misturas de hidrocarbonetos em água aumenta a degradação de hidrocarbonetos no ambiente, com toxicidade infinitamente inferior à dos surfactantes químicos (BANAT, MAKKAR, CAMEOTRA, 2000). De acordo com MULLIGAN (2005), além da remoção de hidrocarbonetos os ramnolipídios são efetivos também na remoção de metais ou mistura de ambos de locais contaminados.

Outra aplicação para os compostos bioativos é na recuperação de adsorventes de óleos usados. Esses sorventes podem ser reutilizados na recuperação de óleo ou usados em outras aplicações, como a engenharia civil (WEI, MATHER E FOTHERINGHAM, 2005).

3.3.2.5) *Vantagens e Desvantagens*

Os biossurfactantes possuem as mesmas propriedades que os surfactantes de origem sintética. No entanto, os surfactantes produzidos microbiologicamente oferecem muitas vantagens em relação aos químicos, possibilitando novas aplicações industriais (PARRA *et al.*, 1989 apud BENINCASA *et al.*, 2002). O maior destaque dos biossurfactantes é provavelmente sua aceitação ecológica. Além disso, biossurfactantes são biodegradáveis e podem ser produzidos a partir de substratos renováveis (BENINCASA *et al.*, 2002).

Quando comparado com o surfactante sintético o biossurfactante apresenta muitas vantagens, tais como (KOSARIC, 2001):

- Alta biodegradabilidade;
- Baixa toxicidade;
- Biocompatibilidade e biodigestibilidade, que permitem suas aplicações em cosméticos, produtos farmacêuticos e como aditivos em alimentos;
- Possibilidade de produção a partir de fontes de baixo custo e resíduos industriais;
- Ocorrem naturalmente no solo o que os tornam aceitáveis ambientalmente;
- Especificidade de aplicações, já que são moléculas orgânicas complexas, com grupos funcionais específicos;
- Uso em biorremediação em locais impactados por óleo e biodegradação e detoxificação de efluentes industriais;
- Eficácia em condições extremas de temperatura, pH e salinidade.

Mesmo sendo ecologicamente mais viáveis, os biossurfactantes ainda não podem competir com os surfactantes de origem sintética, pois apresentam custo elevado de produção. Uma das estratégias adotadas para redução dos custos de produção é a utilização de substratos alternativos de baixo custo, pois se estima que a matéria prima seja responsável por cerca de 10 a 30% do custo total de produção (MUKHERJEE *et al.*, 2006).

4.0) MATERIAIS E MÉTODOS

4.1) Vermiculita

A vermiculita utilizada foi cedida pela Hydroclean, empresa fabricante de vermiculita expandida hidrofóbica, comercializada com o nome Oil Sorb, nas granulometrias em pó e granular.

4.2) Óleo Lubrificante Usado ou Contaminado

O óleo lubrificante de motor foi cedido por um posto de combustíveis, onde há a troca de óleo de veículos automotores. Esse óleo é posteriormente enviado para ser feita sua recuperação. A composição desse resíduo é bastante variável, desde sua viscosidade até quantidade de metais e outros compostos presentes.

4.3) Preparo da mistura vermiculita - óleo lubrificante usado

Inicialmente, foi feita a pesagem da vermiculita e do óleo na proporção de 1:3. Em seguida, foram misturados e armazenados por um período de 7 dias. Esse procedimento é importante para que haja maior penetração do óleo lubrificante na vermiculita.

4.4) Surfactante

O surfactante químico utilizado foi o SDS (Dodecilsulfato de sódio (90%) Puro). A solução foi preparada na concentração de 0,1%.

4.5) Produção de Biosurfactante

4.5.1) Microrganismos

Para a produção de biosurfactante do tipo ramnolipídio foi utilizada a linhagem de bactéria *Pseudomonas aeruginosa* LBI, isolada de solo contaminado de petróleo (BENINCASA *et al.*, 2002). Essa bactéria foi armazenada em tubos criogênicos, a temperatura de – 20 °C.

4.5.2) Meio de Cultivo

O meio de cultivo utilizado para produção de ramnolipídios foi o meio salino descrito por Robert *et al.*, (1989), composto de:

- NaNO₃ (g/L): 4,0;
- Extrato de levedura (g/L): 0,01;

- Sais (g/L): K_2HPO_4 - 1,0; KH_2PO_4 - 0,5; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5; KCL - 0,1; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - 0,01; $CaCl_2$ - 0,01;
- Solução de elementos traços (ml/L): 0,05. Essa solução contém boro (0,026%), cobre (0,05%), manganês (0,05), molibdênio (0,006%) e zinco (0,07%);
- Fonte de carbono na concentração de 2%.

Neste trabalho a fonte de carbono utilizada foi óleo de soja refinado de uso culinário. O pH dos meios foi ajustado para 6,8 adicionando-se HCl 1N e NaOH 1N. Todo o material utilizado foi colocado por 15 minutos, a pressão de 1 atm e temperatura de 121°C, em autoclave para esterilização.

4.5.3) Pré-Inóculo

Após descongelar o tubo de criogênio contendo *Pseudomonas aeruginosa* LBI, esta foi estriada com a ajuda de uma alça de inoculação, em meio de cultivo inclinado (slant), permanecendo por 24h na BOD, a 30°C.

Para o preparo do pré-inóculo, foram adicionados 3ml de água destilada esterilizada nos slants, e com o auxílio da alça de inoculação foi feita a remoção das células do meio de cultivo. O caldo obtido foi transferido para um frasco âmbar com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Então, foi medida a absorbância do caldo, no comprimento de onda $\lambda = 610$ nm, no espectrofotômetro (SHIMADZU UV – 1601PC) e feitas diluições para padronização da Densidade Óptica (D.O.) = $0,77 \pm 0,02$ (aproximadamente $1,3 \times 10^{10}$ UFC/mL). Após atingir a densidade óptica desejada, o caldo diluído foi adicionado a 100 ml de meio de cultivo, na concentração de 2%, colocado em agitação por 24 horas, a 200 rpm e 30°C.

4.5.4) Produção

Para produção do biossurfactante foram utilizados erlenmeyers de 1L e 500 ml, com volume de meio de cultivo de 400 ml e 200 ml, respectivamente. O inóculo foi adicionado na concentração de 2%. Os frascos foram mantidos em shaker a 200 rpm, 30°C, por um período de 120 horas.

4.5.5) Obtenção do Biossurfactante

Para obtenção do ramnolipídio utilizou-se o método de recuperação por coluna de adsorção (ABALOS *et al.*, 2001), o caldo de cultivo foi centrifugado a 12.000 rpm durante 20 minutos, o sobrenadante foi acidificado a pH 2,0 com H_2SO_4 concentrado e mantido sob

refrigeração durante 12 horas. Em seguida este caldo foi centrifugado a 10.000 rpm e o precipitado foi ressuspensão em água destilada e eluído em coluna de adsorção contendo resina de poliestireno Amberlite XAD-2 (Supelco), como descrito por Reiling *et al.* (1986). A coluna com um volume de leito de aproximadamente 432mL foi equilibrada com tampão fosfato de sódio 0,1 M pH 6,1. A eluição do material na coluna foi feita com um fluxo de 1,5 mL/min. A adsorção de compostos tensoativos foi verificada através da medida de tensão superficial do material retirado da coluna. Quando a tensão superficial era menor que 35,0 mN/m, indicando que a coluna estava saturada, procedeu-se sua lavagem com um volume de água destilada igual ao eluído de amostra. A eluição do biossurfactante foi realizada lavando-se a coluna com metanol. O metanol contendo o produto foi, então, evaporado em rotavapor, obtendo-se assim a mistura de ramnolipídios. Após cada operação de recuperação de produto, a coluna era lavada com água destilada.

A solução de ramnolipídios foi feita na concentração de 0,1%.

4.6) Lavagem das Vermiculitas

O método utilizado para efetuar a lavagem da vermiculita contendo óleo lubrificante usado foi adaptado de Urum *et al.* (2004). Foram realizados ensaios com vermiculita em pó e granular, a fim de se verificar se há influência da granulometria na quantidade de óleo a ser removida.

Para efetuar a lavagem da vermiculita contendo óleo lubrificante, foram pesados 6 gramas da mistura óleo - vermiculita e colocados em erlenmeyers de 125 ml. Em seguida adicionou-se 30 ml de uma das seguintes soluções: água destilada/ solução 0,1% de SDS/ solução 0,1% de biossurfactante, e os frascos foram colocados em agitador à temperatura de 30°C, rotação de 200 rpm, por 20 minutos. Após este período, peneirou-se a mistura para separar a vermiculita da parte líquida (água/SDS/biossurfactante e óleo), a qual passou por um processo de secagem em estufa a 65°C. Foram realizadas 5 lavagens da mistura vermiculita - óleo, sendo que em cada lavagem foi feita a quantificação do óleo removido.

4.7) Padronização da remoção total de óleo

Para se obter um parâmetro para comparação da quantidade de óleo removido pela água e soluções de SDS e ramnolipídios a 0,1% foram realizadas lavagens com hexano pelo mesmo método descrito acima. Escolheu-se este procedimento de padronização, já que o solvente remove o óleo presente na mistura óleo - vermiculita eficientemente.

O número de lavagens necessárias para remoção total foi baseado na leitura de absorbância (400 nm) do solvente após extração do óleo. Considerou-se que houve 100% de remoção assim que a absorbância do hexano atingiu valor igual a zero, o que ocorreu após 5 lavagens (URUM *et al.*, 2006).

4.8) Quantificação do Óleo Removido

A parte líquida foi colocada em erlenmeyers previamente pesados e levados à estufa de secagem com temperatura de 65°C. Após o período de secagem, aproximadamente 7 dias, os frascos contendo apenas óleo foram pesados novamente. A diferença de massa entre os frascos vazios e os com óleo é a quantidade de óleo lubrificante removido durante as lavagens da vermiculita expandida hidrofóbica.

Os ensaios foram feitos em triplicata para maior segurança dos resultados, obtendo-se uma média entre os três resultados.

4.9) Testes de Adsorção e Quantificação

Os testes de adsorção realizados foram adaptados da metodologia descrita por Mauro e Platte, 2001. O teste foi composto por adição de 1,0 g de vermiculita expandida hidrofóbica lavada em uma peneira pesada anteriormente. Adicionou-se 10g de óleo lubrificante usado na peneira, de modo a saturar a vermiculita ali presente. Essa peneira foi deixada escoando por 30 minutos e, em seguida, quantificada sua massa. A vermiculita saturada foi removida, e a peneira foi pesada novamente, para obtenção do óleo que ficou retido em suas paredes.

O cálculo para quantificar o óleo lubrificante usado, se deu da seguinte forma:

$$Qoa = Mpvo - Mv - Mp - (Mpo - Mp)$$

onde:

Qoa: Quantidade de óleo adsorvido; Mpvo: Massa da peneira contendo vermiculita saturada com óleo; Mv: Massa da vermiculita lavada; Mpo: Massa da peneira somente com o óleo; Mp: Massa da peneira vazia. Todas as medidas foram feitas em gramas.

4.10) Critério de Aproximação de Valores

O critério utilizado ocorreu da seguinte forma:

- o número à direita, quando maior que 5, foi aproximado para o valor maior na casa a esquerda, somando-se uma unidade, ex. 3,1516 – 3,152;

- o número à direita, quando menor que 5, foi aproximado para o valor menor, ou seja, nada foi somado ao número da esquerda, ex. $3,1514 - 3,151$;
- número à direita, quando igual a 5, foi verificado se o número da esquerda era par ou ímpar, sendo considerado 0 (zero) como algarismo par. Se o algarismo é ímpar, adiciona-se um transformando-o em par; e se fosse par, nada era acrescentado, ex. $3,1515 - 3,152$ ou $3,1545 - 3,154$.

5.0) RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1) Solvente

A lavagem da vermiculita granular e em pó com o solvente hexano foi realizada com a finalidade de se obter a quantidade total de óleo lubrificante contaminado existente em 6,0 gramas da mistura. Através da lavagem das vermiculitas, foram obtidos os resultados representados nas tabelas 03 e 04.

Tabela 03 – Lavagem da vermiculita Granular contendo óleo lubrificante usado com solvente hexano.

Amostra	Nº de lavagens	Qtde* média de óleo dessorvido (g)
1	5	4,2064

* Qtde = Quantidade

Tabela 04 – Lavagem da vermiculita em Pó contendo óleo lubrificante usado com solvente hexano.

Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo dessorvido (g)
1	5	4,3480

Embora as proporções utilizadas de óleo e de vermiculita para a mistura tenham sido as mesmas para as duas granulometrias, observa-se a ocorrência de maior quantidade de óleo lubrificante em 6,0 g da mistura com vermiculita em pó. Isso pode estar associado a maior adsorção desta vermiculita em relação a outra devido a maior superfície de contato da vermiculita em pó com o solvente.

5.2) Água Destilada

As tabelas 05 e 06 representam a remoção do óleo lubrificante contaminado da vermiculita hidrofóbica granular e em pó, respectivamente, através da lavagem com água destilada.

Tabela 05 – Lavagem da vermiculita Granular contendo óleo lubrificante usado com água destilada.

Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo dessorvido (g)
1	1	0,0003
2	2	0,0013
3	3	0,0017
4	4	0,0042
5	5	0,0071

Tabela 06 – Lavagem da vermiculita em Pó contendo óleo lubrificante usado com água destilada.

Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo dessorvido (g)
1	1	0,0001
2	2	0,0011
3	3	0,0046
4	4	0,0058
5	5	0,0086

Através dessas tabelas foi possível obter o gráfico de remoção de óleo dos poros da vermiculita, representado pela Figura 01.

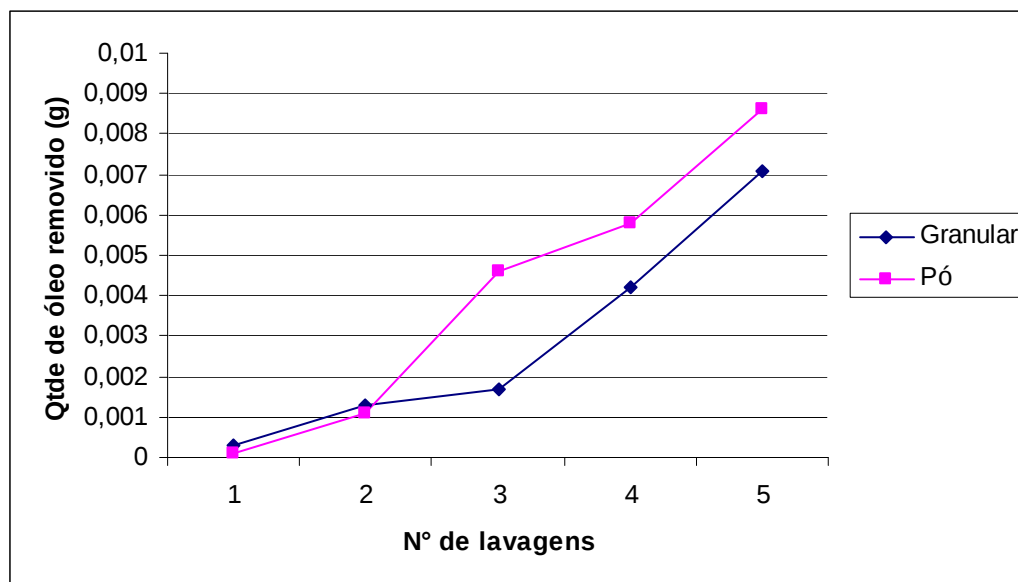


Figura 01 – Gráfico de remoção de óleo lubrificante usado contido em vermiculita hidrofóbica, através de lavagem com água destilada.

Analisando o gráfico, verifica-se que há maior remoção de óleo da vermiculita em pó em relação à em granulometria granular. No entanto, percebe-se que as quantidades removidas são bem pequenas, o que já era esperado devido a água ser apolar e não possuir propriedades solventes de compostos orgânicos. Essa pequena remoção pode ser resultante da cinética do fluido, que remove as gotículas que se encontram na superfície, sem serem aderidas.

5.3) Surfactante Químico

A remoção de óleo lubrificante contaminado através de lavagens da vermiculita granular e em pó com solução de SDS a 0,1%, está representada nas tabelas 07 e 08.

Tabela 07 – Lavagem da vermiculita Granular contendo óleo lubrificante usado com solução de surfactante SDS a 0,1%.

Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo dessorvido (g)
1	1	0,0605
2	2	0,1719
3	3	0,2321
4	4	0,2924
5	5	0,4364

Tabela 08 – Lavagem da vermiculita em Pó contendo óleo lubrificante usado com solução de surfactante SDS a 0,1%.

Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo dessorvido (g)
1	1	0,0631
2	2	0,1521
3	3	0,3135
4	4	0,4426
5	5	0,6205

Com as médias de remoção óleo obtidas, elaborou-se a Figura 02, que representa a lavagem da vermiculita utilizando o surfactante químico.

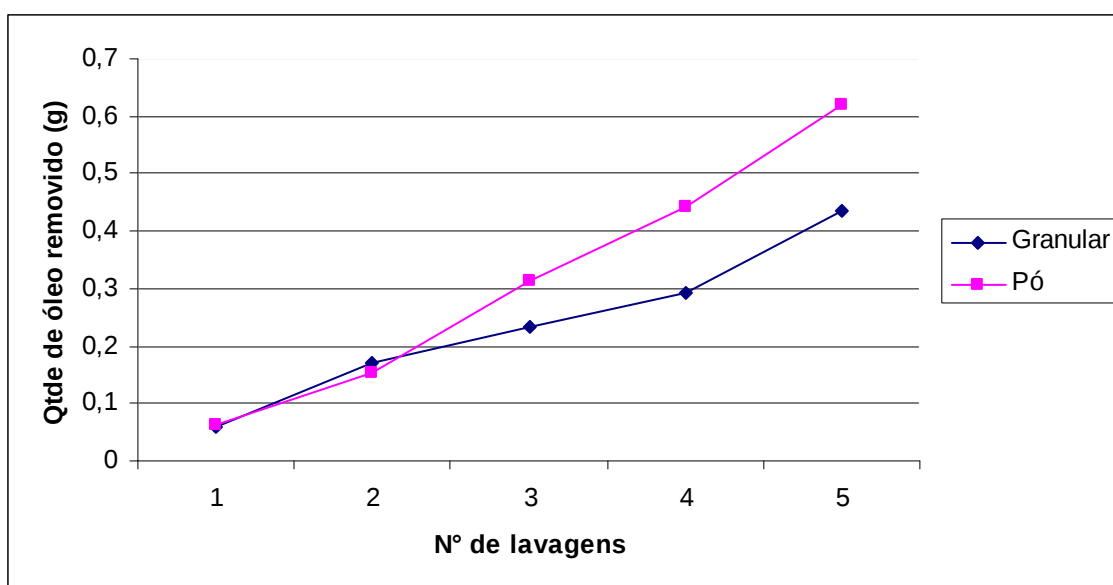


Figura 02 – Gráfico de remoção de óleo lubrificante usado contido em vermiculita hidrofóbica, através de lavagem com SDS a 0,1%.

Através do gráfico identifica-se que a remoção de óleo lubrificante contaminado é maior na vermiculita em pó. Os valores de dessorção alcançados após 5 lavagens se devem as propriedades dos surfactantes em emulsificar e solubilizar compostos insolúveis em água.

5.4) Biossurfactante

Após efetuar a lavagem com biossurfactante das vermiculitas contendo óleo, nas granulometrias granular e em pó, obteve-se as tabelas 09 e 10.

Tabela 09 – Lavagem da vermiculita granular contendo óleo lubrificante usado com solução de biossurfactante a 0,1%.

Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo dessorvido (g)
1	1	0,0115
2	2	0,0335
3	3	0,0487
4	4	0,0695
5	5	0,1057

Tabela 10 – Lavagem da vermiculita em Pó contendo óleo lubrificante usado com solução de biossurfactante a 0,1%.

Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo dessorvido (g)
1	1	0,0236
2	2	0,0506
3	3	0,0953
4	4	0,1176
5	5	0,1758

Através dessas tabelas foi obtido o gráfico de remoção de óleo lubrificante contaminado, representado pela Figura 03.

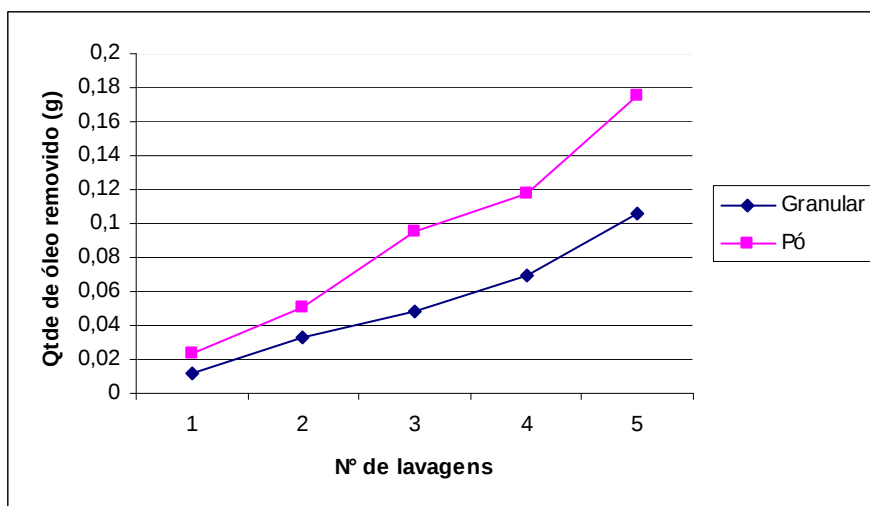


Figura 03 – Gráfico de remoção de óleo lubrificante usado contido em vermiculita hidrofóbica, através de lavagem com solução de ramnolipídios a 0,1%.

Analisando o gráfico observa-se que a quantidade de óleo removido da vermiculita hidrofóbica em pó é superior em relação a granular. A quantidade de óleo dessorvida é decorrente das propriedades dos biossurfactantes como a alta capacidade de redução das tensões superficial e interfacial, emulsificação e solubilização de compostos insolúveis em água ou misturas de hidrocarbonetos (BENINCASA *et al.*, 2002).

5.5) Comparação da 5ª Lavagem com a Remoção Total

A comparação da eficiência das lavagens realizadas com água destilada e soluções de SDS a 0,1% e ramnolipídios a 0,1%, foram analisadas na quinta lavagem. Esse número de

lavagens foi escolhido porque nesse momento, quando realizada a lavagem com o hexano, há a remoção total do óleo lubrificante contaminado dos poros das vermiculitas em pó e granular.

5.5.1) Vermiculita Granular

Calculando a porcentagem de remoção de óleo de cada solução em relação à quantidade total de óleo existente em 6,0 g da mistura vermiculita-óleo, obteve-se a Figura 04.

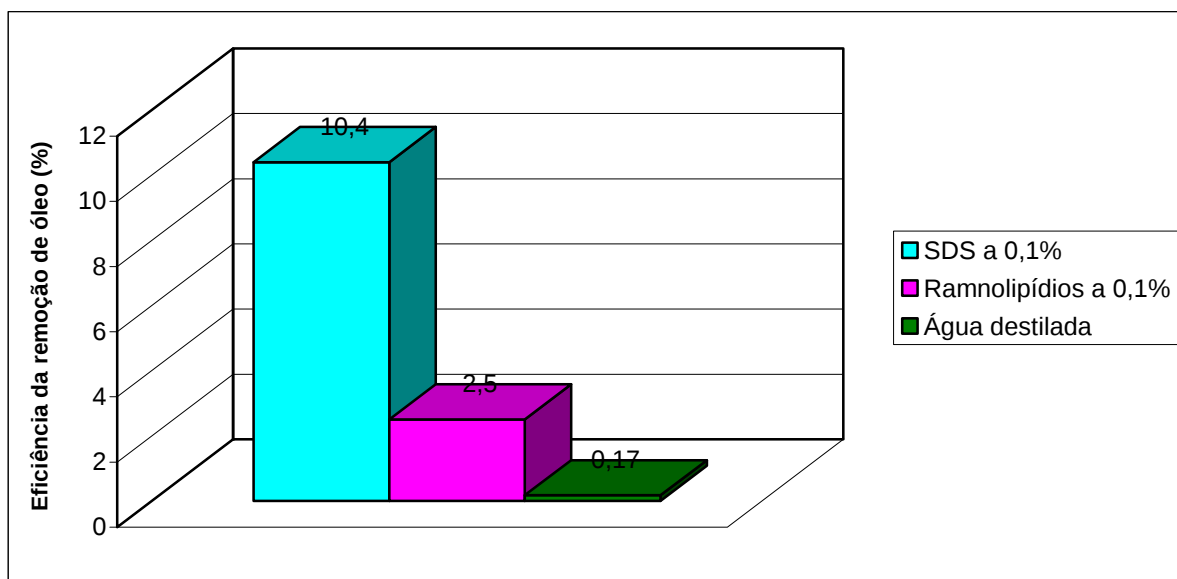


Figura 04 – Eficiência na remoção do óleo da mistura vermiculita granular - óleo através da lavagem com água destilada e soluções de SDS a 0,1% e ramnolipídios a 0,1%.

Observando a Figura 04 identifica-se que a solução de surfactante químico apresenta maior eficiência em relação à de ramnolipídios, em aproximadamente 4 vezes, quando utilizados em concentração de 1 grama por litro, na lavagem da vermiculita granular.

5.5.2) Vermiculita em Pó

As porcentagens da eficiência da remoção do óleo lubrificante da vermiculita em pó foram feitas da mesma forma que a vermiculita de maior granulometria, obtendo-se a Figura 05.

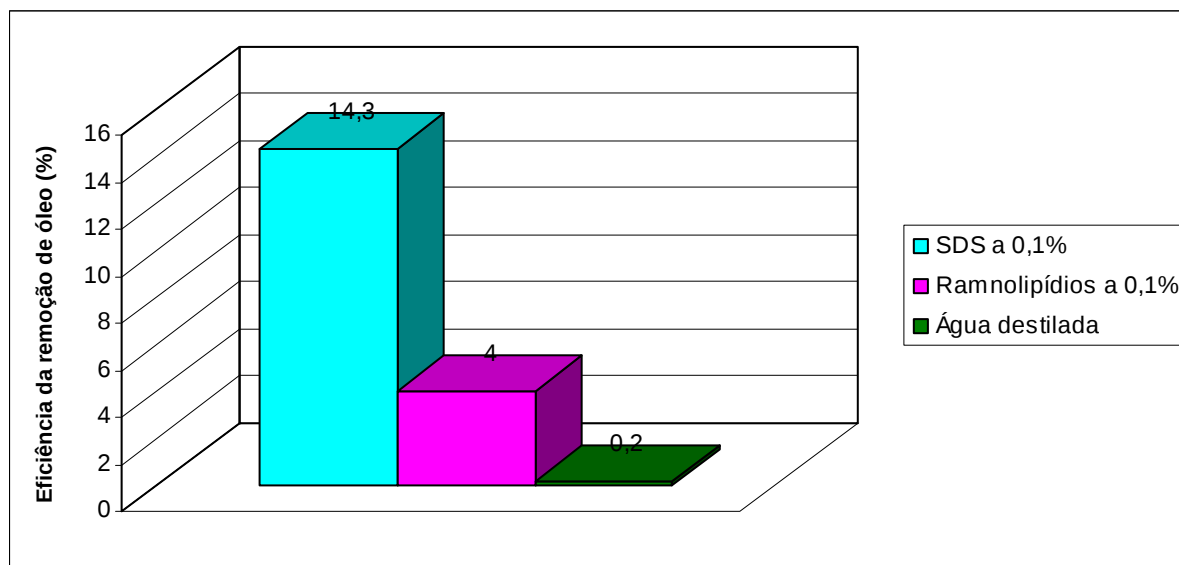


Figura 05 – Eficiência na remoção do óleo da mistura vermiculita em pó - óleo através da lavagem com água destilada e soluções de SDS a 0,1% e ramnolipídios a 0,1%.

A solução de SDS apresenta remoção do óleo da vermiculita em pó superior a solução de ramnolipídios. No entanto, percebe-se um aumento na eficiência de remoção de óleo nas três soluções analisadas, e uma leve queda na diferença da eficiência entre as soluções de SDS a 0,1% e biossurfactante a 0,1%, apresentando o SDS remoção 3,6 maior que a do biossurfactante.

5.6) Teste de Readsorção com a Vermiculita Lavada Anteriormente

Foram executados os testes de readsorção de óleo com as vermiculitas lavadas com hexano, água destilada e soluções de surfactante e ramnolipídios a 0,1%. Assim, os resultados obtidos foram divididos em função da solução utilizada para a lavagem.

5.6.1) Hexano

As vermiculitas lavadas com o hexano foram quantificadas apenas na 5ª lavagem quando houve dessorção total do óleo lubrificante de seus poros. Assim, os testes de readsorção referem-se ao momento em que a vermiculita encontra-se livre do resíduo oleoso, e seus resultados estão expressos na tabela 11.

Tabela 11 - Teste de readsorção de óleo lubrificante pelas vermiculitas em pó e granular lavadas com hexano.

Vermiculita granular			Vermiculita em pó		
Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo adsorvido (g)	Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo adsorvido (g)
1	5	2,798	1	5	2,210

Em análise a tabela 11, percebe-se que a quantidade de óleo lubrificante usado readsorvida por 1,0g de vermiculita em ambas granulometrias é superior as quantidades de óleo desorvidas pela lavagem da mistura óleo-vermiculita com o hexano. A partir do cálculo das proporções, temos que 1,0g de mistura óleo-vermiculita em pó possui 0,725g de óleo lubrificante usado, e em 1,0g da mistura óleo-vermiculita granular há 0,701g de óleo.

O fato de a vermiculita granular ter readsorvido após a lavagem com o hexano 4 vezes mais óleo lubrificante, assim como a vermiculita em pó que readsorveu 3 vezes mais óleo após a lavagem, pode estar associado a adição de óleo lubrificante na proporção de 3:1 de vermiculita para preparo da mistura óleo-vermiculita, estando abaixo de seu ponto de saturação.

5.6.2) Água

Os testes de readsorção realizados com a vermiculita em pó e granular lavadas anteriormente com água, gerou a seguinte tabela, onde estão relacionadas a quantidade de óleo readsorvido com o número de lavagens realizadas na mistura de vermiculita e óleo.

Tabela 12 - Teste de readsorção de óleo pelas vermiculitas em pó e granular lavadas com água destilada

Vermiculita granular			Vermiculita em pó		
Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo adsorvido (g)	Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo adsorvido (g)
1	1	0,584	1	1	0,360
2	2	0,588	2	2	0,368
3	3	0,597	3	3	0,398
4	4	0,599	4	4	0,402
5	5	0,616	5	5	0,470

Através da quantidade média de óleo lubrificante usado readsorvido, é possível gerar a Figura 06, onde mostra o comportamento da quantidade de óleo adsorvida em função do número de lavagens realizadas anteriormente.

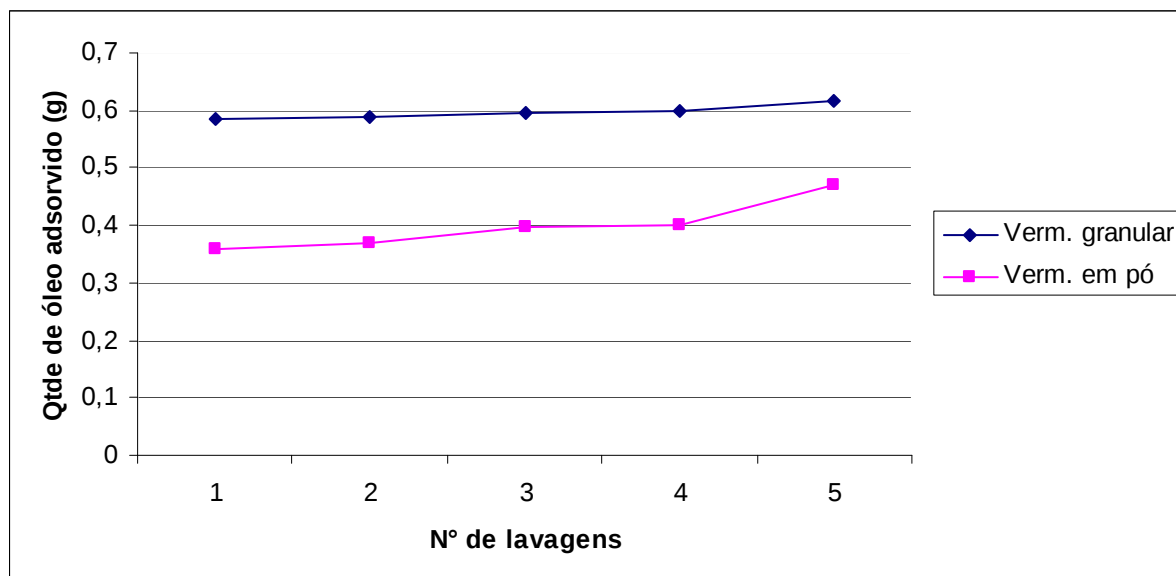


Figura 06 – Gráfico representativo da quantidade de óleo lubrificante readsorvido pela vermiculita lavada com água destilada.

Analisando-se o gráfico de readsorção da vermiculita lavada com água destilada, percebe-se que na medida em que se aumentou o número de lavagens, aumentou também a quantidade de óleo adsorvido, para ambas granulometrias, chegando ao valor máximo de 0,616g para a vermiculita granular e 0,470g a vermiculita em pó.

5.6.3) Surfactante Químico

A quantidade de óleo readsorvido pela vermiculita lavada com SDS a 0,1% está representada na tabelas 13, a partir da qual foi gerada a figura 07.

Tabela 13 - Teste de readsorção de óleo pelas vermiculitas em pó e granular lavadas com solução de SDS a 0,1%.

Vermiculita granular			Vermiculita em pó		
Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo adsorvido (g)	Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo adsorvido (g)
1	1	0,657	1	1	0,346
2	2	0,671	2	2	0,442
3	3	0,645	3	3	0,374
4	4	0,585	4	4	0,342
5	5	0,580	5	5	0,326

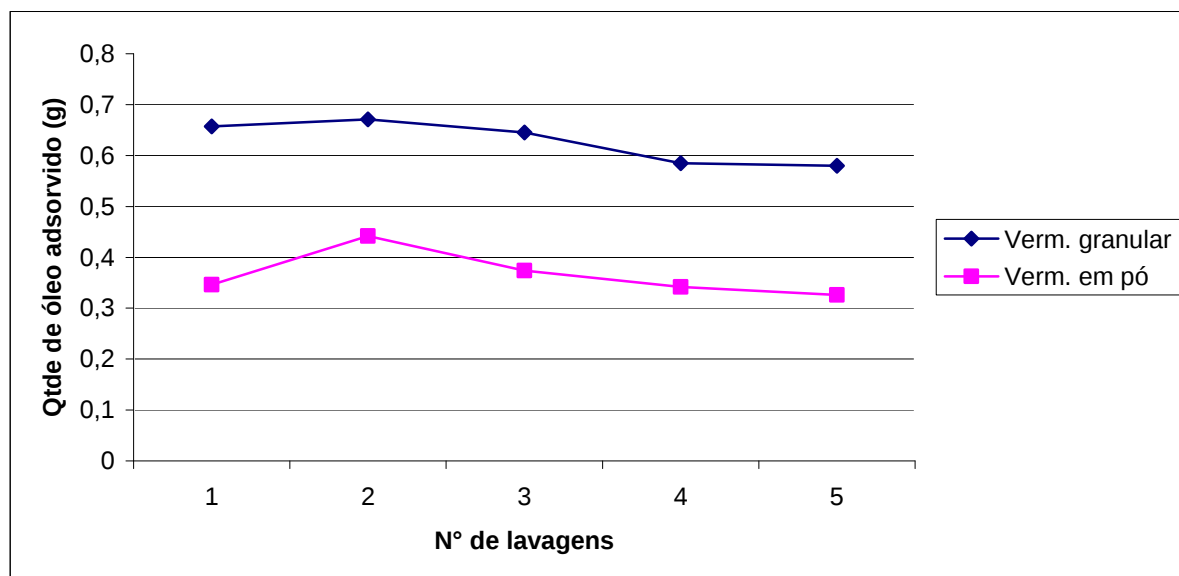


Figura 07 – Gráfico representativo da quantidade de óleo lubrificante readsorvido pela vermiculita lavada com solução de SDS a 0,1%.

Diferentemente do que ocorreu com a vermiculita lavada com água destilada, percebe-se ao analisar a figura 07, que a maior quantidade de óleo adsorvido foi apresentada pela vermiculita lavada 2 vezes com a solução de SDS, em ambas as granulometrias, apresentando valores menores com o aumento do número de lavagens.

A vermiculita granular lavada com solução de SDS a 0,1% apresenta valores superiores ao da vermiculita em pó lavada com a mesma solução.

5.6.4) Biossurfactante

A realização dos testes de readsorção com a vermiculita lavada com a solução de ramnolipídios forneceu a figura 08, decorrente da tabela 14, onde está quantificado o óleo adsorvido por cada uma das granulometrias da vermiculita.

Tabela 14 - Teste de readsorção de óleo pelas vermiculitas em pó e granular lavadas com solução de ramnolipídios a 0,1%.

Vermiculita granular			Vermiculita em pó		
Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo adsorvido (g)	Amostra	Nº de lavagens	Qtde média de óleo adsorvido (g)
1	1	0,438	1	1	0,260
2	2	0,511	2	2	0,278
3	3	0,538	3	3	0,301
4	4	0,455	4	4	0,451
5	5	0,436	5	5	0,338

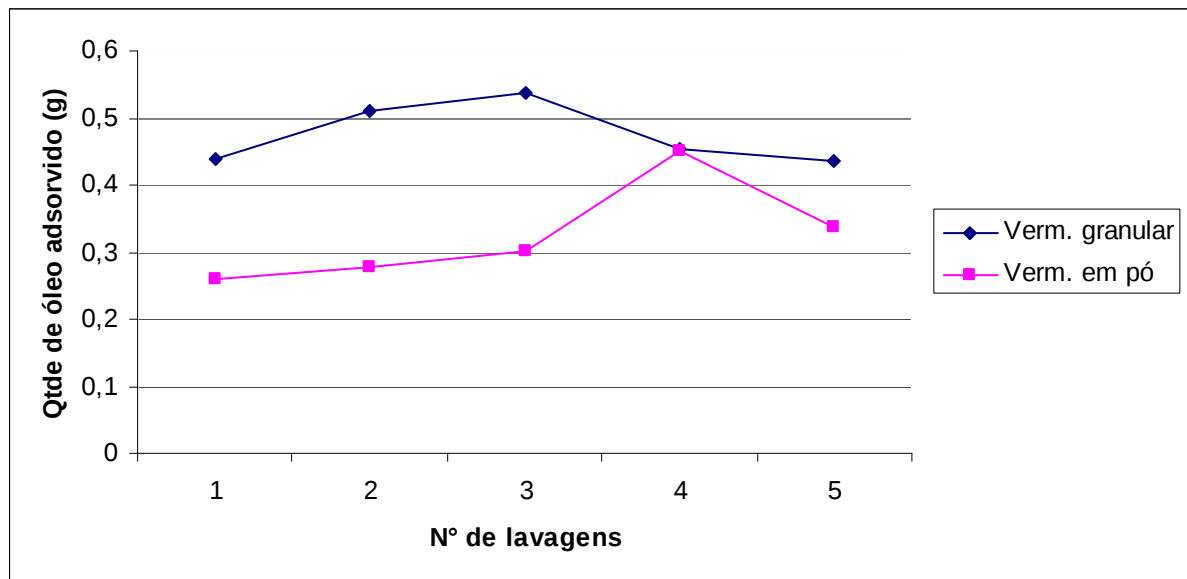


Figura 08 – Gráfico representativo da quantidade de óleo lubrificante readsorvido por vermiculita lavada com solução de ramnolipídios a 0,1%.

Em análise ao gráfico, percebe-se que a quantidade de óleo adsorvido pela vermiculita granular começa a decair após a 3ª lavagem, na qual atinge o maior valor de adsorção. Já a vermiculita em pó apresenta seu ápice em adsorção na qual foram realizadas 4 lavagens com a solução de ramnolipídios. No entanto, a vermiculita que apresentou maiores valores de adsorção foi a granular.

5.6.5) Comparação entre as Soluções e Granulometrias

A fim de analisar os resultados separadamente em relação à granulometria da vermiculita hidrofóbica, foram geradas as figuras 09 e 10, onde é feita a comparação do número de lavagens realizadas em função das soluções utilizadas para efetuar a lavagem.

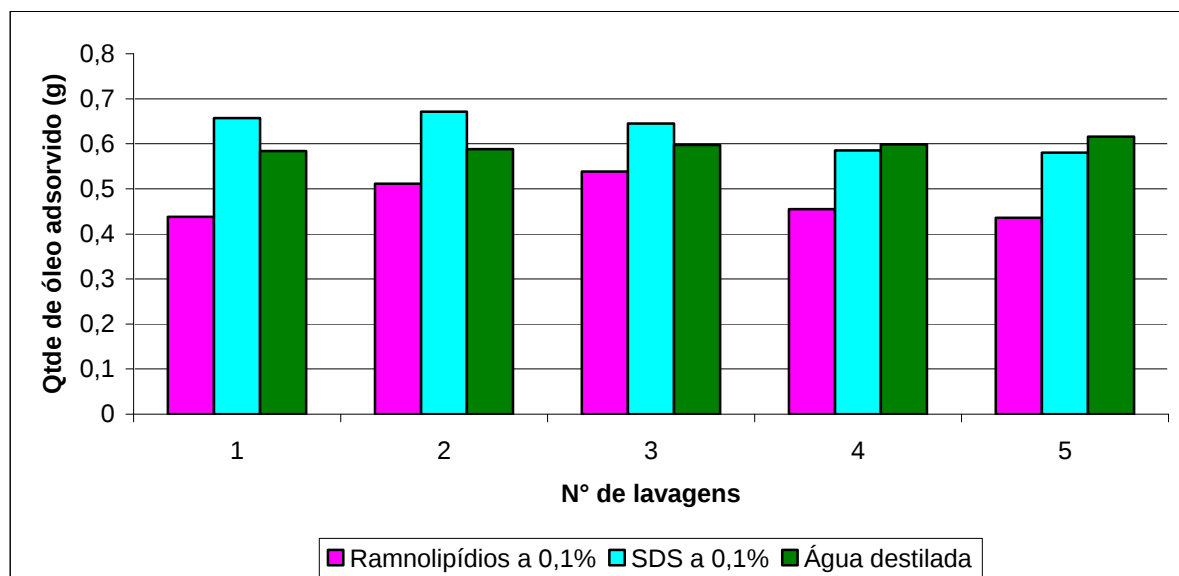


Figura 09 – Gráfico de adsorção da vermiculita hidrofobizada granular lavada anteriormente com água destilada e soluções de SDS e ramnolipídios a 0,1%.

Observando o gráfico de adsorção da vermiculita granular é possível verificar que a vermiculita previamente lavada com SDS a 0,1% apresentou maiores quantidades de óleo adsorvido até a terceira lavagem. As vermiculitas lavadas 4 e 5 vezes apresentaram valores maiores de adsorção para as lavadas com água destilada.

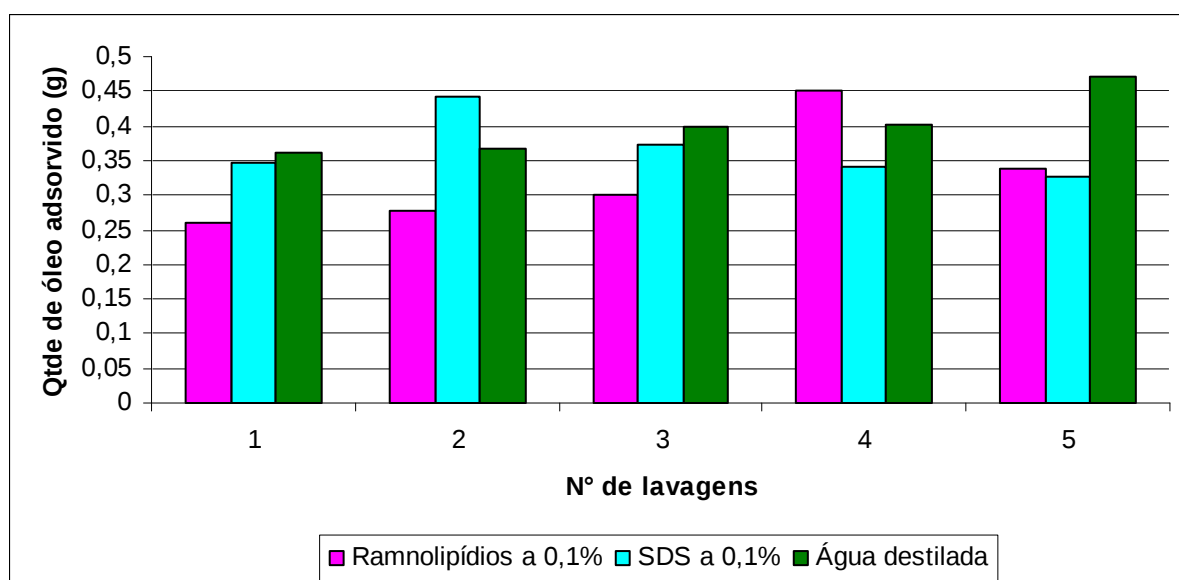


Figura 10 – Gráfico de readsorção da vermiculita hidrofobizada em pó lavada com água destilada e soluções de SDS e ramnolipídios a 0,1%.

Em relação à vermiculita em pó, os valores foram bastante variados, apresentando a vermiculita lavada com água destilada os maiores valores de adsorção nas lavagens 1, 3 e 5. Quando lavada duas vezes com solução de SDS a 0,1%, a vermiculita em pó adsorveu 0,442 g, sendo este o maior valor apresentado em relação a lavagem com SDS da vermiculita em pó. A readsorção pela vermiculita lavada com solução de ramnolipídios a 0,1%, apresentou maior valor pela vermiculita lavada 4 vezes .

5.6.6) Comparação das Vermiculitas Lavadas com as Soluções em Relação as Lavadas com Solvente

Considerando-se que ao realizar 5 lavagens da mistura de vermiculita com óleo lubrificante com o solvente, todo o resíduo existente nos poros da vermiculita tenha sido removido. Assim, as quantidades de óleo adsorvidas pela vermiculita nas duas granulometrias lavadas com o hexano correspondem à quantidade total que a vermiculita sem óleo é capaz de adsorver.

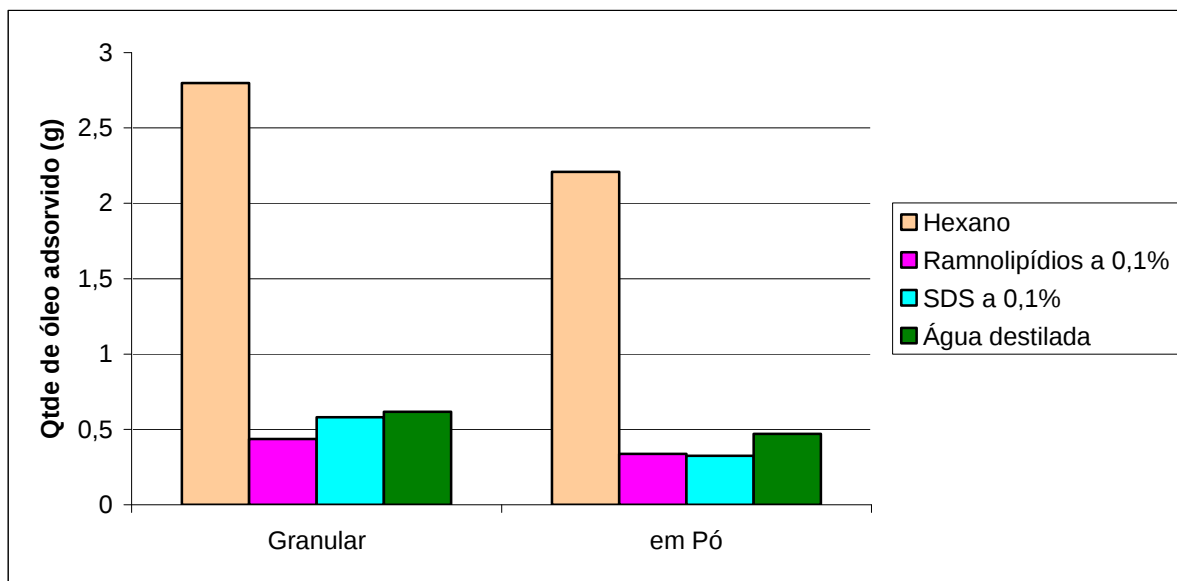


Figura 11 – Gráfico comparativo da quantidade de óleo readsorvido em gramas, pelas vermiculitas granular e em pó lavadas 5 vezes com as soluções.

A quantidade de óleo readsorvida pelas vermiculitas lavadas com hexano é superior a quantidade readsorvida pelas lavadas com as soluções e água destilada. No entanto, é sabido que o solvente removeu maior quantidade de óleo durante as lavagens da mistura óleo-vermiculita, sendo considerada a remoção total do óleo da vermiculita na 5ª lavagem.

Para avaliar a eficiência da adsorção de óleo após a lavagem foi gerado o gráfico representado pela figura 12, onde a quantidade de óleo adsorvido pela vermiculita granular /em pó lavada com hexano foi considerada a quantidade total. Assim, comparou-se as vermiculitas lavadas 5 vezes, e obteve-se sua eficiência em relação a readsorção total.

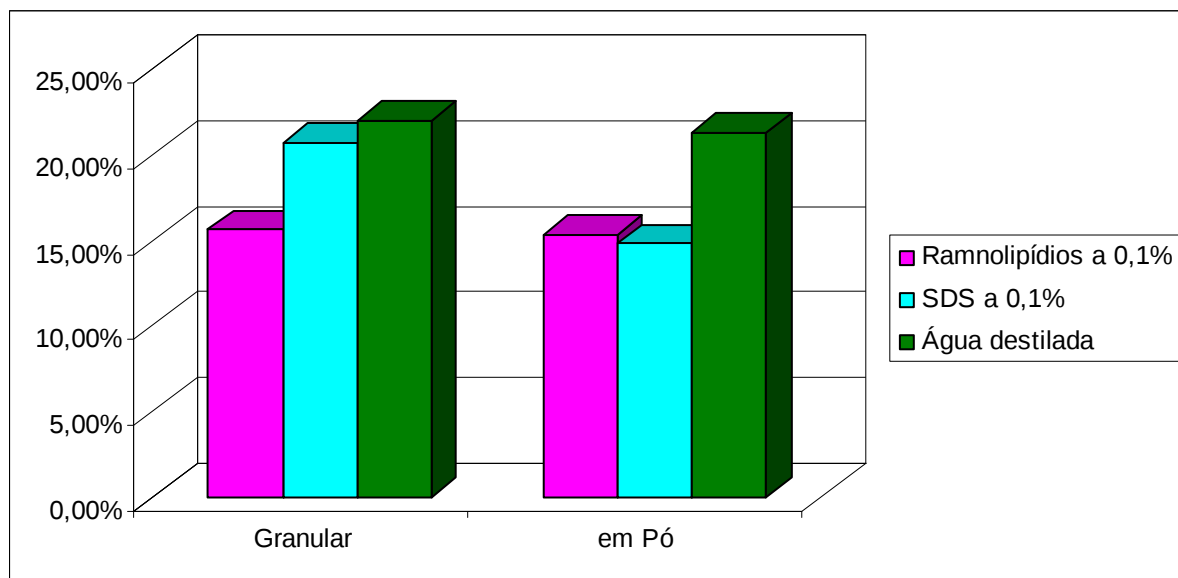


Figura 12 – Gráfico representativo da eficiência da readsorção das vermiculitas em pó e granular lavadas 5 vezes com solução de SDS e ramnolipídios a 0,1% e água destilada em relação à vermiculita lavada com hexano.

A eficiência de adsorção da vermiculita lavada 5 vezes com água destilada foi maior em ambas as granulometrias, sendo os valores de 22% para a vermiculita granular e 21,3% para vermiculita em pó.

Durante a remoção do óleo, a vermiculita em pó desorveu maior quantidade de óleo lubrificante em relação a granular. Já nos testes de adsorção, ocorreu o inverso, sendo a vermiculita granular a que apresentou maiores quantidades de óleo readsorvido.

Embora a quantidade de óleo removido pelos testes de desorção seja diretamente proporcional ao número de lavagens para as duas granulometrias observa-se nos testes de readsorção que essa relação ocorre apenas para as vermiculitas lavadas com água destilada, apresentando maior valor de readsorção a vermiculita granular.

Em relação às vermiculitas lavadas com as soluções de ramnolipídios e SDS a 0,1%, houve decréscimo na quantidade readsorvida a partir de determinado número de lavagens. Esse resultado pode estar associado com a remoção da camada hidrofóbica das vermiculitas

pelas soluções. Por possuir maior superfície de contato, a vermiculita em pó pode ter sofrido maior remoção do agente hidrofobizante, principalmente quando lavada com o dodecilsulfato de sódio. Como a vermiculita granular apresenta menor superfície de contato com as soluções, a remoção da camada hidrofóbica pode ter sido menor, apresentando assim maiores valores durante os testes de readsorção.

O maior valor de adsorção atingido pelos testes realizados com a vermiculita granular foi de 0,671g pela vermiculita lavada 2 vezes com a solução de SDS a 0,1%. Em relação a granulometria em pó, o maior valor foi obtido pela vermiculita lavada 5 vezes com água destilada, atingindo 0,470 g de óleo adsorvido.

6.0) CONCLUSÕES

- A vermiculita hidrofóbica lavada com solução de SDS a 0,1% apresentou maior dessorção do óleo lubrificante usado, em relação à lavada com água destilada e solução de ramnolipídios a 0,1%, atingindo eficiência em dessorção de 14,3% para vermiculita hidrofobizada em pó e 10,4 % para a vermiculita hidrofobizada granular, na 5ª lavagem.
- A vermiculita hidrofóbica na granulometria em pó apresentou maiores valores de remoção de óleo lubrificante usado nas lavagens com todas as soluções utilizadas, inclusive com o solvente hexano.
- A vermiculita granular apresentou maior adsorção de óleo em todos os testes de readsorção realizados.
- A eficiência de adsorção da vermiculita lavada 5 vezes com água destilada foi maior em ambas as granulometrias, sendo os valores de 22% para a vermiculita granular e 21,3% para vermiculita em pó, quando comparadas com as lavadas com o hexano.
- A maior quantidade de óleo readsorvido foi pela vermiculita granular lavada 2 vezes com solução de SDS a 0,1%.
- Em relação à vermiculita em pó, o maior valor de readsorção atingido foi pela vermiculita lavada 5 vezes com água destilada.
- Pelos testes de readsorção verifica-se a possibilidade das soluções de SDS e biossurfactante terem removido a camada hidrofóbica da vermiculita nas duas granulometrias, ficando mais evidente em relação a vermiculita em pó, que possui maior contato com as soluções durante as lavagens.
- Embora os testes de dessorção tenham apresentados valores maiores quando a mistura foi lavada com SDS, cabe ressaltar que este é produzido em escala industrial e, portanto, apresenta maior grau de pureza que o biossurfactante produzido no

laboratório, lembrando ainda que o surfactante químico apresenta maior impacto ao meio ambiente por ser um composto tóxico e com elevado tempo de degradação.

- Através dos testes foi possível perceber a possibilidade de remoção do óleo dos poros da vermiculita e a reutilização do mineral. No entanto é necessário que se obtenha resultados que apresentem maior eficiência na remoção do óleo. Assim, sugere-se que sejam feitos testes variando a concentração das soluções utilizadas, bem como a variação de outros parâmetros como temperatura e pH.

REFERÊNCIAS

- ABALOS, A.; PINAZO, A.; INFANTE, M.R.; CASALS, M.; GARCÍA, F.; MANRESA, A. Physicochemical and antimicrobial properties of new rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* AT10 from soybean oil refinery wastes. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, Washington, v. 17, p. 1367-1371, 2001.
- ANDRADE, C. P.; ANDRADE, M. C. de. **O uso de minerais industriais como adsorvente na recuperação de água dos processos de mineração**. 2003. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XI_jic_2003/04_Carolina_JIC_2003.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2008.
- ATLAS, R. M. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 31, p.178-182, 1995.
- BALBA, M. T.; AL-AWADHI, N.; AL-DAHER, R. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. **Journal Microbiology Methods**, Amsterdam, v.32, p.155-167, 1998.
- BANAT, I.M. Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil pollution remediation: A review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 51, p.1-12, 1995.
- BANAT, I. M.; MAKKAR, R. S.; CAMEOTRA, S.S. Microbial production of surfactants and their commercial potential. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 53, p.495-508, 2000.
- BENINCASA, M.; CONTIERO, J.; MANRESA, M.A.; MORAES, I.O. Rhamnolipid production by *Pseudomonas aeruginosa* LBI growing on soapstock as the sole carbon source. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 54, p. 283-288, 2002.
- BOGNOLO, G. Biosurfactant as emulsifying agents for hydrocarbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 152, p. 41-52, 1999.

BRASIL. Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Secretaria Estadual do Meio Ambiente. **Ações para implementação da Resolução que trata de óleos lubrificantes usados ou contaminados**. 2008. Disponível em:

<<http://www.sema.rs.gov.br/sema/jsp/descnoticias.jsp?ITEM=1961&TIPO=1>>. Acesso em: 03 ago. 2008.

BRASIL. Secretária de Estado do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Efeito do óleo nos organismos**. [2001a?]. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/impactos/efeitos.asp>>. Acesso em: 08 jun. 2008.

BRASIL. Secretária de Estado do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Aspectos Toxicológicos**. [2001b?]. Disponível em:

<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/oleo/a_toxicologicos.asp>.

Acesso em: 08 jun. 2008.

CAMEOTRA, S. S.; MAKAR, R. S. Synthesis of biosurfactant in extreme conditions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 50, p. 520-529, 1998.

COMÉRCIO DE ISOLANTES E PEÇAS PARA CALDEIRAS – CALDESUL. **Isolantes: Vermiculita**. Disponível em:

<<http://www.caldesul.com.br/index.php?menu=produtosLista&cod=18>> . Acesso em: 12 jul. 2008.

DESAI, J.D.; BANAT, I.M. Microbial production of surfactants and their commercial potential. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, New York, v. 61, n. 1, p. 47-64, 1997.

DESAI, J.D.; DESAI, A. J. Production of Biosurfactants. In: KOSARIC, N. **Biosurfactants: production, properties, applications**. New York: **Marcel Dekker**, 1993. p. 65-97.

DOCKERY, J. D.; KEENER, J. P. A mathematical model for quorum-sensing in *Pseudomonas aeruginosa*. **Bulletin of Mathematical Biology**, New York, v. 63, p. 95-116, 2001.

ELLICOT, G. Crude vermiculite: producers and refined market. *Industrial Minerals*, p. 21-27, 2000.

FIECHTER, A. Biosurfactants: moving towards industrial application. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v.10, p. 208-217, 1992.

FRANÇA, S.C.A.; LUZ, A. B. da. Utilização da Vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA EM RECIFE, 19., Recife. **Comunicação Técnica ...** Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. 2002.

HYDROCLEAN. **Disposição.** Disponível em: <http://www.hydroclean.com.br/disposicao.htm>. Acesso em: 13 mai. 2008.

ISOLAMENTOS TÉRMICOS E ACÚSTICOS – ISAR. **Vermiculita.** 2008. Disponível em: http://www.isar.com.br/index.php?pag=produtos_sub&id=7&linha=6. Acesso em: 17 ago. 2008.

JARVIS, F. G.; JOHSON, M. J. A glycolipid produced by *Pseudomonas aeruginosa*. **Journal of the American Chememical Society**, Easton, v. 71, p. 4124-4126, 1949.

KOCH, A. K. et al. Hydrocarbon assimilation and biosurfactant production in *Pseudomonas aeruginosa* mutants. **Journal of Bacteriology**, Washington, v. 173, p. 4212-4219, 1991.

KOSARIC, N. Biosurfactants and their application for soil bioremediation. **Food Technology and Biotechnology**, Zagreb, v. 39, n. 4, p. 295-304, 2001.

LUZ, J. B. da et al. **Vermiculita.** Rio de Janeiro: UBM; CETEM, 2002. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-189-00.pdf>. Acesso em: 19 de mar. 2008.

MACHADO, F. B. **Vermiculita**. Disponível em:

<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/vermiculita.html>>. Acesso em: 23 jul. 2008.

MARTINS, J. **Vermiculita**. Disponível em:

<<http://www.inova.unicamp.br/inventabrasil/verm.htm>>. Acesso em: 22 jul. 2008.

MARTINS, J. **Processo aperfeiçoado de hidrofobização de vermiculita expandida**. BR nº PI 900405. 8 ago.1990, 25 fev. 1992.

MARTINS, J. et al. The adsorption of froth flotation by hydrofobized expanded vermiculite. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EXTRACTION AND PROCESSING FOR THE TREATMENT AND MINIMIZATION OF WASTES, 2., 1996, Scotsdale. **Proceeding ...**, Scotsdale: 1996.

MATA-SANDOVAL, J.C.; KARNS, J.; TORRENTS, A. HPLC method for the characterization of rhamnolipids mixtures produced by *Pseudomonas aeruginosa* UG2 on corn oil. **Journal of chromatography . A**, Amsterdam, v. 864, p. 211-220, 1999.

MAURO, C. A; PLATTE, E. B. (Colab.). **Critérios Técnicos para aquisição de produtos adsorventes de óleo**: Recomendações CENPES. Rio de Janeiro: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – CENPES; Petrobrás, 2001. (Comunicação Técnica BIO 095/01).

MUKHERJEE, S.; DAS, P.; SEN, R. Towards commercial production of microbial surfactants. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 24, p. 509-515, 2006.

MULLIGAN, C. N. Environmental applications for biosurfactants. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 133, p. 183-198, 2005.

MYSORE, D.; VIRARAGHAVAN, T.; YEE – CHUNG, J. Treatment of oily waters using vermiculite. **Journal of Water Research**, Regina, Canadá, v. 39, p. 2643-2653, 2005.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002.

OLIVEIRA, L. S. M. e; UGARTE, J. F. O. **Utilização da Vermiculita como Adsorvente de Óleo da Indústria Petrolífera**. Rio de Janeiro: CETEM, 2004. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/21Artigo%20JIC%202004%20Lucas%20Santos%20e%20Jose%20Ugarte.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2008.

PINTO, C. H. C.; GUBULIN, J. C. Sorção de Íons Cobre (II), chumbo (II) e zinco (II) em Vermiculita. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 29., 2001, São João Del Rei. **Anais ...**, São João Del Rei, 2001.

PINTO, C.H.C. Vermiculita hidrofobizada como agente adsorvente de óleos em água. 1994. 254f. Dissertação de mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1994.

PIRÔLLO, M. P. Estudo da produção de biossurfactantes utilizando hidrocarbonetos. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

PORNSUNTHORNTAWEE, O.; et al. Structural and physicochemical characterization of crude biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4 isolated from petroleum – contaminated soil. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 1589-1595, 2007.

REILING et al. Pilot – plant production of rhamnolipid biosurfactant by *pseudomonas-aeruginosa*. **Applied and environmental microbiology**, Washington, v. 51, n. 5, p. 985-989, 1986.

ROBERT, M.; MERCADÉ, E.; BOSH, M. P.; PARRA, J. L.; ESPUNY, M. J.; MANRESA, M. A.; GUINEA, J. Effect of the carbon source on biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* 44T1. **Biotechnology Letters**, Dordrecht, v.11, n. 12, p.871-874, 1989.

ROCHA, D. **Coleta de óleos lubrificantes usados ou contaminados supera meta**. 2008. Disponível em: <<http://www.ambienteemfoco.com.br/?p=7767>>. Acesso em: 17 ago. 2008.

ROSENBERG, E.; RON, E. Z. High and low molecular mass microbial surfactants. **Applied Microbiology & Biotechnology**, Berlin, v. 52, n. 2, p. 154-162, 1999.

SANTOS, P.S.; NAVAJAS, R. Estudo sobre piroexpansão de vermiculitas brasileiras – uma revisão. **Cerâmica**, São Paulo, v. 27, n. 143, p. 423-441, 1981.

SILVA Jr., U. G. da et al. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 260, p. 302 – 304, 2003.

SILVEIRA, D. M. da. Adsorção de um ácido graxo utilizado em flotação por vermiculita hidrofóbica. 2005. 181 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

SINGH, P.; CAMEOTRA, S. S. Potential applications of microbial surfactants in biomedical sciences. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 22, p. 142-146, 2004.

UNIÃO BRASILEIRA DE MINERAÇÃO S.A. - UBM. **Vermiculita**. 2005. Disponível em: <http://www.ubmmpl.com.br/default.asp?tipo=1>. Acesso em: 27 jul. 2008.

UGARTE, J. F. de O.; MONTE, M. B. M.; MIDDEA, A. **Adsorção e dessorção de óleo em vermiculita**. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 21., 2005, Natal. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

UGARTE, J. F. de O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Vermiculita**. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Cap. 32. p. 677 - 698, 2005. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-143-00.pdf>. Acesso em: 26 jul. 2008.

URUM, K.; PEKDEMIR, T. Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, p. 1139-1150, 2004.

URUM, K.; et al. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, p. 1403-1410, 2006.

URUM, K.; PEKDEMIR, T.; ÇOPUR, M. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 276, p. 456 – 464, 2004.

VIEIRA, E.V. Caracterização e processamento de vermiculitas para fluidos de perfuração de petróleo. In: BALTAR, C. A. M. B.; LUZ, A.B. (Ed.). **Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**. Rio de Janeiro: CETEM, 2003. p.63-82.

WEI, Q.F.; MATHER, R.R.; FOTHERINGHAM, A. F. Oil removal from used sorbents using a biosurfactant. **Bioresource Technology**, Essex, v. 96, p. 331-334, 2005.