

OLIVEIRA, MARCIA CRISTINA KHALIL DE

Remediação de Solos Contaminados por Compostos Orgânicos Utilizando-se Microemulsão [Rio de Janeiro], 2004.

XVIII, 180 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004).

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Remediação de solos
2. Microemulsão
3. Asfaltenos

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus amados
pais, aos quais devo
absolutamente tudo que sou.

Júlia Khalil de Oliveira
Wanderlei de Oliveira

Ao meu marido que
sempre incentivou a
realização deste trabalho

Carlos Alberto Pereira Guiomar

A minha filha,

Juliana Khalil Guiomar

AGRADECIMENTOS

Aos amigos e professores pela orientação, apoio e dedicação.

Dr. José Farias de Oliveira (COPPE/UFRJ)

Dr. Gaspar González Maldonado (CENPES/PETROBRAS)

Aos amigos, muito mais que simples colegas de trabalho, por todo apoio nos momentos mais complicados.

Ana Christina Oliveira (CENPES/PETROBRAS)

Ana Maria Travalloni Louvisse (CENPES/PETROBRAS)

Arilza de Castilho (CENPES/PETROBRAS)

Carlos Severino (CENPES/PETROBRAS)

João Baptista Vianey Ramalho (CENPES/PETROBRAS)

Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira (CENPES/PETROBRAS)

Zuila Nunes (CENPES/PETROBRAS)

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

À Petróleo Brasileiro S/A por permitir desenvolver e divulgar este trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS
UTILIZANDO-SE MICROEMULSÃO

Marcia Cristina Khalil de Oliveira

Outubro/2004

Orientadores: José Farias de Oliveira

Gaspar González Maldonado

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No presente trabalho foi avaliado o desempenho de microemulsão como processo alternativo para a remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, especialmente as frações pesadas de petróleo. Foram estudadas microemulsões do tipo óleo em água, formadas por tensoativos não-iônicos, co-tensoativos e fase óleo, que se apresentam límpidas e como fase única e se destacam por sua tensão interfacial ultra-baixa. Estudos adicionais foram desenvolvidos visando uma melhor compreensão dos mecanismos associados à formação e solubilização da fase orgânica por produtos tensoativos e hidrótropos. A avaliação dos fatores que influenciam na formação da microemulsão e a seleção das composições das microemulsões empregadas na remoção do contaminante foram realizadas com base nos diagramas de fases. Devido a elevada estabilidade e capacidade de solubilização, as microemulsões avaliadas foram capazes de remover mais que 95% do contaminante pesado retido na fase sólida. Os ensaios em coluna revelaram que a formação de microemulsão ocorre espontaneamente pelo contato do precursor de microemulsão com o contaminante leve (mistura de hidrocarbonetos) e que é importante a presença da fase óleo da microemulsão na remoção do contaminante pesado. Microemulsões tendo solventes naturais como fase óleo, também se mostraram eficientes na remoção de contaminante asfáltico, sendo assim bastante promissoras para aplicação em escala de campo. Finalmente, ficou evidenciado o grande potencial de aplicação de microemulsão na remoção de hidrocarbonetos pesados retidos em solos e na solubilização de resíduos de processo da indústria de petróleo.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANTS FROM SOIL USING
MICROEMULSION

Marcia Cristina Khalil de Oliveira

October/2004

Advisors: José Farias de Oliveira

Gaspar González Maldonado

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work presents studies related to the use of microemulsion as an alternative technology for the remediation of soil contaminated with heavy crude oil fractions. Ultra-low interfacial tension, single phase oil-in-water microemulsions were prepared using nonionic surfactants, co-surfactants, oil and water. Additional studies were developed to investigate the organic phase solubilization mechanism by hydrotropes and surfactants and phase diagrams were prepared to evaluate the effect of various parameters on the microemulsion formation. Based on these results microemulsion compositions were selected and applied to contaminants removal experiments. The results confirmed that microemulsions presents a capacity for removing asphaltene fractions to up to 95%. It was also observed that the predominant removal mechanism, solubilization or mobilization, was essentially dependent on the microemulsion formulation. The column test set-up showed that microemulsions were spontaneously formed when the microemulsion precursor contacted the light contaminant oily phase. Nevertheless to solubilize heavy crude oil fractions it is essential the presence of the oil phase in the microemulsion. It was also verified that microemulsion's formulations based on natural solvents compounds are also efficient for removing asphaltic residues. Finally, it was proved the high potential application of microemulsions on the remediation soil contaminated with heavy crude oil fractions.

SUMÁRIO

Capítulo 1 INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 CONCEITOS BÁSICOS DE MICROEMULSÃO	5
2.1.1 Propriedades interfaciais das microemulsões	7
2.1.1.1 Tensão interfacial ultrabaixa	15
2.1.1.2 Comportamento de fase das microemulsões	17
2.1.1.3 Diagrama de fases das microemulsões	19
2.1.2 Microestrutura das microemulsões	20
2.1.3 Mecanismo de solubilização	22
2.1.4 Aplicações das microemulsões.....	25
2.2 TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS	26
2.3 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE SOLOS.....	28
2.3.1 Molhabilidade do solo	31
2.4 CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA DE SOLOS POR PETRÓLEO.....	34
2.4.1 Derivados de petróleo.....	35
2.4.2 Propriedades físico-químicas do petróleo.....	39
2.5 IMPACTOS AMBIENTAIS DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO	41
Capítulo 3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 SELEÇÃO DOS COMPONENTES DA MICROEMULSÃO.....	43
3.2 PROPRIEDADES INTERFACIAIS DOS PRODUTOS TENSOATIVOS E HIDRÓTROPOS	56

3.2.1 Tensão interfacial dos tensoativos e hidrótropos	56
3.2.2 Intensidade de fluorescência das soluções micelares	58
3.2.3 Ponto de névoa das soluções aquosas dos produtos tensoativos.....	62
3.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA MICROEMULSÃO	63
3.4 REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA FASE SÓLIDA	66
3.4.1 Ensaio de remoção do contaminante em batelada	66
3.4.2 Ensaio de remoção do contaminante em coluna	70
3.4.3 Aplicação da microemulsão na remoção de contaminante de resíduo proveniente de unidade de tratamento	73
Capítulo 4 RESULTADOS	76
4.1 PROPRIEDADES INTERFACIAIS DOS TENSOATIVOS E HIDRÓTROPOS.	76
4.1.1 Tensão superficial das soluções de tensoativos e hidrótropos.....	76
4.1.2 Tensão interfacial água-óleo.	80
4.1.3 Intensidade e espectros de fluorescência das soluções de hidrótropos....	81
4.1.4 Determinação da área de moléculas de tensoativos na interface e do número de agregação	88
4.1.5 Determinação do ponto de névoa dos produtos tensoativos.	90
4.2 PARÂMETROS QUE AFETAM O COMPORTAMENTO DE FASE DA MICROEMULSÃO.....	90
4.2.1 Ensaio com o álcool laurílico etoxilado como tensoativo (T).....	91
4.2.2 Ensaio com o terpeno PO/EO como tensoativo (T).....	99
4.2.3 Ensaio com o éter oléico etoxilado como tensoativo (T).....	105
4.3 COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES	

DE TENSOATIVO.....	110
4.4 Remoção do contaminante da fase sólida.....	112
4.4.1 Adsorção do resíduo asfáltico na areia.....	112
4.4.2 Solubilização do resíduo asfáltico nas soluções extratoras.....	113
4.4.3 Recuperação do contaminante.....	121
4.4.4 Reutilização da microemulsão.....	123
4.4.5 Ensaios em coluna para remoção do contaminante do meio poroso.....	126
4.5 APLICABILIDADE DA MICROEMULSÃO NO TRATAMENTO DE RESÍDUO DE UNIDADE DE DESSORÇÃO TÉRMICA.....	136
CAPÍTULO 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	138
5.1 PROPRIEDADES INTERFACIAIS DOS TENSOATIVOS E HIDRÓTROPOS	138
5.2 COMPORTAMENTO DE FASE DA MICROEMULSÃO ..	143
5.3 REMOÇÃO DO CONTAMINANTE..	147
5.3.1 Ensaios em batelada para remoção do contaminante	149
5.3.2 Ensaios em coluna para remoção do contaminante.....	152
Capítulo 6 CONCLUSÕES	158
Capítulo 7 RECOMENDAÇÕES	162
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
ANEXO A.....	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação das micelas e microemulsões: (A) micela inversa (água/óleo), (B) microemulsão inversa (água/óleo), (C) micela normal (óleo/água) e (D) microemulsão normal (óleo/água)	6
Figura 2.2	Curva de tensão superficial versus o log da concentração do tensoativo: 1) baixa concentração de tensoativo, pequena redução na tensão superficial, 2) concentrações maiores de tensoativo, redução brusca da tensão superficial e 3) interface saturada, mantendo constante a tensão superficial.....	9
Figura 2.3	Comportamento de fase das microemulsões descritas por Winsor: tipo I (microemulsão de óleo em água (O/A) em equilíbrio com óleo), tipo II (microemulsão de água em óleo (A/O) em equilíbrio com a água), tipo III (microemulsão de O/A e A/O em equilíbrio com óleo e água) e tipo IV (fase única homogênea de microemulsão água em óleo (A) ou de óleo em água (B)	19
Figura 2.4	Ilustração da grande variedade de microestruturas em um sistema ternário água-óleo-tensoativo de microemulsão.....	20
Figura 2.5	Dois casos distintos dos sistemas tensoativo-óleo-água, filmes de tensoativos não correlacionados (monocamada) e filmes de tensoativos em camadas contínuas.....	21
Figura 2.6	Comparação entre (a) solubilização aquosa, (b) solubilização micelar e (c) microemulsificação. Os círculos sólidos indicam as moléculas de tensoativo, os círculos abertos, as moléculas de co-tensoativos e a área irregular, as moléculas do contaminante.....	23
Figura 2.7	Representação da gota de um líquido sobre uma superfície sólida, para dedução da equação de Young no sistema sólido (S), líquido (L) e ar (A), em função da tensão interfacial (γ).....	31
Figura 2.8	Representação do ângulo de contato de um sólido parcialmente imerso em um líquido pela técnica de molhabilidade por imersão no sistema sólido (S), líquido (L) e ar (A).....	34
Figura 2.9	Estrutura molecular média do asfalteno (A) e da resina (B) do petróleo de Marlim, Bacia de Campos, obtida por modelagem molecular.....	38
Figura 3.1	Estrutura química dos produtos tensoativos selecionados: a) álcool laurílico etoxilado, b) éter oléico etoxilado e c) terpeno	

	etoxilado/propoxilado	44
Figura 3.2	Estrutura química dos produtos hidrótrofos selecionados como fase aquosa das microemulsões: a) Éter butil monoetilenoglicol sulfonato de sódio; b) éter butil monoetilenoglicol; c) éter butil trietilenoglicol; d) p-tolueno sulfonato de sódio; e) cumeno sulfonato de sódio.....	46
Figura 3.3	Espectro de infravermelho do resíduo asfáltico	51
Figura 3.4	Microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo da areia selecionada, em diferentes ampliações (25x, 50x, 100x e 200x).....	53
Figura 3.5	Microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo da areia contaminada com resíduo asfáltico em diferentes ampliações (25x, 50x, 200x e 500x).....	54
Figura 3.6	Distribuição de tamanho dos grãos da areia pela análise no Malvern Mastersizer.....	55
Figura 3.7	Estrutura química das sondas fluorescentes: pireno e 1,6 difenil 1,3,5 hexatrieno (DFH).....	60
Figura 3.8	Curva de calibração do resíduo asfáltico em tolueno por UV/visível, no intervalo de concentração entre 100 e 2 000 mg/Kg	68
Figura 3.9	Composições das microemulsões selecionadas na remoção do resíduo asfáltico da areia: A (10% DTC, 30%C/T e 60%solução aquosa), B (30% DTC, 40% C/T e 30% solução aquosa) e C (60% DTC, 30% C/T e 10%solução aquosa).....	69
Figura 3.10	Fluxograma da unidade de teste em coluna montada para remoção do contaminante da areia por microemulsão.....	72
Figura 3.11	Unidade de desorção térmica instalada na RELAM.....	74
Figura 3.12	Fluxograma de unidade de desorção térmica da RELAN.....	74
Figura 3.13	Amostras dos resíduos R ₁ e R ₂ da planta de desorção térmica da RELAM.....	75
Figura 4.1	Variação de tensão superficial em função da concentração do tensoativo álcool laurílico etoxilado (ALE), éter oléico etoxilado (EOE) e terpeno EO/PO (TEP) em água com a determinação da concentração micelar crítica.....	77
Figura 4.2	Variação de tensão superficial em função da concentração do hidrótrofo cumeno sulfonato de sódio (NaCs), monoetileno glicol sulfonato de sódio (NaBMs) e p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTs) com a determinação da concentração hidrotrópica mínima	78

Figura 4.3	Variação de tensão superficial em função da concentração do éter butil monoetileno glicol (EBMEG) e do éter butil trietileno glicol (EBTEG) com determinação da concentração hidrotrópica mínima	79
Figura 4.4	Tensão interfacial entre a solução aquosa do tensoativo ALE e a mistura DTC (fase óleo) contendo de 0 a 20%, em massa, de n-butanol	80
Figura 4.5	Espectro de emissão de fluorescência de pireno a 1×10^{-4} M na solução de hidrotropo éter butil monoetileno glicol sulfonato de sódio (NaBMs), nas concentrações de 0,1M a 2,0M	82
Figura 4.6	Intensidade da razão I_1/I_3 para o pireno e intensidade de emissão a 430 nm para o difenil hexatrieno (DFH) em função da concentração dos hidrotropos NaBMs (a) e NaCs (b), sendo também indicada a CHM determinada pela tensão superficial.....	83
Figura 4.7	Intensidade da razão I_1/I_3 para o pireno e intensidade de emissão a 430 nm para o difenil hexatrieno (DFH) em função da concentração de EBTEG (a) e EBMEG (b), sendo também indicada a CHM determinada pela tensão superficial.....	83
Figura 4.8	Espectro de emissão de fluorescência de pireno nas concentrações de: a) 3×10^{-7} M, b) 8×10^{-7} M, c) 3×10^{-6} M, d) 8×10^{-6} M, e) 3×10^{-5} M f) 8×10^{-5} M e g) 1×10^{-4} M na solução de álcool laurílico etoxilado (ALE) a $3,2 \times 10^{-2}$ M, concentração muito superior a CMC.....	85
Figura 4.9	Espectro de emissão de fluorescência de pireno nas concentrações de: a) 3×10^{-7} M, b) 8×10^{-7} M, c) 3×10^{-6} M, d) 8×10^{-6} M, e) 3×10^{-5} M f) 8×10^{-5} M e g) 1×10^{-4} M na solução de álcool laurílico etoxilado na concentração de $1,1 \times 10^{-3}$ M.....	86
Figura 4.10	Espectro de emissão de fluorescência do pireno na concentração de 1×10^{-4} M em soluções de álcool laurílico etoxilado (ALE) nas concentrações de: a) 5×10^{-6} M, b) 5×10^{-4} M, c) 1×10^{-3} M, d) 5×10^{-3} , e) 1×10^{-2} e f) 5×10^{-2} M.....	86
Figura 4.11	Espectro de emissão de fluorescência do pireno a 1×10^{-4} M nas soluções de éter butil trietileno glicol (EBTEG), nas concentrações de 0,1 M a 2,0 M.....	88
Figura 4.12	Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por água/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T) nas razões C/T de 0,5, 1,0 e 1,5.....	92

Figura 4.13	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tenssoativo (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como co-tenssoativo: a) iso-propanol e b) éter butil trietileno glicol (EBTEG).....	93
Figura 4.14	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tenssoativo (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como co-tenssoativo: a) n-butanol e b) n-pentanol.....	94
Figura 4.15	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tenssoativo (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como co-tenssoativo: a) n-hexanol e b) 1-octanol	94
Figura 4.16	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo na concentração de 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) EBTEG e b) NaBMs.....	96
Figura 4.17	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo na concentração de 1,0 M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) NaPTs e b) NaCs.....	96
Figura 4.18	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas pela solução aquosa de hidrótopo EBTEG 1,0 M/mistura DTC/solução mista de co-tenssoativo (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como co-tenssoativo: a) n-pentanol e b) n-hexanol	97
Figura 4.19	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T)/mistura DTC /solução salina nas concentrações de: a) NaCl 1,0% e b) NaCl 3,0%...	98
Figura 4.20	Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por solução aquosa de hidrótopo EBTEG 1,0 M/mistura DTC com 2 000 mg/Kg de resíduo asfáltico /solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T).....	99
Figura 4.21	Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por água/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e terpeno etoxilado/propoxilado (T) em três razões C/T: 0,5, 1,0 e 1,5.....	100
Figura 4.22	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tenssoativo (C) e terpeno etoxilado/propoxilado (T), tendo como co-tenssoativo: a) iso-propanol e b) n-butanol.....	101

Figura 4.23	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de EBTEG 1,0M/mistura DTC/solução mista de co-tensoativo (C) e terpeno etoxilado/propoxilado (T), tendo como co-tensoativo: a) iso-propanol e b) n-butanol	102
Figura 4.24	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de NaBMs 1,0M/mistura DTC/solução mista de co-tensoativo (C) e terpeno etoxilado/propoxilado (T), tendo como co-tensoativo: a) iso-propanol b) n-butanol.....	103
Figura 4.25	Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por solução aquosa de hidrótopo NaBMs 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-pentanol (C) e terpeno etoxilado/propoxilado (T).....	103
Figura 4.26	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e terpeno etoxilado/propoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) NaPTs e b) NaCs	104
Figura 4.27	Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por água/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e éter oleico etoxilado (T) nas razões C/T de 0,5, 1,0 e 1,5	105
Figura 4.28	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tensoativo (C) e éter oleico etoxilado (T), tendo como co-tensoativo: a) iso-propanol e b) n-butanol	106
Figura 4.29	Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por água/mistura DTC/solução mista de n-pentanol (C) e éter oleico etoxilado (T).....	106
Figura 4.30	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e éter oléico etoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) EBTEG e b) NaBMs	107
Figura 4.31	Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e éter oléico etoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) NaPTs e b) NaCs	108
Figura 4.32	Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por solução aquosa de hidrótopo EBTEG 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-pentanol (C) e éter oléico etoxilado (T)	108
Figura 4.33	Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por solução aquosa de hidrótopo EBTEG 1,0M/mistura DTC com 2 000 ppm de resíduo asfáltico /solução mista de n-butanol (C) e éter oléico	

	etoxilado (T).....	109
Figura 4.34	Curva de adsorção do resíduo asfáltico (rasf) nos grãos de areia em função da concentração inicial de rasf na solução de tolueno.....	112
Figura 4.35	Efeito da razão areia/microemulsão na eficiência de remoção do contaminante da areia pela microemulsão formada por ALE, n-butanol, água e DTC.....	114
Figura 4.36	Efeito do tempo de extração, no intervalo entre 30 e 360 minutos, na eficiência de remoção do contaminante da areia por microemulsão.....	115
Figura 4.37	Aspecto das soluções sobrenadantes após extração do resíduo asfáltico da areia por microemulsão nas diferentes composições: A (10% DTC, 30%C/T e 60%solução aquosa), B (30% DTC, 40% C/T e 30% solução aquosa) e C (60% DTC, 30% C/T e 10% solução aquosa)	118
Figura 4.38	Areia contaminada com resíduo asfáltico (a) e areia após a extração do contaminante por microemulsão (b)	119
Figura 4.39	Teor de água separada da microemulsão B com o aquecimento entre 25 °C e 80 °C, empregando como fase aquosa água, solução de NaCl 1% e 3%	122
Figura 4.40	Análise de cromatografia gasosa para avaliação qualitativa da microemulsão e das fases separadas com a temperatura: (a) microemulsão B, (b) fase água e (c) fase óleo	123
Figura 4.41	Cromatograma da fase aquosa da microemulsão A contendo todo o tensoativo, o n-butanol e uma fração de contaminante solubilizado no terpeno.....	124
Figura 4.42	Eficiência de remoção de DTC em função do número de volumes de poro, empregando a água na vazão de 2,1 mL/min e o precursor de microemulsão P ₁ (15% ALE, 15% n-butanol e 70% EBTEG 1,0M) nas vazões de 1,1 e 2,1 mL/min.....	127
Figura 4.43	Eficiência de remoção de DTC em função do número de volumes de poro injetado, empregando o precursor de microemulsão P ₂ (15% EOE, 15% n-butanol e 70% EBTEG 1,0M) nas vazões de 1,1 e 2,1 mL/min	129
Figura 4.44	Eficiência de remoção de DTC em função do número de volumes de poro injetado, empregando o precursor de microemulsão P ₁ (15% ALE, 15% n-butanol e 70% EBTEG 1,0M e P ₂ (15% EOE, 15% n-butanol e 70% EBTEG 1,0M) na vazão de 1,1 mL/min	130
Figura 4.45	Ensaio de remoção do contaminante pesado em coluna por	

	<p>mobilização com a microemulsão M_1 (15%ALE, 15%n-butanol, 60%NaPTs 1,0M, 10%DTC) na vazão de 5,1 mL/min: a) coluna com areia contaminada; b) início do processo de injeção da microemulsão; c) após a injeção de um volume de poro; d) após a injeção de dois volumes de poro; e) final do processo, após pós-fluxo de água</p>	132
Figura 4.46	Frações coletadas no teste em coluna empregando a microemulsão M_1 na vazão de injeção de 5,1 mL/min	132
Figura 4.47	Efluentes coletados no teste de remoção do contaminante pesado em coluna pela microemulsão M_3 , na vazão 1,1 mL/min	133
Figura 4.48	Eficiência de remoção do resíduo asfáltico (rasf) da areia em função do número de volumes de poro, empregando-se as microemulsões M_3 (20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%DTC), M_4 (20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%terpeno) e M_5 (20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%óleo de laranja)	134
Figura 5.1	Transição da estrutura lamelar para bicontínua: a) lamela sem hidrótopo, b) lamela com hidrótopo e c) estrutura bicontínua. Camada A: camada de água mais os grupos polares, Camada B: cadeia hidrocarbônica, Camada C: espaçamento entre as cadeias hidrocarbônicas	146
Figura 5.2	Representação esquemática da adsorção de moléculas de asfalto ao quartzo: (a) em baixas concentrações e (b) em altas concentrações.....	148
Figura 5.3	Representação do processo de remoção do contaminante leve (DTC) pelo precursor de microemulsão nos ensaios em coluna.....	153
Figura 5.4	Representação do processo de remoção do contaminante pesado (resíduo asfáltico) pela microemulsão nos ensaios em coluna.....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Valores específicos para alguns grupos atômicos dos tensoativos propostos por Davis, para o cálculo do BHL.....	11
Tabela 2.2	Valores de porosidade de sedimentos não-consolidados e consolidados	30
Tabela 3.1	Propriedades físicas e químicas dos produtos tensoativos selecionados	44
Tabela 3.2	Propriedades físicas e químicas dos co-tensoativos selecionados.....	45
Tabela 3.3	Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) dos produtos hidrófilos calculados pela equação de Davis.....	47
Tabela 3.4	Propriedades físicas da mistura de hidrocarbonetos selecionada como contaminante leve, designada como óleo sintético – DTC	48
Tabela 3.5	Resultados da análise de saturados, aromáticos, resina e asfaltenos (SARA) do resíduo asfáltico (rasf).....	49
Tabela 3.6	Propriedades dos produtos naturais: terpeno e óleo de laranja	52
Tabela 3.7	Composição das soluções extratoras empregadas nos testes de remoção do contaminante.....	71
Tabela 4.1	Propriedades micelares dos tensoativos ALE e AOE	89
Tabela 4.2	Densidade e viscosidade das soluções de tensoativos, de precursores de microemulsão e de microemulsões	111
Tabela 4.3	Densidade e viscosidade das microemulsões preparadas nas composições A, B e C.....	116
Tabela 4.4	Teor de resíduo asfáltico (rasf) residual na areia e eficiência de remoção do contaminante pela microemulsão formada por ALE com n-butanol/fase aquosa/DTC para três diferentes composições ..	117
Tabela 4.5	Remoção do contaminante por microemulsões com diferentes fases oleosas	119
Tabela 4.6	Remoção do contaminante por microemulsão com o EOE como tensoativo.....	120

Tabela 4.7	Reutilização da fase de microemulsão na extração do contaminante da areia	124
Tabela 4.8	Diâmetro médio das micelas das microemulsões	125
Tabela 4.9	Resultados de eficiência de remoção do resíduo asfáltico da areia nos testes em coluna, após 4,0 volumes de poro e eluição com água.....	135
Tabela 4.10	Resultados de caracterização dos resíduos R ₁ e R ₂	136

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

Grandes extensões da camada superficial do solo podem ser contaminadas por compostos orgânicos, especialmente solventes clorados, petróleo e seus derivados, como consequência de derrames e vazamentos acidentais em dutos e tanques de estocagem. Investimentos maciços têm sido direcionados à pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias aplicáveis à remediação de solos contaminados, incluindo os princípios de operação e as variáveis de processo.

O estabelecimento de estratégias para a recuperação de um local contaminado constitui um aspecto de grande importância ambiental. A definição do tipo de estratégia e a sua forma de aplicação é essencialmente efetuada em função do tipo e do teor de contaminante, do tipo de solo e da utilização posterior que se pretende dar ao solo, uma vez que o tipo de uso do local condiciona os níveis de contaminação considerados aceitáveis. As exigências para a utilização do solo em uma área industrial são muito menos rigorosas do que aquelas onde o solo é empregado na agricultura, por exemplo.

Em geral, as técnicas de remediação de solo podem ser feitas por tratamento “*in situ*” ou “*ex situ*”. Nas técnicas “*in situ*” o tratamento do solo é realizado no próprio local da contaminação. As técnicas “*ex-situ*” consistem na escavação e extração, seguida do transporte dos solos para uma central de tratamento, onde o tratamento pode ser químico, físico ou biológico. O tratamento químico envolve várias técnicas – desde a simples lavagem com água (elutriação) até processos mais complexos envolvendo produtos químicos para degradar, fixar, neutralizar ou remover os contaminantes. Os tratamentos físicos incluem processos de aquecimento que provocam a degradação térmica ou vaporização de componentes orgânicos. Os tratamentos biológicos necessitam da atuação de microrganismos capazes de decompor contaminantes orgânicos específicos, sendo conhecidos como biorremediação.

Nos últimos anos, produtos tensoativos têm sido empregados na remediação de solos e aquíferos contaminados por hidrocarbonetos ou por outros derivados de petróleo. Os tensoativos são compostos que apresentam afinidade tanto pela água quanto pelo óleo, pois suas moléculas são constituídas por dois grupos funcionais, uma parte hidrofílica e uma cadeia hidrocarbônica lipofílica, sendo assim conhecidos como moléculas anfifílicas. Esse arranjo estrutural cria uma monocamada na interface água-óleo, promovendo a redução da tensão interfacial e a mobilização do contaminante. Para o processo de remediação por produtos tensoativos ser efetivo, a solução de tensoativo deve ser compatível com o hidrocarboneto contaminante e com a matriz do solo. Deve ainda ser capaz de solubilizar grandes quantidades do contaminante, ser facilmente transportada e apresentar baixa adsorção à matriz do solo (SCHRAM, 2000).

Embora o uso de tensoativos na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos tenha apresentado grande potencial de aplicação, um dos maiores obstáculos desta técnica é o potencial de formação de macroemulsões e a tendência à formação de géis ou cristais líquidos. Macroemulsões são termodinamicamente instáveis podendo quebrar e formar duas fases imiscíveis, como óleo e água. Além disso, devido ao tamanho relativamente grande das gotas na macroemulsão, entre 0,1 μm e 10 μm , essas tendem a obstruir os poros durante o seu transporte no solo, prejudicando assim o processo de remediação.

No entanto, se uma mistura formada por tensoativo (T), co-tensoativo (C) e água (A) for usada na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos, uma microemulsão pode ser formada. Microemulsões são sistemas transparentes e termodinamicamente estáveis, contendo porções de óleo e água estabilizados por compostos anfifílicos (tensoativos e co-tensoativos). A microemulsão apresenta ainda um grande potencial de solubilização de contaminantes orgânicos, intensificando as vantagens da solução de tensoativo.

A remoção “*in-situ*” de um contaminante retido no subsolo pelo emprego de microemulsão pode ocorrer por dois mecanismos: mobilização ou solubilização. A mobilização do contaminante é facilitada pela redução da tensão interfacial entre o contaminante e a solução tensoativo/co-tensoativo. Similarmente, a solubilização é

favorecida pela redução da polaridade da solução, comparada com a água subterrânea. Muitos trabalhos têm mostrado que o processo de injeção de solução tensoativo/co-tensoativo no subsolo é capaz de remover quantidades superiores a 95% do contaminante retido no meio poroso. Técnicas de mobilização são desejáveis quando há interesse no reaproveitamento do contaminante, não obstante são limitadas aos casos onde é possível controlar a migração vertical do contaminante através das camadas de solo. Geralmente, técnicas de remediação baseadas apenas na solubilização apresentam menos riscos em relação à migração descontrolada do contaminante no subsolo e são mais simples para se projetar, pois o contaminante está incorporado no interior das micelas, formando uma fase única (LOWE, 1999, FIORENZA, 2000).

A aplicação de microemulsão na remediação de solos contaminados é uma tecnologia emergente e tem sido estudada empregando-se como contaminante, hidrocarbonetos modelo, tais como decano e dodecano, e em alguns casos gasolina e compostos organoclorados. No entanto, o emprego de microemulsão para remoção das frações pesadas e polares do petróleo, como por exemplo os asfaltenos e resinas, ainda não foi estudado. O interesse no estudo de remediação de áreas contaminadas por frações pesadas está relacionado à ineficiência dos processos existentes, decorrente do tamanho e da estrutura destas moléculas, e na crescente produção de petróleos pesados no Brasil e no mundo.

Poucas operações com microemulsão foram realizadas em grande escala, sendo estas aplicadas em áreas contaminadas com hidrocarbonetos clorados. Entre as principais vantagens do emprego de microemulsão estão a rápida e elevada remoção do contaminante e a alta estabilidade do sistema gerado, quando comparada com outras técnicas baseadas no emprego de tensoativos.

Os principais fatores que limitam o emprego desta técnica em maior escala estão relacionados à toxidez dos produtos empregados, aos custos e à recuperação do contaminante (LOWE, 1999, MULLIGAN, 2001). O custo de implementação desta técnica pode variar de uma área para outra e está associado ao custo dos produtos, ao grau e extensão de contaminação e aos benefícios relacionados à recuperação da área e do contaminante.

Com base no que foi descrito, o presente trabalho de pesquisa de tese teve como objetivo avaliar o desempenho de microemulsões como processo alternativo para a remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos, especialmente as frações pesadas de petróleo. Foram estudados os fatores que influenciam a formação da microemulsão, o comportamento de fases dos sistemas, a capacidade de remoção do contaminante pesado em condição de batelada e fluxo, além da recuperação deste contaminante. Finalmente, foi avaliado o potencial de aplicação da técnica para remoção de hidrocarbonetos retidos em solos, subsolos e resíduos de processo da indústria de petróleo. Para isso foram selecionados produtos tensoativos de baixos custo e toxidez.

Capítulo 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica referentes ao processo de remediação de solos por microemulsão. São descritos os conceitos básicos de microemulsão e de solos, as técnicas de remediação mais empregadas, a contaminação orgânica por petróleo e, finalmente, o impacto ambiental da contaminação do solo por compostos orgânicos.

2.1 CONCEITOS BÁSICOS DE MICROEMULSÃO

A palavra “microemulsão” foi originalmente proposta por J. Schulman em 1959, quando foi observado que a adição de um álcool de cadeia curta a uma macroemulsão, contendo água, benzeno, hexanol e oleato de potássio, tornava o sistema transparente. Nesta época foram investigados como preparar e analisar esses sistemas transparentes e a possibilidade de associação das estruturas anfífilas (LINDMAN e FRIBERG, 1999).

Uma microemulsão é definida como uma dispersão opticamente transparente de gotículas de um líquido dispersas em um segundo líquido imiscível e estabilizada por um filme interfacial de moléculas de tensoativo. Geralmente, além do tensoativo propriamente dito, o filme interfacial é constituído por um co-tensoativo, como por exemplo, um álcool de cadeia intermediária ou uma amina. O diâmetro das gotas de uma microemulsão é da ordem de 10 a 100 nm e sua formação é independente da ordem de mistura de seus componentes, mas requer alta concentração de tensoativo, baixa tensão interfacial e um balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) adequado. A presença de álcool como co-tensoativo tem como função diminuir a viscosidade interfacial, desestabilizar as estruturas cristalinas lamelares, aumentar a área interfacial e induzir mudanças na curvatura da interface (SHAH, 2002).

As microemulsões exibem uma grande variedade de estruturas: globular, bicontínua, cúbica ou lamelar, em função da temperatura, composição química e concentração de seus constituintes. Além disso, existem dois tipos de microemulsões: *regular*, ou de óleo em água (O/A), que consiste de domínios hidrocarbônicos estabilizados por moléculas anfifílicas em uma fase aquosa contínua (denominada micela direta), e *inversa*, ou de água em óleo (A/O), que consiste de domínios aquosos dispersos em uma fase óleo contínua (denominada micela inversa), tal como ilustrado na Figura 2.1. Na microemulsão o tensoativo forma uma monocamada, saturando a interface água-óleo, que efetivamente inibe o contato direto entre o óleo e a água.

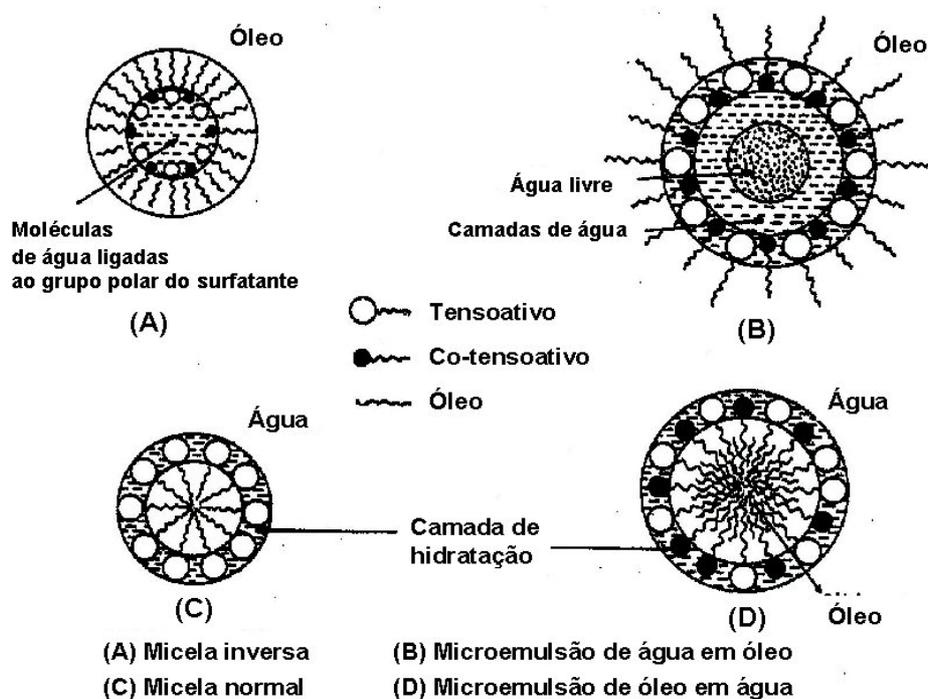


Figura 2.1. Representação das micelas e microemulsões: (A) micela inversa (água/óleo), (B) microemulsão inversa (água/óleo), (C) micela normal (óleo/água) e (D) microemulsão normal (óleo/água) – (MOULIK, 1998).

Como pode ser observado na Figura 2.1, uma microemulsão de óleo em água é similar à micela normal, onde a parte hidrofílica do tensoativo é orientada para a

fase de água contínua e a parte não polar é orientada para o interior da micela. A presença do co-tensoativo com o tensoativo na microemulsão confere flexibilidade à interface em adição à redução da tensão interfacial, direcionando a curvatura da interface para uma dispersão energeticamente mais favorável. Como conseqüência, a capacidade de solubilização de uma microemulsão é geralmente muito maior que a solubilização micelar. A microemulsão intensifica as vantagens da solução aquosa de tensoativo.

Microemulsões e macroemulsões, também chamadas de emulsões, são similares simplesmente pelo fato de serem formadas por uma mistura de água, óleo e tensoativo. No entanto, deve ficar claro que as microemulsões são termodinamicamente estáveis e formadas espontaneamente, enquanto que as emulsões não são termodinamicamente estáveis, e somente serão formadas se forem submetidas a agitação (energia mecânica). Além disso, as microemulsões são usualmente transparentes e as emulsões são opacas.

Microemulsões não devem ser consideradas como emulsões com gotas muito pequenas, pois micro e macroemulsões são fundamentalmente diferentes (WENNERSTRÖM *et al.*, 1997).

2.1.1 Propriedades interfaciais das microemulsões

As propriedades interfaciais das microemulsões estão diretamente relacionadas à presença dos produtos tensoativos e co-tensoativos na interface água-óleo. Os tensoativos são compostos químicos anfifílicos que contêm grandes grupos hidrocarbônicos, os grupos lipofílicos (que apresentam afinidade pelo óleo) e os grupos hidrofílicos (que apresentam afinidade pela água). Visto que cada grupo tem uma solubilidade diferente na fase aquosa e na fase óleo, as moléculas têm solubilidade limitada e tendem a se acumular na interface entre as duas fases, onde a parte polar permanece imersa na fase polar e a parte não-polar na sua fase semelhante.

Propriedades e funções dos tensoativos. A estrutura química dos tensoativos confere às moléculas um certo número de propriedades particulares, como: adsorção nas interfaces, orientação das moléculas em direções específicas, formação de micelas em solução, abaixamento da tensão superficial ou interfacial, entre outras. Estas propriedades fazem com que os tensoativos apresentem numerosas aplicações e são fatores essenciais na caracterização de tensoativos de acordo com sua função: detergentes, umectantes, espumantes, floculantes, solubilizantes, emulsionantes ou dispersantes.

Em uma solução aquosa de tensoativo, baixas concentrações formam uma solução verdadeira, com algumas moléculas adsorvidas nas paredes do recipiente e/ou na interface ar/solução, pois neste caso, cada parte da molécula encontra o ambiente mais favorável. Quando a concentração aumenta, a adsorção também aumenta e atinge-se uma condição em que a adsorção na interface torna-se muito mais favorável; nesta concentração as moléculas adsorvidas começam a interagir lateralmente umas com as outras através da atração mútua entre as cadeias de hidrocarbonetos. A superfície torna-se então recoberta por uma monocamada de tensoativo. Após esse estágio, as moléculas na solução tornam-se agregadas, formando as micelas. Esse processo ocorre em uma concentração precisamente definida, chamada de concentração micelar crítica (CMC), que pode ser identificada pelo fato de o equilíbrio e as propriedades físicas da solução serem afetados pelo processo de agregação. Na CMC podem ocorrer variações bruscas em diversas propriedades físicas, como eletrocondutividade, pressão osmótica, viscosidade, tensão superficial, turbidez, densidade e detergência. A CMC é medida exatamente no ponto em que essas propriedades são alteradas e esse comportamento é explicado pela formação das micelas.

O número de micelas em solução aumenta com o aumento da concentração do tensoativo, mas não pode ser esperada uma maior redução da tensão superficial. As micelas podem assumir diferentes formas (esférica, barra, camada, etc), dependendo da concentração e da estrutura da molécula do tensoativo, mas não são fáceis de prever.

Em relação à tensão superficial observa-se que esta decresce rapidamente com o aumento da concentração de tensoativo e quando atinge a CMC ela se mantém constante, como está apresentado na Figura 2.2. Nesta mesma figura podem ser observadas as três fases dos tensoativos em solução: 1) em baixas concentrações, as moléculas de tensoativo se adsorvem na interface gás-líquido, reduzindo a tensão superficial; 2) com o incremento da concentração de tensoativo, o número de monômeros de tensoativo em solução aumenta e a tensão superficial continua sendo reduzida; e 3) atinge-se a CMC, a interface torna-se saturada, há formação de micelas pela agregação das moléculas, mas a tensão superficial é mantida constante.

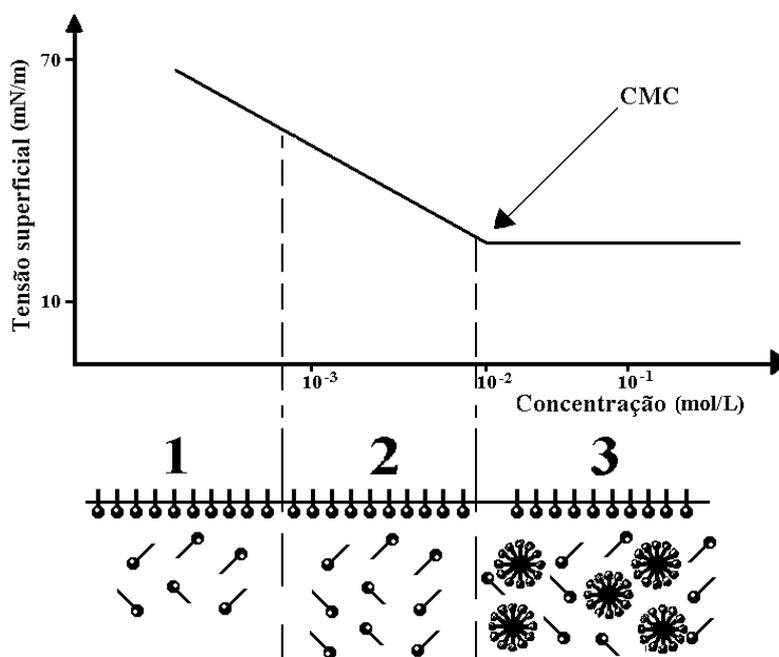


Figura 2.2 Curva de tensão superficial versus log da concentração do tensoativo: 1) baixa concentração de tensoativo, 2) concentrações maiores de tensoativo, redução brusca da tensão superficial e 3) interface saturada, mantendo constante a tensão superficial (*adaptado de MONTE e OLIVEIRA, 2004*).

As propriedades tensoativas de uma molécula dependem da relação entre as partes hidrofílica e lipofílica da molécula, isto é, do seu balanço hidrofílico/lipofílico (BHL); da estrutura da parte lipofílica, que condiciona as propriedades mecânicas dos filmes interfaciais e o valor de concentração micelar crítica; da estrutura do

grupo hidrofílico, responsável pelos fenômenos de adsorção e das compatibilidades em solução.

O balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) corresponde a uma classificação semi-empírica, elaborada por Griffin, baseada nas contribuições das forças hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo. Um baixo BHL indica que o tensoativo é menos hidrofílico, ao passo que um incremento neste parâmetro corresponde a um aumento no caráter hidrofílico do produto. Em termos gerais, o BHL correlaciona as diversas propriedades físico-químicas das soluções aquosas dos tensoativos, podendo ser usado para caracterizar e selecionar tensoativos. Griffin propôs uma forma de calcular o BHL de tensoativos não-iônicos, apresentada pela Equação 2.1, em FUJIMOTO (1985).

$$BHL = \frac{\text{Peso molecular da parte hidrofílica}}{\text{Peso molecular da parte hidrofóbica}} * \frac{100}{5} \quad (2.1)$$

Ensaio experimentais de emulsificação de vários óleos padrões com tensoativos iônicos também podem ser empregados para determinar o valor do BHL desses tensoativos. Os valores determinados por esses ensaios são publicados e tabelados.

Davis propôs uma forma alternativa de calcular o BHL, baseada em uma listagem empírica em que os grupos funcionais dos tensoativos recebem um determinado valor. O BHL da molécula é calculado a partir da soma das contribuições dos grupos que formam a molécula do tensoativo, conforme descrito pela Equação 2.2.

$$BHL = \sum \text{valor do grupo hidrofílico} - \sum \text{valor do grupo hidrofóbico} + 7 \quad (2.2)$$

No caso dos tensoativos não-iônicos, tanto os métodos de Griffin como o de Davis podem ser empregados para calcular o BHL, mas conduzem a resultados um pouco diferentes. Para os tensoativos iônicos o cálculo do BHL só pode ser feito utilizando o método de Davis. Tensoativos iônicos com o grupamento $-\text{SO}_3\text{Na}$

apresentam BHL elevado, característico das moléculas tipicamente hidrofílicas. Pela Tabela 2.1 observa-se que o valor da contribuição deste grupo (38,7) é muito maior que o dos demais grupos.

Tabela 2.1

Valores específicos para alguns grupos atômicos dos tensoativos propostos por Davis, para o cálculo do BHL (FUJIMOTO, 1985).

Classificação	Grupo atômico	Valor do grupo
Grupo hidrofílico	-SO ₃ Na	38,7
	-COONa	19,1
	N quaternário	9,4
	-COO-	2,4
	-COOH	2,1
	-OH	1,9
	-O-	1,3
	-CH ₂ CH ₂ O-	0,33
	Anel aromático	0,50
Grupo hidrofóbico	-CH ₂ -	-0,475
	CH ₃ -	-0,475
	= CH-	-0,475
	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	-0,15

Geralmente, as propriedades dos produtos tensoativos estão associadas à função de detergência e a detergência requer quase todas as funções dos tensoativos como o efeito umectante, penetrante, emulsionante, dispersante e espumante que são atribuídas à redução da tensão de interfacial. Tensoativos com melhor detergência não são necessariamente melhores em todas as funções. Existem muitos tensoativos, por exemplo, que apresentam elevado efeito umectante, mas baixa detergência. Pode-se dizer que os tensoativos apresentam efeito de detergência elevado quando as várias funções derivadas das suas propriedades básicas estão balanceadas.

Em resumo, pode-se dizer que as várias funções dos tensoativos são derivadas das suas propriedades básicas. O efeito fundamental é a redução da tensão interfacial e

cada função é derivada deste efeito. Além disso, muitos outros fatores devem ser considerados, como a influência da atividade iônica, estrutura e peso molecular dos tensoativos, sinergismo dos tensoativos misturados e as alterações de desempenho causadas pela adição de outros materiais diferentes dos tensoativos.

Classificação dos tensoativos. Os tensoativos podem ser classificados em dois grandes grupos: iônicos e não-iônicos. Esta classificação é baseada na dissolução do tensoativo em água. Os tensoativos não-iônicos não são ionizados quando dissolvidos em água e seus grupos hidrofílicos consistem de grupos de átomos, como os polímeros de óxido de etileno (-CH₂CH₂O-) e grupos hidroxila (-OH-), que são solúveis em água sem ionização.

Os tensoativos iônicos ionizam-se quando dissolvidos em água e são subclassificados em aniônico, catiônico e anfótero, de acordo com a natureza dos íons resultantes. Mais precisamente, os tensoativos aniônicos são ionizados como ânions, os catiônicos, como cátions e os anfóteros como ânions e cátions. Tensoativos aniônicos e catiônicos não podem ser misturados em um mesmo recipiente, pois haverá precipitação. Dentre os grupos iônicos, os mais importantes são os carboxilatos, os sulfonatos e as aminas e, dentre os não-iônicos estão os derivados dos óxidos de etileno e/ou propileno.

Em geral, os tensoativos não-iônicos apresentam maior detergência e menor CMC que os tensoativos iônicos. Além disso, apresentam baixos teores de espuma e perfeita estabilidade química em contato com água dura, ácidos e álcalis.

Solubilidade de tensoativos. Entre os parâmetros físico-químicos que influenciam sensivelmente na solubilidade de tensoativos, a temperatura e a presença de aditivos inorgânicos iônicos são os mais importantes e os mais facilmente encontrados nas situações reais.

Os tensoativos iônicos devem sua solubilidade às interações entre o grupo iônico da molécula e a água. Em geral, estes são resistentes às mudanças de temperatura e bastante solúveis em água, sendo que suas aplicações derivam precisamente destas propriedades.

O pH também tem grande influência sobre a solubilidade dos tensoativos iônicos devido às reações de neutralização que acontecem com este tipo de composto. No caso de produtos aniônicos, uma redução do pH ocasiona diminuição do grau de dissociação e da solubilidade do tensoativo, devido à formação do ácido correspondente não dissociado, que apresenta solubilidade menor. No caso de aminas graxas, sais quaternários de amônio e outros tensoativos catiônicos, a solubilidade é maior para menores valores de pH.

A salinidade da solução é um fator importante na escolha de tensoativos, pois a presença de metais alcalino-terrosos ou de outros íons polivalentes modifica as propriedades dos tensoativos aniônicos, devido à precipitação de seus sais insolúveis.

A solubilidade dos tensoativos não-iônicos depende da hidratação dos grupos etoxilados ou propoxilados (glicóis) da molécula. As interações entre o oxigênio do grupo polar do tensoativo e as moléculas de água (ligações de hidrogênio) são de baixa energia (força de van der Waals), mas em número suficiente para manter a molécula dissolvida. Um aumento de temperatura desestabiliza estas ligações e faz com que a molécula perca sua solubilidade, saindo assim de solução. A temperatura na qual acontece este fenômeno é denominada de ponto de névoa.

Os sais apresentam um efeito marcante sobre o ponto de névoa das soluções de tensoativos não-iônicos. Os eletrólitos, altamente hidratáveis, tendem a reduzir a hidratação dos grupos etoxilados e propoxilados da molécula, diminuindo conseqüentemente as interações entre o oxigênio do grupo polar do tensoativo e as moléculas de água, baixando assim o seu ponto de turvação. Portanto, o incremento da salinidade tende a baixar o ponto de névoa (FUJIMOTO, 1985).

Adsorção do tensoativo na interface gás-líquido. Os tensoativos adsorvem nas interfaces, onde se orientam, alcançando o equilíbrio. A quantidade de moléculas de tensoativo adsorvidas na interface gás/líquido pode ser calculada utilizando-se a equação de Gibbs, apresentada pela Equação 2.3.

$$d\gamma = -R.T.\Gamma.d \text{Ln } C \quad \text{ou} \quad d\gamma = -2,303 R.T.\Gamma.d \text{Log } C \quad (2.3)$$

onde, $d\gamma$ é a variação da tensão superficial em N/m, Γ_i é a concentração em excesso do tensoativo em mol/m², $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

A concentração de tensoativo não-iônico na interface (Γ) pode ser calculada, para soluções diluídas, em temperatura constante, pela Equação 2.4:

$$\Gamma = -\frac{1}{2,303 .R.T} \left(\frac{d\gamma}{d \text{Log} C} \right)_T \quad (2.4)$$

Para soluções de tensoativos iônicos na ausência de outros solutos, a concentração pode ser obtida pela Equação 2.5.

$$\Gamma = -\frac{1}{4,606 .R.T} \left(\frac{d\gamma}{d \text{Log} C} \right)_T \quad (2.5)$$

A partir do valor de Γ pode-se ainda calcular a área ocupada por cada molécula do tensoativo na interface gás/líquido (a_m^s), em angstrom², através da Equação 2.6. O valor da área por molécula na interface fornece informações sobre o grau de empacotamento e a orientação das moléculas de tensoativo adsorvidas.

$$a_m^s = \frac{10^{20}}{\Gamma.N} \quad (2.6)$$

onde, N é o número de Avogadro ($N = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas) – (ROSEN 1989).

O uso de tensoativos na indústria petrolífera. É muito comum o uso de produtos tensoativos na indústria petrolífera. Além de o petróleo conter tensoativos naturais, capazes de estabilizar as emulsões de água em óleo, em todas as operações em que existem duas ou mais fases, deverão ser encontrados tensoativos com aplicações

particulares como, estabilizar ou desestabilizar uma dispersão, uma emulsão ou uma espuma, ou modificar a tensão superficial ou a molhabilidade de um sistema sólido-líquido.

Os tensoativos são também usados na indústria de petróleo como dispersantes de lama e emulsionantes na estimulação de produção, como anticorrosivos e antiespumantes nos fluidos de perfuração e como desemulsificantes no processamento primário de petróleo. No refino, os tensoativos são usados como detergentes e dispersantes em gasolinas e óleos lubrificantes, gelificantes em graxas, antiespumantes em colunas e inibidores de corrosão na maioria dos processos. Os tensoativos também são empregados na recuperação terciária de petróleo.

2.1.1.1 Tensão interfacial ultrabaixa

A tensão interfacial entre o óleo e a água é reduzida pela adição e adsorção do tensoativo na interface. Quanto maior a concentração de tensoativo, menor será a tensão interfacial até atingir a concentração micelar crítica (CMC). Em muitos casos, a tensão interfacial não é suficientemente baixa quando se atinge a CMC, sendo necessária a adição de um co-tensoativo (álcool ou amina de cadeia média) ao tensoativo para promover uma maior redução da tensão interfacial. Uma grande variedade de tensoativos tem sido empregada na formação de microemulsão, incluindo tensoativos aniônicos, catiônicos e não-iônicos. A seleção do produto tensoativo mais adequado para a formação de microemulsão requer a compreensão do comportamento de fase da solução de tensoativo no contaminante.

No caso de tensoativos não-iônicos, do tipo polióxido de etileno, a temperatura é uma variável importante, pois estes são solúveis em água em temperaturas baixas e solúveis em óleo em temperaturas altas. O intervalo de temperatura no qual a solubilidade do tensoativo muda da água para o óleo é chamado de temperatura de inversão de fase (*Phase-Inversion Temperature* ou PIT) e neste ponto, a tensão interfacial torna-se extremamente baixa. Abaixo da PIT tem-se a formação de

microemulsão de óleo em água e acima da mesma se forma uma microemulsão de água em óleo, com uma transição contínua, possivelmente de uma mistura bicontínua de óleo e água, que em baixa concentração de tensoativo pode aparecer como um equilíbrio trifásico, com excesso de óleo (O) e água (A). Cada equilíbrio é designado como do tipo Winsor I (O/A + O), Winsor II (A/O + A) ou Winsor III [(O + A) + O + A].

De acordo com KEGEL *et al* (1999), alguns tensoativos iônicos, especialmente os que apresentam duas cadeias hidrofóbicas não precisam de co-tensoativo para formar microemulsões, pois são capazes de promover sozinhos, reduções pronunciadas de tensão interfacial. O Aerosol OT (AOT), dietilhexilsulfosuccinato de sódio, por exemplo, tem sido usado sem a presença de co-tensoativo.

Tensão interfacial ultrabaixa e alta capacidade de solubilização são duas características desejáveis nos sistemas microemulsionados. ZHOU e RHUE (2000a) demonstraram pela equação de Chun-Huh, que o potencial de solubilização é inversamente proporcional à raiz quadrada da tensão interfacial, como está apresentado na Equação 2.7. Essa equação mostra que a razão de solubilização (volume da fase orgânica solubilizada na microemulsão dividida pelo volume de tensoativo utilizado) aumenta na medida em que a tensão interfacial é reduzida, sendo impossível ter-se uma alta solubilização com alta tensão interfacial.

$$S = \sqrt{\frac{c}{\delta}} \quad (2.7)$$

onde, δ é a tensão interfacial (mN/m); c é uma constante igual a 0,3 mN/m para hidrocarbonetos e compostos organo-clorados; S é a razão de solubilização, ou seja, a razão entre o volume da fase contaminante solubilizada e o volume de tensoativo utilizado (mL/mL).

2.1.1.2 Comportamento de fase das microemulsões

O comportamento de fase das microemulsões é caracterizado pela existência de muitas fases em equilíbrio, cada uma apresentando uma estrutura particular. As microemulsões foram classificadas por Winsor como sistemas complexos onde as fases micelares estão em equilíbrio com o excesso de água, óleo ou ambos. Nesses sistemas a classificação de Winsor está dividida em quatro categorias, segundo MOULIK e PAUL (1998):

1. microemulsão de óleo em água (O/A) em equilíbrio com excesso de óleo (Winsor tipo I);
2. microemulsão de água em óleo (A/O) em equilíbrio com excesso de água (Winsor tipo II);
3. microemulsão de O/A e A/O em equilíbrio com excesso de óleo e água simultaneamente (Winsor tipo III);
4. fase única homogênea de microemulsão O/A ou A/O (Winsor tipo IV).

Nos sistemas de Winsor tipo III a tensão interfacial entre a fase de microemulsão, também conhecida como fase intermediária, e o excesso das fases óleo e água, é extremamente baixa, muito menor do que nas regiões de Winsor tipo I, II e IV. Devido à tensão interfacial ultrabaixa das microemulsões de fase intermediária e a alta eficiência de deslocamento do óleo do meio poroso, elas têm sido empregadas tanto na recuperação melhorada de petróleo como na remediação de aquíferos contaminados via mobilização do contaminante. Sistemas de fase intermediária são difíceis de se projetar em campo devido ao número relativamente grande de parâmetros requeridos para sua otimização (salinidade, concentração do produto e condições geoquímicas do aquífero). A utilização de microemulsões de Winsor tipo I tem sido proposta por vários pesquisadores, pois apresentam como vantagem uma alta capacidade de solubilização (não tão alta como o de fase intermediária – Winsor tipo III) requerendo, no entanto, baixas concentrações de aditivos químicos.

De acordo com FIORENZA *et al.* (2000), a remediação com microemulsões

Winsor tipo I é menos eficiente que aquela com Winsor tipo III. HARWELL *et al.* (1999) acrescenta que o motivo principal de utilizar a Winsor tipo I em vez da Winsor tipo III na remediação de aquíferos contaminados com hidrocarbonetos pesados está na migração descontrolada do contaminante mobilizado em decorrência da densidade e da heterogeneidade do aquífero.

Segundo OVERBEEK *et al.* (1987), o comportamento de fase das microemulsões pode ser representado como microemulsões com gotas esféricas de óleo em água e de água em óleo (Winsor tipo I e II) com uma transição contínua entre estes dois tipos extremos. Na região de transição bicontínua as estruturas presentes não são necessariamente ordenadas. Isto é ilustrado na Figura 2.3 pela classificação de equilíbrio das microemulsões descritas por Winsor. Além disso, outras estruturas ordenadas (lamelares, hexagonais e cúbicas) também são observadas nos diagramas de fases. O estudo termodinâmico das microemulsões promove a compreensão da estabilidade e do equilíbrio de fase desses sistemas multicomponentes.

SHAH (2002) descreveu que a transição entre os diferentes tipos de equilíbrios de Winsor pode ocorrer por:

- aumento da salinidade;
- redução do tamanho da cadeia de óleo;
- aumento da concentração de álcool;
- redução da temperatura para tensoativos aniônicos;
- aumento da temperatura para tensoativos não-iônicos;
- aumento da concentração total de tensoativo;
- aumento da razão tensoativo/óleo;
- aumento do peso molecular do tensoativo.

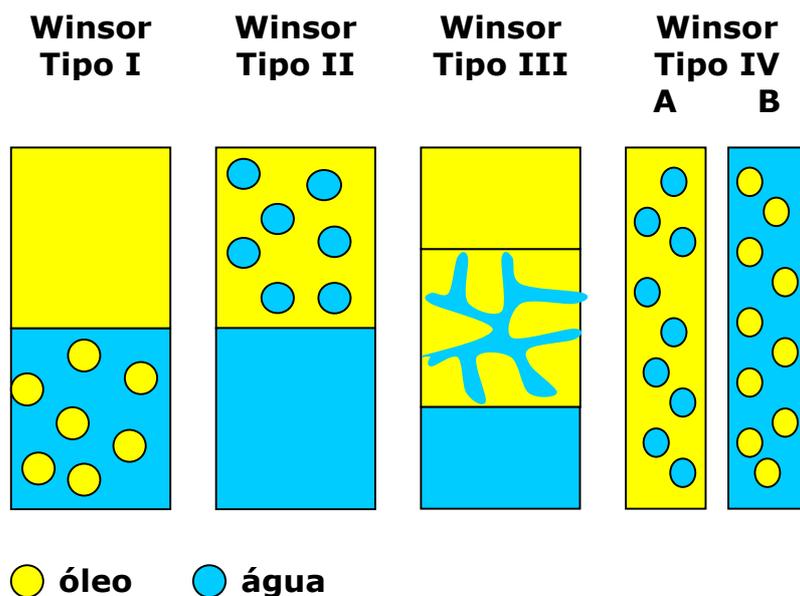


Figura 2.3 Comportamento de fase das microemulsões descritas por Winsor: tipo I (microemulsão de óleo em água (O/A) em equilíbrio com óleo), tipo II (microemulsão de água em óleo (A/O) em equilíbrio com a água), tipo III (microemulsão de O/A e A/O em equilíbrio com óleo e água) e tipo IV (fase única homogênea de microemulsão água em óleo (A) ou de óleo em água (B) - MOULIK e PAUL (1998).

2.1.1.3 Diagrama de fases das microemulsões

Os diagramas de fases das microemulsões são muito importantes para predizer o comportamento das fases água e óleo na presença de tensoativo e co-tensoativo. Diagramas pseudoternários são usualmente construídos, quando se tem mais de três constituintes, considerando-se o tensoativo mais o co-tensoativo como um dos pseudocomponentes e a fase aquosa e a fase óleo como os demais componentes. O estudo do comportamento de fase é a base para a investigação das microestruturas de microemulsões, estando diretamente relacionado às propriedades de seus constituintes e às variações de pressão e de temperatura. Dependendo do tipo de microemulsão têm-se diferentes tipos de diagramas.

No diagrama ternário da Figura 2.4 é apresentada a grande variedade de microestruturas das microemulsões em um sistema óleo-água-tensoativo.

Os sistemas microemulsionados têm sido estudados sob muitos aspectos, sendo

dada maior atenção aos diagramas de fase (MARTEL e GÉLINAS, 1993, GOEL, 2000, HELLWEG, 2002) e aos fatores que afetam a formação de microemulsão (PODZIMEK e FRIBERG, 1980, BAVIERE *et al.*, 1981, CHIU e KUO, 1992, KUNIEDA e OZAWA, 1998, ZHOU e RHUE, 2000b). Na maioria desses estudos estão sendo usados compostos organoclorados como contaminantes orgânicos e contaminantes modelo como o dodecano.

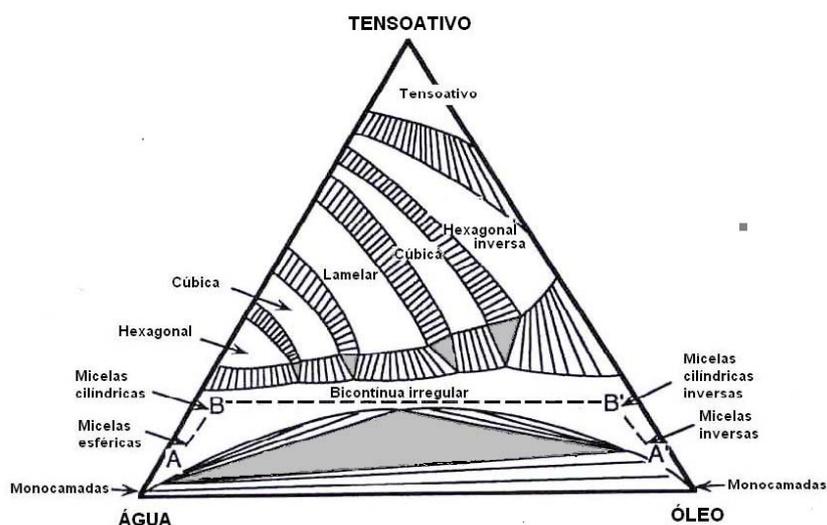


Figura 2.4 Ilustração da grande variedade de microestruturas em um sistema ternário água-óleo-tensoativo de microemulsão (STOKES e EVANS, 1997).

2.1.2 Microestrutura das microemulsões

As estruturas internas das microemulsões são complexas e variadas. Em princípio pode-se distinguir entre uma microestrutura em que o tensoativo forma um filme entre a água e óleo (monocamada), como em gotas e micelas, e outras em que o tensoativo forma camadas emparelhadas com domínios que se estendem por distâncias macroscópicas (camadas bicontínuas), como pode ser observado na Figura 2.5. Segundo LINDMAN e FRIBERG (1999), a estrutura bicontínua da microemulsão tem atraído muitos interesses e estimulado muitos trabalhos teóricos.

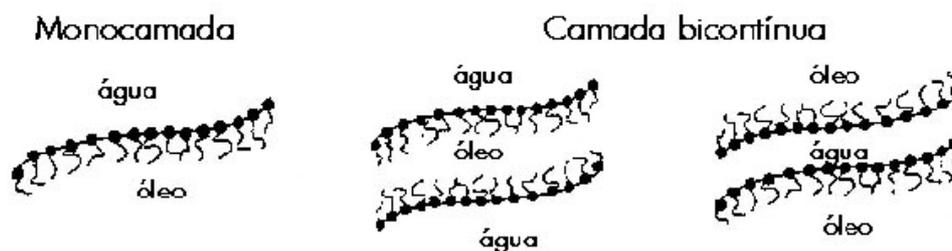


Figura 2.5 Dois casos distintos dos sistemas tensoativo-óleo-água, filmes de tensoativos não correlacionados (monocamada) e filmes de tensoativos em camadas contínuas – (LINDMAN e FRIBERG, 1999).

Entre os modelos estruturais propostos, alguns autores consideram o óleo e a água como glóbulos rígidos com uma transição rápida entre eles. Outros autores descrevem que as camadas alternadas de água, tensoativo e hidrocarbonetos formam uma estrutura lamelar, enquanto que outros propõem um arranjo aleatório da parte hidrofóbica e hidrofílica na forma de poliedro. De acordo com Scriven, a estrutura interna da microemulsão é uma rede tridimensional complexa com hidrocarboneto e água, conectados em três dimensões. Uma estrutura aleatória com curvaturas variadas foi proposta por FRIBERG e BOTHOREL (1987). Acredita-se também que o tensoativo em baixas concentrações reside na região interfacial entre os domínios de água e óleo. Com a incorporação de quantidades macroscópicas de tensoativo o sistema torna-se anisotrópico, gerando estruturas globulares ou tubulares (MOULIK e PAUL, 1998). Muitos trabalhos têm sido divulgados para a compreensão da microestrutura da microemulsão, entre eles estão: SJOBLÖM *et al.* (1996) e HELLWEG (2002).

O grande interesse por microemulsões exigiu o desenvolvimento de técnicas analíticas sofisticadas capazes de avaliar a microestrutura e as interações moleculares em detalhes. Progressos significativos foram alcançados na descrição teórica desses sistemas. Assim, técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN), espalhamento dinâmico de luz, espalhamento de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (MET) têm sido muito usadas na caracterização microestrutural das microemulsões (KUMAR e MITTAL, 1999). Outros métodos,

como condutividade térmica, reologia, tensão interfacial, absorção ultra-sônica, espectroscopia de infravermelho, calorimetria entre outros, são empregados freqüentemente para a compreensão físico-química das microemulsões. A técnica de espalhamento de luz tem sido empregada na caracterização de microemulsões para obter informações sobre o tamanho de gotas e suas interações (CAZABAT e LANGEVIN, 1981, FLETCHER e MORRIS, 1995, CHIU e KUO, 1999, MICHEL *et al.*, 2000, VELAZQUEZ *et al.*, 2001).

Nos últimos anos foram obtidos progressos notáveis na compreensão do comportamento de fase e dos processos estruturais das microemulsões. Entretanto, existem ainda muitos pontos que precisam ser entendidos (HELLWEG, 2002).

2.1.3 Mecanismo de solubilização

Na Figura 2.6 são apresentados os mecanismos da solubilização aquosa, solubilização micelar e microemulsificação para comparação desses três fenômenos na solubilização de um contaminante. Na solubilização aquosa, moléculas individuais do contaminante dissolvem-se em água (Figura 2.6a). Na presença de micelas de tensoativo a solubilização é melhorada, pois os constituintes do contaminante são retirados da solução aquosa e permanecem no interior das micelas, em concentrações de tensoativo maiores que a CMC (Figura 2.6b). A microemulsão, pela grande redução da tensão interfacial, é capaz de encapsular minúsculas gotas do contaminante (Figura 2.6c). A capacidade de solubilização da microemulsão é, em geral, muito superior à da solubilização micelar (JAWITZ *et al.*, 2000).

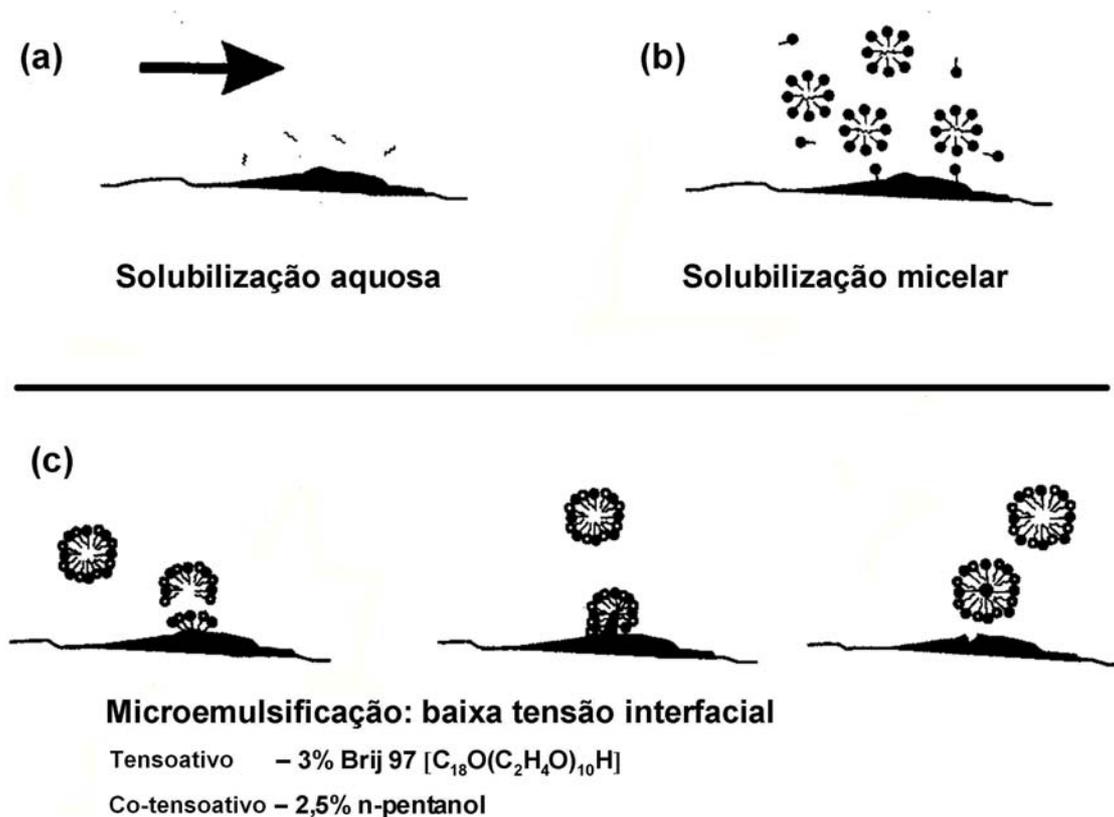


Figura 2.6 Comparação entre (a) solubilização aquosa, (b) solubilização micelar e (c) microemulsificação. Os círculos sólidos indicam as moléculas de tensoativo, os círculos abertos, as moléculas de co-tensoativos e a área irregular, as moléculas do contaminante (JAWITZ *et al.*, 2000).

Em relação à solubilização, sabe-se que a solubilidade de compostos orgânicos em água pode ser aumentada pela presença de produtos hidrótopos. Hidrótopos são moléculas orgânicas altamente solúveis em água, que em altas concentrações, são capazes de solubilizar uma grande variedade de compostos lipofílicos. A estrutura química dos hidrótopos é bastante similar à dos tensoativos, pelo fato de as moléculas apresentarem um grupo hidrofílico e um hidrofóbico, mas diferem dos tensoativos no grupo hidrofóbico, que é geralmente curto, cíclico e/ou ramificado (ROSEN, 1989).

BALASUBRAMANIAN *et al.* (1989 e 1993) estudaram o comportamento de agregação de hidrótopos em soluções aquosas, compararam o comportamento do hidrótopo com o dos produtos tensoativos e observaram que a hidrotropia difere da solubilização micelar de compostos orgânicos em água por tensoativos, do

“*salting-in*” e da co-solvência, tanto em magnitude quanto em forma. A solubilização hidrotrópica é maior e mais seletiva que as demais técnicas de solubilização. Além disso, a concentração de hidrotropo deve ser suficientemente alta para haver a formação de agregados moleculares. O hidrotropo é capaz de romper a estrutura líquida cristalina e produzir uma região de solubilidade isotrópica líquida, sendo assim capaz de aumentar a solubilidade de compostos hidrofóbicos.

A caracterização do hidrotropo em solução e seu mecanismo de atuação não estão ainda muito claros. Segundo FRIBERG *et al.* (1994), os hidrotropos apresentam duas funções principais: são usados como agentes solubilizantes, promovendo uma alta solubilização de compostos orgânicos, e como “agentes de acoplamento”, capazes de prevenir a separação de fases de sistemas solubilizados em água. Como “agente de acoplamento”, supõe-se que o composto associe o óleo à água pela união dos compostos solúveis em óleo com os solúveis em água. A ação de acoplamento do hidrotropo é decorrente da desestabilização de fase líquida cristalina, causando a transição da fase líquida lamelar para a fase líquida bicontínua isotrópica (GUO *et al.*, 1996). Alguns exemplos de hidrotropos são os sais orgânicos aniônicos, como o benzoato de sódio e salicilato de sódio e os não-iônicos, catecol e resorcinol.

Como descrito anteriormente, soluções aquosas de tensoativos não-iônicos tornam-se turvas com o aquecimento, em uma temperatura conhecida como ponto de névoa, onde ocorre a separação da solução em duas fases, em decorrência da desidratação dos grupos polares com a aplicação do calor. A separação de fases é reversível, e com o resfriamento da mistura, à temperatura abaixo do ponto de névoa, as duas fases desaparecem, formando uma solução límpida novamente. Com o aumento da temperatura o crescimento micelar causa a formação de partículas tão grandes que a solução torna-se visivelmente turva. A temperatura na qual ocorre o ponto de névoa depende da estrutura do tensoativo. Produtos hidrotropos podem aumentar ou diminuir a temperatura do ponto de névoa decorrente da interação soluto-solvente.

O efeito de produtos hidrótropos sobre o número de agregação e no comportamento de fase de soluções de tensoativos foi avaliado por MANSUR *et al.* (1999), SILVA *et al.* (1999) e ROY e MOULIK (2002). Recentemente, GONZÁLEZ *et al.* (2000) avaliou a interação entre um produto hidrótropo e um tensoativo e verificou que as interações entre eles são complexas e dependem da concentração dos componentes em solução, afetando o ponto de névoa e a CMC do tensoativo.

Para medir a hidrotropicidade de um produto são empregados métodos capazes de avaliar a quantidade de hidrótropo necessária para tornar límpida uma solução de tensoativo, a modificação de viscosidade de formulações de tensoativos e a capacidade de solubilização de compostos orgânicos.

2.1.4 Aplicações das microemulsões

Algumas características das microemulsões, como a formação espontânea, aparência límpida, estabilidade termodinâmica e baixa viscosidade, tornaram esses sistemas atrativos e convenientes para muitas aplicações. O uso difundido e o interesse em microemulsões são baseados principalmente na alta capacidade de solubilização de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos, na sua grande área interfacial e na tensão interfacial ultrabaixa. Para sua preparação é requerida baixa energia, pois sua formação é espontânea e as suas características podem ser controladas pela temperatura e salinidade. Sua isotropia não é apenas uma propriedade estética de interesse para produto de consumo, mas também permite várias aplicações na área de fármacos, alimentos, cosméticos, agro-química e corantes têxteis. Todas essas características fazem com que as microemulsões tenham aplicações também na recuperação melhorada de petróleo (COSTE e GRANGETTE, 1979, PILLAI *et al.*, 1999, SHAH, 2002), na extração de compostos orgânicos (DESNOYERS *et al.*, 1983, OUYANG *et al.*, 1995, OUYANG *et al.*, 1996, MARTEL e GÉLINAS, 1996, BONKHOFF *et al.*, 1997, DIERKES *et al.*, 1998, OLDFIELD, 2000, SABATINI *et al.*, 2000, OUYANG *et al.*, 2002), em sínteses químicas, em reações de polimerização, no preparo de

nanopartículas e ainda na solubilização de compostos tóxicos visando a proteção do meio ambiente (GARTI *et al.*, 2004). A aplicação da microemulsão na extração de contaminantes orgânicos foi estudada usando hidrocarbonetos modelo, organoclorados e gasolina como fase óleo. Entretanto, o emprego de microemulsão para remover as frações pesadas do petróleo, como asfaltenos e resinas, ainda não foi investigado.

Estudos do emprego de microemulsões na quebra de emulsões de petróleo e em conjunto com o diesel no desenvolvimento de combustíveis alternativos (DANTAS *et al.*, 2001a e 2001b) também estão sendo realizados. Neste contexto, a pesquisa em microemulsões tem sido estimulada principalmente pelo seu grande potencial de aplicação.

2.2. TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

A incorporação de resíduos sólidos e líquidos ao solo põe em risco a qualidade do solo, da água subterrânea e da água superficial, limitando o seu uso e constituindo um grande risco de toxicidade para a saúde humana. São diversas as atividades econômicas responsáveis por situações mais ou menos graves de locais contaminados, salientando-se as indústrias e o armazenamento de substâncias perigosas e combustíveis.

O estabelecimento de estratégias de recuperação de uma área contaminada constitui um aspecto de grande importância em matéria de contaminação de solos. A prevenção da contaminação é dependente de uma gestão industrial adequada referente ao depósito dos resíduos e manuseio ou armazenamento de substância perigosa, incluindo o transporte à distância. Para a definição da tecnologia de tratamento mais adequada para uma área contaminada é necessária a caracterização prévia do solo para identificar os contaminantes presentes e suas propriedades físicas e químicas.

Em geral, a remediação de uma área contaminada por compostos orgânicos pode

ser feita por tratamento *in-situ*, no local da contaminação, ou *ex-situ*, quando os solos são extraídos e transportados para uma central de tratamento ou imobilizados e confinados se não puderem ser tratados. O tratamento do solo pode ser químico, físico ou biológico, individualmente ou de modo combinado.

O tratamento químico pode envolver várias técnicas – desde a simples lavagem do solo com água (elutriação) até processos mais complexos envolvendo produtos químicos capazes de degradar, fixar, neutralizar ou soltar as substâncias perigosas. Os tratamentos físicos são pouco evoluídos – incluem processos de aquecimento que provocam a degradação térmica, vaporização e destilação de componentes orgânicos. Os tratamentos biológicos necessitam da atuação de microrganismos capazes de decompor um contaminante orgânico específico e são conhecidos como bio-remediação.

O tratamento dos solos por lavagem química tem se mostrado como uma técnica de remediação bastante eficiente. Nesse tratamento o contaminante é dissolvido na solução de lavagem e, conseqüentemente, dessorvido da fase sólida. A lavagem química com água é facilmente aplicada em solos que apresentam tamanhos grandes de grãos, como a areia, podendo se tornar mais difícil em solos com grandes quantidades de silte. Somente contaminantes polares, que são solúveis em água, podem ser remediados por esta técnica. Com a adição de produtos tensoativos a solubilização de contaminantes não-polares é melhorada em decorrência da redução da tensão interfacial e da modificação da molhabilidade do solo.

Microemulsões, conhecidas como excelentes solventes para contaminantes orgânicos polares e apolares, intensificam as vantagens das soluções de tensoativos. Uma diferença importante entre a lavagem do solo com solução de tensoativo e microemulsão é a solubilidade adicional do contaminante na fase óleo da microemulsão. Além disso, essa técnica não está limitada à areia contaminada, podendo ser aplicada em solos contendo teores de silte e de argila. Nesse processo de extração, a amostra a ser limpa e a microemulsão são intensivamente misturadas e o contaminante passa das partículas sólidas para a microemulsão (BONKHOF

et al., 1997).

Além das técnicas descritas, muitas outras podem ser empregadas na remediação de solos contaminados, como: bio-remediação melhorada, *landfarming*, biopilha, bio-reator, fito-remediação, bioventilação, *air sparging*, extração de vapor de solo, paredes de lama, incineração/processos térmicos, solidificação/estabilização e a atenuação natural (SEABRA *et al.*, 1999). A eficiência das técnicas de bio-remediação tende a ser significativamente reduzida na medida em que a profundidade do solo aumenta, uma vez que diminui a disponibilidade de nutrientes e oxigênio, elementos vitais para o processo.

A definição do tipo de estratégia de remediação de um local e a forma da sua aplicação é essencialmente efetuada em função da utilização posterior que se pretende dar ao solo, uma vez que o tipo de uso do local condiciona os níveis de contaminação considerados aceitáveis. As exigências para a utilização do solo em uma área industrial são muito menos rigorosas do que aquelas onde o solo é empregado na agricultura, por exemplo. No processo de decisão há também vários outros fatores para considerar, entre eles: a quantidade e o tipo de contaminante, a capacidade tecnológica e econômica do projeto; a vulnerabilidade do local em termos ecológicos; a concentração natural de elementos considerados poluentes nos solos; a proximidade de habitações e o grau de contaminação da área envolvente (API, 1996).

2.3 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE SOLOS

Tendo em vista o interesse na remediação de solos contaminados, é importante descrever que os materiais do solo variam de sedimentos não consolidados, como, por exemplo, areias e argilas, a rochas consolidadas. Os sedimentos não consolidados soltam os materiais como resultado de erosão ou desgaste das rochas e podem ser transportados por grandes distâncias pelo vento, água ou gravidade. Esses sedimentos podem variar em tamanho, de partículas microscópicas a rochas extremamente grandes.

O termo rocha consolidada inclui rochas sedimentares que foram endurecidas através de

cimentação natural (xisto, pedra calcárea, arenito), rochas ígneas que cristalizaram de um estado fundido (granito, basalto) e rochas metamórficas que re-cristalizam a alta temperatura e pressão (ardósia, gnaisse, mármore).

A classificação dos solos está relacionada ao tamanho das partículas que os compõem. De acordo com a granulometria, os solos são classificados em argilas, siltes, areia (finas, médias e grossas) e pedregulhos ou cascalhos. Em geral, os solos são compostos de areia, silte ou argila e raramente um solo é constituído na sua totalidade por um material de uma única granulometria. Desta maneira, os solos são classificados de acordo com o elemento predominante.

Os grãos acham-se reunidos de modo a se tocarem entre si, deixando espaços vazios, chamados de poros do solo. Esses poros são preenchidos por ar ou água, atuando como reservatório da água no subsolo. Há, portanto três fases constituintes do solo: sólida, líquida e gasosa. Os volumes relativos ocupados por estas três fases são V_s , V_l , V_g , em um volume total (V) de amostra e V_v é o volume dos poros do solo, também chamado de “volume dos vazios”. Em qualquer tipo de formação geológica, os poros são caracterizados pela forma, tamanho e distribuição.

As duas propriedades físicas dos solos/subsolo que mais afetam o movimento do fluido são a porosidade e permeabilidade. Porosidade (n), ou porosidade total se refere à razão entre o volume do poro (V_v) e o volume total do material (V) e é expressa, em porcentagem, pela Equação 2.8. A porosidade é dependente do tamanho, formato, distribuição e do grau de compactação das partículas minerais e pode ser definida como a capacidade do solo em armazenar um fluido.

$$n = \frac{V_v}{V} * 100 \quad (2.8)$$

A porosidade de sedimentos não consolidados com partículas de tamanhos iguais será maior que a porosidade de sedimentos que contêm partículas de tamanhos variáveis. No último caso, as partículas menores preenchem os espaços entre as partículas maiores.

A porosidade também é afetada pelo formato e orientação dos grãos. Grãos esféricos têm porosidade menor que partículas de outros formatos, como folhas ou barras. Algumas partículas de argila, por exemplo, tendem a não empacotar firmemente, podendo apresentar alta porosidade total. As faixas de porosidade de alguns sedimentos consolidados e não-consolidados estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2

Valores de porosidade de sedimentos não-consolidados e consolidados (CHIOSSI, 1987).

Sedimentos não consolidados	Porosidade (%)	Sedimentos consolidados	Porosidade (%)
Argila	45-55	Arenito	5-30
Silte	35-50	Rocha calcárea	1-20
Areia	25-40	Xisto	0-10
Cascalho	25-40	Rochas sólidas	<1

A permeabilidade é definida como a medida da facilidade de percolação de um fluido no solo, com uma certa velocidade em um determinado espaço de tempo. O valor da permeabilidade depende da interligação dos poros, das fraturas das rochas e da granulometria do grão. Pode-se verificar que cascalhos puros e areias grosseiras apresentam permeabilidade elevada, ao contrário das argilas, dotadas de elevada porosidade, mas de pequena permeabilidade, que não permite a passagem de água, retida nos interstícios por forças de atração capilar e de absorção (CHIOSSI, 1975).

A unidade de permeabilidade mais utilizada é o Darcy. Um dado material poroso terá a permeabilidade equivalente a 1 Darcy se um diferencial de pressão de 1 atm produzir uma vazão de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ para um líquido com viscosidade de 1 cP (10^{-2} g/cm.s) através de um cubo de lado igual a 1 cm. A equação de Darcy, apresentada pela Equação 2.9, permite calcular a permeabilidade de um dado meio poroso desde que a vazão do fluido seja suficientemente baixa e unidirecional (DULLIEN, 1992).

$$K = \frac{Q \cdot \eta \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (2.9)$$

onde, K é a permeabilidade do meio poroso (Darcy); Q é a vazão do fluido (cm^3/s); η é a viscosidade absoluta (cP); L é o comprimento do meio poroso (cm); A é a área do meio poroso (cm^2) e ΔP é o diferencial de pressão (atm).

2.3.1 Molhabilidade do solo

A molhabilidade de um sólido à água ou ao óleo é definida pela medida do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida, em um sistema sólido-líquido-ar. Em 1805, Thomas Young descreveu o equilíbrio das três fases, sólida, líquida e vapor, quando uma gota de um líquido foi colocada sobre uma superfície sólida, representada na Figura 2.7, resultando em uma equação de equilíbrio interfacial denominada de equação de Young, apresentada pela Equação 2.10.

$$\gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} \quad (2.10)$$

onde, γ_{LA} é a tensão líquido-ar; γ_{SA} é a tensão sólido-ar; γ_{SL} é a tensão sólido-líquido; θ é o ângulo de contato de equilíbrio.

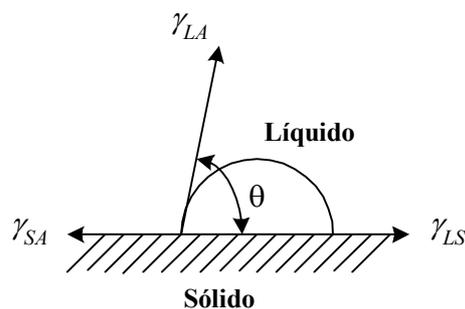


Figura 2.7 Representação da gota de um líquido sobre uma superfície sólida, para dedução da equação de Young no sistema sólido (S), líquido (L) e ar (A), em função da tensão interfacial (γ).

Pela equação de Young é possível determinar o ângulo de contato de equilíbrio interfacial e assim avaliar a molhabilidade de uma superfície. As superfícies nas quais a água não se espalha formando-se um ângulo de contato $\geq 90^\circ$ são geralmente denominadas superfícies “hidrofóbicas” ou “não-molháveis”, enquanto que superfícies “hidrofílicas” ou “molháveis” apresentam ângulo de contato $< 90^\circ$. A possibilidade de molhar a superfície depende das forças coesivas do líquido e das interações entre a superfície sólida e o líquido.

Normalmente, a molhabilidade de uma superfície é avaliada pelas medidas do ângulo de contato de avanço e de retrocesso do líquido. Os ângulos de contato de avanço ou retrocesso são obtidos aumentando ou diminuindo o tamanho da gota, forçando o menisco do líquido a avançar ou diminuir sobre a superfície sólida. É importante evitar a vibração e a distorção da gota durante a mudança de volume. A diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de retrocesso é denominada de histerese do ângulo de contato. A presença de impurezas, a rugosidade da superfície e a heterogeneidade química são os fatores principais que causam a histerese do ângulo de contato.

Os três métodos mais empregados para medir o ângulo de contato são o da gota séssil (*sessile drop*), da bolha retida (*Captive bubble*) e da placa de Wilhemy. No método da gota séssil, uma gota do líquido é colocada sobre uma superfície sólida com auxílio de uma micro-seringa. A gota é então observada por um microscópio e o resultado do ângulo de contato é medido em um goniômetro. Na técnica da gota retida, uma bolha de ar ou uma gota de líquido é colocada em uma superfície imersa em um meio líquido por uma agulha em forma de U. Os ângulos de avanço e de retrocesso são medidos da mesma forma que no método da gota séssil. Na técnica da placa de Wilhemy os ângulos de avanço e retrocesso são calculados a partir da força exercida pela amostra quando a placa é imersa no líquido. O equipamento típico usado nessa análise é composto por uma micro-balança e um estágio móvel em que o líquido está contido (GARBASSI *et al.*, 1994). O efeito do tamanho da gota e da rugosidade da superfície nas medidas de ângulo de contato foi avaliado por DRELICH *et al.* (1996), empregando os métodos da gota séssil e da bolha retida.

Muitas técnicas de determinação da molhabilidade de partículas são realizadas por medidas indiretas da molhabilidade, a exemplo dos métodos amplamente difundidos de ascensão capilar, desenvolvido por WASHBURN (1921) e de compactação de partículas em tabletes, desenvolvido por ZOGRAFI e TAM (1976). BUCKTON *et al.* (1986) e SOLOMON e HAWTHORNE (1991) indicam a técnica de absorção/adsorção de vapores como método indireto para a determinação da molhabilidade de partículas. Nessa técnica as partículas são classificadas pela sua habilidade em absorver/adsorver compostos polares ou apolares sob a forma de vapor.

Segundo ROSEN (1989), a técnica de molhabilidade por imersão é empregada para medir a molhabilidade de partículas em um líquido e classificar produtos particulados de diferentes hidrofílicidades. Nesse método, ajusta-se a tensão superficial da fase líquida de forma que as partículas a serem avaliadas se mantenham inicialmente na interface gás-líquido. As partículas são colocadas sobre a interface gás-líquido de soluções com tensão interfacial decrescente e à medida em que a tensão superficial é reduzida, algumas partículas começam a imergir na fase líquida. Dois parâmetros podem ser obtidos a partir do emprego dessa técnica: tensão superficial crítica, que corresponde à tensão superficial em que o maior número de partículas afundam na fase líquida, e a tensão superficial máxima, que equivale à tensão superficial onde nenhuma partícula permanece mais suspensa na fase líquida. Geralmente, utiliza-se a água deionizada como fase líquida e adições lentas de metanol ou etanol para alterar a tensão superficial. Na Figura 2.8 pode-se observar a representação do equilíbrio entre a partícula e a fase líquida.

A profundidade de imersão do sólido no líquido é determinada pelo ângulo de contato, quanto menor o valor de θ , maior será a profundidade de imersão. No entanto, quando $\theta = 0^\circ$, a imersão é completa.

Mais recentemente, novas técnicas para a determinação da molhabilidade de partículas têm sido aperfeiçoadas, a exemplo da balança de Langmuir (CLINT e TAYLOR, 1992 e CLINT e QUIRKE, 1993) e da microscopia de força atômica (DUCKER *et al.*, 1994).

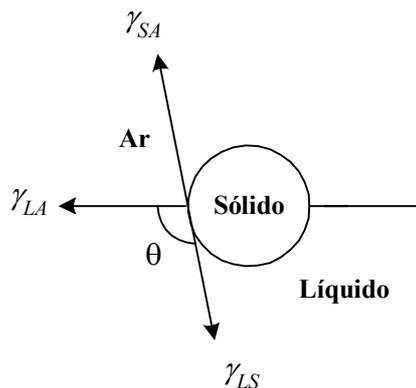


Figura 2.8 Representação do ângulo de contato de um sólido parcialmente imerso em um líquido pela técnica de molhabilidade por imersão no sistema sólido (S), líquido (L) e ar (A).

BACHMANN *et al.* (2000) apresentaram como técnica de determinação do ângulo de contato de partículas do solo, a adição de forma homogênea de uma fina camada de partículas sobre a superfície de uma fita adesiva tipo dupla-face. O excesso de partículas é removido e gotas de água deionizada são cuidadosamente adicionadas sobre o filme de partículas aderido à fita adesiva. O ângulo de contato das partículas é medido utilizando-se o método da gota séssil. Segundo os autores, os valores de ângulo de contato observados com solos de diferente molhabilidades e faixas de tamanho de partícula, apresentaram elevada reprodutibilidade e boa correlação.

A determinação da molhabilidade de partículas é muito importante em vários processos industriais. O tipo de aplicação requerida e as características das partículas irão definir o melhor método de avaliação. Deve-se acrescentar que quando o meio poroso é contaminado pela fase oleosa, a alteração de molhabilidade das partículas afeta imediatamente a pressão capilar e permeabilidade relativa do solo.

2.4 CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA DE SOLOS POR PETRÓLEO

A contaminação de solos por compostos orgânicos, frequentemente hidrocarbonetos de petróleo e organoclorados, é um problema mundial e de grande

importância ambiental. Portanto, evitar a contaminação e destruir ou remover os poluentes resultantes de atividades passadas devem ser ações prioritárias.

O petróleo é uma mistura complexa de ocorrência natural formada por diversos componentes orgânicos e inorgânicos; entre os compostos orgânicos encontram-se principalmente hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. As propriedades físicas e termodinâmicas e o comportamento de uma mistura desse tipo dependem principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas desses constituintes e das condições termodinâmicas nas quais ela se encontra. Essa mistura de hidrocarbonetos é composta de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre, combinados de modo infinitamente variável. O enxofre ainda pode estar presente na forma inorgânica: H_2S e enxofre elementar. De uma forma geral, os compostos que não são hidrocarbonetos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

O processo de refino fraciona o petróleo, por destilação e craqueamento, para transformá-lo em derivados. Refinar petróleo significa, portanto, separar as frações, processá-las e transformá-las em produtos com propriedades padrões, específicas para a comercialização. Neste processo também são produzidos compostos puros chamados de produtos petroquímicos, que incluem benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX), hexano e butano, usados como solvente, matéria-prima para a indústria química, ou em mistura com combustível (API, 1996).

2.4.1 Derivados de petróleo

Os hidrocarbonetos de petróleo são derivados do óleo cru, sendo refinados por destilação fracionada e craqueamento. Os produtos de petróleo refinados são misturas de centenas de compostos que podem ser classificados pela composição e propriedades físicas nos seguintes grupos:

- Gasolina;
- Destilados médios: diesel, querosene, combustíveis de jato e óleo combustível leve;
- Combustível pesado e óleo lubrificante;
- Asfalto e piche;
- Coque.

Gasolina. é uma mistura de hidrocarbonetos de petróleo com aditivos químicos, como o álcool (etanol) e o metil terc-butil éter (MTBE). Os aditivos são adicionados para melhorar o desempenho do combustível e a longevidade dos motores, assim como reduzir o desgaste, a formação de espuma e a oxidação. Os componentes químicos da gasolina apresentam baixos pesos moleculares, tendo entre 4 e 10 átomos de carbono por molécula. O baixo peso molecular resulta em baixa viscosidade, alta volatilidade e solubilidade moderada em água. Podem estar presentes compostos alifáticos ou aromáticos. Os compostos alifáticos incluem etano, propano, butano, pentano, hexano e heptano, enquanto que os compostos aromáticos, freqüentemente encontrados são benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). Devido à alta volatilidade, solubilidade e biodegradabilidade, os compostos de BTEX são um indicador útil da migração de hidrocarbonetos no subsolo. Por outro lado, o álcool e o metil-terci-butil éter (MTBE), que são freqüentemente usados em gasolinas para aumentar a octanagem, se dissolvem na água subterrânea e se movem rapidamente. Como o MTBE não é biodegradável, o processo de remediação torna-se muito difícil.

Destilados médios. Esses tendem a ser mais densos, menos voláteis, menos móveis e menos solúveis em água que a gasolina. Entre eles estão o diesel, querosene e óleos combustíveis leves. A maioria dos componentes individuais de hidrocarbonetos, incluídos nesta categoria, contém entre 9 e 20 átomos de carbono. Compostos aromáticos leves, como o BTEX, são encontrados somente como traços de impureza nos destilados médios. Os óleos combustíveis leves podem ser frações de petróleo, resíduos de destilados de refino, petróleo cru, ou uma mistura destes materiais.

Óleo combustível pesado e óleo lubrificante. São semelhantes em composição e características aos destilados médios e contêm quantidades mais altas de hidrocarbonetos pesados. Estes tipos de combustíveis e lubrificantes são relativamente viscosos e insolúveis na água subterrânea e, geralmente, são relativamente imóveis no subsolo. Muitos dos compostos encontrados nos óleos combustíveis pesados têm mais que 14 átomos de carbono, alguns têm mais do que 30 átomos de carbono.

Asfalto e coque. Estão presentes no resíduo recolhido na destilação das frações mais pesadas do petróleo e são constituídos basicamente por hidrocarbonetos aromáticos. Nesses hidrocarbonetos aromáticos estão incluídos as resinas e os asfaltenos, que são compostos de estrutura complexa policíclica aromática ou nafteno-aromática, contendo átomos de S, N, O e metais. Tais compostos apresentam elevados peso e tamanho molecular. As resinas, comparativamente aos asfaltenos, apresentam núcleo aromático de menor tamanho e número de anéis condensados, o que reduz a possibilidade de ligações intermoleculares. Como conseqüência, elas apresentam menor peso e tamanho molecular e menor relação carbono/hidrogênio que os asfaltenos, por apresentarem menor agregação entre as moléculas. As resinas não são estáveis, se decompondo sob a ação da luz solar.

Os asfaltenos são conhecidos como tensoativos naturais do petróleo, formados predominantemente por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, contendo em menor proporção, grupos funcionais ácidos e metais complexados. A composição dos asfaltenos depende da origem do petróleo e do método de extração pelo qual foi obtido. Alguns fenômenos são atribuídos à atividade superficial dos asfaltenos, como a capacidade de formar partículas em suspensão durante a produção e operações de refino, a adsorção sobre sólidos na rocha reservatório, deposição nas tubulações durante a produção e a formação de emulsões estáveis entre o óleo e água residual.

A estrutura exata das moléculas de asfaltenos ainda não é totalmente conhecida, com isso vários métodos físicos (infravermelho, RMN, microscopia eletrônica) e químicos estão sendo empregados para propor a estrutura desses compostos. Na

Figura 2.9, está apresentada a estrutura molecular do asfalteno de um petróleo de Marlim – Bacia de Campos – Rio de Janeiro, proposta por SOUZA (2001).

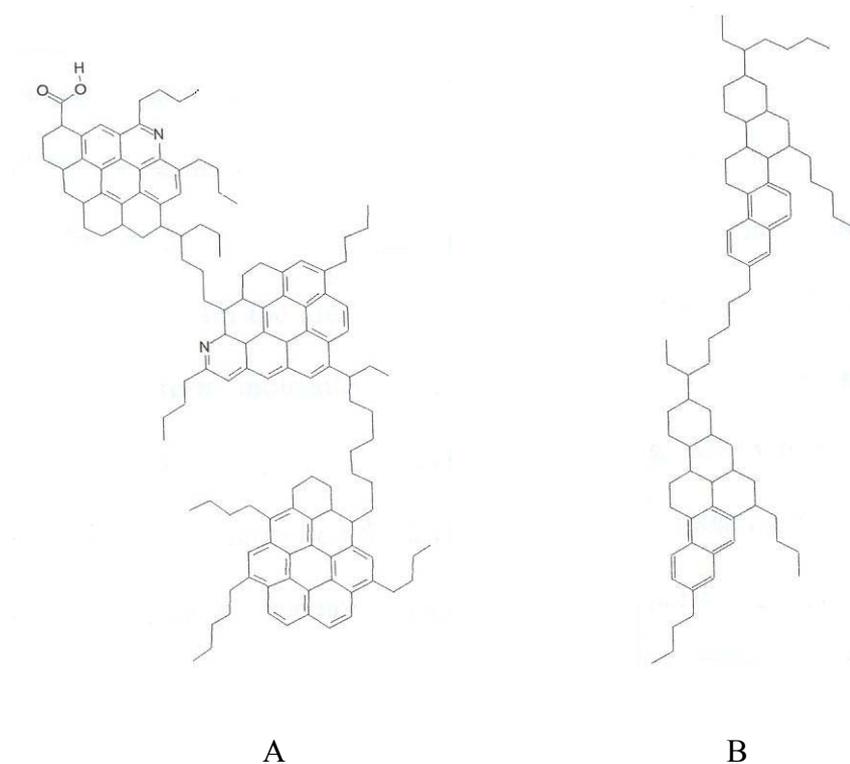


Figura 2.9 Estrutura molecular média do asfalteno (A) e da resina (B) do petróleo de Marlim, Bacia de Campos, obtida por modelagem molecular (SOUZA, 2001).

A presença desta fração pesada, mesmo em quantidades pequenas, tem implicações importantes sobre o comportamento de fases de fluidos de petróleo e gás natural nas condições encontradas durante as operações de produção, transporte e refino de petróleo. A natureza química, a quantidade e a interação desta fração com os outros constituintes do fluido influenciam, significativamente, em algumas propriedades e fenômenos importantes como, por exemplo, o ponto de orvalho de um gás natural, a precipitação de parafinas em petróleos sujeitos a ambientes frios (linhas de transporte de petróleo em águas profundas) e a desestabilização e deposição de asfaltenos no reservatório, na coluna de produção e em linhas de transporte, devido a alterações nas composições e condições termodinâmicas de

temperatura e pressão. Além disso, é bastante comum a presença de asfaltenos adsorvidos nas partículas sólidas produzidas junto com o petróleo e depositadas nos separadores gravitacionais.

A comprovação de que petróleos brasileiros produzidos das jazidas das maiores reservas no país contêm quantidades apreciáveis de asfaltenos juntamente com parafinas de alta massa molecular despertou o interesse para a realização de várias pesquisas nesta área (YEN e CHILINGARIAN, 1994).

A contaminação do solo por frações pesadas do petróleo, como os asfaltenos e as resinas, é de difícil remoção e as técnicas de tratamento desse tipo de contaminante ainda são ineficientes. Em geral, estas técnicas requerem altas temperaturas para a dessorção do contaminante, podendo gerar um grande impacto ambiental.

2.4.2 Propriedades físico-químicas do petróleo

Propriedades como densidade, viscosidade dinâmica, solubilidade, adsorção e pressão de vapor podem afetar diretamente a migração e a separação dos hidrocarbonetos de fase líquida no solo. A densidade determina a tendência do produto em se acumular acima ou abaixo do nível de água. A maioria dos hidrocarbonetos líquidos de petróleo tem densidade menor que a da água (1 g/ml), portanto tendem a flutuar. Estes hidrocarbonetos são denominados de líquidos não-aquosos leves ou LNAPLs. Por outro lado, compostos mais densos que a água, definidos como DNAPLs, a exemplo dos hidrocarbonetos clorados e frações pesadas de petróleo, migram verticalmente para profundidades maiores do solo, muitas vezes passando pelo aquífero e ficando retidos em rochas de baixa permeabilidade. Este tipo de contaminação causa sérios e difíceis problemas de remediação.

A viscosidade se refere à medida da resistência de um fluido para fluir. Hidrocarbonetos de petróleo com baixa viscosidade são mais facilmente recuperados do que os de alta viscosidade. Em geral, com o aumento de densidade,

a viscosidade de um produto de petróleo aumenta, e a capacidade do produto para se mover no subsolo diminui.

Considerando que a solubilidade denota a capacidade do hidrocarboneto se dissolver em água. A solubilidade de um hidrocarboneto é geralmente dependente no número de átomos de carbono presente no composto. Em geral, a solubilidade de uma dada classe de hidrocarbonetos diminui com o aumento do número de átomos de carbono.

A adsorção se refere à medida da ligação do hidrocarboneto sobre a superfície do solo e depende do tipo de composto e das características do solo. Substâncias químicas que tendem a adsorver mais fortemente nos grãos do solo migram mais lentamente que substâncias químicas que tendem a adsorver menos fortemente. A adsorção aumentará em proporção direta ao conteúdo orgânico do solo.

A distribuição do contaminante no solo é um processo complexo e depende da quantidade da contaminação, do tipo de contaminante, da pressão capilar e da granulometria do solo. Em geral, partículas finas do solo com grande conteúdo de argila e material orgânico, tendem a retardar mais a migração do hidrocarboneto do que as partículas grosseiras com menores teores de argila. Os grãos finos têm maior área superficial total do que os grãos grosseiros e, assim, adsorvem mais fluido.

A contaminação por petróleo pode ocorrer na superfície do solo por vazamentos acidentais durante as atividades de transferência de produtos ou falha de equipamentos; ou o petróleo pode ser lançado diretamente no subsolo por oleodutos e tanques de armazenamento.

2.5 IMPACTOS AMBIENTAIS DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO

Os impactos ambientais da contaminação do solo são tão numerosos como as substâncias contaminantes. Desde distúrbios temporários (alguns meses/anos) causados por alteração de níveis de salinidade, eventualmente diluídos por efeitos de precipitação natural, até poluição irremediável com metais pesados em depósitos descontrolados de escórias de processos de transformação de produtos metálicos e com hidrocarbonetos de origem petrolífera nos parques de armazenamento das refinarias.

Os distúrbios temporários podem ser classificados como uma alteração no ecossistema, flora e/ou fauna, por exemplo, quando algumas espécies podem ser diminuídas em população por intolerância das condições de contaminação, mas a estrutura ecológica é suficientemente saudável para recuperar e até ‘tratar’ a contaminação. Poluição irremediável indica que a estrutura ecológica endêmica é irrecuperavelmente alterada, tornando apenas possível o restabelecimento de um ecossistema original ou semelhante no caso de remoção e/ ou limpeza dos solos. Em ambos os casos, os efeitos móveis em termos de lixivantes na superfície, filtrantes no subsolo e transferência perante a cadeia alimentar muitas vezes apresentam riscos ainda mais graves em termos de saúde pública e de contaminação de outros meios – sendo o mais notável nos lençóis e linhas de água (subterrâneas e superficiais).

A variação em distribuição espacial e temporal dos vários elementos no ambiente natural dificulta a sua quantificação em termos genéricos, impossibilitando a adoção de padrões internacionais nesta área. Este fato obriga que as definições existentes para identificar e classificar um local contaminado sejam efetuadas em termos qualitativos, e não quantitativos.

O risco de contaminação é definido de acordo com os seguintes critérios:

- tipo, quantidade e efeito potencial dos poluentes (toxidez, presença de produtos cancerígenos, tempo de residência e bioacumulação);
- as características hidrogeológicas que controlam as direções preferenciais de migração;
- o risco que os poluentes constituem para saúde pública, as águas e outros animais.

Cada local contaminado é único do ponto de vista de suas características geológicas, do tipo de contaminante, da extensão da contaminação e dos impactos e dos riscos ambientais inerentes à localização geográfica, proximidade de áreas industriais ou centros urbanos.

A contaminação de solos e aquíferos por hidrocarbonetos aromáticos polinucleares causa grandes riscos à saúde humana e ao meio ambiente, pois estes compostos apresentam características carcinogênicas e mutagênicas indiretas, isto é, ao serem metabolizados no organismo humano, produzem compostos que são os verdadeiros causadores do câncer.

Normas técnicas brasileiras (NBR) são utilizadas para classificação, solubilização e amostragem de resíduos sólidos contaminados. A norma técnica NBR 10004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados. Os resíduos são classificados pela inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, como resíduos classe I – perigosos; resíduos classe II – não-inertes e resíduos classe III – inertes. Na aplicação desta norma devem-se consultar as normas NBR 10005 (lixiviação de resíduos), NBR 10006 (solubilização de resíduos) e NBR 10007 (amostragem de resíduos). A NBR 10005 fixa as condições exigíveis para a lixiviação de resíduos tendo em vista a sua classificação e a NBR 10006 fixa as condições exigíveis para diferenciar os resíduos classes II e III. Estas normas são aplicadas para resíduos no estado físico sólido.

Capítulo 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos de análise empregados no estudo do processo de remediação de solos contaminados por compostos orgânicos, desde a seleção e caracterização dos componentes da microemulsão até a remoção do contaminante da fase sólida nos ensaios realizados em escala de batelada e coluna.

3.1 SELEÇÃO DOS COMPONENTES DA MICROEMULSÃO

Como foi descrito no capítulo II, uma microemulsão é formada por produtos tensoativo e co-tensoativo, fase aquosa e fase oleosa. Assim, na primeira etapa deste trabalho foi efetuada a seleção dos componentes da microemulsão, visando a formação de sistemas com fase única, baixa viscosidade e elevada capacidade de solubilização de compostos orgânicos contaminantes.

Produtos tensoativos. A seleção do produto tensoativo é uma das etapas mais críticas para o sucesso de um processo de remediação. O tensoativo escolhido deve ser capaz de reduzir, significativamente, a tensão interfacial entre a fase oleosa e a fase aquosa, facilitando assim a liberação do contaminante adsorvido no meio poroso (fase sólida) e promover alta solubilização da fase óleo contaminante. Além disso, o tensoativo deve apresentar também baixa toxicidade e ser biodegradável.

Tendo em vista que os tensoativos não-iônicos apresentam um caráter hidrofóbico mais acentuado que os iônicos, após uma pré-seleção, foram selecionados três produtos tensoativos etoxilados não-iônicos: álcool laurílico etoxilado, álcool oleico etoxilado e terpeno propoxilado/etoxilado. A seleção dos produtos foi baseada na solubilidade destes nas fases água e óleo.

Os produtos selecionados apresentam diferentes cadeias hidrofóbicas, conforme apresentado na Figura 3.1, e balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) entre 12-14. Pela

análise das propriedades químicas, descritas na Tabela 3.1, pode-se observar que apesar de apresentarem valores de BHL bem próximos, o peso molecular das moléculas é bem distinto, como consequência da sua estrutura química

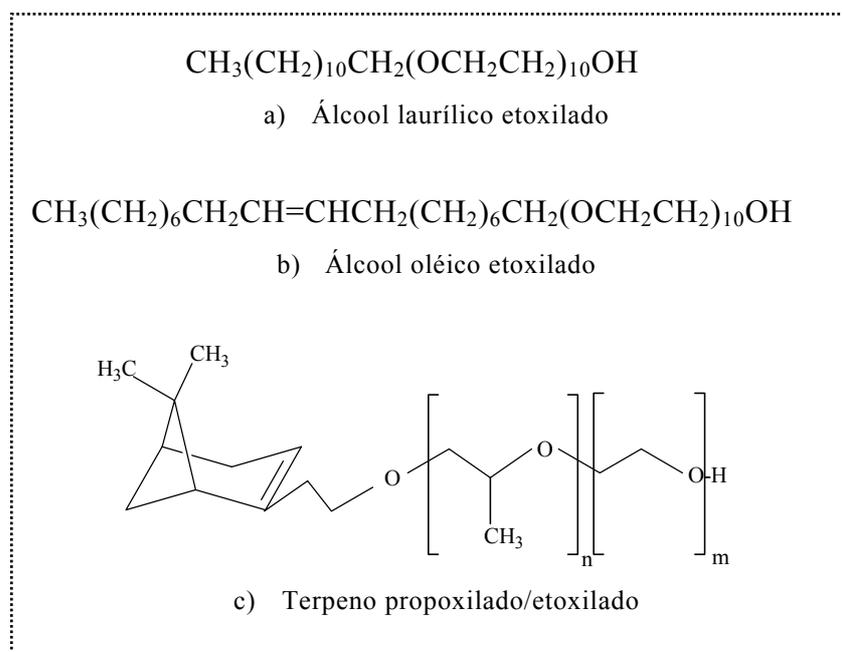


Figura 3.1 Estrutura química dos produtos tensoativos selecionados: a) álcool laurílico etoxilado, b) álcool oleico etoxilado e c) terpeno propoxilado/etoxilado.

Tabela 3.1

Propriedades físicas e químicas dos produtos tensoativos selecionados.

Propriedade	Produto tensoativo		
	Éter laurílico etoxilado (10 EO)	Éter oléico etoxilado (10 EO)	Terpeno propoxilado/etoxilado
Sigla	ALE	AOE	TEP
Ionicidade	Não-iônico	Não-iônico	Não-iônico
Peso molecular	623	710	1 500
BHL	13,9	12,4	13,0
Ponto de névoa (°C)	90,0	76,0	44,0
Fabricante	Oxiteno	Sigma	Rhodia

Nota: EO – etoxilado

Produtos co-tensoativos. Entre os produtos co-tensoativos mais empregados no preparo de microemulsões, destacam-se os álcoois de cadeias carbônicas curtas e

médias, pois estes possuem a capacidade de reduzir significativamente a tensão interfacial entre a fase óleo e a fase aquosa e de aumentar a solubilidade do contaminante na fase aquosa. Neste sentido, foram selecionados cinco álcoois (iso-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol e n-octanol), com diferentes tamanhos de cadeias hidrocarbônicas, como produtos co-tensoativos capazes de formar microemulsões com os tensoativos selecionados.

As propriedades físicas e químicas desses co-tensoativos, fornecidos pela Vetec Química Fina Ltda - Brasil, estão apresentadas na Tabela 3.2. Como pode ser observado, estes produtos apresentam diferentes pesos moleculares e o aumento do número de carbonos na molécula promove a redução da solubilidade do co-tensoativo em água.

Tabela 3.2

Propriedades físicas e químicas dos co-tensoativos selecionados (WEAST, 1977).

Co-tensoativo	Estrutura química	PM	Densidade 20/4°C	Solubilidade 100 g de água	Tensão (mN/m)
iso-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60	0,789	infinita	21,7
n-butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74	0,810	9,0 g	24,6
n-pentanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	88	0,817	2,7 g	-
n-hexanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	102	0,814	0,1 g	-
n-octanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	130	0,827	insolúvel	27,5

PM = peso molecular

Fase aquosa. Para o preparo das microemulsões foi empregada água purificada pelo sistema Milli-q. Em alguns experimentos, foram ainda adicionados à solução aquosa produtos hidrótropos, em diferentes concentrações, visando aumentar a área de microemulsão no lado esquerdo do diagrama pseudoternário, onde se tem um alto teor de água e baixo teor de tensoativo/co-tensoativo. Os produtos hidrótropos foram selecionados com base nas propriedades descritas no capítulo II. Foi avaliado o efeito hidrotrópico de cinco produtos, sendo três aniônicos e dois não-iônicos, sobre o ponto de névoa e a extensão da região de microemulsão. Os produtos hidrótropos escolhidos foram: éter butil monoetilenoglicol sulfonato de

sódio (NaBMs), éter butil monoetileno glicol (EBMEG), éter butil trietilenoglicol (EBTEG), p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTs) e cumeno sulfonato de sódio (NaCs), cujas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 3.2.

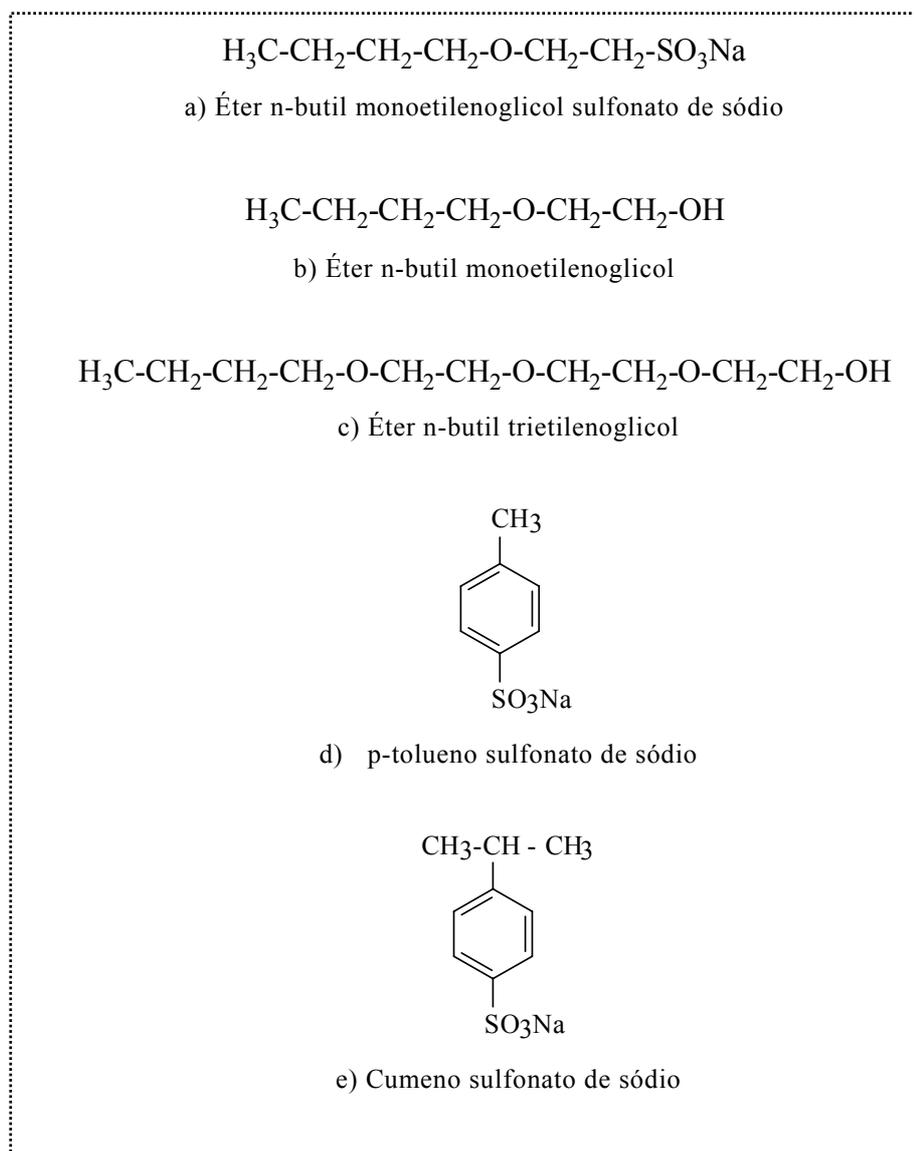


Figura 3.2 Estrutura química dos produtos hidrófilos selecionados como fase aquosa das microemulsões: a) Éter butil monoetilenoglicol sulfonato de sódio; b) Éter butil monoetilenoglicol; c) Éter butil trietilenoglicol; d) p-Tolueno sulfonato de sódio; e) Cumeno sulfonato de sódio.

Como pode ser observado na Figura 3.2, os produtos hidrófilos apresentam cadeias anfífilas pequenas em comparação com a dos produtos tensoativos.

Cabe destacar que a ação hidrotrópica dos três produtos iônicos: NaBMs, NaPTs e NaCs, se encontra na literatura. No entanto, ainda não existe confirmação sobre a ação dos produtos não-iônicos: EBMEG e EBTEG.

O valor de BHL dos hidrotropos foi calculado utilizando-se a equação de Davis, Equação 2.2, a partir do somatório da contribuição de cada grupo funcional e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3

Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) dos produtos hidrotropos calculados pela equação de Davis.

Parâmetro	Produto hidrotropo				
	NaPTs	NaBMs	NaCs	EBMEG	EBTEG
BHL	46,67	47,93	47,62	11,13	11,79

Como pode ser observado, a diferença entre os valores de BHL dos hidrotropos aniônicos e não-iônicos é bastante pronunciada e deve-se principalmente à contribuição do grupo hidrofílico $-SO_3Na$ em comparação com o grupo etoxi (CH_2CH_2O-), cujos valores são respectivamente, 38,7 e 0,33, segundo Davis (vide Tabela 2.1). Esses valores de BHL conferem elevada hidrofiliicidade aos produtos iônicos selecionados.

Fase oleosa. Produtos orgânicos puros foram escolhidos para representar os diferentes hidrocarbonetos leves presentes em contaminantes usuais, como a gasolina e o petróleo. Para isso, foram misturados hidrocarbonetos de diferentes estruturas químicas em diferentes proporções até atingir o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos (BARTON, 1990), ou seja, da fração mais pesada do petróleo. O decano foi selecionado para representar as frações leves e alifáticas, o tolueno para representar os aromáticos e o ciclo-hexano os cíclicos. Essa mistura, constituída por decano, tolueno e ciclo-hexano, foi selecionada como contaminante leve e designada como óleo sintético DTC.

A amostra de decano foi fornecida pela Sigma-Aldrich - EUA e as amostras de ciclohexano e tolueno pela Vetec Química Fina Ltda – Brasil, essas amostras apresentam grau de pureza de 99%. Na Tabela 3.4 são apresentados os valores do peso molecular e do ponto de ebulição de cada componente (PERRY *et al.*, 1963) e da densidade e viscosidade da mistura.

Após a seleção do contaminante leve, um resíduo asfáltico (RASf), proveniente da planta de processo de refinaria, foi selecionado para representar as frações pesadas do petróleo, sendo designado como contaminante pesado. Este resíduo foi caracterizado por densidade, análise de teor de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) e por espectroscopia de infravermelho.

Tabela 3.4

Propriedades físicas da mistura de hidrocarbonetos selecionada como contaminante leve, designada como óleo sintético - DTC.

Contaminante	Composição				Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP) a 20 °C
	Hidrocarboneto	PM	PE (°C)	%(v/v)		
Óleo sintético DTC	Ciclo-hexano	84,2	80,0	20%	0,7741	1,43
	Tolueno	92,1	110,8	30%		
	Decano	142,3	174,0	50%		

PM = peso molecular; PE = ponto de ebulição; %v/v = % em volume.

Densidade pelo método de Le Chatelier. A densidade do resíduo asfáltico foi determinada pelo método de *Le Chatelier*, cuja análise consiste na medida do deslocamento de um líquido quando se acrescenta uma certa quantidade de amostra a um frasco graduado, em uma temperatura constante. A fase líquida selecionada para análise deve ser imiscível com a amostra. Esse método é empregado para análise de densidade de partículas sólidas e resíduos e o procedimento empregado seguiu a Norma Mercosul NM 23:2000.

Análise de SARA por cromatografia em camada fina. A determinação semi-quantitativa do teor de hidrocarbonetos Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos, denominada SARA, foi realizada por cromatografia em camada fina com detecção por ionização de chama (FID – Flame Ionization Detector).

A análise de SARA foi realizada diluindo a amostra de resíduo asfáltico em clorofórmio e injetando-a nos bastões recobertos por sílica (*chromarods*). Foram ajustados o fluxo de ar e de hidrogênio e a velocidade de varredura. Para cada amostra são usados três bastões equilibrados em diferentes tanques contendo hexano, tolueno e diclorometano/metanol. O solvente é eliminado em estufa a 60 °C e a amostra é então ionizada e analisada no FID. Obtém-se um cromatograma com os picos em diferentes tempos de retenção e para a quantificação de cada composto, a área de cada pico é calculada usando condições de integração específicas. A metodologia de análise foi baseada na metodologia desenvolvida pelo CENPES/PETROBRAS, sendo empregado o analisador IATROSCAN modelo MK-3, o injetor modelo SES 3200/IS.01 e o integrador IATROCODER TC-11.

As análises de caracterização do contaminante pesado mostraram que o resíduo apresenta densidade de 1,06 g/mL e que em sua composição estão presentes compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos como pode ser observado na Tabela 3.5. Os resultados mostram que o resíduo é mais denso que a água e que em sua composição predominam compostos aromáticos e poliaromáticos (resinas e asfaltenos).

Tabela 3.5

Resultados da análise de saturados, aromáticos, resina e asfaltenos (SARA) do resíduo asfáltico (RASf).

Unidade	Saturado	Aromático	Resina	Asfaleno
%p/p	2,9	56,0	21,0	20,0

Nota: % p/p = % em massa.

Espectroscopia de infravermelho. Para a investigação estrutural do resíduo asfáltico foi empregada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Perkin Elmer. Maiores detalhes sobre a espectroscopia de infravermelho podem ser

obtidos em SKOOG *et al.* (2002).

Para análise por FTIR a amostra foi solubilizada em clorofórmio e vazada sobre célula de KBr, levando o solvente à evaporação. A análise foi realizada pela técnica de filme vazado usando resolução de 2 cm^{-1} na faixa de número de onda entre $4\,000$ e 400 cm^{-1} . Na Figura 3.3 pode ser observado o espectro de infravermelho da amostra, onde cada banda representa um grupamento funcional. A ordenada é linear em transmitância e a abscissa é linear em número de onda.

A análise por espectroscopia no infravermelho mostrou que o resíduo asfáltico apresenta espectro característico de amostras que contém, predominantemente, asfaltenos, onde o dublete (A), observado em 2923 e 2853 cm^{-1} , corresponde à deformação axial do CH_2 e do CH_3 . A banda B, que aparece em 1600 cm^{-1} , é a banda conjugada das ligações $\text{C}=\text{C}$. Enquanto que as bandas C e D, observadas em 1457 e 1377 cm^{-1} correspondem à absorção de deformação assimétrica e simétrica do grupo CH_2 e do CH_3 , respectivamente. A banda E, observada em 1215 cm^{-1} , está relacionada ao solvente (CHCl_3) e a banda F em 1032 cm^{-1} é característica do grupamento sulfóxido ($\text{C}_2\text{S}=\text{O}$), normalmente relacionada ao grau de envelhecimento do resíduo. Na região G, aparecem as bandas 865 , 811 e 759 cm^{-1} , correspondentes à vibração fora do plano do anel da ligação $\text{C}-\text{C}$. Essa região é característica dos asfaltenos, quando os três picos apresentam praticamente o mesmo tamanho, nesse caso o último pico foi estendido provavelmente pela presença das interações com outros compostos na amostra. Esses resultados confirmam a estrutura hidrocarbônica da amostra.

Segundo GASPAR e TEIXEIRA, 2004, estudos recentes de caracterização de asfaltenos por espectrometria no infravermelho mostraram que asfaltenos de diferentes origens apresentam estes tipos de bandas características, e que quando aditivos químicos estão presentes nas amostras o perfil do espectro é modificado, evidenciando a presença de outros grupos funcionais.

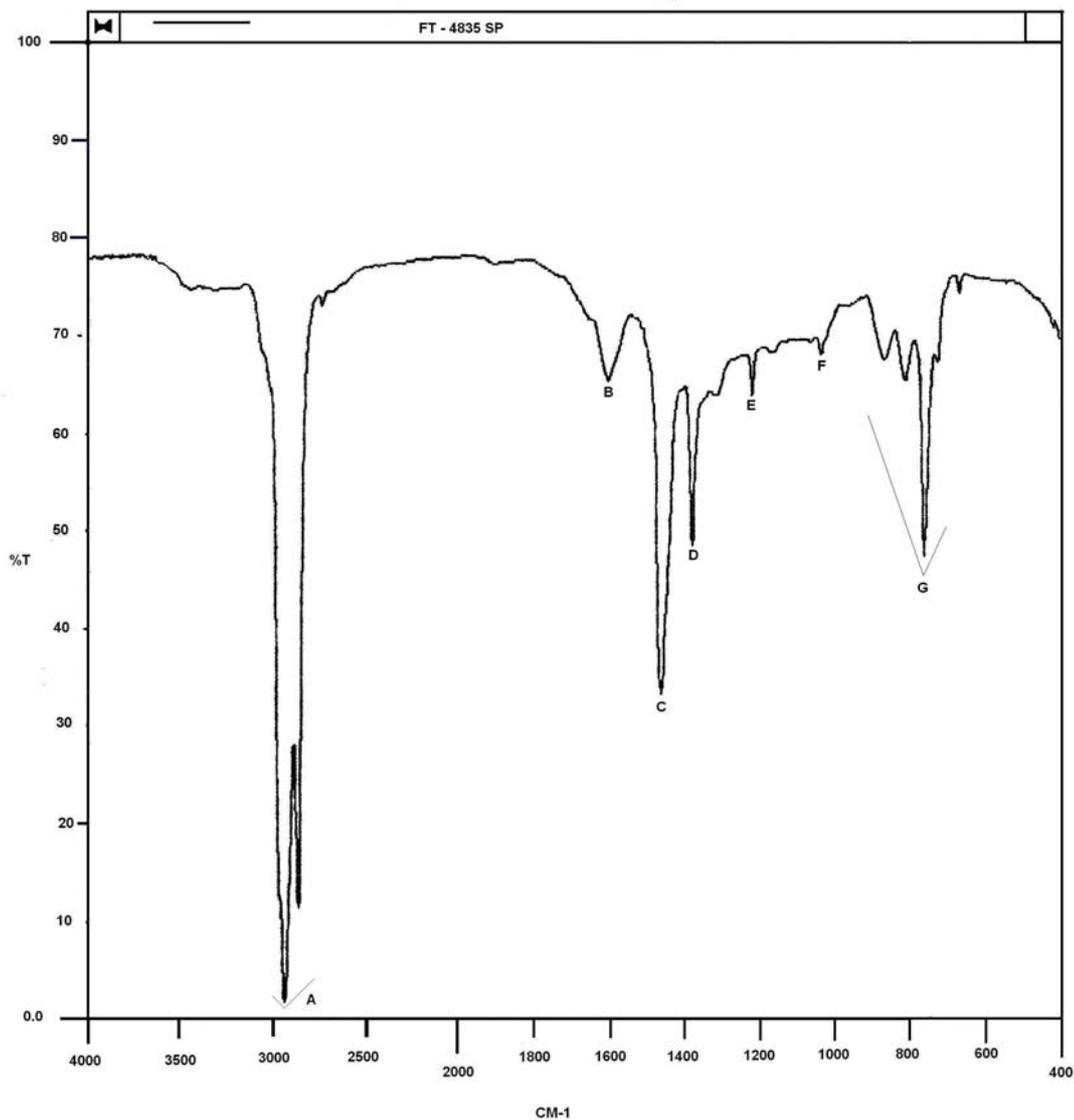


Figura 3.3 Espectro de infravermelho do resíduo asfáltico.

Além dos contaminantes leve e pesado, dois produtos comerciais naturais, de origem vegetal, foram selecionados como fase oleosa. Neste caso, os produtos, terpeno e óleo de laranja, serão empregados como fase interna da microemulsão. O óleo de laranja é constituído basicamente pelo limoneno, obtido durante o processo de extração do suco concentrado e apresenta um vasto campo de aplicação na indústria farmacêutica, de perfumaria e de solventes. O terpeno é obtido pela destilação ou concentração do óleo essencial, sendo similar ao limoneno, apresentando grau de pureza mais elevado. Os terpenos são constituídos por moléculas de isopreno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$

CH=CH₂) e são classificados de acordo com o número destas moléculas, como: monoterpenos (2 moléculas de isopreno), diterpenos (4 moléculas de isopreno), tripterpenos e tetraterpenos. O limoneno é um monoterpeno cíclico.

Estes produtos, reconhecidos pelo seu alto poder de solubilização, foram fornecidos pela NICHÔ Tecnologia - Brasil e suas propriedades principais estão apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6

Propriedades dos produtos naturais: terpeno e óleo de laranja.

Propriedades	Produto	
	Terpeno	Óleo de laranja
Aspecto	Líquido Incolor	Líquido Amarelo
Densidade (g/cm ³) a 20°C	0,8548	0,8796
Ponto de ebulição (°C)	176,0	176,0

Fase sólida. Tendo em vista que os aquíferos e os reservatórios de óleo e gás são formados principalmente por silicatos, para o estudo da capacidade de remoção de compostos orgânicos por microemulsão foi selecionada uma areia com granulometria entre 150 µm e 500 µm, fornecida pela Mineração Jundu®. Essa amostra foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo (MEV), difratometria de raios X (DRX), distribuição de tamanho e ângulo de contato (molhabilidade).

As análises por MEV de baixo vácuo foram úteis para a caracterização morfológica dos grãos de quartzo antes e após a contaminação com o resíduo asfáltico. Para a realização desta análise, a amostra foi montada sobre uma fita condutora de carbono em porta amostra de latão e observada diretamente no microscópio eletrônico de varredura JEOL 6460LV (baixo vácuo), sem necessitar de recobrimento condutor. As imagens foram documentadas pelos sinais de elétrons retroespalhados, operando a 20 e 10 kV, com pressão variando entre 39 e

44 Pa e com distância de trabalho de 10 mm. A Figura 3.4 apresenta os grãos da areia em diferentes ampliações (25x, 50x, 100x e 200x) no microscópio eletrônico.

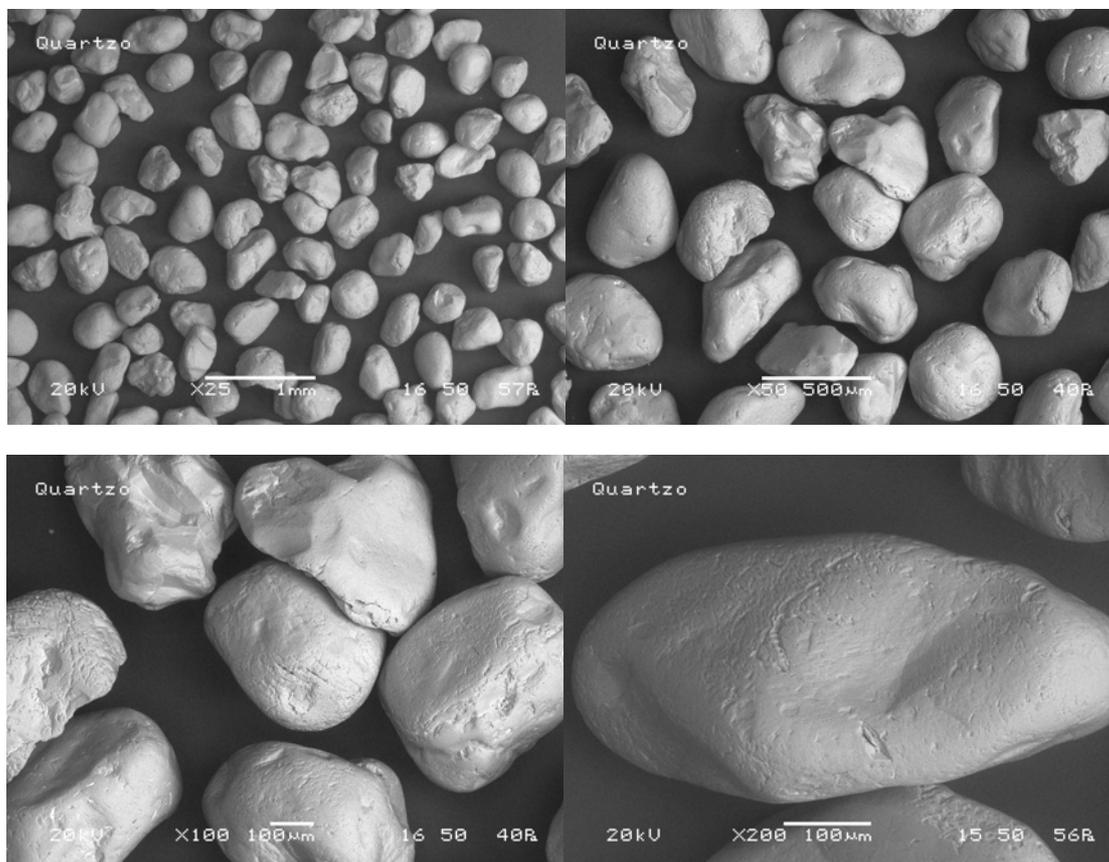


Figura 3.4 Microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo (MEV) da areia selecionada, em diferentes ampliações (25x, 50x, 100x e 200x).

Na Figura 3.5 pode-se observar o resultado da microscopia de alto vácuo na análise da areia contaminada com o resíduo asfáltico, mostrando os detalhes da superfície da areia. As imagens, obtidas por elétrons retroespalhados, indicam que o asfalteno aparece com uma coloração escura (manchas) preenchendo preferencialmente os sulcos dos grãos de quartzo. A presença de manchas escuras nos grãos é decorrente da diferença de potencial atômico entre a composição do quartzo (SiO_2) e o asfalteno (orgânico). Essas imagens de microscopia revelam que os asfaltenos estão mais concentrados nas microcavidades dos grãos (setas), mas o filme de asfaltenos que recobre cada grão não é perceptível.

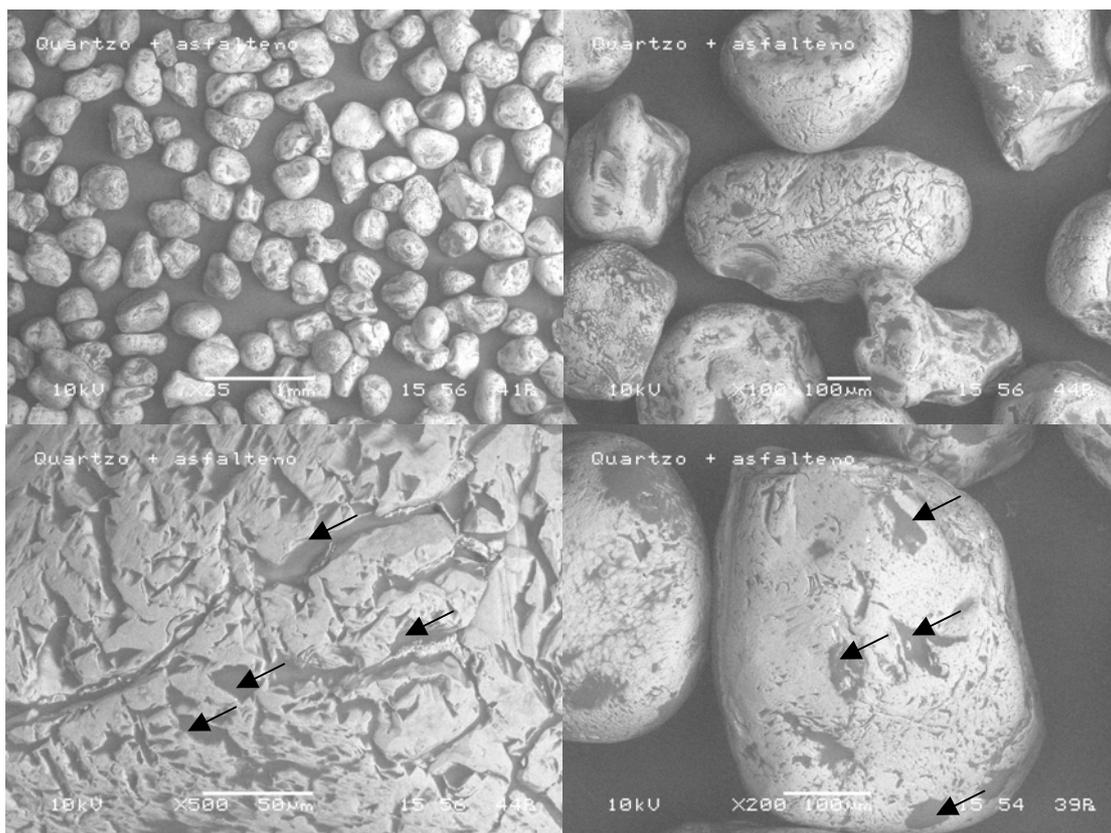


Figura 3.5 Microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo (MEV) da areia contaminada com resíduo asfáltico em diferentes ampliações (25x, 100x, 200x e 500x).

Para a análise por DRX a amostra de areia foi triturada em um gral, posicionada sobre uma lâmina de metal e introduzida no difratômetro de raios-X Philips modelo PW-1710. Os parâmetros experimentais foram ajustados no programa de aquisição e os picos dos compostos cristalinos foram obtidos no difratograma para caracterização da fase sólida. Maiores informações sobre a técnica de difratometria de raios-X podem ser obtidas em TORRES (1995).

A análise por difratometria de raios-X, confirmou a constituição da amostra de areia como quartzo e os resultados de MEV de baixo vácuo mostraram que os grãos da areia são homogêneos e arredondados. Além disso, foram feitas duas micro-análises pelo MEV confirmando a composição silicosa da amostra.

Para avaliar a distribuição de tamanho dos grãos de quartzo foi empregado o analisador Mastersizer da Malvern, cujo método se baseia na técnica de difração a

laser, permitindo análises de partículas entre 0,02 a 2000 μm . Segundo esta técnica, a amostra é submetida ao feixe de luz do laser, a intensidade de luz espalhada é direcionada para o detector e os resultados são analisados. Essa técnica permite uma medição rápida e confiável de uma ampla variedade de tipos de amostras com alta resolução e sensibilidade. Mais informações sobre esta técnica podem ser encontradas no site do fabricante do aparelho www.malvern.co.uk.

Para a determinação da distribuição de tamanho dos grãos, a areia selecionada foi dispersa em água e mantida sob agitação constante, em uma célula MS14. Após o ajuste dos parâmetros de análise no programa de aquisição de dados, as medidas foram realizadas em triplicata, obtendo-se o percentual de partículas em função do diâmetro, conforme apresentado na Figura 3.6. Pela análise desta figura, pode-se observar que a amostra de areia apresenta diâmetro médio, em torno de 330 μm e que apenas 20% das partículas apresentam tamanhos menores que 250 μm .

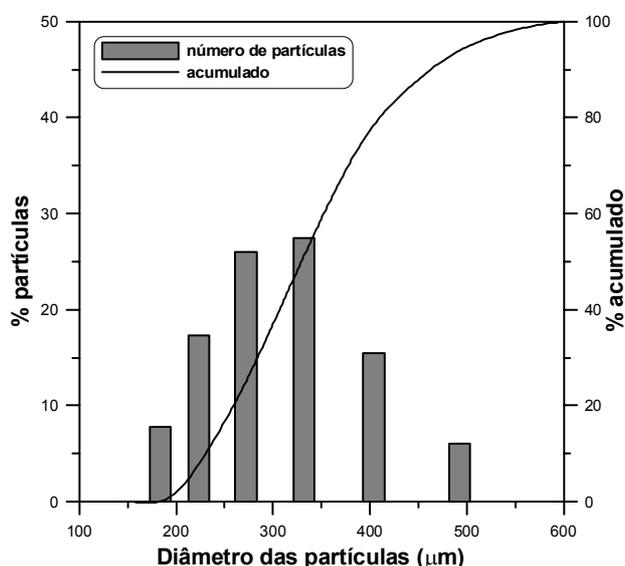


Figura 3.6 Distribuição de tamanho dos grãos da areia pela análise no Malvern Mastersizer.

Com o objetivo de avaliar a hidrofobicidade da areia contaminada com o resíduo

asfáltico (RASf), foram efetuadas análises de ângulo de contato, pelo método da gota sésil e da tensão crítica de imersão conforme descrito no Anexo A.

3.2 PROPRIEDADES INTERFACIAIS DOS PRODUTOS TENSOATIVOS E HIDRÓTROPOS

3.2.1 Tensão interfacial dos tensoativos e hidrótropos

A variação da tensão interfacial gás-líquido, também chamada de tensão superficial foi avaliada em função da concentração de tensoativo em solução aquosa, para determinação da concentração micelar crítica. Para tal foi empregado o método do anel de *du Nouy*, utilizando-se o equipamento Sigma 70 da *KSV Instruments*, com agitação e dosagem automática da solução. O método do anel de *du Nouy* se baseia na medida da força necessária para desprender um anel de platina de uma superfície líquida. Há uma relação entre a força de separação (empuxo) e a tensão superficial (γ) dada pela Equação 3.1,

$$\gamma = \frac{\beta F}{4\pi R} \quad (3.1)$$

onde, F é o empuxo sobre o anel, R é o raio médio do anel e β é um fator de correção (SHAW, 1975).

Foram preparadas soluções aquosas dos tensoativos na concentração de 1,0 mM e após o ajuste das condições de análise foram obtidos os valores de tensão superficial no intervalo de concentração de 10^{-6} a 10^{-2} . A solução foi dosada automaticamente no equipamento e a tensão superficial foi medida em intervalos de tempo programados para uma faixa de concentração pré-estabelecida. A partir dos resultados de tensão superficial versus o logaritmo da concentração foi determinado o valor da concentração micelar crítica dos produtos tensoativos. Esse método também foi empregado para avaliar a variação da tensão superficial em função da concentração dos produtos hidrótropos em solução aquosa para a

determinação da concentração hidrotópica mínima (CHM). Neste caso, a concentração inicial da solução foi de 2,0 M.

A variação da tensão interfacial líquido-líquido da microemulsão foi determinada pelo método de alongamento da gota sob rotação (*Spinning Drop Method*). Neste método o tubo horizontal de vidro foi preenchido com a solução aquosa de tensoativo e uma gota da fase menos densa imiscível (mistura DTC). Este tubo foi submetido a elevadas rotações acarretando no alongamento da gota na medida em que a velocidade angular aumenta. Em velocidades suficientemente altas a gota adquire uma forma cilíndrica alongada com as suas extremidades arredondadas. O diâmetro da gota é medido por um microscópio. Nessa condição a tensão interfacial é dada pela equação de Vonnegut (Equação 3.2).

$$\delta = \frac{\Delta\rho\omega^2 R^3}{4} \quad (3.2)$$

onde, δ é a tensão interfacial, óleo-água; $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre as fases; ω é a velocidade angular; R é o raio da gota.

Este método apresenta no mínimo quatro vantagens, em relação a outros: a) não depende da molhabilidade da parede do tubo; b) é adequado para medir tensões interfaciais extremamente baixas; c) pode ser utilizado para sistemas viscosos, onde outros métodos falham e d) pode ser usado para medir simultaneamente a tensão superficial e interfacial de um dado líquido, conforme descrito por PRINCEN (1999). É considerado que a aceleração gravitacional tem pouco efeito sobre a forma da gota, quando a mesma está submetida a elevadas rotações no eixo longitudinal. Com volume de gota e rotação apropriados, o diâmetro da gota depende somente da tensão interfacial das fases envolvidas, determinada pela Equação 3.2.

3.2.2 Intensidade de fluorescência das soluções micelares

A espectroscopia de fluorescência tem sido bastante usada no estudo de sistemas contendo tensoativos; como soluções micelares, sistemas solubilizados e microemulsões. Como a maioria dos tensoativos não são fluorescentes, são empregadas moléculas fluorescentes (sondas) insolúveis na solução aquosa, mas solúveis nos agregados dos tensoativos, isto é, nas micelas, em soluções micelares ou nas microemulsões de água em óleo. Este método é capaz de fornecer informações sobre a polaridade e viscosidade do sistema pela solubilização da sonda nas soluções micelares e microemulsões (ZANA e LANG, 1990). Informações sobre a microestrutura e o número de agregação de tensoativos em solução aquosa também podem ser obtidos pela espectroscopia de fluorescência, conforme descrito por ALAMI *et al.* (1993), JEONG *et al.* (2002) e HONDA *et al.* (2002).

A fluorescência é causada pela absorção de energia radiante e re-emissão, de uma parte desta, sob a forma de radiação visível. São fluorescentes as substâncias cujas moléculas absorvem radiação UV e visível com excitação a um estado energético superior e retorno da molécula excitada ao estado fundamental imediatamente após a excitação, emitindo radiação com comprimento de onda maior que o da radiação absorvida. Na fluorescência, a absorção e emissão se processam em um curto intervalo de tempo, mas mensurável, da ordem de 10^{-12} - 10^{-9} segundo.

Os hidrocarbonetos aromáticos, na sua maioria são fluorescentes em solução. Os heterocíclicos mais simples não fluorescem (piridina, furano, tiofeno), mas os com estrutura cíclicas fundidas são, em geral, fluorescentes. A introdução de substituintes no anel benzênico das moléculas pode provocar deslocamentos nos máximos de absorção e, conseqüentemente, nos máximos de fluorescência.

É importante distinguir os espectros de fluorescência de emissão e de excitação. Nos espectros de emissão, a excitação é feita em um comprimento de onda fixo e registra-se a intensidade de emissão em função do comprimento de onda. Os espectros de excitação, por outro lado, são obtidos pela medida da intensidade da fluorescência num comprimento de onda de emissão fixo, enquanto que o comprimento de onda da radiação de excitação é variável. Para se obter o espectro de emissão, em geral,

costuma-se escolher como comprimento de onda para a excitação aquele coincidente com o máximo de absorção na banda de emissão de menor energia (maior comprimento de onda). Esta energia promove a espécie a um certo estado eletrônico excitado. Posteriormente, a espécie vai dissipar parte desta energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado e a seguir a amostra poderá emitir em uma faixa de comprimentos de onda, que, como se mostra teoricamente para moléculas orgânicas, corresponde ao decaimento do primeiro estado eletrônico excitado.

Qualquer substância que provoca a diminuição da intensidade da fluorescência é conhecida como inibidor. Normalmente este efeito é provocado pela presença de íons ou de moléculas estranhas. A fluorescência é afetada pelo pH da solução, pela natureza do solvente, pela concentração dos reagentes adicionados na determinação de íons inorgânicos e, em alguns casos, pela temperatura. A alta sensibilidade e seletividade da técnica de fluorescência faz com que esta apresente um grande número de aplicações (VOGEL, 1981).

Pelo espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC foi obtido o espectro de emissão de fluorescência do álcool laurílico etoxilado (ALE) e dos hidrótropos éter butil trietilenoglicol (EBTEG), cumeno sulfonato de sódio (NaCs) e monoetilenoglicol sulfonato de sódio (NaBMs), usando como sondas fluorescentes o pireno e o 1,6-difenil 1,3,5-hexatrieno (DFH), para avaliar algumas características dos agregados formados em solução. Todo o espectro foi registrado em um ângulo de 90° em relação à radiação incidente e em temperatura constante de 23°C . A estrutura química de cada uma das sondas fluorescentes pode ser observada na Figura 3.7.

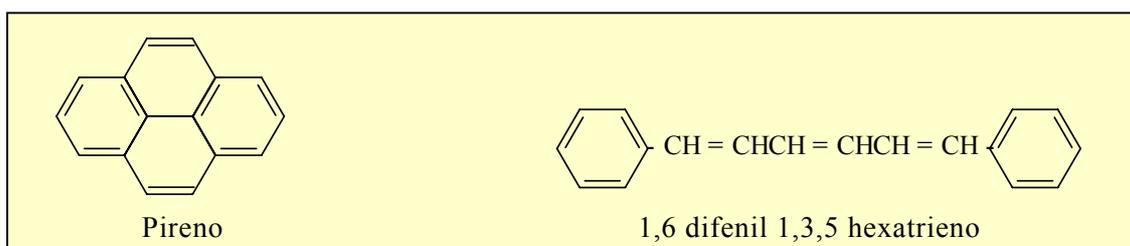
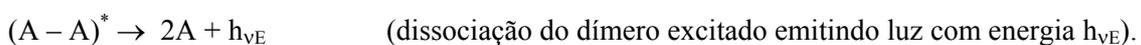
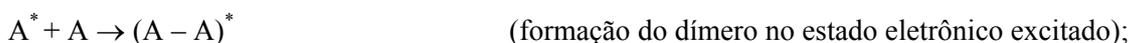
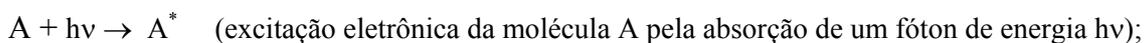


Figura 3.7 Estrutura química das sondas fluorescentes: pireno e 1,6 difenil 1,3,5 hexatrieno (DFH).

O espectro de emissão do pireno foi obtido no comprimento de onda de excitação de 335 nm e I_1/I_3 representa a razão entre a intensidade da primeira e da terceira bandas vibracionais, nos comprimentos de onda de 371 nm e 382 nm, respectivamente. A razão I_1/I_3 é muito sensível à polaridade do meio e tem sido muito usada para determinar a CMC de produtos tensoativos. A baixa solubilidade do pireno em água, faz com que sua partição ocorra preferencialmente no meio apolar. Com isso, o valor de I_1/I_3 é reduzido subitamente do valor em água para um valor correspondente ao meio apolar na CMC devido à migração do pireno para o interior da micela. A razão I_1/I_3 é reduzida quando a polaridade do meio aumenta.

Neste espectro pode ainda ser observada a banda correspondente à formação de um excímero de pireno no comprimento de onda de 470 nm. A formação do excímero depende do número de moléculas de pireno solubilizadas nas micelas, que é função do número de agregação e da concentração de tensoativo (HONDA *et al.*, 2002).

Excímero é uma denominação utilizada para designar complexos moleculares envolvendo duas moléculas do mesmo tipo, que se formam apenas no estado eletrônico excitado. Usualmente estes complexos são formados com as moléculas se orientando em uma configuração em que seus planos moleculares estão paralelos entre si, formando o que se chama uma estrutura do tipo sanduíche. Um esquema cinético simplificado para a formação destas espécies seria:



Estes processos mostram que a formação destas espécies depende da concentração, e que a emissão excimérica é sempre diferente da emissão das moléculas isoladas. Além disto, seus espectros de emissão não apresentam estrutura vibracional e se apresentam como bandas bastante alargadas e em energias menores que as emissões correspondentes às espécies isoladas (RENDEL, 1987).

No caso do DFH, o comprimento de onda de excitação foi de 360 nm e o espectro de emissão está entre 370 nm e 550 nm. O DFH não é fluorescente em meio aquoso, mas é altamente fluorescente em meio hidrofóbico, esse efeito foi usado para avaliar a formação de agregados, pela intensidade da banda no comprimento de onda igual a 430 nm.

As soluções, com diferentes concentrações de tensoativo e hidrótropos, foram preparadas com as duas sondas fluorescentes em concentrações pré-determinadas. A amostra foi colocada em cubeta de quartzo de 1 cm e após o ajuste dos parâmetros da análise, foram realizadas as leituras dos espectros de interesse. Foram traçadas as curvas de intensidade I_1/I_3 para o pireno e a intensidade a 430 nm para o DFH em função da concentração de hidrótropo para avaliar a migração da fase orgânica para o interior da micela. Foram preparadas soluções aquosas com concentrações de hidrótropos entre 1×10^{-2} M e 2 M em pireno, na concentração de 1×10^{-4} M.

Posteriormente, o espectro de emissão de fluorescência do álcool laurílico etoxilado (ALE) foi obtido usando como sonda fluorescente o pireno, para avaliar os agregados formados pelo tensoativo. Primeiro, o espectro foi obtido nas concentrações de tensoativo de $1,1 \times 10^{-3}$ M e 32×10^{-3} M no intervalo de concentração de pireno entre 3×10^{-7} M e 1×10^{-4} M. Em seguida, a concentração de pireno foi mantida constante e a concentração de tensoativo variou entre 5×10^{-6} M e 5×10^{-2} M para avaliar o efeito da concentração na formação do excímero de pireno. Os espectros de emissão foram obtidos no intervalo de comprimento de onda de 350 nm a 500 nm.

O número de agregação micelar dos tensoativos (N_{ag}) foi determinado empregando como sondas fluorescentes o pireno e o cloreto de n-cetil piridíneo (CPC) no comprimento de onda de excitação de 335 nm, segundo metodologia descrita por JEONG *et al.* (2002). Uma solução de pireno em acetona (2 μ L) foi adicionada a 1 mL de solução do tensoativo para dar uma concentração final de pireno de 4×10^{-7} M. A concentração da solução de CPC variou entre 0 e 6×10^{-5} M para cada

concentração de tensoativo. A partir da intensidade da banda a 372 nm, o N_{ag} foi calculado empregando-se a Equação 3.3:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[CPC]}{[Micela]} = \frac{N_{ag} [CPC]}{C_t - CMC} \quad (3.3)$$

onde, I_0 e I são a intensidade de fluorescência na ausência de CPC e na presença de CPC, respectivamente. $[CPC]$, $[micela]$ e C_t são as concentrações da solução de CPC, da micela e a concentração total de tensoativo e CMC é a concentração micelar crítica.

3.2.3 Ponto de névoa das soluções aquosas dos produtos tensoativos

Foi avaliada a influência da presença de produtos hidrótropos no ponto de névoa das soluções aquosas dos produtos tensoativos. O ponto de névoa (“*cloud point*”), sem e com a adição de hidrótropo, foi determinado pela observação visual do aparecimento da turbidez das soluções contidas em tubos de vidro sob aquecimento controlado em banho termostático, com incrementos de temperatura de 1 °C/min.

3.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA MICROEMULSÃO

As microemulsões foram preparadas pela titulação de quantidades conhecidas (em massa) de tensoativo, co-tensoativo e óleo com água pura, sem e com a presença de hidrótropo. A titulação foi realizada sob agitação magnética e encerrada no momento em que foi visualizada separação de fases ou alteração na turbidez da solução. Nesse ponto a amostra foi pesada, para quantificar o teor de fase aquosa adicionada.

O comportamento de fase do sistema contendo os três componentes, água, tensoativo/co-tensoativo e óleo foi expresso pelo percentual em massa e representado por diagramas pseudoternários a temperatura fixa de 22 °C. Os dois vértices da base do triângulo correspondem aos componentes puros, água (à esquerda) e óleo (à direita), e o vértice superior corresponde à mistura binária, com razões definidas em massa dos componentes tensoativo e co-tensoativo. Os pontos dentro do triângulo correspondem à mistura dos três componentes em razões bem definidas.

Tendo em vista que o objetivo principal do presente trabalho é a obtenção de uma máxima região monofásica (microemulsão Winsor tipo IV), especialmente com altos teores de água, não foi investigada a região heterogênea, para saber se duas ou mais fases co-existem. Toda amostra que se manteve transparente e homogênea após agitação foi considerada pertencente à região monofásica no diagrama pseudoternário. Foi analisado o potencial de solubilização do sistema em água e óleo, assim como os fatores que afetam a região de microemulsão, entre eles a razão co-tensoativo/tensoativo (C/T), a natureza química do co-tensoativo e da fase óleo e a presença de produtos hidrótropos na fase aquosa. As razões de C/T empregadas foram: 0,5, 1,0 e 1,5 e os componentes da microemulsão foram os seguintes:

- Tensoativos: álcool laurílico etoxilado, álcool oleico etoxilado e terpeno propoxilado/etoxilado;
- Co-tensoativos: iso-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol e n-octanol;
- Fase aquosa: água e solução aquosa dos hidrótropos NaBMs, EBTEG, NaPTs e NaCs.
- Fase oleosa: DTC, terpeno e óleo de laranja.

Além disso, também foi investigado o efeito da fração pesada do petróleo no comportamento de fase. Para isso a amostra do resíduo asfáltico foi solubilizada na mistura DTC e o vértice da base do triângulo passou a ser a solução de RASF em DTC.

A partir dos diagramas pseudoternários foi possível identificar a composição de mistura mais adequada para o preparo dos precursores de microemulsão. O precursor de microemulsão é a solução constituída por tensoativo, co-tensoativo e água, em concentração definida, capaz de formar microemulsão em contato com a fase óleo. A caracterização dos precursores de microemulsão e das microemulsões

foi realizada pelas medidas de viscosidade, densidade, espalhamento de luz e cromatografia gás-líquido.

A viscosidade da microemulsão, dada pela medida da sua resistência ao fluxo foi determinada em viscosímetro rotacional Brookfield DV III+ utilizando-se o ULA (*ultra low adapter*) como *spindle*. Nesse método, atinge-se uma velocidade de cisalhamento uniforme por toda a amostra, criando-se, por forças tangenciais, um filme de líquido entre dois cilindros concêntricos. O cilindro interno gira, enquanto o cilindro externo mantém-se estacionário. Mede-se a resistência oferecida ao cilindro móvel. A viscosidade é calculada pela relação entre a tensão de cisalhamento (força por unidade de área) e a taxa de cisalhamento (gradiente de velocidade), como apresentado na Equação 3.4.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\varphi}} \quad (3.4)$$

onde, η é a viscosidade, τ é a tensão de cisalhamento e $\dot{\varphi}$ é a taxa de cisalhamento.

Foram colocados 16 mL da solução precursora no cilindro externo do viscosímetro e, mantendo-se a rotação em 150 rpm, foi determinada a viscosidade das amostras, à temperatura de 20 °C. Essa rotação foi escolhida para manter um torque em torno de 50% da faixa de leitura do instrumento, aumentando assim a sensibilidade do mesmo.

A medida de densidade, dada pela relação entre massa e volume de uma solução foi determinada usando-se o densímetro DMA-4500 Anton Paar, a 20 °C. Nesse instrumento, 1,0 mL de amostra foi colocada em um tubo de vidro na forma de U e o tubo foi eletromagneticamente forçado à oscilação harmônica. Pela medida do período de oscilação, a densidade da amostra foi automaticamente calculada pela lei da oscilação harmônica. O período de oscilação depende diretamente da densidade da amostra no interior do tubo.

A análise por espalhamento de luz (*light scattering*) é uma técnica poderosa para estudar as propriedades físicas (estrutura e dinâmica) de sistemas em solução. O

espalhamento dinâmico de luz também designado como espectroscopia de fóton correlação (PCS) é utilizado para analisar a variação na intensidade de espalhamento das partículas decorrente do movimento Browniano das partículas em solução. Essa técnica usa a intensidade de luz espalhada pelas partículas para determinar o coeficiente de difusão médio e o diâmetro hidrodinâmico das gotas (SHAW, 1975).

As análises por espalhamento de luz foram realizadas no equipamento Malvern PCS modelo DTS 5300 com laser de 10 mW, HeNe, em 633 nm e ângulo de espalhamento de 90°, adequado para análise de partículas na faixa de tamanhos entre 1 nm e 3 µm. As microemulsões, em diferentes composições, foram avaliadas para determinação do diâmetro médio das gotas. A solução foi colocada em uma célula de vidro de 1,0 cm de largura e após o ajuste das características da amostra e da análise, no programa de aquisição de dados, as medidas foram realizadas. Foram realizadas dez medidas para cada amostra.

A cromatografia gás-líquido, que é uma técnica analítica baseada na partição do analito entre uma fase móvel gasosa e uma fase imobilizada líquida na superfície de um sólido inerte, foi usada para identificar os componentes da microemulsão. Primeiro, cada componente foi injetado individualmente para determinação dos tempos de retenção e dos picos característicos. Em seguida, a microemulsão completa foi analisada empregando-se um cromatógrafo gasoso fabricado pela Varian - EUA modelo CP-3800 com injetor automático, coluna capilar de silicone e detector de ionização de chama (FID), tendo o hélio como fase móvel. Esse detector é o mais usado e aplicável em cromatografia gasosa, pois apresenta uma alta sensibilidade, largo intervalo de resposta linear e baixo nível de ruído (SKOOG, 2002).

3.4 REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA FASE SÓLIDA

3.4.1 Ensaios de remoção do contaminante em batelada

Os ensaios em escala de batelada para o estudo da remoção dos compostos orgânicos pesados da fase sólida foram realizados nas seis etapas, descritas a seguir:

1. Contaminação da areia;
2. Mistura da areia contaminada com a solução extratora;
3. Separação da solução extratora e da fase sólida por filtração;
4. Rinsagem da fase sólida com água;
5. Quantificação do teor de contaminante residual na fase sólida;
6. Separação da fase óleo da microemulsão por ajuste de temperatura.

Para estabelecer o procedimento de contaminação da areia com o resíduo asfáltico, foram realizados, preliminarmente, experimentos de adsorção do contaminante na areia em uma razão constante entre areia e a solução do resíduo asfáltico em tolueno de 1:10. Soluções do resíduo asfáltico em tolueno, nas concentrações de 10 a 20 000 mg/L, foram preparadas e após 24 horas em equilíbrio com a areia, em temperatura ambiente, foram analisadas no espectrofotômetro UV/visível. O teor final de asfaltenos em cada concentração foi determinado e por cálculos de balanço de massa foi obtido o teor de contaminante adsorvido na areia, segundo metodologia descrita por MARCZEWSKI e SZYMULA (2002).

A solução de resíduo asfáltico a 20 000 mg/L em tolueno foi usada na contaminação da amostra de areia com o resíduo asfáltico também em uma razão constante, entre a areia e a solução do resíduo asfáltico. A mistura foi mantida sob agitação por 6 horas e em repouso por 24 horas, em seguida foi realizada a filtração e secagem da areia em capela com auxílio de ar comprimido. O teor de contaminante presente na areia foi determinado por extração exaustiva da areia com tolueno e quantificação em espectrofotômetro UV/visível Shimadzu, a partir da curva de calibração (absorbância x concentração) pré-determinada.

A espectroscopia UV/visível está baseada na medida da absorbância (A) de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho ótico de b cm. A concentração c de um analito absorvente está relacionada linearmente a sua absorbância, conforme representado pela equação da Lei de Beer, Equação 3.5, onde ε é a absorvidade molar (SKOOG, 2002).

$$A = -\log T = \varepsilon bc \quad (3.5)$$

A Figura 3.8 apresenta a curva de absorbância em função da concentração do resíduo no intervalo de concentração de resíduo asfáltico em tolueno de 100 a 2 000 mg/kg. O $\lambda = 750$ nm foi selecionado para a quantificação do resíduo asfáltico, pois além de ser mais específico para este tipo de composto, segundo metodologia para determinação do teor de asfaltenos em cortes e resíduos de destilados de petróleo, adotada pelo Instituto Francês de Petróleo (BRAGA, 1998), a absorbância é baixa sendo capaz de quantificar amostras com altas concentrações de asfaltenos.

A equação da curva de calibração foi empregada para quantificar o teor inicial de contaminante presente na areia e também o teor residual após o tratamento com o precursor de microemulsão e a microemulsão.

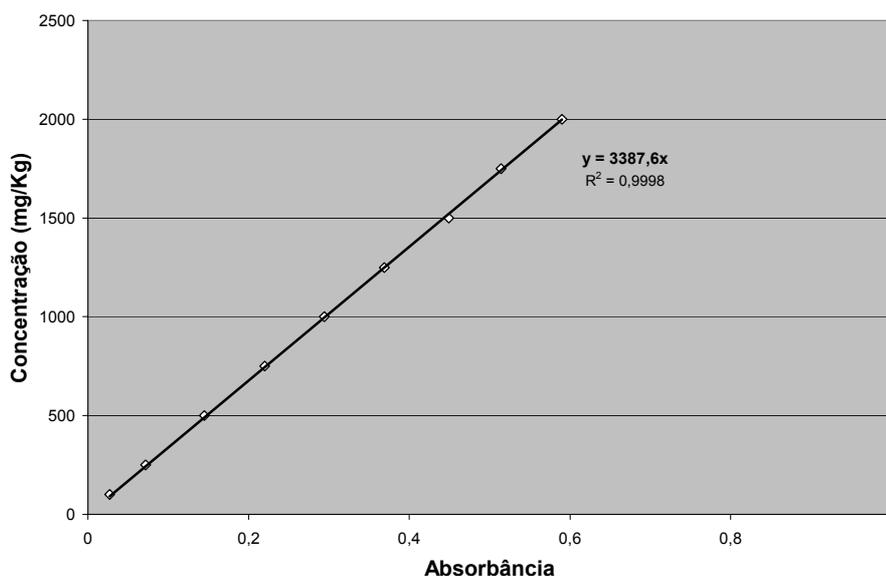


Figura 3.8 Curva de calibração do resíduo asfáltico em tolueno por UV/visível, no intervalo de concentração entre 100 e 2 000 mg/kg.

A remoção do contaminante da areia foi avaliada, por experimentos em duplicata, mantendo 5,0 g da areia contaminada em equilíbrio com 10 mL das soluções extratoras sob agitação, em agitador rotacional Tecnal TE-420, à rotação 120 rpm, na temperatura de 23 °C. Após quatro horas de agitação, a solução sobrenadante (extratora) foi separada da areia por filtração e a areia foi lavada com água e colocada em estufa à temperatura de 40 °C, para a secagem da areia. Em seguida, foi realizada a extração do contaminante residual da areia com tolueno para quantificar, por diferença, o teor de RASF removido. Esta extração é realizada, em três etapas, pela agitação vigorosa da areia com o solvente. É importante que a areia esteja seca para evitar a formação de emulsão água/solvente. Pelos valores de concentração obtidos a partir da curva de calibração (Fig. 3.8), foi calculada a eficiência de remoção do RASF pela Equação 3.6:

$$\text{Eficiência de remoção(\%)} = \left(\frac{\text{Conc. inicial de rasf na areia (mg / Kg)} - \left(\frac{\text{vol. extração (L)} * \text{conc. UV / Vis (mg / L)}}{\text{Massa de areia (Kg)}} \right)}{\text{Conc. inicial de rasf na areia (mg / Kg)}} \right) * 100 \quad (3.6)$$

Inicialmente, foram empregadas como soluções extratoras: água, solução aquosa de tensoativo e precursor de microemulsão. Posteriormente, a capacidade de solubilização da microemulsão foi avaliada, em três composições diferentes representadas no diagrama pseudoternário, como: *A* (10% DTC, 30% C/T e 60% solução aquosa), *B* (30% DTC, 40% C/T e 30% solução aquosa) e *C* (60% DTC, 30% C/T e 10% solução aquosa), como pode ser observado na Figura 3.9.

Parâmetros importantes para a eficiência de extração do contaminante da areia, como o efeito do tempo de extração e da razão areia/microemulsão foram estudados empregando-se a composição de microemulsão *B*. O efeito do tempo de extração na remoção do contaminante foi avaliado em intervalos de ½ hora, 1 hora, 2 horas, 4 horas e 6 horas. Para investigar a influência da razão entre a areia e a

solução extratora na eficiência de remoção foram empregadas três razões areia/microemulsão (a/m) diferentes: 1/1, 1/2 e 1/4.

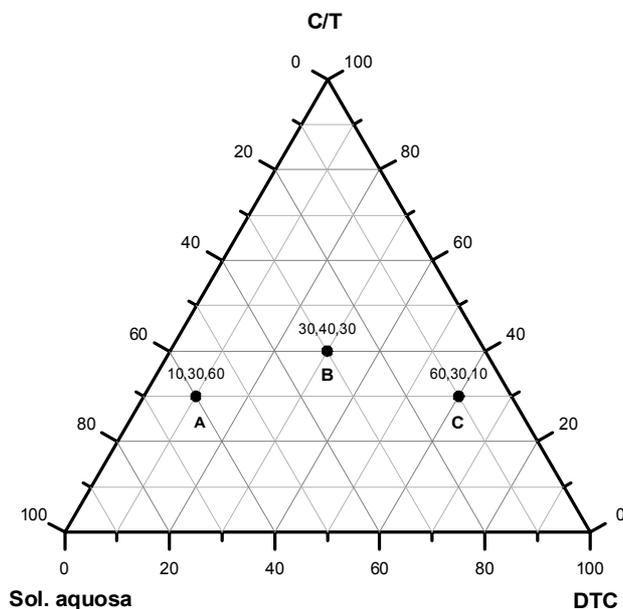


Figura 3.9 Composições das microemulsões selecionadas na remoção do resíduo asfáltico da areia: *A* (10% DTC, 30% C/T e 60% solução aquosa), *B* (30% DTC, 40% C/T e 30% solução aquosa) e *C* (60% DTC, 30% C/T e 10% solução aquosa).

A separação de fase da microemulsão após a remoção do contaminante é um outro ponto importante que deve ser considerado na aplicação da microemulsão com técnica de remediação, quando se visa o reaproveitamento do contaminante e a reutilização da microemulsão. Uma das maneiras possíveis de se promover a separação de fases em sistemas constituídos por tensoativos não-iônicos é dada pelo incremento de temperatura. No entanto, após a remoção do contaminante, as microemulsões com o contaminante solubilizado foram aquecidas em banho termostático, na faixa de temperatura entre 25 e 80 °C e mantidas por 1 hora em cada temperatura. O teor de fase aquosa separada, em intervalos de temperatura de 5 °C foi visualmente determinado. Cada fase separada ao final do ensaio foi analisada por cromatografia gasosa para identificação qualitativa dos componentes presentes e a microemulsão separada foi reutilizada em uma nova massa de areia, para

avaliação da eficiência de remoção.

3.4.2 Ensaios de remoção do contaminante em coluna

A remoção do contaminante em coluna com a fase sólida compactada foi realizada para simular o fluxo da microemulsão no meio poroso. Os experimentos em coluna possibilitam verificar o fluxo da solução extratora e a ocorrência de mobilização vertical do contaminante. Nesta etapa está incluído o desenvolvimento de metodologia de teste e os ensaios de remoção da fração leve (mistura DTC) e da fração pesada (RASf).

Uma unidade de teste foi montada para avaliar o desempenho e a capacidade da microemulsão na remoção de óleo do meio poroso contaminado, pela redução da tensão interfacial e solubilização do contaminante. Foram avaliados dois métodos de remoção: a) o precursor da microemulsão (P_1 e P_2) é adicionado e pelo contato com o contaminante leve a microemulsão é formada e b) a microemulsão (M_1 a M_5) entra em contato com o meio poroso contaminado por frações pesadas. Em ambos os casos, a extração do contaminante é controlada pela vazão e composição da solução extratora, injetada em fluxo ascendente. A composição, massa específica e viscosidade das soluções extratoras empregadas nos testes de remoção do contaminante em coluna estão apresentadas na Tabela 3.7.

A unidade de teste em coluna, apresentada na Figura 3.10, é constituída por uma coluna de vidro Kontes® de 2,5 cm de diâmetro e 15,0 cm de comprimento, selada nas duas extremidades por tampas de rosca com *o-ring* de Viton®. Uma bomba de deslocamento positivo Ismatec modelo MCP-Z, vasos de transferências químicas e um coletor, também fazem parte da unidade. A diferença de pressão na coluna de areia é monitorada por um transdutor diferencial de pressão na entrada e na saída da coluna. Os dados de pressão diferencial foram registrados em um programa de aquisição de dados baseado na equação de Darcy (Equação 2.12), para avaliar o comportamento do sistema durante a injeção das soluções tensoativas.

Tabela 3.7

Composição das soluções extratoras empregadas nos testes de remoção do contaminante.

Solução extratora	Composição	Massa específica (g/cm³)	Viscosidade (mPa.s)
P ₁	15% ALE, 15% n-butanol, 70% EBTEG 1,0M	0,9817	12,1
P ₂	15% AOE, 15% n-butanol, 70% EBTEG 1,0M	0,9778	7,9
M ₁	15%ALE, 15%n-butanol, 60%NaPTs 1,0M, 10%DTC	0,9992	10,6
M ₂	15%ALE, 15%n-butanol, 60%água, 10%DTC	0,9493	9,7
M ₃	20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%DTC	0,8908	7,6
M ₄	20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%terpeno	0,9188	8,9
M ₅	20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%óleo de laranja	0,9207	9,7

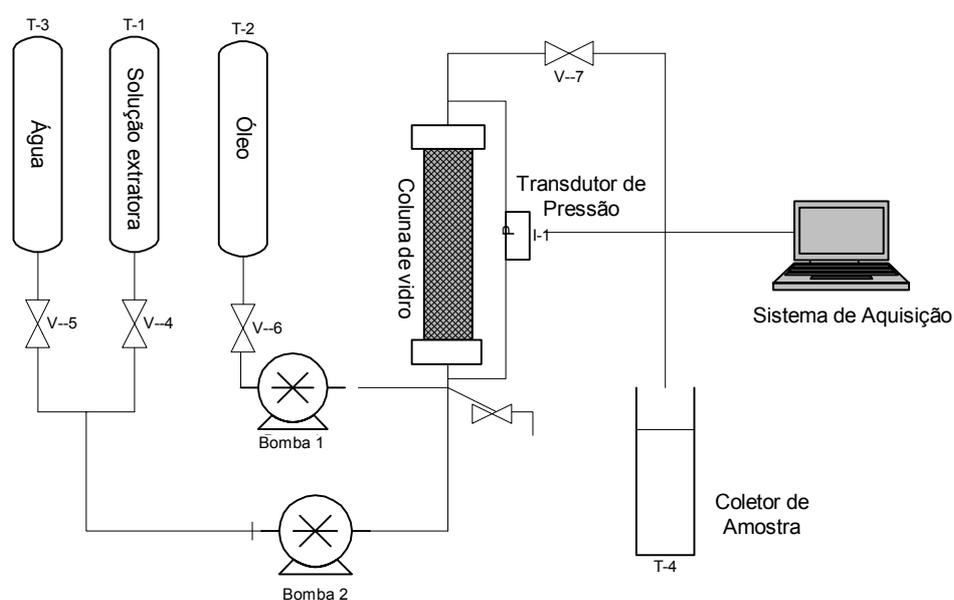


Figura 3.10 Fluxograma da unidade de teste em coluna montada para remoção do contaminante da areia por microemulsão.

A adição da areia seca à coluna foi realizada, em pequenas frações, na coluna preenchida com água e compactadas com o auxílio de um bastão de alumínio. Foi dado um intervalo de tempo para permitir que as partículas assentassem. Quando o tubo inteiro estava completamente cheio com a areia, a coluna foi vedada. O excesso de água foi então, retirado, e em seguida, aplicado vácuo para remover a água remanescente na coluna. Depois da secagem da areia com vácuo, a coluna foi pesada e mais uma vez saturada com água e pesada novamente, para que o volume de poro (V_p) fosse determinado. Cabe ressaltar que um volume de poro equivale ao volume necessário para preencher completamente a coluna, ou seja, todos os espaços vazios do meio poroso ficam ocupados pela solução aquosa. Após o preparo da coluna o seguinte procedimento foi usado:

Saturação da coluna com a fase óleo: A coluna foi saturada com a mistura DTC, na vazão de 2,1 mL/min, injetando-se 3 volumes de poro para garantir a total remoção da água. Este foi o ponto de partida para os ensaios. Nos ensaios de remoção da fração pesada, a areia contaminada seca foi adicionada diretamente na coluna.

Fluxo da solução extratora: Foram injetados na coluna, aproximadamente 5 volumes de poro da solução extratora a uma vazão constante de 1,1 a 2,1 mL/min. Foram empregadas como soluções extratoras aquelas que apresentaram maior eficiência nos testes em batelada.

Todo o efluente da coluna foi coletado em intervalos regulares de 5 minutos para avaliar a eficiência de remoção do contaminante ao longo do processo de injeção. O teor de contaminante removido foi quantificado por cálculos de densidade, a partir do conhecimento prévio da densidade das fases originais e balanço de massa. O diferencial de pressão na coluna e a permeabilidade foram monitorados durante os experimentos. Todas as experiências foram conduzidas à temperatura ambiente (23 °C).

Eluição com água: Dois volumes de poro (V_P) de água foram injetados a uma vazão de 5,0 mL/min após a injeção da solução extratora com o objetivo de deslocar a mesma e permitir a quantificação do teor de contaminante remanescente na coluna.

Ao término de cada experimento, toda a fase sólida foi removida da coluna e realizada extração com tolueno para determinar a concentração do contaminante residual.

3.4.3 Aplicação da microemulsão na remoção de contaminante de resíduo proveniente de unidade de tratamento

Na Figura 3.11 é apresentada a unidade de dessorção térmica da Refinaria Landolfo Alves - Salvador (RELAM), cujo fluxograma do processo está apresentado da Figura 3.12.

O processo de dessorção térmica é uma tecnologia empregada na remediação *ex-situ* de solos, no qual a temperatura promove a dessorção do contaminante do meio poroso. Em geral, o material tratado ainda apresenta um teor de óleo superior ao especificado pelas normas ambientais para a disposição final do resíduo. Visando fazer o “acabamento” do tratamento foi avaliada a capacidade da microemulsão na remoção do contaminante de duas amostras de resíduo.

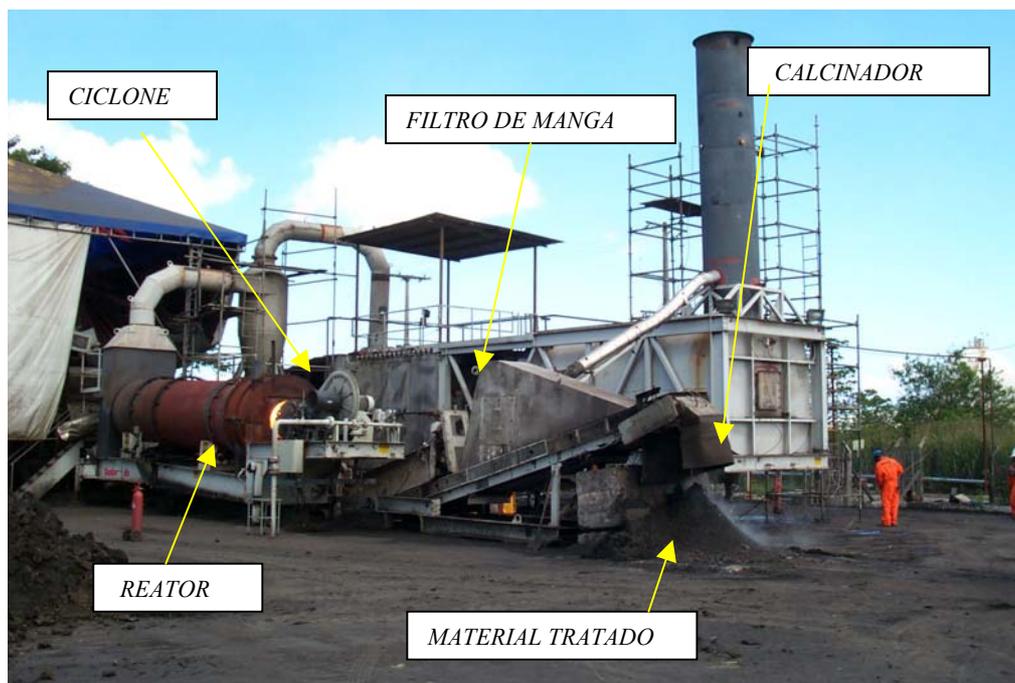


Figura 3.11 Unidade de dessorção térmica instalada na Refinaria Landulfo Alves Salvador - RELAM.

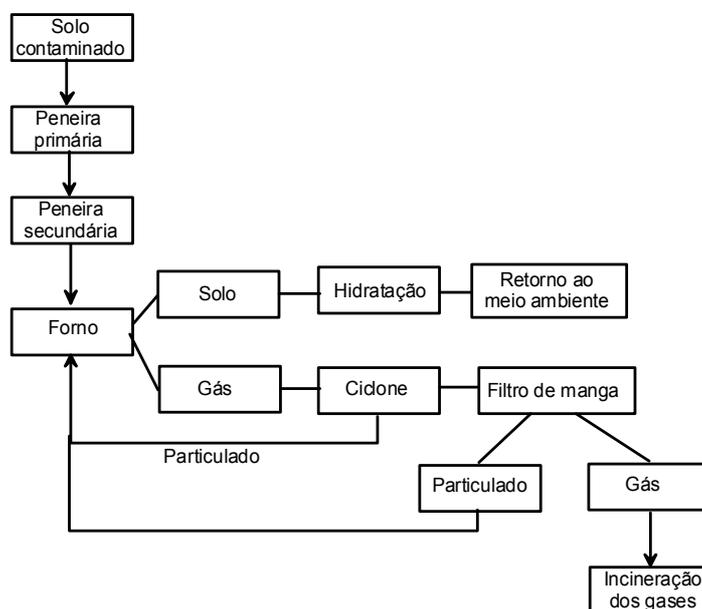


Figura 3.12 Fluxograma de unidade de dessorção térmica da Refinaria Landulfo Alves Salvador - RELAM.

As amostras, designadas por R_1 e R_2 , sendo o R_1 a amostra da peneira secundária e R_2 o resíduo do filtro de manga, estão apresentadas na Figura 3.13. As amostras são sólidos finos de coloração negra e, com altos teores de contaminante pesado.

Para quantificação do teor de contaminante nas amostras foi realizada a extração com solvente em soxhlet. Em seguida, foi determinado o ângulo de contato das amostras, pelo método da gota séssil, e os teores de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos por SARA, conforme metodologia já descrita neste capítulo. A remoção do contaminante foi realizada em teste de batelada empregando a microemulsão M_3 , na razão resíduo/microemulsão de 1/1, com tempo de agitação de 4 horas.

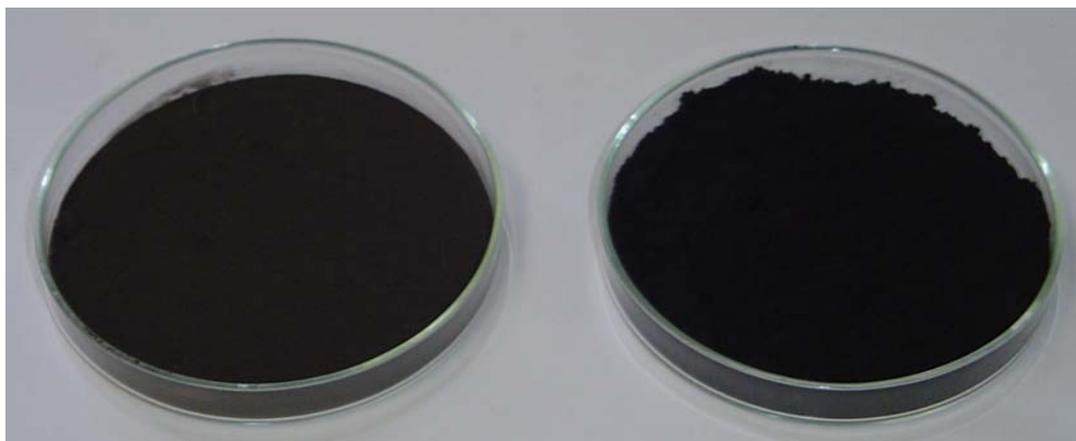


Figura 3.13 Amostras dos resíduos R_1 e R_2 da planta de dessorção térmica da RELAM.

Capítulo 4 RESULTADOS

4.1 PROPRIEDADES INTERFACIAIS DOS TENSOATIVOS E HIDRÓTROPOS

Nas seções subseqüentes são apresentados os resultados obtidos no estudo das propriedades interfaciais dos tensoativos e hidrótropos, pelas análises de tensão superficial e intensidade de fluorescência.

4.1.1 Tensão superficial das soluções de tensoativos e hidrótropos

As curvas de tensão superficial das soluções aquosas dos tensoativos álcool laurílico etoxilado (ALE), álcool oleico etoxilado (AOE) e terpeno propoxilado/etoxilado (TEP) em função da concentração são apresentadas na Figura 4.1.

A partir desses resultados foi determinada a concentração micelar crítica (CMC) dos tensoativos, obtendo-se os valores de $2,1 \times 10^{-4}$ M, $2,3 \times 10^{-4}$ M e $4,0 \times 10^{-6}$ M para os tensoativos ALE, TEP e AOE, respectivamente, revelando que a CMC deste último é significativamente menor, cerca de duas ordens de grandeza, que a dos demais tensoativos avaliados. Em geral, quando a hidrofobicidade do tensoativo aumenta, isto é, quando aumenta a cadeia apolar da molécula, a CMC do tensoativo em solução aquosa diminui, como ocorreu com o AOE ($C_{18}E_{10}$) em relação ao ALE ($C_{12}E_{10}$). A determinação da CMC é um parâmetro importante no estudo de sistemas constituídos por tensoativos, uma vez que na microemulsão, por exemplo, a solução de tensoativo deve encontrar-se em concentração acima da CMC.

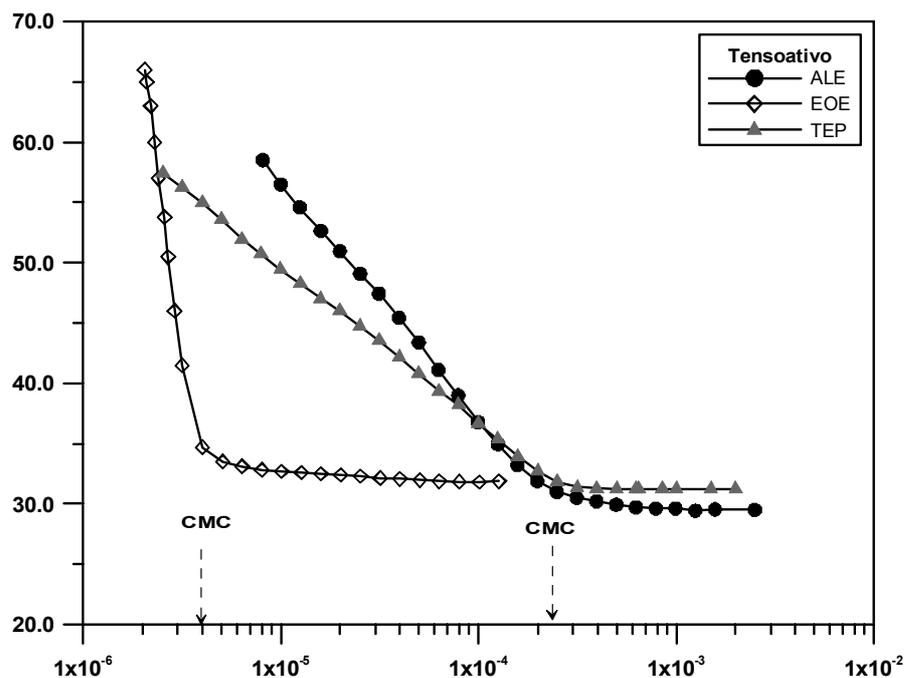


Figura 4.1 Variação de tensão superficial em função da concentração do tensoativo álcool laurílico etoxilado (ALE), álcool oleico etoxilado (AOE) e terpeno EO/PO (TEP) em água com a determinação da concentração micelar crítica.

Para avaliar as propriedades interfaciais dos produtos hidrótrópicos foram também determinadas as curvas de tensão superficial em função da concentração dos produtos iônicos, NaCs, NaBMs e NaPTs, em água, conforme mostrado na Figura 4.2 e dos produtos não-iônicos, EBMEG e EBTEG, na Figura 4.3. Neste caso, a formação de agregados é denominada de concentração hidrotrópica mínima (CHM).

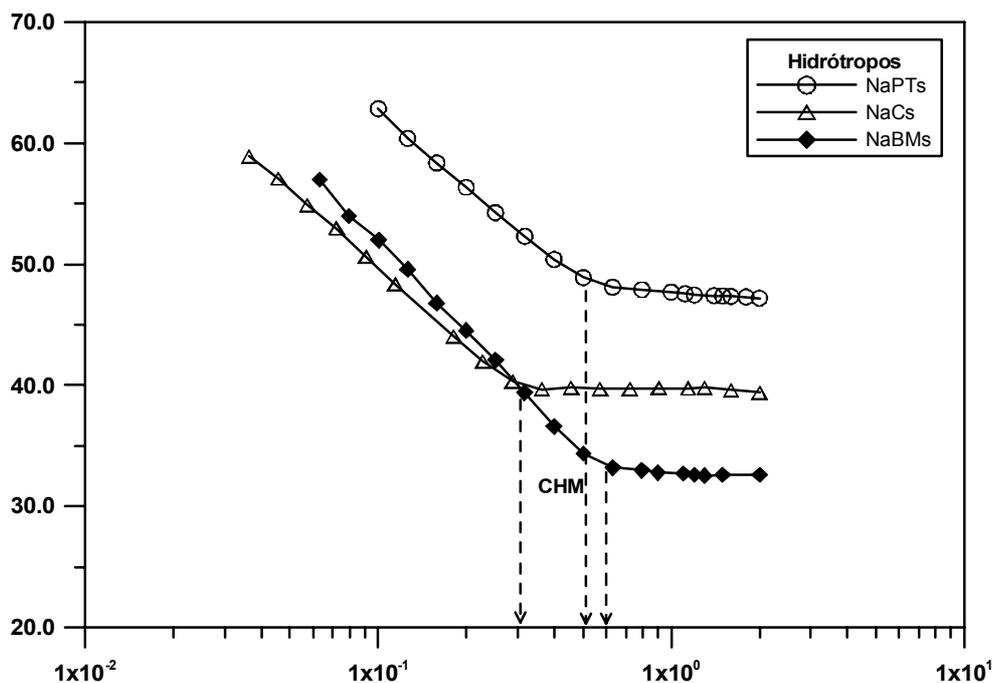


Figura 4.2 Variação de tensão superficial em função da concentração dos hidrótropos cumeno sulfonato de sódio (NaCs), monoetileno glicol sulfonato de sódio (NaBMs) e p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTs) com a determinação da concentração hidrotrópica mínima.

Comparando a Figura 4.1 com as Figuras 4.2 e 4.3, observa-se que a redução da tensão superficial em função da concentração ocorre de uma forma mais acentuada para os tensoativos do que para os hidrótropos. Esses resultados mostram que mesmo em concentrações muito baixas, da ordem de 10^{-4} M, os tensoativos analisados são capazes de reduzir a tensão superficial para valores de, aproximadamente, 30 mN/m, enquanto que com os hidrótropos essa redução de tensão ocorre apenas em elevadas concentrações, em torno de 10^{-1} M. As curvas de tensão superficial versus concentração mostram que, assim como os tensoativos, os hidrótropos apresentam uma concentração crítica, a partir da qual a tensão superficial se mantém praticamente constante, indicando a ocorrência de auto-agregação das moléculas. Verificou-se também que os hidrótropos NaCs, NaPTs e NaBMs apresentam valores de CHM de 3×10^{-1} M, 5×10^{-1} M, e 6×10^{-1} M, atingindo valores de tensão da ordem de 40 mN/m, 47 mN/m e 32 mN/m respectivamente.

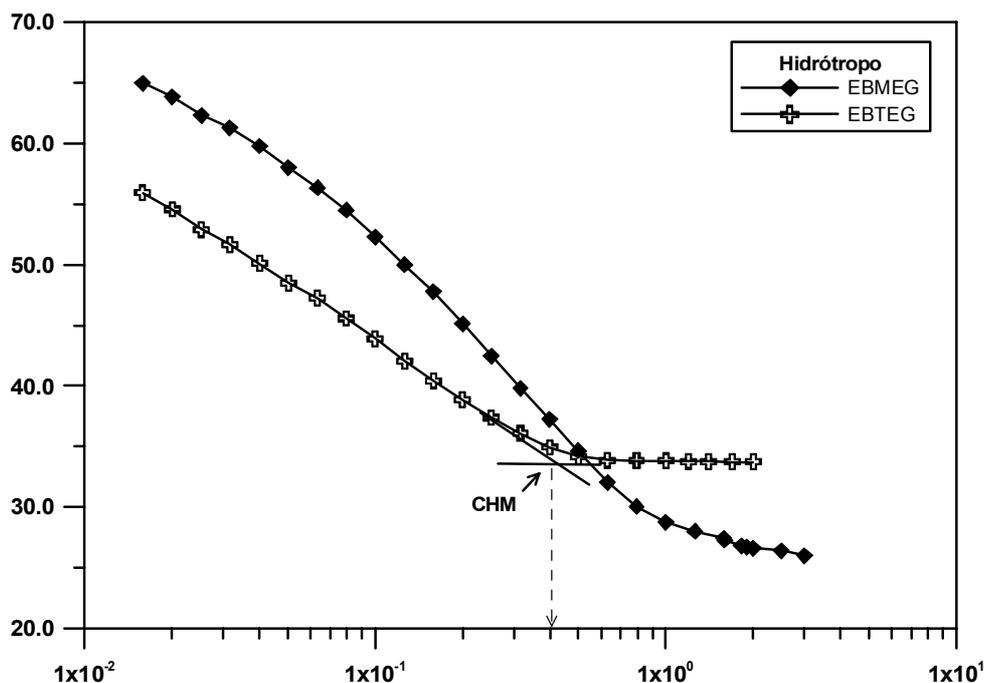


Figura 4.3 Variação de tensão superficial em função da concentração do éter butil monoetileno glicol (EBMEG) e do éter butil trietileno glicol (EBTEG) com determinação da concentração hidrotrópica mínima.

Pela análise da Figura 4.3 observa-se que o EBTEG apresenta CHM igual a 4×10^{-1} M, a partir da qual a tensão superficial se mantém constante em 33 mN/m, de forma semelhante ao NaBMs. Por outro lado, o perfil da curva de redução da tensão superficial do éter butil monoetileno glicol (EBMEG) apresenta uma diferença significativa, quando comparada com os demais hidrótropos analisados. Nota-se que a curva de tensão superficial do EBMEG é continuamente reduzida com o incremento da concentração, não sendo possível definir uma CHM, indicando que este produto não se comporta como um hidrótropo e sim como um co-solvente. Comparando-se as curvas de tensão superficial versus concentração do etanol ou glicerina com a do EBMEG observa-se que eles apresentam um perfil bem semelhante sem evidências de agregação. Contudo, não se pode descartar a formação de pequenos agregados não detectáveis por esta técnica experimental. Torna-se evidente que a capacidade de solubilização dos hidrótropos está além da co-solvência, envolvendo interações cooperativas entre as suas moléculas, pela formação de agregados, quando a concentração em solução supera a CHM.

As medidas de tensão superficial em função da concentração representam uma evidência do processo de formação de agregados, porém não fornece informações sobre a sua estrutura. Os resultados apresentados indicam que os hidrótropos apresentam ação interfacial similar à dos tensoativos, mas essa similaridade não é total, existindo algumas diferenças estruturais nos aglomerados formados, as quais podem ser identificadas por análises que empregam sondas fluorescentes.

4.1.2 Tensão interfacial água-óleo

Na Figura 4.4 observa-se o perfil de redução da tensão interfacial entre a solução aquosa do tensoativo ALE e a fase óleo (DTC) com diferentes teores de n-butanol, em função da concentração de tensoativo, no intervalo entre 1×10^{-6} M e 1×10^{-1} M.

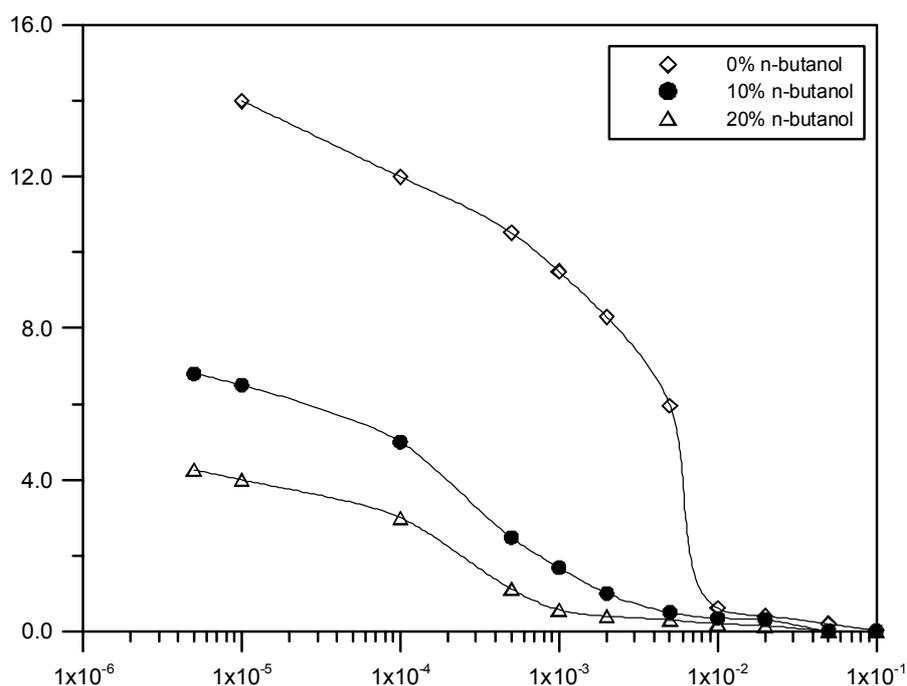


Figura 4.4 Tensão interfacial entre a solução aquosa do tensoativo ALE e a mistura DTC (fase óleo) contendo de 0 a 20%, em massa, de n-butanol.

Pela análise da Figura 4.4 verifica-se uma redução pronunciada da tensão interfacial entre a solução aquosa do tensoativo ALE e a mistura DTC, na medida em que a concentração de tensoativo aumenta. Foi observado também que a partir da

concentração de 1×10^{-2} M de ALE, a tensão interfacial se mantém praticamente constante em 0,5 mN/m. Além disso, foi verificado que a presença do n-butanol na concentração de 20% propicia uma redução ainda mais pronunciada da tensão interfacial. Observa-se que na concentração de ALE de 1×10^{-3} M a tensão é reduzida de 9,5 mN/m à 1,7 mN/m na presença de 10% de n-butanol e à 0,6 mN/m com 20% de n-butanol.

Tendo em vista que a tensão superficial da solução saturada do tensoativo em água e do n-butanol em água é de 30,0 e 24,6 mN/m (WEAST, 1977), respectivamente, os resultados mostram que o sistema formado pela solução aquosa do tensoativo ALE, o co-tensoativo n-butanol e a mistura DTC (fase óleo) é capaz de promover uma tensão interfacial muito mais baixa, havendo certamente a formação de microemulsão. A presença do co-tensoativo com o tensoativo na microemulsão promove flexibilidade à interface em adição à redução da tensão interfacial direcionando a curvatura da interface para uma dispersão energeticamente mais favorável. A baixa tensão interfacial entre a fase água e óleo é um parâmetro fundamental para a formação da microemulsão.

4.1.3 Intensidade e espectros de fluorescência das soluções de hidrótropos

Os espectros de emissão de fluorescência das soluções de hidrótropos, empregando-se o pireno e o DFH como sondas fluorescentes foram avaliados pelo valor da razão I_1/I_3 (371 nm/382 nm), que é reduzido subitamente à medida que ocorre a migração do pireno para o interior das micelas e pelo incremento da intensidade de emissão a 430 nm do DFH, que é altamente fluorescente em meio hidrofóbico. Nos dois casos foi observada a migração da sonda hidrofóbica no interior da micela correspondente ao aumento da sua solubilização no meio aquoso. Na Figura 4.5 é apresentado o espectro de emissão do pireno a 1×10^{-4} M na solução de NaBMs, em diferentes concentrações, ilustrando os picos de intensidade I_1 e I_3 .

Os resultados de intensidade de fluorescência das duas sondas, pireno e DFH, nas

soluções dos produtos hidrótipos NaBMs, NaCs, EBTEG e EBMEG em função da concentração são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7. Nessas figuras o eixo y esquerdo corresponde à intensidade I_1/I_3 do pireno e o eixo y direito corresponde à intensidade do DFH a 430 nm. Nos dois casos foi observada uma região de transição, capaz de indicar a migração da sonda no meio hidrofóbico, esse efeito foi usado para detectar a formação dos agregados moleculares.

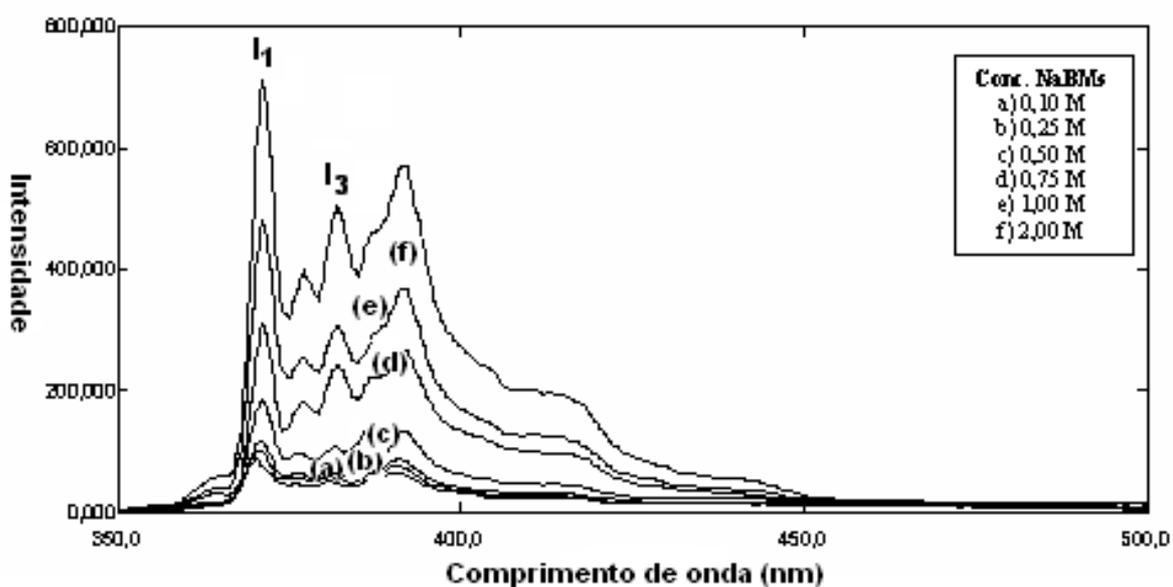


Figura 4.5 Espectro de emissão de fluorescência de pireno a 1×10^{-4} M na solução de hidrótipo éter butil monoetileno glicol sulfonato de sódio (NaBMs), nas concentrações de 0,1M a 2,0M.

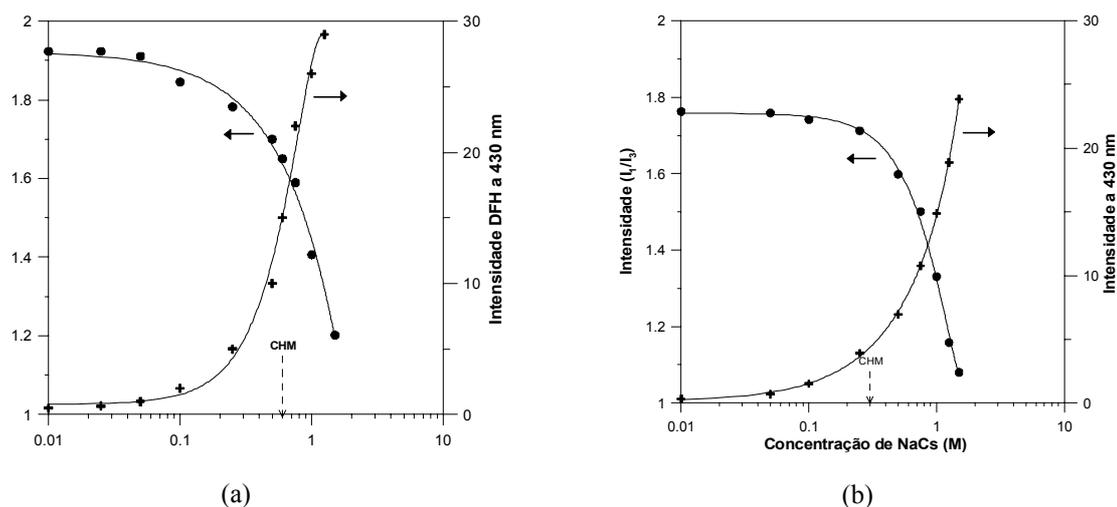


Figura 4.6 Intensidade da razão I_1/I_3 para o pireno e intensidade de emissão a 430 nm para o difenil hexatrieno (DFH) em função da concentração dos hidrótropos NaBMs (a) e NaCs (b), sendo também indicada a CHM determinada pela tensão superficial.

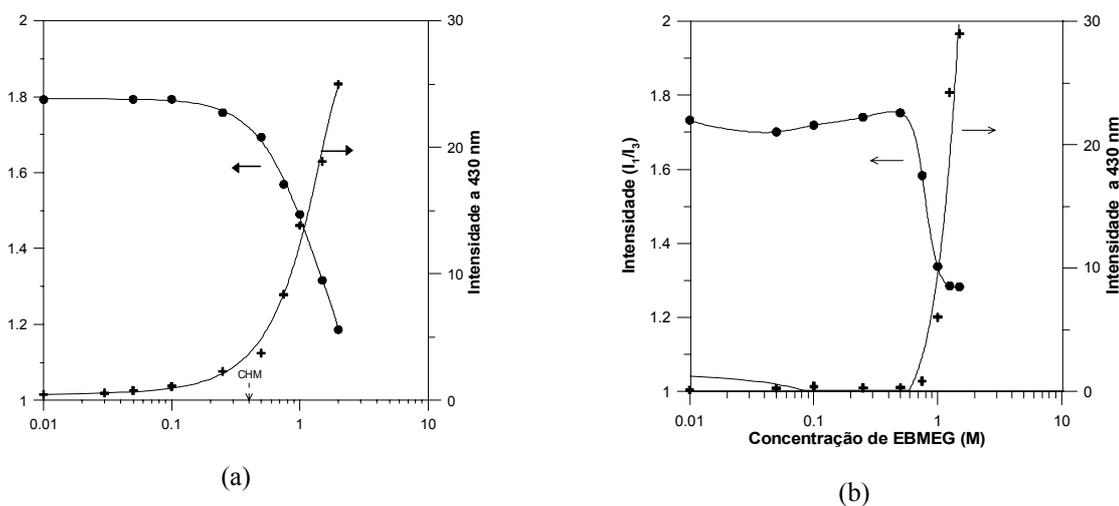


Figura 4.7 Intensidade da razão I_1/I_3 para o pireno e intensidade de emissão a 430 nm para o difenil hexatrieno (DFH) em função da concentração de (a) EBTEG e (b) EBMEG, sendo também indicada a CHM determinada pela tensão superficial.

Pela análise das Figuras 4.6 e 4.7 observa-se que a redução da intensidade de I_1/I_3 é acompanhada do aumento da intensidade de DFH a 430 nm, promovendo uma simetria entre as curvas. Verifica-se também que o comportamento do EBTEG (Fig. 4.7a), nas duas sondas fluorescentes, é bastante semelhante ao

comportamento dos produtos reconhecidos como hidrótropos, NaBMs e NaCs (Fig. 4.6). No entanto, o mesmo não ocorre com o produto EBMEG (Fig. 4.7b), onde pode ser observada uma alteração no perfil de incorporação da sonda na micela.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.3 e 4.7a mostram que o EBTEG apresenta comportamento semelhante ao de outros hidrótropos, caracterizado pela redução da tensão superficial e a formação de agregados com interior hidrófobo capaz de dissolver compostos não-polares. Mais uma vez foi observada diferença entre o comportamento do hidrótropo e do co-solvente e confirmam aqueles obtidos pela tensão superficial. Além disso, essas figuras mostram que a formação de agregados ocorre em concentrações superiores a CHM, sendo esta a concentração mínima de hidrótropo necessária para que o composto orgânico seja solubilizado na fase aquosa.

Visando comparar o comportamento dos tensoativos e hidrótropos em solução aquosa, nas Figuras 4.8 e 4.9 são apresentados os espectros de emissão de fluorescência de soluções aquosas do tensoativo ALE na concentração de $3,2 \times 10^{-2}$ M e $1,1 \times 10^{-3}$ M, respectivamente, no intervalo de concentração de pireno de $3,0 \times 10^{-7}$ M a $1,0 \times 10^{-4}$ M. Esses espectros foram obtidos no comprimento de onda de excitação de 335 nm e avaliados os picos a 371 nm (I_1) e 382 nm (I_3), correspondentes a primeira e a terceira banda vibracional do pireno, assim como a banda a 470 nm correspondente à formação do excímero de pireno.

Pela análise das Figuras 4.8 e 4.9 verifica-se que a intensidade de emissão dos picos I_1 e I_3 , referentes ao pireno, aumenta com o aumento da concentração de pireno. Na concentração de ALE de $3,2 \times 10^{-2}$ M não há evidências de formação do excímero de pireno (Fig. 4.8). Nesta concentração o número de agregados é muito grande, permitindo que cada molécula de pireno seja incorporada à micela sem a formação do excímero. No espectro de emissão do pireno na solução de ALE na concentração de $1,1 \times 10^{-3}$ M, cinco vezes maior que a CMC, além dos picos I_1 e I_3 , observa-se também a formação do excímero a 470 nm a partir da concentração de pireno de 3×10^{-5} M (Fig. 4.9). Esses resultados indicam que em concentrações de tensoativos próximas a CMC, há uma tendência à formação de excímero, ou

seja, a formação de excímero inicia-se apenas após todas as micelas terem incorporado uma molécula de pireno. Em altas concentrações de tensoativo (Fig. 4.8) o número de micelas é muito maior que a concentração de pireno. Com isso a probabilidade das moléculas de pireno serem incorporadas às micelas livres é maior que a de se incorporar àquelas que já contêm pireno.

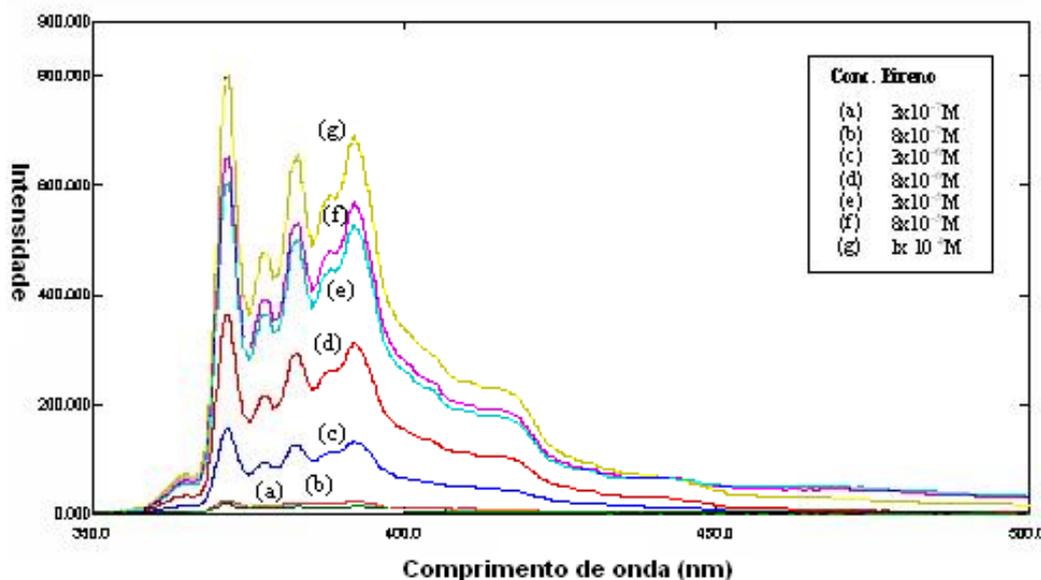


Figura 4.8 Espectro de emissão de fluorescência de pireno nas concentrações de: a) 3×10^{-7} M, b) 8×10^{-7} M, c) 3×10^{-6} M, d) 8×10^{-6} M, e) 3×10^{-5} M f) 8×10^{-5} M e g) 1×10^{-4} M na solução de álcool laurílico etoxilado (ALE) a $3,2 \times 10^{-2}$ M, concentração muito superior a CMC.

No entanto, mantendo a concentração de pireno em 1×10^{-4} M, os espectros de emissão do ALE foram preparados no intervalo de concentração entre 5×10^{-6} M e 5×10^{-2} M para avaliar o efeito da concentração do tensoativo na formação do excímero. Como pode ser observado na Figura 4.10, esse intervalo de concentração inclui concentrações maiores e menores que a CMC.

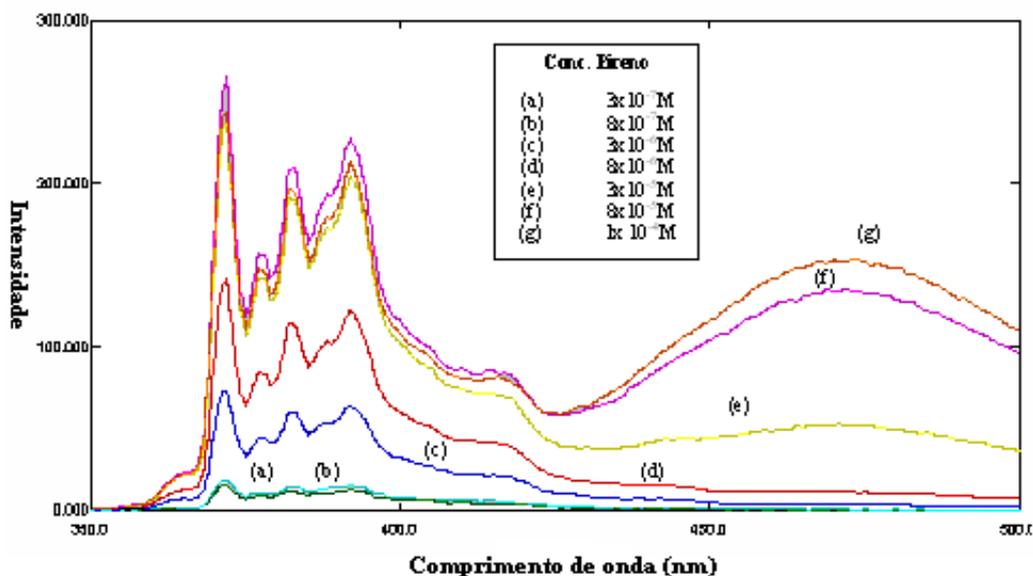


Figura 4.9 Espectro de emissão de fluorescência de pireno nas concentrações de: a) 3×10^{-7} M, b) 8×10^{-7} M, c) 3×10^{-6} M, d) 8×10^{-6} M, e) 3×10^{-5} M f) 8×10^{-5} M e g) 1×10^{-4} M na solução de álcool laurílico etoxilado (ALE) na concentração de $1,1 \times 10^{-3}$ M.

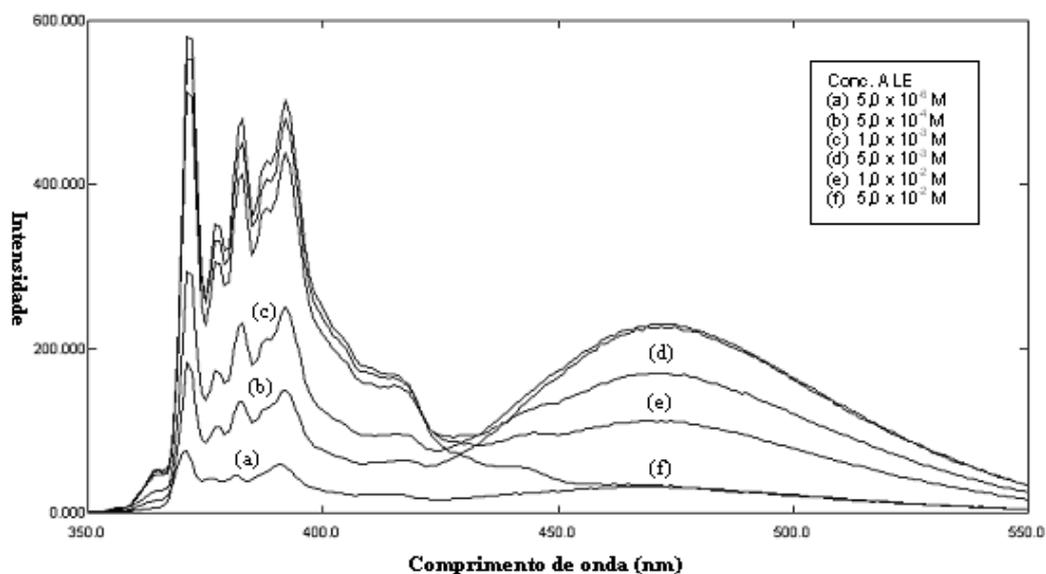


Figura 4.10 Espectro de emissão de fluorescência do pireno na concentração de 1×10^{-4} M em soluções aquosa de álcool laurílico etoxilado (ALE) nas concentrações de: a) 5×10^{-6} M, b) 5×10^{-5} M, c) 1×10^{-4} M, d) 5×10^{-3} M, e) 1×10^{-2} M e f) 5×10^{-2} M.

Pela análise da Figura 4.10, pode-se observar que em altas concentrações de pireno e quando a concentração de ALE está próxima à concentração micelar crítica, (2,2

$\times 10^{-4}$ M) há uma banda de emissão em torno de 470 nm evidenciando a formação de excímeros. Esse efeito refere-se ao aumento do número de moléculas de pireno incorporadas às micelas. A intensidade correspondente ao excímero atinge um máximo nas concentrações correspondentes às curvas b e c. Em contraste, em concentrações mais afastadas da CMC (5×10^{-6} M e 5×10^{-2} M) não é observada a banda relativa à formação do excímero. Da mesma forma que o caso anterior, o espectro de emissão da sonda na solução tensoativa modifica-se apenas quando a concentração está próxima à concentração micelar crítica. A redução da intensidade de radiação correspondente ao excímero pode ser atribuída a desativação no estado ativado ocasionada pela presença de várias moléculas de pireno no interior da micela.

São apresentados nas Figuras 4.5 e 4.11 os espectros de emissão de pireno a 1×10^{-4} M nas soluções de NaBMs e de EBTEG, no intervalo de concentração entre 0,1 M e 2,0 M. Este intervalo de concentração corresponde à faixa de concentração em que se encontra a CHM. Pela análise do espectro de fluorescência do EBTEG pode-se verificar que não há formação do excímero, em torno de 470 nm, na faixa de concentração analisada, inclusive quando a concentração hidrotópica mínima (0,4 M), como acontece com o tensoativo ALE quando atinge a CMC, ou seja, quando os agregados estão presentes na solução. Esse efeito mostra uma diferença no comportamento interfacial do tensoativo ALE e do hidrótopo EBTEG, correlacionado a estrutura e a forma de solubilização da sonda por estes produtos.

Comparando o espectro de emissão do EBTEG (Fig. 4.11) com o do NaBMs (Fig. 4.8) pode-se observar que os dois se comportam de maneira idêntica, ou seja, não há a formação do excímero a 470 nm. Este resultado mostra que apesar do EBTEG apresentar a mesma função química do EBMEG, a forma de atuação destes produtos na interface água-óleo é bem distinta. A indicação da atuação do EBTEG como hidrótopo é um dado novo e bastante promissor, tendo em vista as propriedades físico-químicas deste produto.

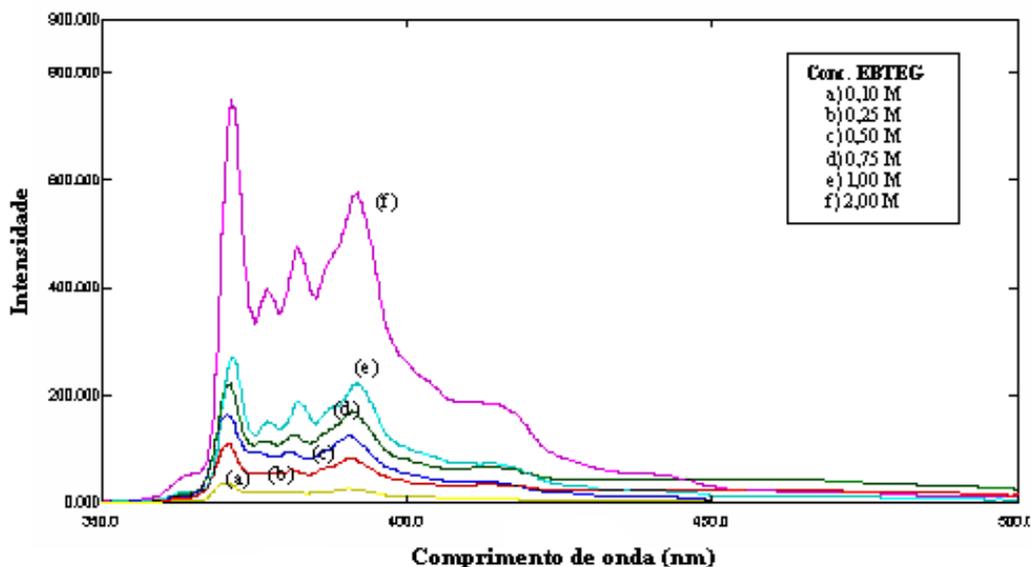


Figura 4.11 Espectro de emissão de fluorescência do pireno a 1×10^{-4} M nas soluções de éter butil trietileno glicol (EBTEG), nas concentrações de 0,1 M a 2,0 M.

No entanto, pela análise das propriedades interfaciais dos produtos tensoativos e hidrótropos apresentadas, verifica-se que embora haja muitos pontos de semelhança entre os hidrótropos e os tensoativos, como a agregação e solubilização de compostos hidrofóbicos, existem algumas diferenças estruturais importantes e essas diferenças foram realçadas pela técnica de fluorescência.

4.1.4 Determinação da área de moléculas de tensoativos na interface e do número de agregação

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da área ocupada pelas moléculas de tensoativos na interface gás/líquido e do número de agregação dessas moléculas. Os valores da área por molécula na interface foram obtidos com base na variação de tensão superficial em função da concentração dos tensoativos apresentados na Figura 4.1 utilizando-se a Equação 2.6. O número de agregação foi determinado pela variação da intensidade de fluorescência em diferentes concentrações de CPC, empregando-se a Equação 3.3.

Nesta tabela também estão incluídos os valores do diâmetro hidrodinâmico das soluções aquosas dos tensoativos determinados pela técnica de espalhamento de luz. Nas análises de espalhamento de luz das soluções dos produtos hidrótipos foi verificado que os valores do diâmetro hidrodinâmico oscilaram aleatoriamente, inviabilizando as medidas.

Tabela 4.1
Propriedades micelares dos tensoativos ALE e AOE.

Propriedades dos tensoativos	Tensoativos	
	ALE	AOE
Número de agregação (N_{ag})	57	300
Área ocupada pelo tensoativo na interface (a_m^s)	79,9 Å ²	48,8 Å ²
Diâmetro hidrodinâmico (D_h)	6,8 nm	12,0 nm

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 4.1, pode-se verificar que o número de agregação das micelas do tensoativo AOE é cerca de cinco vezes maior que a do ALE. Este resultado é atribuído ao tamanho da cadeia hidrofóbica da molécula do C₁₈E₁₀ que favorece a uma maior agregação.

Comparando-se os tensoativos ALE (C₁₂E₁₀) e AOE (C₁₈E₁₀), observa-se também que o tamanho da cadeia hidrofóbica da molécula do AOE no interior da micela promove um incremento no diâmetro hidrodinâmico, mas a área de moléculas da interface é reduzida.

4.1.5 Determinação do ponto de névoa dos produtos tensoativos

O ponto de névoa dos produtos tensoativos ocorre em um intervalo estreito de temperatura e a separação das fases é reversível. Foi observado que a adição de produtos hidrótrofos, na concentração de 1,0 M, nas soluções aquosas de tensoativos a 20%, tende a aumentar o ponto de névoa dos tensoativos para valores acima de 100 °C. Esses resultados confirmam a capacidade dos hidrótrofos em estabilizar as interações entre o oxigênio do grupo polar do tensoativo e as moléculas de água, mantendo a molécula dissolvida em temperaturas bem mais elevadas. Posteriormente, os produtos hidrótrofos avaliados serão usados no preparo das microemulsões.

O estudo das propriedades interfaciais dos tensoativos e hidrótrofos foi importante para a compreensão da ação interfacial desses produtos em solução aquosa. Nas próximas seções são determinados os efeitos destes produtos, como constituintes da microemulsão, no comportamento de fase.

4.2 PARÂMETROS QUE AFETAM O COMPORTAMENTO DE FASE DA MICROEMULSÃO

O comportamento de fase das microemulsões formadas por co-tensoativo, tensoativo, água e óleo (mistura DTC) está apresentado sob a forma de diagramas pseudoternários nas figuras seguintes. Nesta etapa foi avaliado o efeito da razão entre co-tensoativo e tensoativo (C/T), do tipo de co-tensoativo, bem como da presença de hidrótrofo e da fase óleo pesada no comportamento de fase. Os resultados obtidos estão separados por produto tensoativo, nos subitens 4.2.1 a 4.2.3.

Nesses diagramas o lado esquerdo do triângulo representa o eixo da concentração de água, em escala crescente de cima para baixo; o lado direito corresponde ao eixo da concentração da mistura C/T, em escala crescente de baixo para cima; e a base do triângulo corresponde ao eixo da concentração da fase óleo, crescente da esquerda para a direita. Cabe ressaltar que a região acima da curva corresponde à área de interesse, onde a microemulsão é monofásica (Winsor tipo IV).

A avaliação da ampliação e da redução da região monofásica nos diagramas tem como objetivo identificar composições de microemulsão que contenham altos teores de água, baixos teores da solução mista C/T e sejam capazes de solubilizar até 10% de fase óleo. Esta condição pode ser atingida pela ampliação da área do lado esquerdo do diagrama pseudoternário, sendo esta, portanto, a região de maior interesse.

4.2.1 Ensaio com o éter laurílico etoxilado como tensoativo (T)

Efeito da razão C/T empregando-se o n-butanol como co-tensoativo (C)

Para a formação da microemulsão foi necessário determinar a razão ótima entre co-tensoativo (C) e tensoativo (T) capaz de promover a máxima solubilização da fase óleo, que neste caso é a mistura DTC. O efeito das razões C/T de 0,5, 1,0 e 1,5, em massa, entre o n-butanol e o álcool laurílico etoxilado foi avaliado pelo diagrama pseudoternário, apresentado na Figura 4.12.

Inicialmente, foram realizados experimentos empregando a razão $C/T = 1,5$ e os resultados mostraram que a área de microemulsão formada era pequena. Com a diminuição para a razão $C/T = 1,0$ houve uma ampliação significativa desta área, tornando-se praticamente o dobro da anterior. No entanto, experimentos adicionais realizados empregando-se a razão $C/T = 0,5$ não acarretaram um aumento significativo na região monofásica.

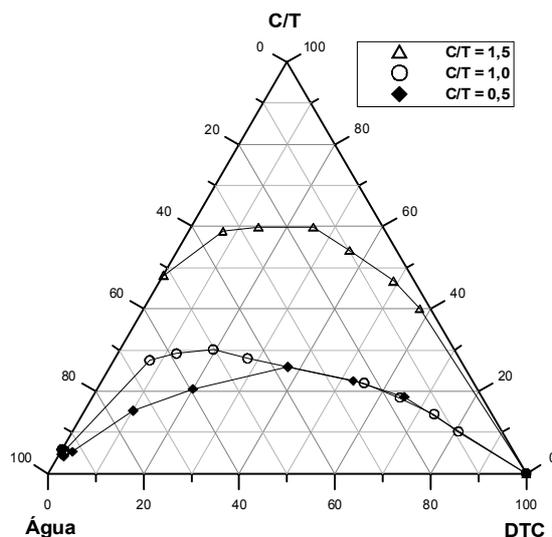


Figura 4.12 Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por água/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T) nas razões C/T de 0,5, 1,0 e 1,5.

Como pode ser observado na Figura 4.12, a área monofásica de microemulsão aumentou quando a razão C/T diminuiu. Com base nestes resultados, o valor da razão C/T = 1,0 foi escolhido para os testes seguintes, considerando-se ser mais apropriado trabalhar com a mesma proporção em massa entre o tensoativo e o co-tensoativo.

Efeito da presença de diferentes co-tensoativos nas microemulsões

O efeito do co-tensoativo na região de microemulsão foi avaliado comparando-se seis co-tensoativos com diferentes tamanhos de cadeia carbônica e solubilidades em água, cujas propriedades físicas e químicas estão descritas na Tabela 3.2. Os diagramas pseudoternários obtidos empregando-se como co-tensoativos: isopropanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol e n-octanol, mantendo-se o álcool laurílico etoxilado (ALE), água e DTC como os demais constituintes da microemulsão, sempre na razão C/T = 1 estão apresentados nas Figuras 4.13 a 4.15. Nessa comparação foi analisado também o comportamento do hidrótropo éter butil trietilenoglicol (EBTEG) objetivando-se verificar sua ação como co-tensoativo neste mesmo sistema.

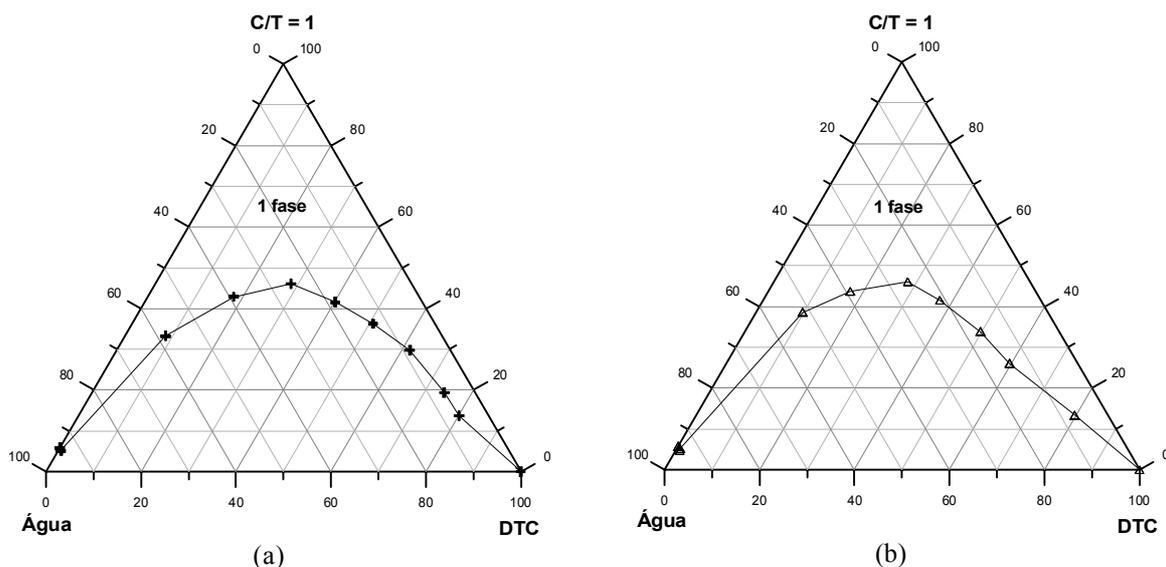


Figura 4.13 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tensioativo (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como co-tensioativo: a) iso-propanol e b) éter butil trietileno glicol (EBTEG).

Comparando-se os diagramas da Figura 4.13 pode-se observar que os dois co-tensioativos estudados, iso-propanol (Fig. 4.13a) e o EBTEG (Fig. 4.13b) por apresentarem solubilidade infinita em água proporcionam uma região de microemulsão pequena e com perfis bastante semelhantes.

Quanto ao efeito do n-butanol (Fig. 4.14a) nota-se a ampliação da área de microemulsão, sendo esta mais efetiva com teores mais altos da mistura DTC. Por outro lado, no sistema com n-pentanol (Fig. 4.14b), que apresenta baixa solubilidade em água, o perfil é bem diferente do lado esquerdo do diagrama, pois a solubilidade da mistura C/T em água é bastante reduzida, atingindo um valor máximo de 55%. Com a utilização do n-hexanol (Fig. 4.15a) e n-octanol (Fig. 4.15b), como co-tensioativos, a redução da região de fase única é ainda mais nítida, pois apesar da alta solubilidade destes co-tensioativos na fase oleosa, a solubilidade na fase aquosa é, praticamente, nula.

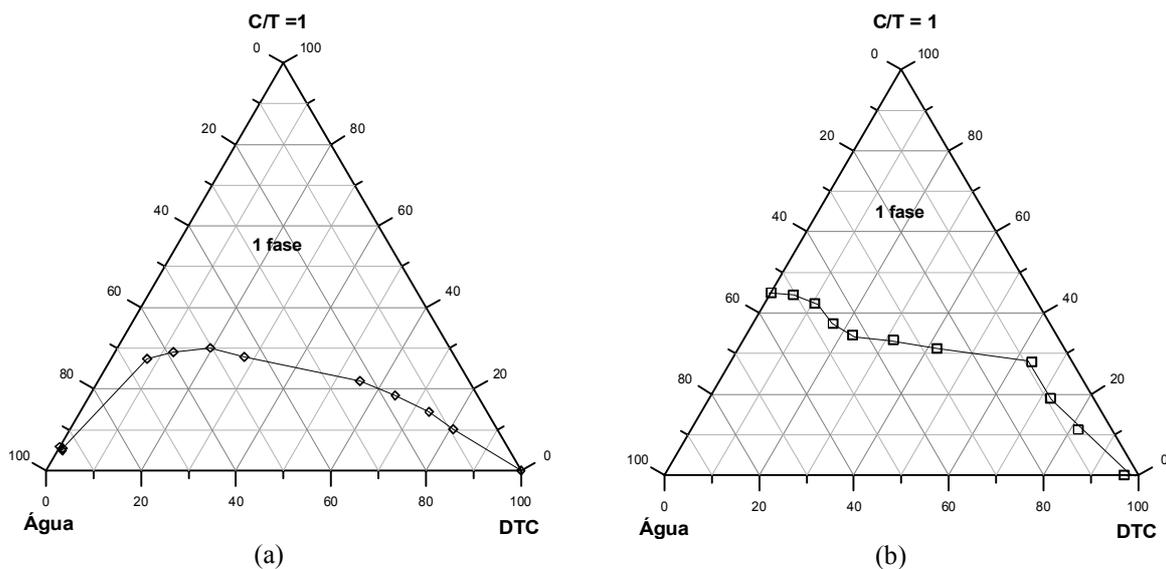


Figura 4.14 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tensioativo (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como co-tensioativo: a) n-butanol e b) n-pentanol.

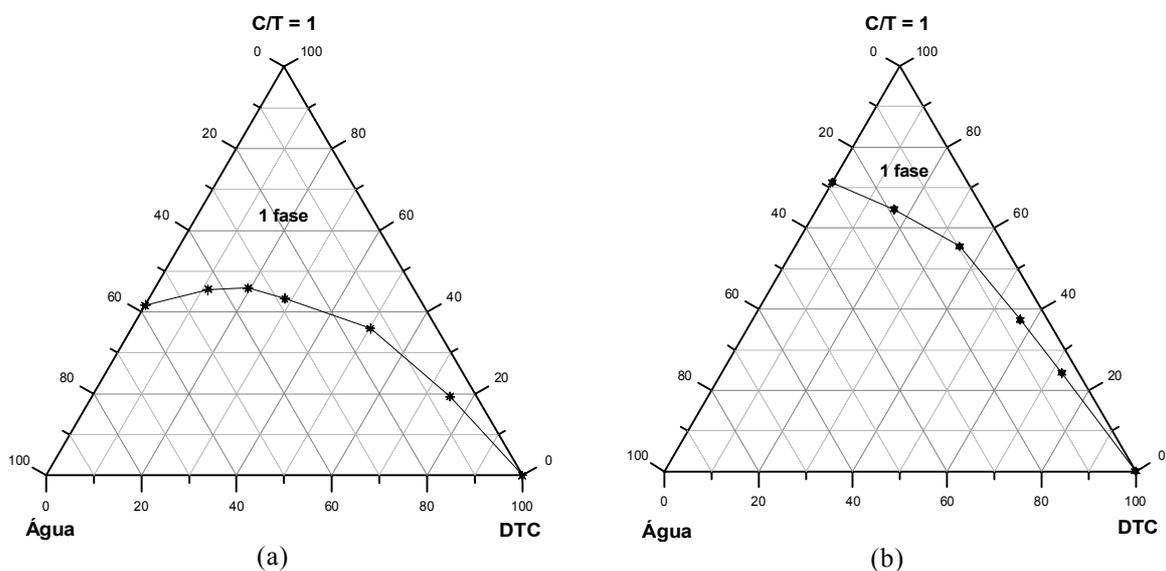


Figura 4.15 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tensioativo (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como co-tensioativo: a) n-hexanol e b) 1-octanol.

Pelos resultados apresentados pode-se concluir que o tamanho da cadeia e, conseqüentemente, a solubilidade do co-tensioativo nas fases óleo e água define o

comportamento de fase da microemulsão. Com o n-butanol (Fig. 4.14a), que apresenta solubilidade “intermediária” em água (9 g./100 mL), obtém-se uma região de microemulsão mais extensa, possibilitando a formação de microemulsões com altos teores de água e de óleo. Com base no exposto o n-butanol foi selecionado como co-tensoativo para os testes subseqüentes.

Efeito da adição de hidrótopo à fase aquosa da microemulsão

Para avaliar o efeito da presença de hidrótopos no comportamento de fase da microemulsão foram testados quatro produtos: éter butil trietilenoglicol (EBTEG), éter butil monoetilenoglicol sulfonato de sódio (NaBMs), p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTs) e cumeno sulfonato de sódio (NaCs), mantendo-se a razão $C/T = 1$. Os resultados obtidos, empregando-se o n-butanol como co-tensoativo, estão apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17.

Comparando-se os resultados apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17 pode-se observar que o hidrótopo EBTEG (Figura 4.16a) promoveu uma área de microemulsão superior a dos demais produtos, mostrando sua maior capacidade em aumentar a solubilidade da fase oleosa (DTC) na microemulsão. O NaBMs na concentração de 1,0 M apresentou comportamento de fase semelhante ao de um tensoativo aniônico, caracterizado pela alternância entre regiões monofásicas e bifásicas com o aumento da concentração da solução mista C/T. Pela comparação do diagrama da microemulsão formada por álcool laurílico etoxilado/n-butanol/água/DTC, Figura 4.14a, com o diagrama da Figura 4.16a, pode-se observar que o comportamento de fase do sistema é qualitativamente diferente daquele que contém hidrótopo na solução aquosa.

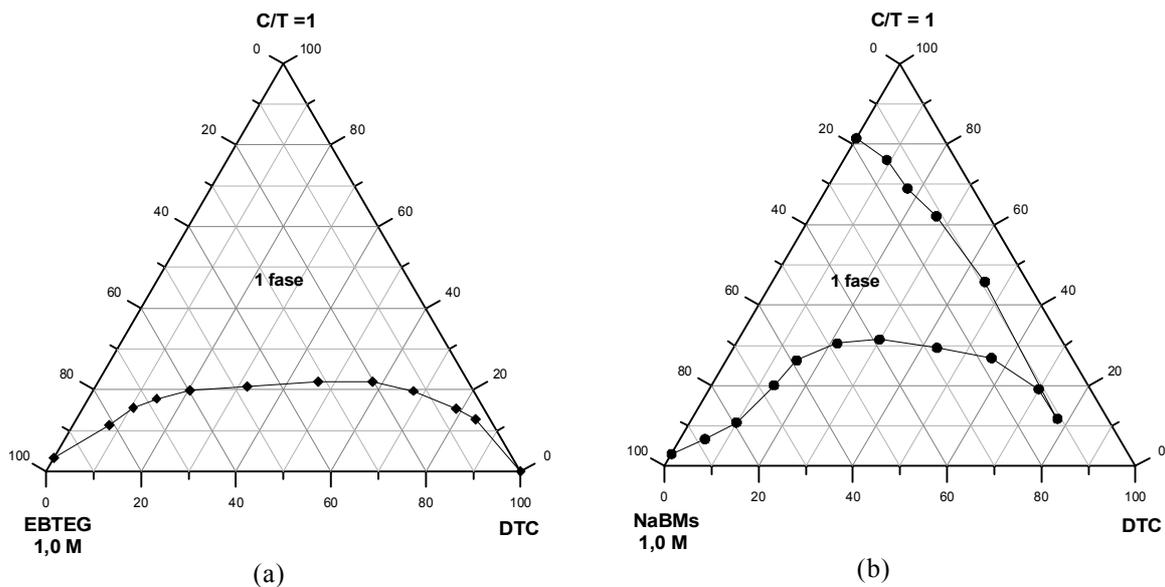


Figura 4.16 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo na concentração de 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) EBTEG e b) NaBMs.

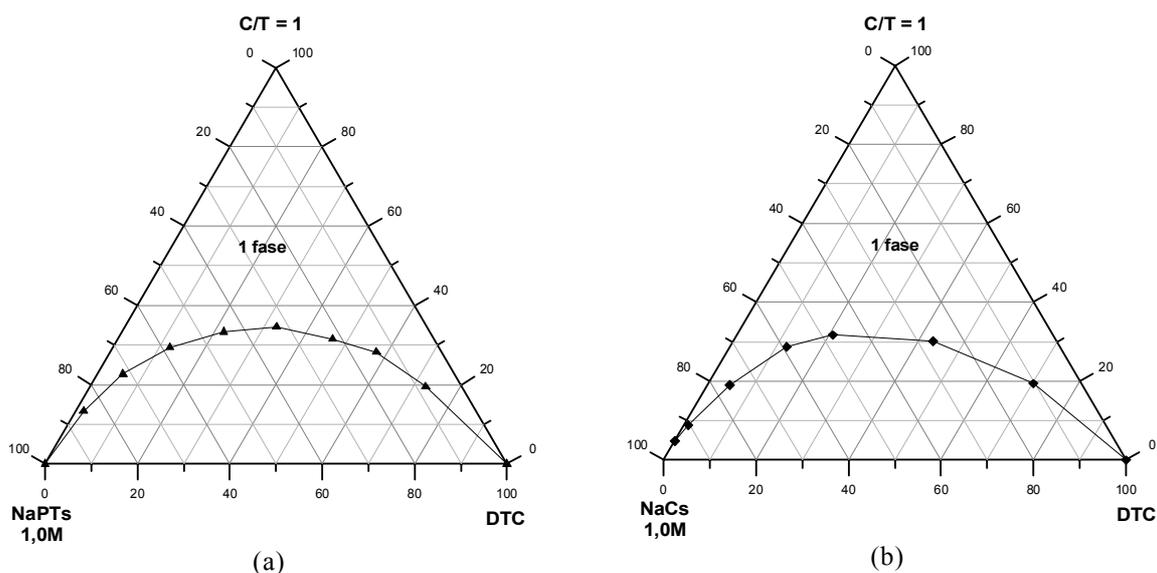


Figura 4.17 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo na concentração de 1,0 M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) NaPTs e b) NaCs.

A partir destes resultados, co-tensioativos menos hidrofílicos que o n-butanol, como o n-pentanol e o n-hexanol, também foram testados com o EBTEG para avaliar a capacidade de solubilização deste no comportamento de fase de sistemas mais hidrofóbicos, como os apresentados na Figura 4.18.

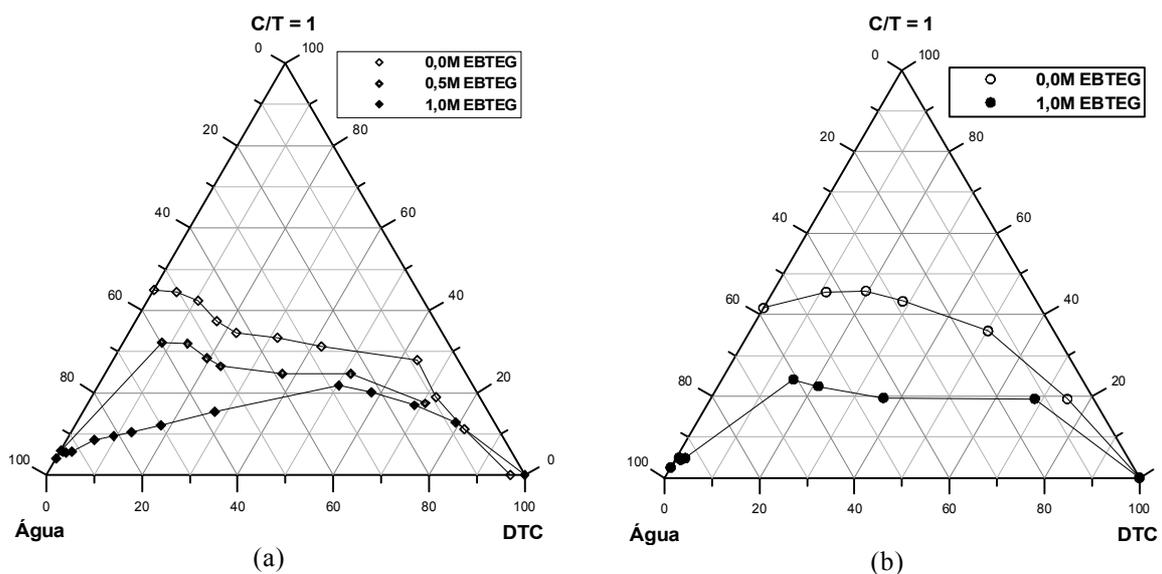


Figura 4.18 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas pela solução aquosa de hidrótropo EBTEG na concentração de 0,5M e 1,0 M/mistura DTC/solução mista de co-tensoativo (C) e álcool laurílico etoxilado (T), tendo como co-tensoativo: a) n-pentanol e b) n-hexanol, para avaliação do efeito do hidrótropo na área de microemulsão.

A Figura 4.18 mostra o contraste entre a região de microemulsão na ausência e na presença do hidrótropo EBTEG, nas concentrações de 0,5 e 1,0 M, empregando-se como co-tensoativos o n-pentanol (Fig.4.18a) e o n-hexanol (Fig. 4.18b). É observado que o aumento da concentração de hidrótropo favorece a ampliação da área monofásica e da solubilidade da mistura C/T em água, quando a concentração de hidrótropo é superior à concentração hidrotrópica mínima, ou seja, 1,0 M.

No entanto, observa-se que a presença dos produtos hidrótropos promoveu um incremento significativo na solubilidade da mistura co-tensoativo/tensoativo em água e, conseqüentemente, na região de microemulsão. A quantidade mínima de água para formar a microemulsão Winsor tipo IV é aumentada e a quantidade de tensoativo/co-tensoativo é reduzida.

Os resultados descritos anteriormente mostram mais uma vez que o EBTEG se comporta de forma semelhante a outros hidrótropos, apresentando neste caso, um desempenho superior a alguns destes.

Efeito da salinidade da fase aquosa na formação da microemulsão

A Figura 4.19 apresenta o efeito da salinidade no comportamento de fase no sistema álcool laurílico etoxilado com n-butanol/solução salina/DTC nas concentrações de NaCl em fase aquosa de 1% e 3%. Como pode ser observado nos diagramas desta figura, o incremento da concentração de NaCl promoveu uma redução pronunciada da área de microemulsão, decorrente da redução da solubilidade das fases orgânicas na fase aquosa pela presença do NaCl. Apesar disto, este resultado pode ser útil para o estudo da separação de fases, em etapa posterior, visando a recuperação da fase óleo pela adição de sal ao sistema.

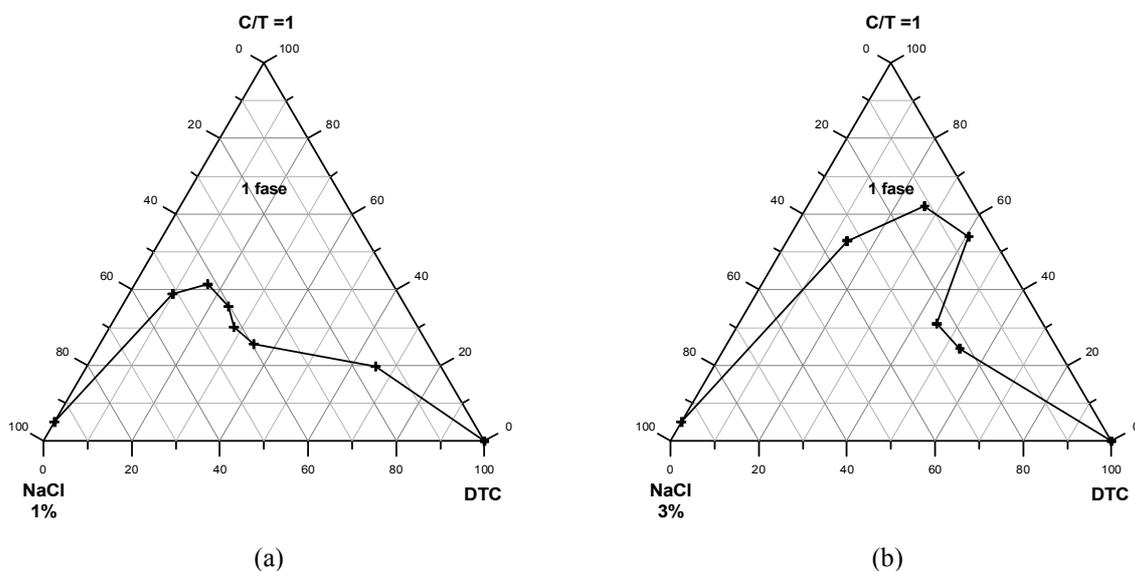


Figura 4.19 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T)/mistura DTC /solução salina nas concentrações de: a) NaCl 1,0% e b) NaCl 3,0%.

Efeito da adição da fração pesada de petróleo na fase oleosa da microemulsão

Foram adicionados 2 000 mg de resíduo asfáltico (RASf) à 1 litro da mistura DTC, que neste caso passou a constituir a fase óleo. Esta adição foi efetuada visando a obtenção de uma fase óleo mais semelhante ao petróleo, contendo frações de hidrocarbonetos leves e pesados. Foi avaliado, assim, o efeito dessa fração pesada

no comportamento da microemulsão formada por esta fase oleosa no sistema formado por ALE, n-butanol e solução aquosa de EBTEG 1,0 M.

Pela análise dos resultados obtidos, apresentados na Figura 4.20, verifica-se que com a adição do resíduo asfáltico a microemulsão continua sendo formada em uma ampla área do diagrama e é semelhante àquela observada no diagrama 4.16a. Estes resultados mostram que a microemulsão formada tem alto poder de solubilização e pode ser uma alternativa para a remediação de solos nos casos de contaminação por frações pesadas de petróleo.

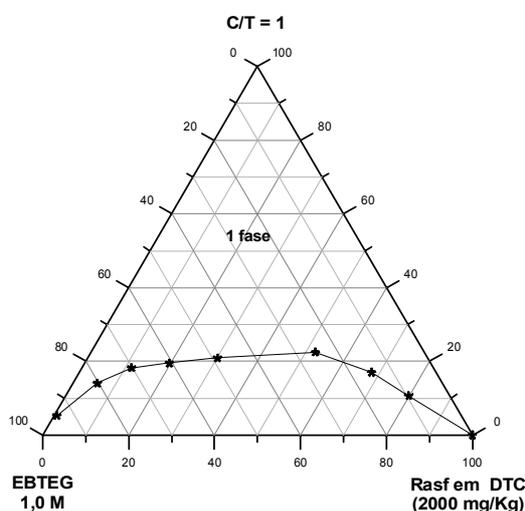


Figura 4.20 Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por solução aquosa de hidrótropo EBTEG 1,0 M/mistura DTC com 2 000 mg/kg de resíduo asfáltico /solução mista de n-butanol (C) e álcool laurílico etoxilado (T).

4.2.2 Ensaio com o terpeno PO/EO como tensoativo (T)

Efeito da razão C/T empregando-se o n-butanol como co-tensoativo (C)

Foi avaliado o efeito das razões C/T de 0,5, 1,0 e 1,5, em massa, entre o n-butanol e o terpeno etoxilado/propoxilado (TEP) no comportamento de fase da microemulsão formada por estes produtos, água e a mistura DTC. Os resultados obtidos estão apresentados no diagrama pseudoternário da Figura 4.21.

Pela análise desta figura, pode-se observar que a razão co-tensoativo/tensoativo, entre 0,5 e 1,5, não alterou o comportamento de fase da microemulsão formada por TEP, n-butanol, água e DTC. Esses resultados mostram que o tensoativo e co-tensoativo apresentam propriedades bem semelhantes, sendo indiferentes à variação de razão em massa entre eles no intervalo avaliado. Além disso, pode-se observar que esta microemulsão promoveu uma pequena área monofásica, requerendo uma concentração mínima de C/T de 70% para solubilização de 10%, em massa, de DTC em uma solução com 20% de água.

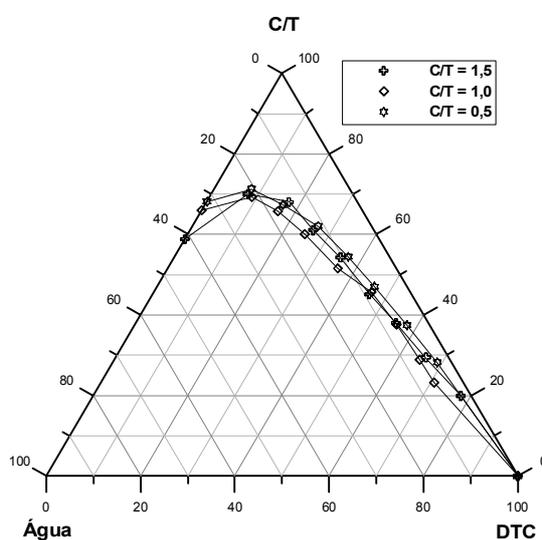


Figura 4.21 Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por água/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e terpeno propoxilado/etoxilado (T) em três razões C/T: 0,5, 1,0 e 1,5.

Efeito da presença de diferentes co-tensoativos nas microemulsões

Foi avaliado o efeito de dois co-tensoativos; iso-propanol e n-butanol, no comportamento de fase da microemulsão formada com o tensoativo TEP, mantendo-se a razão $C/T = 1$, água e DTC. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.22. Os resultados mostraram que os dois co-tensoativos empregados proporcionaram uma região de microemulsão pequena, sendo ainda

mais reduzida quando o iso-propanol foi substituído pelo n-butanol, ou seja, quando a solubilidade do co-tensoativo em água foi reduzida. No entanto, tendo em vista que para aumentar a região de microemulsão seria necessário aumentar a solubilidade do sistema em água, os co-tensoativos com mais baixa solubilidade em água que o n-butanol, como o n-pentanol e o n-hexanol, não foram avaliados.

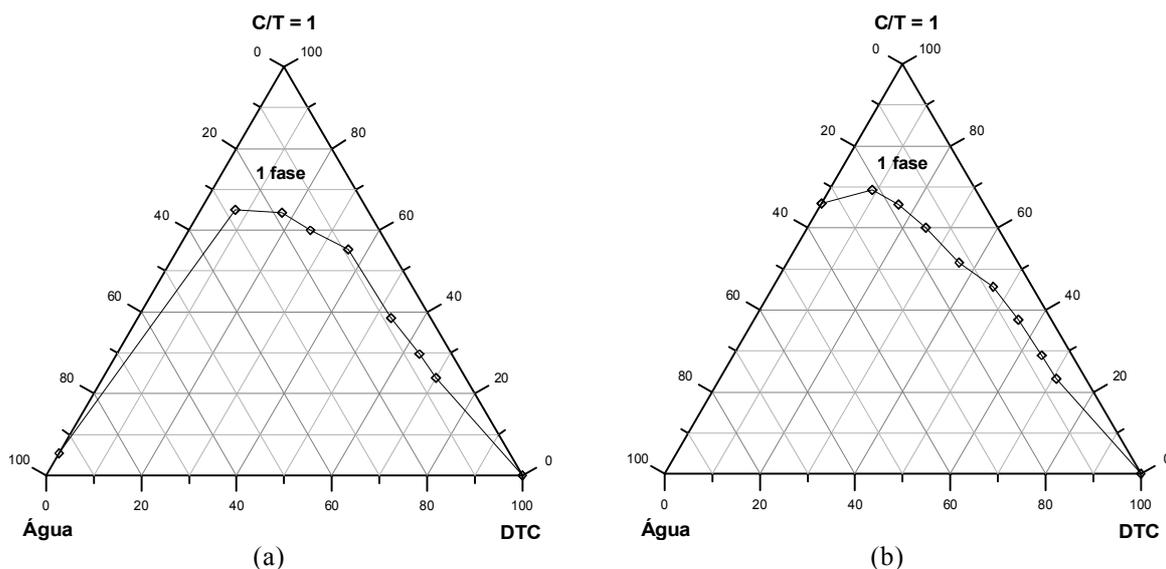


Figura 4.22 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tensoativo (C) e terpeno propoxilado/etoxilado (T), tendo como co-tensoativo: a) iso-propanol e b) n-butanol.

Efeito da adição de hidrótropo à fase aquosa da microemulsão

Os produtos hidrótropos, EBTEG, NaBMs, NaPTs e NaCs em solução aquosa foram incorporados aos sistemas, nos quais o TEP foi empregado como tensoativo, visando aumentar a solubilidade da mistura C/T em água e, conseqüentemente, a região de microemulsão. Nas figuras seguintes são apresentados os resultados obtidos empregando-se o iso-propanol e n-butanol, como co-tensoativos. Para cada um dos co-tensoativos, foram adicionados os hidrótropos do EBTEG e NaBMs, como pode ser observado nas Figuras 4.23 e 4.24, respectivamente.

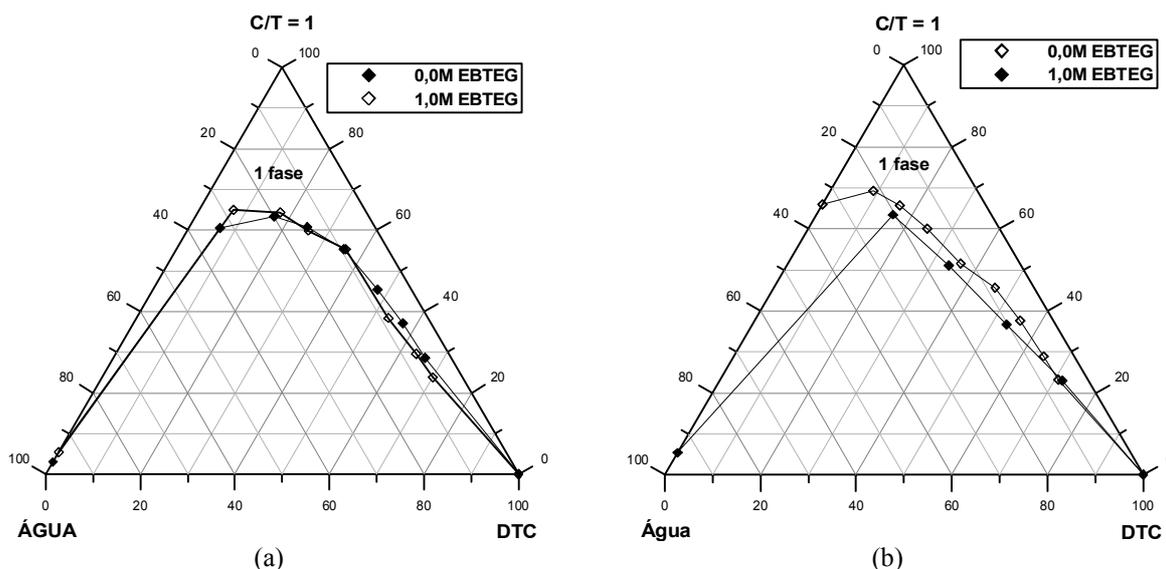


Figura 4.23 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de EBTEG 1,0M/mistura DTC/solução mista de co-tenssoativo (C) e terpeno propoxilado/etoxilado (T), tendo como co-tenssoativo: a) iso-propanol e b) n-butanol.

Pela análise da Figura 4.23 verifica-se que a adição do hidrótropo EBTEG, na concentração de 1,0 M, foi capaz de tornar a mistura C/T completamente solúvel em água (Fig. 4.23b), mas o perfil do diagrama, em relação à solubilidade na fase óleo (lado direito do triângulo), praticamente não foi alterado, independente do co-tenssoativo empregado. Por outro lado, o NaBMs promoveu um incremento mais significativo na região de microemulsão, quando foi empregado o n-butanol (Fig. 4.24b) como co-tenssoativo em relação ao iso-propanol (Fig. 4.24a). Este resultado mostra que o sistema contendo o hidrótropo NaBMs tornou-se capaz de solubilizar a fase óleo na solução de co-tenssoativo e tenssoativo, contendo até 70% de água. Sem a presença do hidrótropo, apenas 30% de água poderia ser incorporada a microemulsão contendo TEP, n-butanol, água e DTC (Fig. 4.22b).

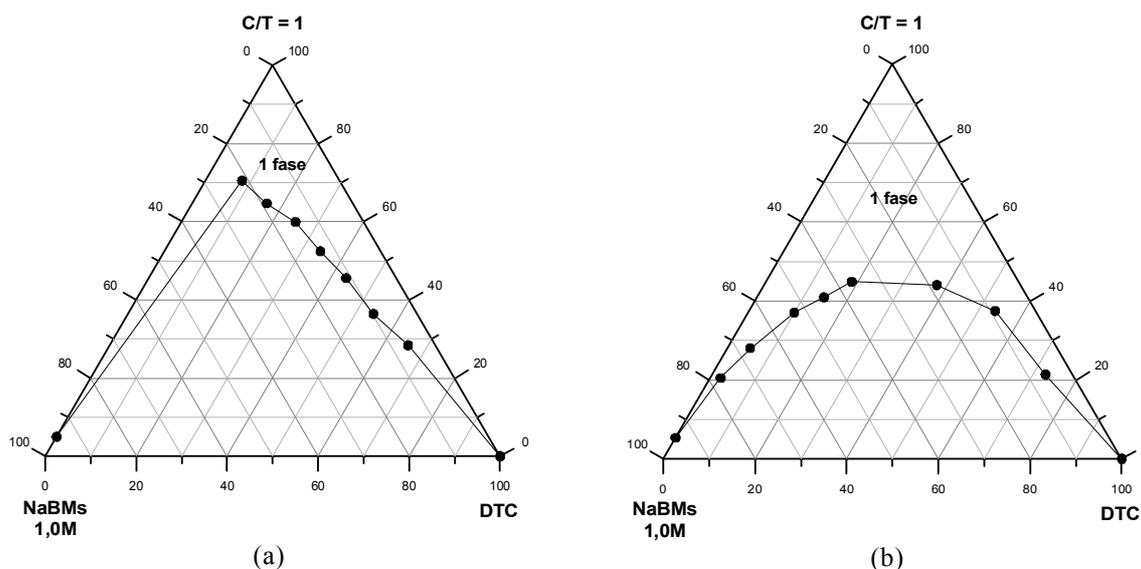


Figura 4.24 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de NaBMs 1,0M/mistura DTC/solução mista de co-tensoativo (C) e terpeno propoxilado/etoxilado (T), tendo como co-tensoativo: a) iso-propanol b) n-butanol.

Com base nestes resultados, foi avaliada também a influência do hidrótropo NaBMs na região de microemulsão, tendo o n-pentanol como co-tensoativo, apresentado na Figura 4.25. Neste caso, a presença do NaBMs não favoreceu à ampliação da região monofásica.

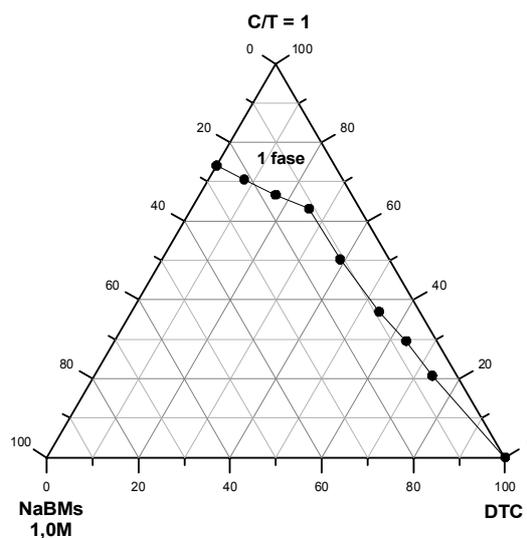


Figura 4.25 Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por solução aquosa de hidrótropo NaBMs 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-pentanol (C) e terpeno propoxilado/etoxilado (T).

Pela comparação dos diagramas das Figuras 4.22 e 4.24 pode-se observar que o hidrótopo NaBMs proporcionou um incremento significativo na solubilidade da mistura tensoativo/co-tensoativo em água e na região de microemulsão, especialmente quando foi utilizado n-butanol como co-tensoativo. A área de microemulsão praticamente dobrou com a presença do NaBMs, na concentração de 1,0 M em comparação com a microemulsão formada sem a presença de hidrótopo. Diferentemente do sistema com o ALE, o perfil do diagrama com o TEP não apresentou o perfil característico de tensoativo aniônico, na presença de NaBMs e ainda proporcionou uma área monofásica maior que a do EBTEG.

Na Figura 4.26 pode-se observar como os hidrótopos NaPTs e NaCs afetam a região de microemulsão, tendo o n-butanol como co-tensoativo. Pela análise dos diagramas verifica-se que os hidrótopos NaPTs (Fig. 4.26a) e NaCs (Fig. 4.26b) também favorecem a ampliação da região monofásica e aumentam a solubilidade da mistura C/T na fase aquosa, comparando-se com o diagrama da Figura 4.22b.

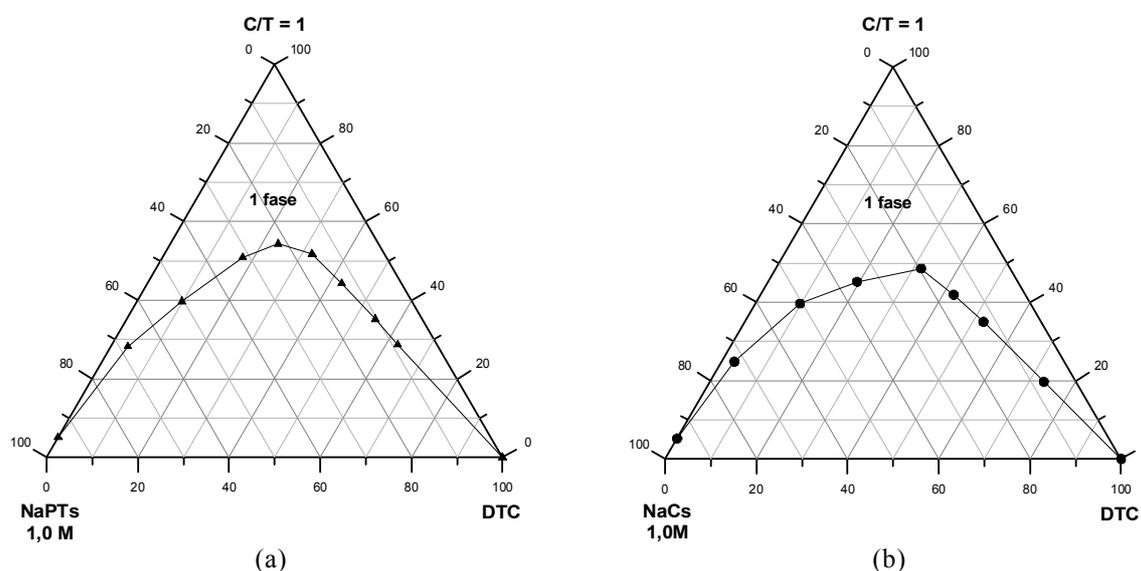


Figura 4.26 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e terpeno propoxilado/etoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) NaPTs e b) NaCs.

4.2.3 Ensaios com o éter oleico etoxilado como tensoativo (T)

Efeito da razão C/T empregando-se o n-butanol como co-tensoativo (C)

O efeito das razões C/T de 0,5, 1,0 e 1,5, em massa, entre o álcool oleico etoxilado (AOE) e o n-butanol no comportamento de fase da microemulsão formada por estes produtos, água e a mistura DTC também foi avaliado. Como pode ser observado no diagrama pseudoternário da Figura 4.27, as razões C/T = 0,5 e C/T = 1,0 promoveram uma região de microemulsão mais ampla do que a razão C/T = 1,5. Comparando-se as razões C/T = 1,0 e C/T = 0,5, não foram verificadas diferenças significativas na região de microemulsão. Com base nestes resultados, a razão C/T = 1,0 foi selecionada para os ensaios subseqüentes.

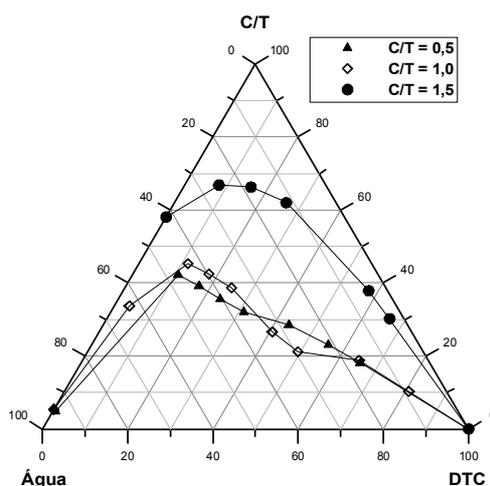


Figura 4.27 Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por água/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e éter oleico etoxilado (T) nas razões C/T de 0,5, 1,0 e 1,5.

Efeito da presença de diferentes co-tensoativos nas microemulsões

Foi avaliado o efeito dos co-tensoativos: iso-propanol, n-butanol e n-pentanol, no comportamento de fase, das microemulsões formadas por AOE, água e DTC,

mantendo-se a razão $C/T = 1$. Os diagramas pseudoternários obtidos estão apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29.

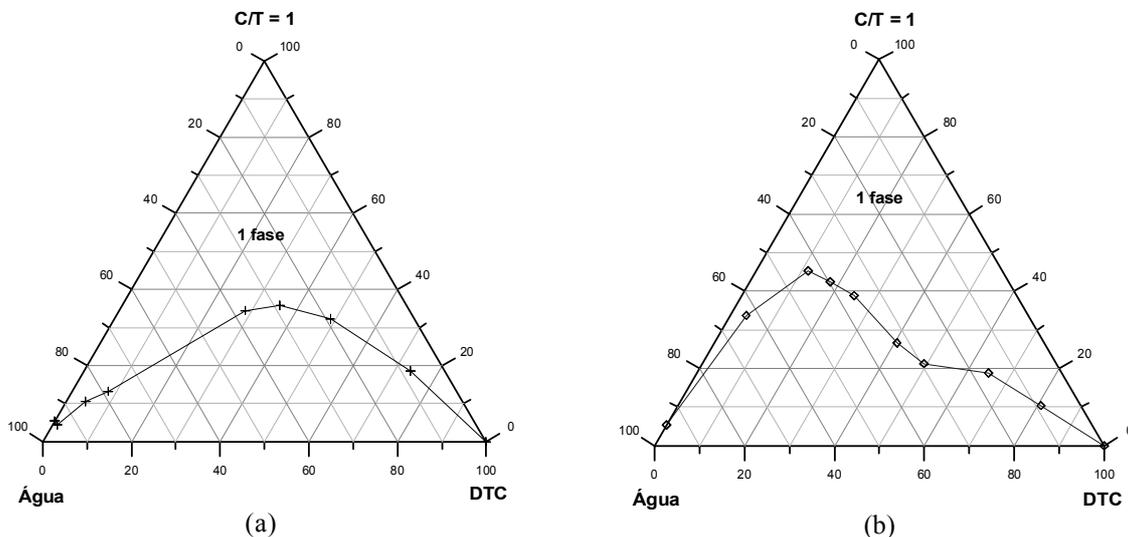


Figura 4.28 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por água/mistura DTC/solução mista de co-tensoativo (C) e éter oleico etoxilado (T), tendo como co-tensoativo: a) iso-propanol e b) n-butanol.

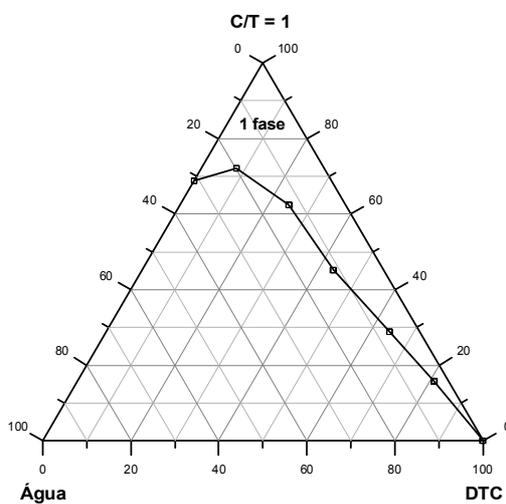


Figura 4.29 Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por água/mistura DTC/solução mista de n-pentanol (C) e éter oleico etoxilado (T).

Pela comparação destes diagramas verifica-se mais uma vez que a mistura isopropanol/tensoativo (Fig. 4,28a) apresenta solubilidade total na água e o n-butanol (Fig. 4.28b) foi mais eficiente na formação da microemulsão,

especialmente em relação à fase óleo (lado direito do diagrama). Na Figura 4.29 observa-se que a solubilidade da mistura C/T em água foi bastante reduzida na presença de n-pentanol como co-tensioativo.

Efeito da adição de hidrótropo à fase aquosa da microemulsão

Foi avaliado, pelos diagramas pseudoternários das Figuras 4.30 e 4.31, o efeito dos quatro produtos hidrótropos, EBTEG, NaBMs, NaPTs e NaCs, no comportamento de fase da microemulsão. Estes produtos foram adicionados aos sistemas constituídos por AOE, n-butanol e mistura DTC.

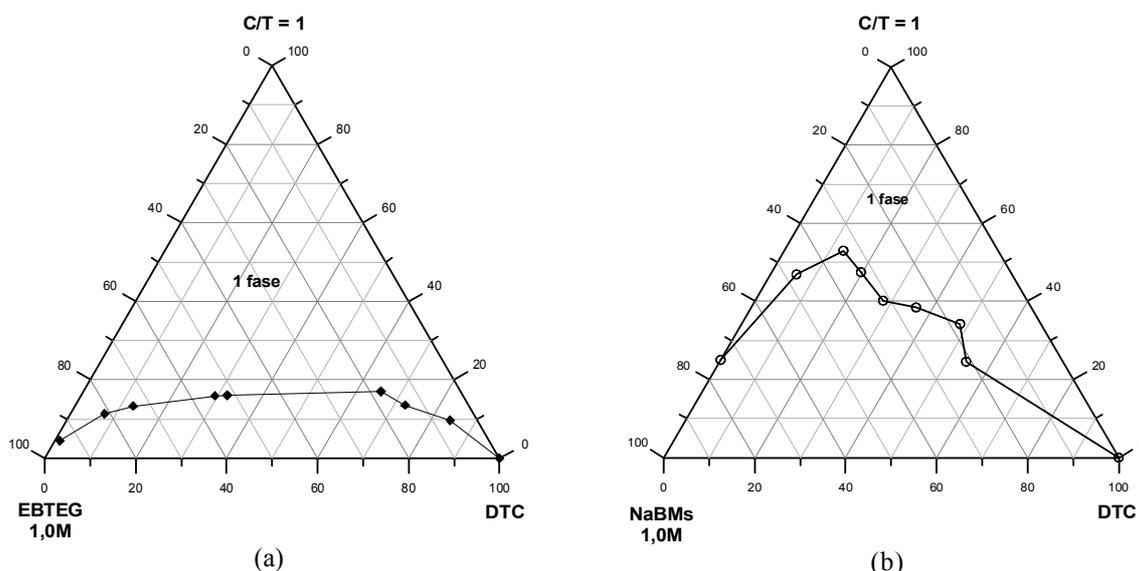


Figura 4.30 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótropo 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e álcool oleico etoxilado (T), tendo como hidrótropo: a) EBTEG e b) NaBMs.

Os resultados mostraram que os produtos hidrótropos EBTEG (Fig. 4.30a), NaPTs (Fig. 4.31a) e NaCs (Fig. 4.31b) promoveram um incremento significativo na região de microemulsão, quando comparado com o diagrama da Figura 4.28b, ou seja, sem a presença de hidrótropo na solução aquosa. Por outro lado, o NaBMs não foi efetivo, sendo mantida, praticamente, o mesmo tamanho da região monofásica (Fig. 4.30b). O EBTEG apresentou alta compatibilidade com o sistema AOE/n-butanol/DTC ampliando significativamente a região monofásica. Por esta razão, este produto também foi adicionado ao sistema AOE/n-pentanol/DTC,

visando aumentar ainda mais a solubilidade deste sistema menos hidrofílico, em água, como apresentado na Figura 4.32. Pela análise deste diagrama pode-se verificar que a solubilidade da mistura C/T foi aumentada na presença do EBTEG, quando comparada com a Figura 4.29, usando o n-pentanol como co-tensioativo, mas que a solubilidade na fase óleo (lado direito do diagrama) não foi modificada.

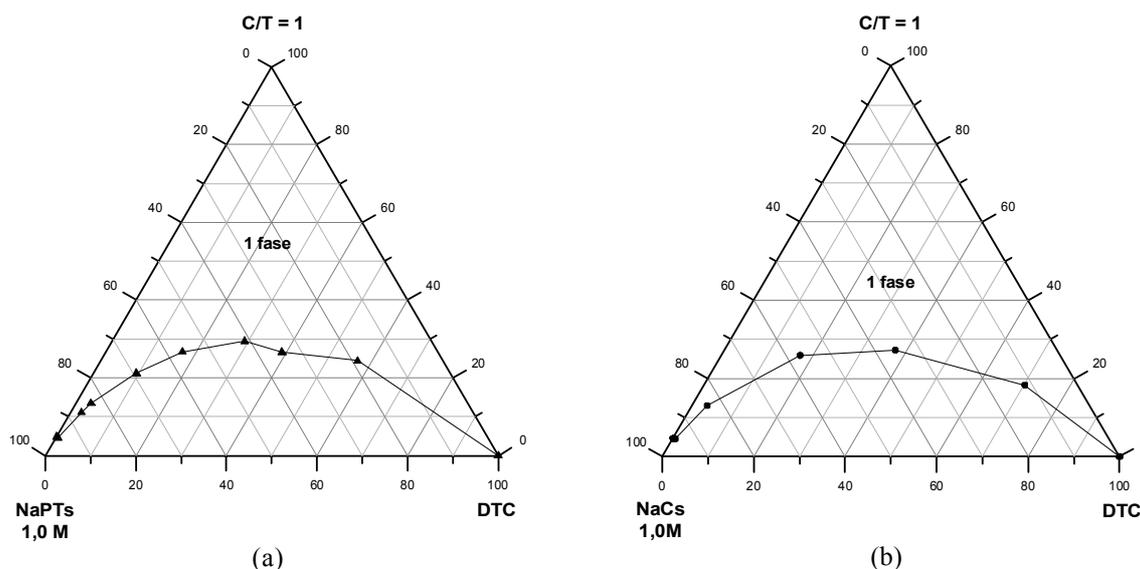


Figura 4.31 Diagramas pseudoternários das microemulsões formadas por solução aquosa de hidrótopo 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-butanol (C) e álcool oleico etoxilado (T), tendo como hidrótopo: a) NaPTs e b) NaCs.

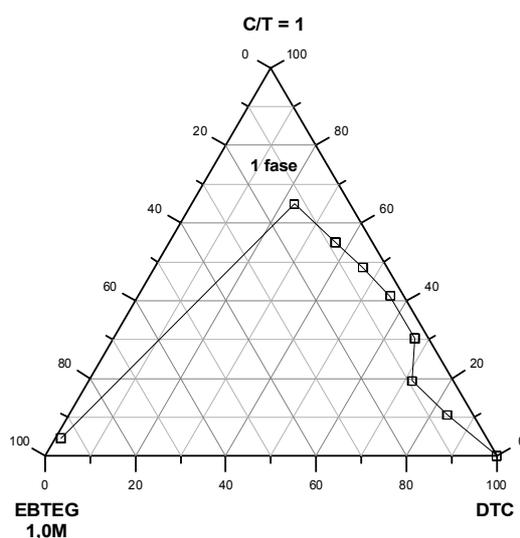


Figura 4.32 Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por solução aquosa de hidrótopo EBTEG 1,0M/mistura DTC/solução mista de n-pentanol (C) e álcool oleico etoxilado (T).

Efeito da adição da fração pesada de petróleo na fase oleosa da microemulsão

Foram adicionados 2 000 mg de resíduo asfáltico (RASf) à 1 litro da mistura DTC, que neste caso passou a constituir a fase óleo, para simular a fração pesada de um contaminante orgânico, como o petróleo, empregando o AOE, n-butanol e EBTEG como os demais constituintes da microemulsão. O resultado obtido pode ser observado no diagrama da Figura 4.33.

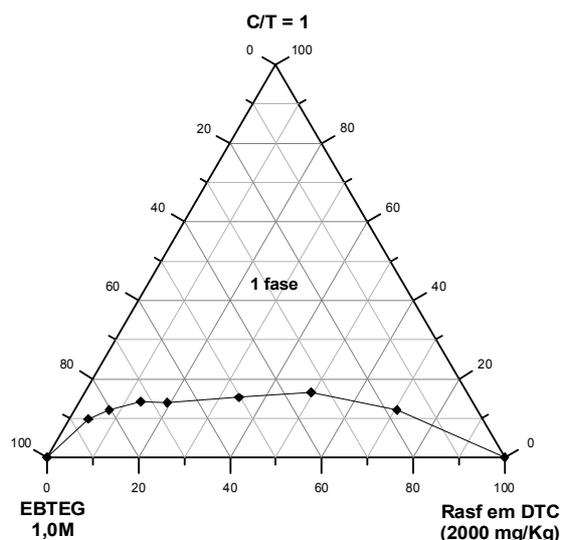


Figura 4.33 Diagrama pseudoternário da microemulsão formada por solução aquosa de hidrótropo EBTEG 1,0M/mistura DTC com 2 000 ppm de resíduo asfáltico /solução mista de n-butanol (C) e álcool oleico etoxilado (T).

Pela comparação da Figura 4.30a com a Figura 4.33 pode-se verificar que o perfil do diagrama se mantém, praticamente, o mesmo na presença do resíduo asfáltico. Estes resultados mostram que, assim como o ALE, a microemulsão formada pelo AOE também tem alto poder de solubilização de um contaminante pesado, como é o caso dos alfatenos e das resinas.

Os resultados do estudo do comportamento de fase mostraram que apesar dos produtos tensoativos apresentarem HLB bem próximos, os diagramas ternários possuem perfis bem distintos, associados às propriedades químicas de seus constituintes. O álcool laurílico etoxilado (ALE) e o álcool oleico etoxilado (AOE) promoveram regiões de microemulsão extensas capazes de solubilizar altos teores de óleo e de água. Foi observado que o co-tensoativo n-butanol e o hidrótropo EBTEG foram os mais favoráveis à formação da região monofásica. Enquanto que

o terpeno propoxilado/etoxilado promoveu regiões bem menos extensas, que foram ampliadas na presença de produtos hidrótopos. Em quantidades iguais de água e DTC solubilizados, o diagrama de fases mostra a existência de uma região isotrópica a partir de 20% da mistura co-tensoativo/tensoativo. Os resultados indicam que a microemulsão formada pelos tensoativos, ALE ou AOE; co-tensoativo: n-butanol; hidrótopo: EBTEG na concentração de 1,0M; e a mistura DTC, como fase oleosa, é capaz de solubilizar frações pesadas de petróleo, sendo assim promissora para a remediação de áreas contaminadas por estes constituintes. É importante destacar que a presença da mistura DTC foi fundamental para a formação da microemulsão com o resíduo asfáltico. A partir dos diagramas obtidos, as composições de microemulsões podem ser selecionadas de acordo com o teor de contaminante que se deseja solubilizar.

4.3 COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TENSOATIVO

Após o estudo do comportamento de fase, diferentes soluções aquosas dos tensoativos ALE e AOE foram caracterizadas por densidade e viscosidade. Primeiramente, foi preparada uma solução de tensoativo em água na concentração de 10%, em massa. Em seguida, foram adicionados à solução, o co-tensoativo e o hidrótopo até a formação da microemulsão com a mistura DTC. A composição da microemulsão foi selecionada, pelos diagramas pseudoternários, com o objetivo de solubilizar até 10% da fase óleo (DTC). A mistura, constituída por 20%, em massa, de solução mista de co-tensoativo/tensoativo, na razão C/T igual a 1, e 80%, em massa, de solução aquosa foi designada como precursor de microemulsão.

Na Tabela 4.2, são apresentados os resultados de densidade e viscosidade dessas soluções à temperatura de 20 °C. Pela análise desta tabela pode-se observar que os precursores e as microemulsões apresentam densidades próximas e menores que a da água. Estes resultados indicam que no caso de mobilização do resíduo asfáltico, cuja densidade é de 1,06 g/cm³, poderia ocorrer separação de fases, com o resíduo migrando para regiões mais profundas da zona contaminada. Por outro lado, se o contaminante for o DTC (contaminante leve), a sua mobilização implicará no

deslocamento para regiões superiores do meio poroso, pela separação gravitacional das fases. Desta forma, o dimensionamento do sistema de remoção da fase contaminante mobilizada deve, necessariamente, levar em consideração a densidade das fases envolvidas (extratora e contaminante). A vantagem do emprego de soluções micelares e de microemulsões é evitar a separação de fases mantendo o contaminante solubilizado na solução extratora durante a migração do contaminante no meio poroso.

Tabela 4.2

Densidade e viscosidade das soluções de tensoativos, de precursores de microemulsão e de microemulsões.

Sistema	Densidade (g/cm³)	Viscosidade (cP)
Água	0,9982	1,03
ALE(10%)	1,0031	1,33
ALE(10%)/n-butanol(10%)	0,9854	2,88
ALE(10%)/n-butanol(10%)/EBTEG 1,0M(80%)	0,9910	5,83
ALE(10%)/n-butanol(10%)/EBTEG1,0M(70%)/DTC(10%)	0,9642	6,87
AOE (10%)	1,0011	1,94
AOE(10%)/n-butanol(10%)	0,9831	3,54
AOE(10%)/n-butanol(10%)/EBTEG 1,0M(80%)	0,9891	6,79
AOE(10%)/n-butanol(10%)/EBTEG1,0M(70%)/DTC(10%)	0,9600	8,05

Analisando ainda a Tabela 4.2, verifica-se que os precursores selecionados apresentam baixa viscosidade (em torno de 6,0 cP a 20 °C), mesmo após a formação da microemulsão com a mistura DTC, passando de 5,83 cP para 6,87 cP com o emprego do ALE. Estes valores de viscosidade mostram que os sistemas avaliados devem apresentar, a princípio, baixa perda de carga, quando injetados no meio poroso. Cabe destacar, que apesar dos baixos valores de viscosidade observados, estes são, cerca de, seis vezes superiores à da água. Para passar pelo meio poroso, uma solução deve ter viscosidade suficiente para não se espalhar totalmente, mas também não deve ter valores capazes de reduzir a perda de carga da solução.

4.4 REMOÇÃO DO CONTAMINANTE DA FASE SÓLIDA

Como etapa preliminar ao estudo de remoção do contaminante, foi avaliado o processo de adsorção do contaminante à fase sólida.

4.4.1 Adsorção do resíduo asfáltico na areia

O teor de resíduo asfáltico adsorvido sobre a superfície da areia foi calculado por balanço de massa após a determinação da redução da sua concentração no solvente. Na Figura 4.34 é apresentada a curva de adsorção do resíduo asfáltico na superfície do quartzo, no intervalo de concentração entre 100 e 20 000 mg/kg.

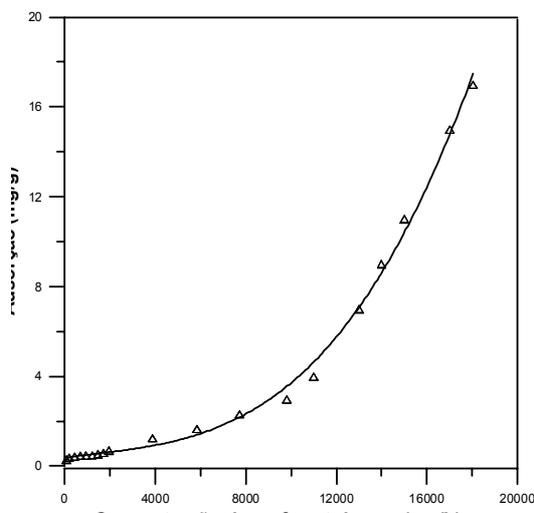


Figura 4.34 Curva de adsorção do resíduo asfáltico (RASf) nos grãos de areia em função da concentração inicial de RASf na solução de tolueno.

Os resultados de adsorção sobre os grãos de quartzo mostraram uma adsorção moderada em baixas concentrações seguida de um aumento pronunciado em concentrações superiores a 8 000 mg/kg, como pode ser observado pelo perfil da curva. Este comportamento indica que a adsorção de asfaltenos, no quartzo, em soluções mais concentradas é característica da formação de multicamadas como resultado de um processo de adsorção mais severo, envolvendo interações laterais entre as

moléculas de asfaltenos adsorvidas.

A espessura do depósito formado sobre as partículas de areia foi estimada como sendo da ordem 10^{-5} m, tomando-se por base a densidade da areia e do resíduo asfáltico. Este valor comprova que o processo de deposição ocorre em múltiplas camadas, visto que a espessura de uma camada de asfaleno é da ordem de algumas dezenas de angstroms (10^{-10} m).

4.4.2 Solubilização do resíduo asfáltico nas soluções extratoras

Inicialmente, a areia contaminada com resíduo asfáltico (RASf) na concentração de 2 900 mg/kg foi tratada com soluções aquosas dos tensoativos ALE e AOE a 10% e com os precursores de microemulsão (10% de tensoativo, 10% n-butanol e 80% de solução aquosa de EBTEG 1,0M) para avaliar a capacidade de solubilização do RASf nestas soluções extratoras. Os resultados mostraram que a solubilidade do contaminante na solução de tensoativo é praticamente nula e aumenta apenas ligeiramente na presença dos precursores de microemulsão. No entanto, devido à baixa solubilidade do contaminante asfáltico nas soluções micelares, foram realizados testes de remoção empregando-se microemulsões como soluções extratoras. Desta forma, foi selecionada a microemulsão constituída por 20% ALE, 20% n-butanol, 30% DTC e 30% solução aquosa, apresentada no diagrama da Figura 4.16a, para avaliar a capacidade de extração do RASf adsorvido na areia.

Para determinar a eficiência do emprego de microemulsão na remoção do contaminante, foram avaliados alguns parâmetros importantes, que podem ter influência direta nos resultados, entre eles: a razão areia/microemulsão, o tempo de extração e a composição da microemulsão. Os resultados da eficiência de remoção foram calculados pelo balanço de massa entre o teor inicial e final de contaminante na areia.

Razão areia/microemulsão. A Figura 4.35 apresenta os resultados de eficiência de remoção do contaminante, empregando-se três razões areia/microemulsão (1/1, 1/2 e 1/4) diferentes. Como pode ser observado, a microemulsão selecionada apresentou alta eficiência de remoção do RASF da areia, em todas as razões areia/microemulsão avaliadas. Os resultados mostraram que a microemulsão apresenta um grande potencial de solubilização do resíduo asfáltico presente na areia, removendo mais de 90% do contaminante. A amostra que continha, inicialmente, 2 900 mg/kg de RASF passa a ter teores menores que 300 mg/kg após a extração com a microemulsão.

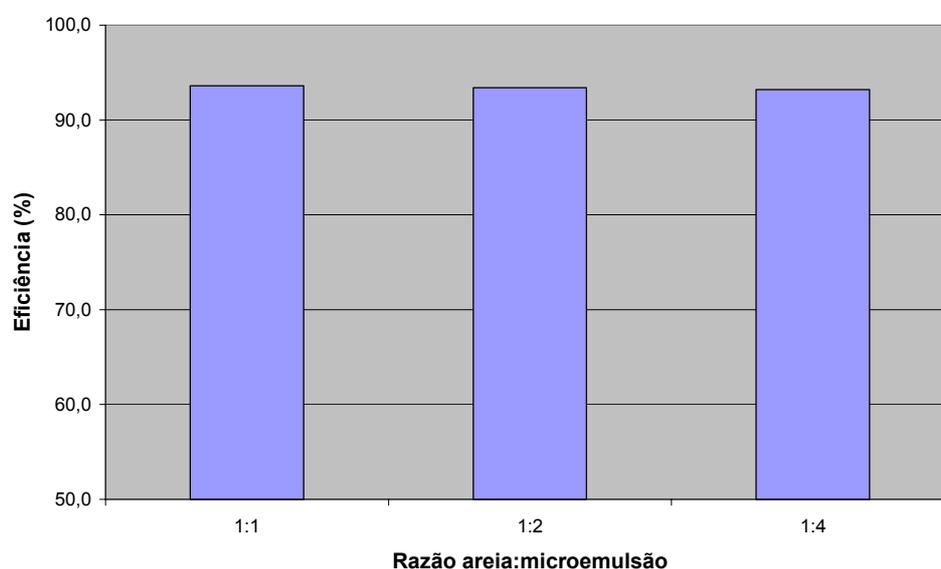


Figura 4.35 Efeito da razão areia/microemulsão na eficiência de remoção do contaminante da areia pela microemulsão formada por ALE, n-butanol, água e DTC.

Tendo em vista que todas as razões areia/microemulsão estudadas foram eficientes na remoção do contaminante, a razão 1/2 foi selecionada para os outros experimentos, por proporcionar um volume livre de solução maior que a razão 1/1, promovendo uma melhor separação subsequente entre a fase líquida e a fase sólida.

Tempo de extração. A Figura 4.36 apresenta o efeito do tempo de extração, no intervalo entre 30 minutos e seis horas, na eficiência de remoção do resíduo asfáltico da areia.

Pela análise desta figura pode-se observar que, na razão areia/microemulsão de 1/2, em 30 minutos 89% do contaminante foi removido com um aumento de eficiência em função do tempo de contato, atingindo 95% em 6 horas de extração. A baixa tensão interfacial, característica da microemulsão, favorece a solubilização do contaminante em um curto intervalo de tempo. Os ensaios subsequentes para avaliação de outros parâmetros foram efetuados com o tempo de extração de 4 horas.

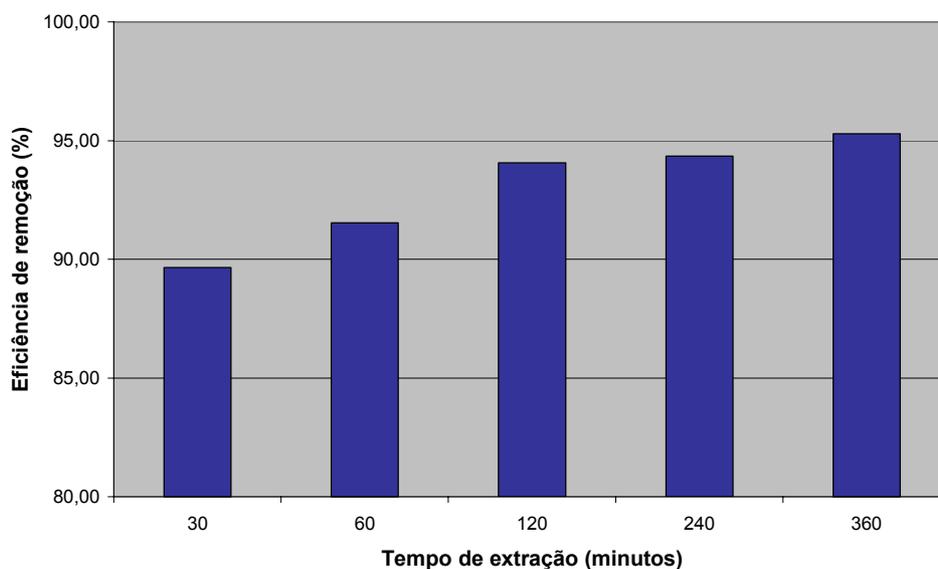


Figura 4.36 Efeito do tempo de extração, no intervalo entre 30 e 360 minutos, na eficiência de remoção do contaminante da areia por microemulsão.

Composição da microemulsão. A capacidade de solubilização da microemulsão (ALE/n-butanol/água/DTC) foi analisada nas três composições A, B e C, assinaladas na Figura 3.3, sendo: A (10% DTC, 30% C/T e 60% solução aquosa), B (30% DTC, 40% C/T e 30% solução aquosa) e C (60% DTC, 30% C/T e 10% solução aquosa). As microemulsões, nessas três composições, foram caracterizadas por densidade e viscosidade e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3

Densidade e viscosidade das microemulsões preparadas nas composições A, B e C.

Composição	A	B	C
------------	---	---	---

Densidade (g/cm ³) a 20 °C	0,9493	0,8908	0,8325
Viscosidade (cP) a 20 °C	9,7	7,6	3,5

ode-se observar que a densidade e a viscosidade da microemulsão variam de acordo com a relação em massa de seus constituintes, ou seja, com a composição da microemulsão, como era esperado. O incremento do teor de fase óleo (DTC) da microemulsão A para C, proporcionou a redução dos valores de viscosidade e densidade, tendo em vista que o DTC apresenta baixa viscosidade (1,43 cP) e densidade (0,7741 g/cm³).

O efeito da composição da microemulsão na eficiência de remoção do contaminante asfáltico foi avaliado empregando-se a razão areia/microemulsão de 1/2 e tempo de extração de 4 horas. Nestes experimentos foram usadas diferentes fases aquosas, com e sem a adição de hidrótropo. O resultado de eficiência de remoção do contaminante pela microemulsão ALE/n-butanol/fase aquosa/DTC e teor de resíduo asfáltico residual na areia estão apresentados na Tabela 4.4.

Pela análise global dos resultados de remoção do resíduo asfáltico da areia observa-se que as três composições empregadas (A, B e C), em diferentes pontos do diagrama pseudoternário, foram eficientes na remoção do contaminante, obtendo-se valores de eficiência de remoção maiores que 92% quando a fase aquosa empregada foi a água. Comparando-se os resultados obtidos com a composição B e C observa-se que a alta eficiência da composição C (99%) está associada ao aumento do percentual de DTC na mistura. Nota-se também que apesar dos hidrótropos terem apresentado um efeito significativo no comportamento de fase das microemulsões, aumentando a região monofásica do diagrama pseudoternário (Figuras 4.18 e 4.23, por exemplo), esses produtos promoveram uma redução na eficiência de extração, especialmente nas composições A e B, nas quais o teor de fase aquosa é maior que na C.

Tabela 4.4

Teor de resíduo asfáltico (RASf) residual na areia e eficiência de remoção do contaminante pela microemulsão formada por ALE com n-butanol/fase aquosa/DTC para três diferentes

composições.

Composição da microemulsão	Fase aquosa	Rasf residual na areia (mg/kg)	Eficiência de remoção do RASF (%)
A 10% DTC 30% C/T 60% sol.aquosa	Água	230,4	92,0
	NaPTs	241,2	91,6
	NaBMs	696,5	75,8
	NaCs	542,0	81,2
	EBTEG	1 617,9	43,8
B 30% DTC 40% C/T 30% sol.aquosa	Água	208,7	92,7
	NaPTs	330,6	88,5
	NaBMs	458,0	84,1
	NaCs	525,8	81,7
	EBTEG	582,7	79,7
C 60% DTC 30% C/T 10% sol.aquosa	Água	5,4	99,8
	NaPTs	16,3	99,4
	NaBMs	13,6	99,5
	NaCs	13,6	99,5
	EBTEG	16,3	99,4

Além disso, foi verificado que a maneira pela qual o resíduo asfáltico é solubilizado também pode ter influência sobre a eficiência de extração. Pela análise da solução sobrenadante observou-se que o RASF foi totalmente incorporado à fase interna da microemulsão quando foram empregadas as composições B e C, enquanto que com a composição A, a microemulsão ficou em equilíbrio com o óleo livre removido, formando duas fases distintas, como está mostrado na Figura 4.37.

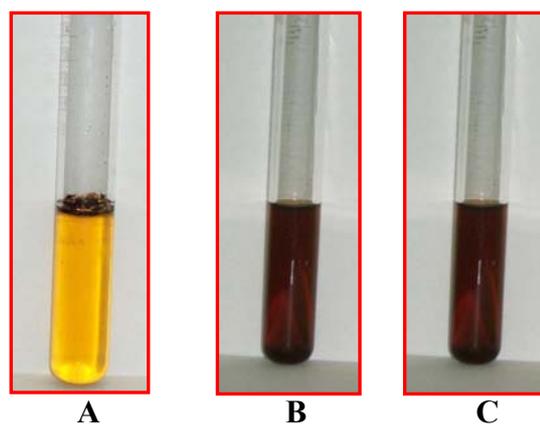


Figura 4.37 Aspecto das soluções sobrenadantes após extração do resíduo asfáltico da areia por microemulsão nas diferentes composições: A (10% DTC, 30% C/T e 60% solução aquosa), B (30% DTC, 40% C/T e 30% solução aquosa) e C (60% DTC, 30% C/T e 10% solução aquosa).

Com base nesses resultados, podem-se distinguir dois mecanismos de remoção do contaminante em função da composição da microemulsão: mobilização e solubilização. Desta forma, com a microemulsão A, a remoção do contaminante ocorreu predominantemente por mobilização, enquanto que com as microemulsões B e C a remoção foi dada predominantemente por solubilização.

Os resultados apresentados anteriormente mostraram a importância da presença da fase óleo (DTC) na extração do contaminante asfáltico, ou seja, quando se compara a eficiência de remoção do precursor de microemulsão com a da microemulsão propriamente dita. Neste sentido, os produtos naturais: terpeno e óleo de laranja foram avaliados como fase óleo da microemulsão para comparar sua capacidade de remoção com a mistura DTC. Os resultados apresentados na Tabela 4.5 mostram que o terpeno e o óleo de laranja, empregados como fase oleosa da microemulsão, são tão eficientes quanto o DTC, promovendo a remoção de mais de 90% do RASF. Esses resultados são considerados bastante positivos, pois estes produtos tornam a formulação da microemulsão mais vantajosa do ponto de vista ambiental.

Tabela 4.5

Remoção do contaminante por microemulsões com diferentes fases oleosas.

Composição	Fase óleo	RASF residual	Eficiência de remoção
------------	-----------	---------------	-----------------------

da microemulsão		na areia (mg/kg)	do RASF (%)
B	DTC	219,5	92,4
	Terpeno	208,7	92,8
	Óleo de laranja	200,6	93,0

Após a remoção do contaminante da areia com a microemulsão B, empregando-se o terpeno como fase óleo, a areia foi lavada com água e seca em estufa a 40 °C. Na Figura 4.38 são apresentadas as fotos da areia inicialmente contaminada pelo resíduo asfáltico e após a extração pela microemulsão. A areia contaminada, visualmente escura, volta a apresentar a aparência original, antes da contaminação, este resultado foi confirmado pelas medidas de ângulo de contato descritas no Anexo A.



Figura 4.38 Areia contaminada com resíduo asfáltico (a) e areia após a extração do contaminante por microemulsão (b).

Testes complementares com o tensoativo AOE foram realizados para avaliação do efeito do tipo de produto tensoativo na remoção do contaminante asfáltico, tendo em vista que o diagrama ternário deste tensoativo (Fig. 4.33) mostrou comportamento de fase bem semelhante ao ALE (Fig. 4.20). Por outro lado, a baixa incorporação de água nos sistemas com o TEP como tensoativo (Fig. 4.22), faz com que este não seja adequado para o processo de extração, não só pelo alto

teor de co-tensioativo/tensioativo necessário para a formação da microemulsão, como também pela formação de duas fases no processo de extração quando a amostra é lavada com água. A formulação selecionada deve não só ter alta eficiência de remoção do contaminante, como também ser capaz de incorporar a água no final do processo de extração.

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados da remoção do resíduo asfáltico pela microemulsão formada pelo tensioativo AOE, tendo como fase aquosa, água e NaPTs e fase oleosa, DTC e terpeno.

Tabela 4.6

Remoção do contaminante por microemulsão com o AOE como tensioativo.

Composição da microemulsão	Microemulsão	Rasf residual na areia (mg/kg)	Eficiência de remoção (%)
B	AOE-butanol/água/DTC	406,5	85,9
	AOE-butanol/NaPTs/DTC	704,0	75,5
	AOE-butanol/água/terpeno	271,0	90,6

Comparando-se as Tabelas 4.3 e 4.5 pode-se observar que a microemulsão com o tensioativo AOE, na composição B, apresenta uma capacidade de remoção menor que o ALE, tendo uma eficiência de remoção de 85,9% e 92,7%, respectivamente, quando a fase aquosa é a água e a fase oleosa é o DTC. Mais uma vez a presença do produto hidrótopo na fase aquosa não colaborou com a remoção do contaminante. Por outro lado, a presença do terpeno, como fase óleo, promoveu um incremento adicional de 5% na eficiência de remoção do resíduo asfáltico, evidenciando o grande potencial de utilização deste solvente natural como fase óleo da microemulsão.

4.4.3 Recuperação do contaminante

O efeito da temperatura e da salinidade na separação de fases foi avaliado objetivando-se a recuperação final do contaminante em uma etapa subsequente ao processo de remoção. As microemulsões apresentadas na Figura 4.37 foram colocadas em um banho termostático no intervalo de temperatura entre 25 °C e 80 °C, com incremento de temperatura de 5 °C. Foi observado que na microemulsão de composição A, o contaminante se mantém, na fase superior, separado da fase aquosa mesmo com o incremento da temperatura. Nas microemulsões de composição B e C, sem a presença de produto hidrótropo, o aumento da temperatura favorece a separação gradual das fases aquosa e oleosa, atingindo-se uma separação total na temperatura de 80 °C. O aumento da temperatura favorece a separação de fases como decorrência da desestabilização do tensoativo não-iônico em solução. Nesses experimentos foi confirmada a estabilidade termodinâmica da microemulsão, descrita no capítulo II, pois quando as microemulsões, após o aquecimento e a separação de fases, retornam à temperatura ambiente, observa-se que o sistema volta a apresentar fase única.

Os sistemas com hidrótropos se mostraram insensíveis à temperatura, no intervalo entre 25 °C e 80 °C, como consequência do aumento da solubilidade do tensoativo etoxilado na solução aquosa do hidrótropo. Estes resultados eram esperados, tendo em vista que na presença de hidrótropos, a cadeia etoxilada hidrofílica da molécula de tensoativo se mantém hidratada com o aumento da temperatura, como foi observado nos testes do ponto de névoa.

Considerando-se que a salinidade da solução aquosa também poderia interferir na separação de fases, foram preparadas três microemulsões na composição B (30% DTC, 40% C/T e 30% solução aquosa) sendo uma com água e as outras tendo como fase aquosa a solução de NaCl 1,0% e NaCl 3,0%, conforme os diagramas apresentados na Figura 4.19 para avaliar o efeito da salinidade. Foi observado, pela Figura 4.39 que na presença do NaCl 1,0% a separação das fases começa a partir de 30 °C, enquanto que com o NaCl 3,0% o sistema já se encontra como duas fases à temperatura de 20 °C. O aumento da salinidade de 1,0 para 3,0% de NaCl favorece a separação em temperaturas mais baixas, mas a eficiência de separação não justifica a utilização do sal, tendo em vista que a separação também ocorre só com temperatura. Verificou-se também que nas microemulsões de composição B e C, cujas composições incluem os hidrótropos não há

separação da fase aquosa, mesmo na presença do sal. O efeito do sal seria mais pronunciado se os tensoativos fossem iônicos.

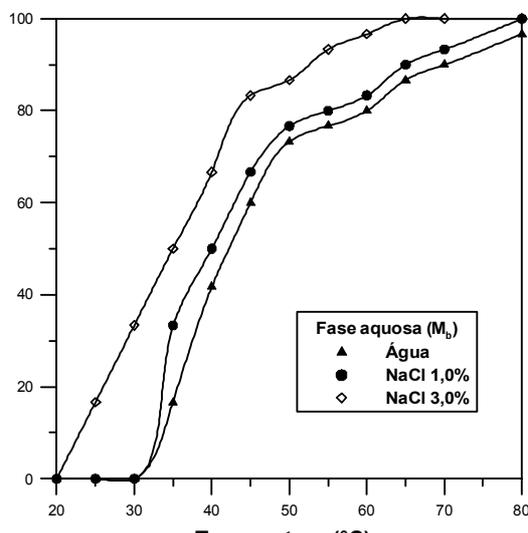


Figura 4.39 Teor de água separada da microemulsão B com o aquecimento entre 25 °C e 80 °C, empregando como fase aquosa água, solução de NaCl 1% e 3%.

Finalmente, a microemulsão foi avaliada qualitativamente por cromatografia gasosa para identificação dos componentes presentes em cada fase. Pela análise da microemulsão B foi observado o pico do n-butanol no tempo de retenção de 1 minuto, o do terpeno entre 2 e 4 minutos e do tensoativo, a partir de 5 minutos. Após a separação de fases pela temperatura, cada fase foi avaliada pela cromatografia. Os cromatogramas da microemulsão B e das fases água e óleo, separadas pelo incremento da temperatura, estão apresentados na Figura 4.40, onde a abscissa é dada pelo tempo de retenção da amostra na coluna.

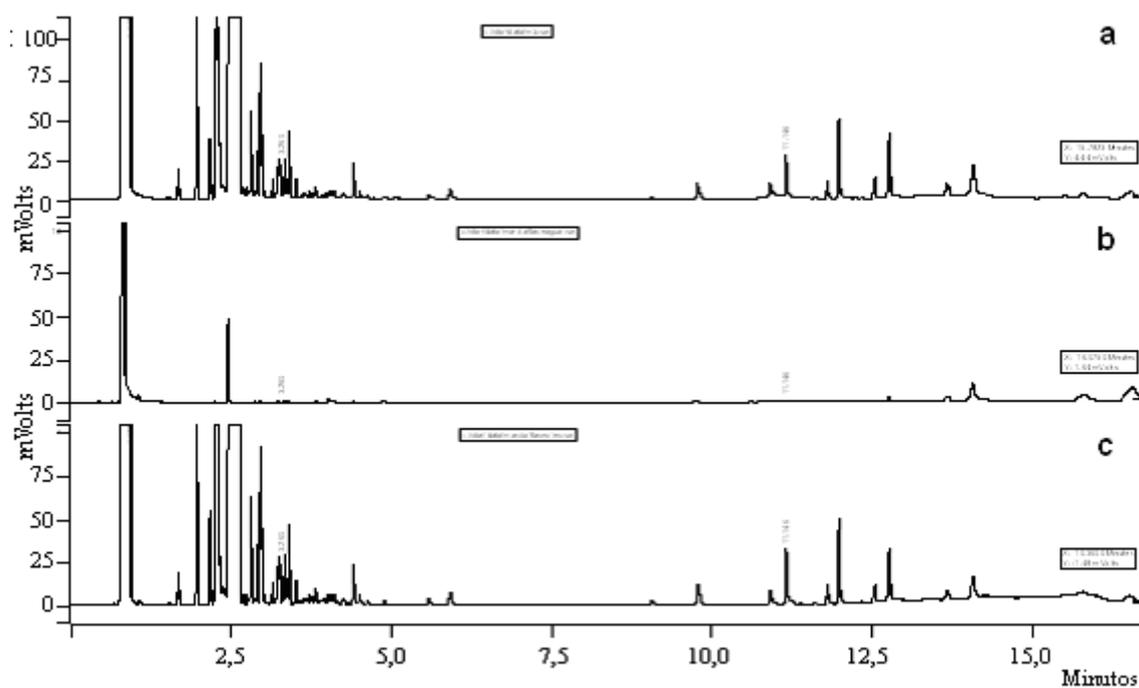


Figura 4.40 Análise de cromatografia gasosa para avaliação qualitativa da microemulsão e das fases separadas com a temperatura: (a) microemulsão B, (b) fase água e (c) fase óleo.

A análise cromatográfica mostrou que a fase aquosa contém um pequeno teor de n-butanol e de tensoativo (Fig. 4.40b), enquanto que na fase óleo está presente o contaminante, o terpeno e parte do n-butanol e do tensoativo (Fig. 4.40c). Na microemulsão A, a fase aquosa contém todo o tensoativo, o n-butanol e uma fração de contaminante solubilizado no terpeno, como pode ser observado na Figura 4.41, e a fase óleo é constituída praticamente pelo terpeno e o contaminante. Neste caso a fase aquosa é constituída basicamente pela microemulsão original. Este resultado indica o potencial de reutilização desta fase.

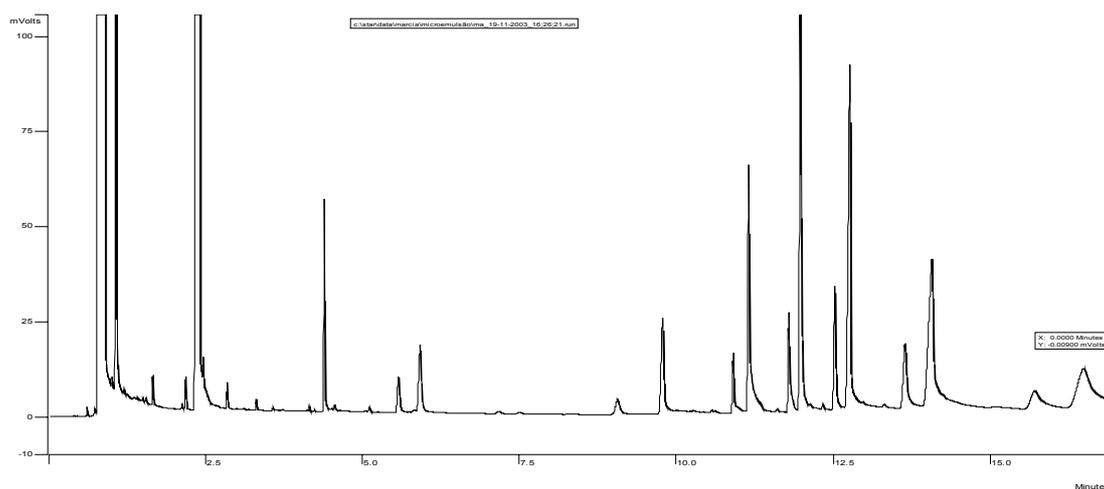


Figura 4.41 Cromatograma da fase aquosa da microemulsão A contendo todo o tensoativo, o n-butanol e uma fração de contaminante solubilizado no terpeno.

4.4.4 Reutilização da microemulsão

Os resultados da cromatografia mostraram que a fase aquosa separada após a extração com a microemulsão A, contém todos os constituintes iniciais da microemulsão, além de parte do contaminante solubilizado. No entanto, foi avaliada a possibilidade de reutilização dessa microemulsão em uma nova amostra de areia contaminada. Foi observado que essa solução pode ser reutilizada, cerca de três vezes, sem prejudicar significativamente a eficiência de remoção do contaminante, conforme apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7

Reutilização da fase de microemulsão na extração do contaminante da areia.

Composição	Extração	Ranf residual na areia (mg/kg)	Eficiência de remoção (%)
A	1	232,0	92,0
	2	191,4	92,4
	3	580,0	80,0

Pode-se observar que a segunda extração foi tão eficiente quanto a primeira. Na terceira extração, a eficiência ainda é alta, mas foi reduzida em decorrência da saturação da fase interna com o contaminante.

O diâmetro hidrodinâmico médio (D_H) das microemulsões, empregadas na solubilização do componente asfáltico foi determinado por espalhamento de luz visando a compreensão da diferença entre os mecanismos de remoção. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8
Diâmetro médio das micelas das microemulsões.

Microemulsão	D_H médio (nm)
A (15%ALE/15%n-butanol/60%água/10%DTC)	25,3 ± 0,2
B (20%ALE/20%n-butanol/30%água/30%DTC)	22,4 ± 0,2
C (15%ALE/15%n-butanol/10%água/60%DTC)	15,8 ± 0,2
B (20%ALE/20%n-butanol/30%água/30%Terpeno)	20,3 ± 0,2

Pode-se observar que as microemulsões são capazes de aumentar a área interfacial das micelas, pela presença do co-tensioativo e da fase oleosa (fase interna) aumentando o diâmetro hidrodinâmico médio, em torno de cinco vezes, quando comparados com a solução aquosa de tensioativo (Tabela 4.1). Comparando o diâmetro hidrodinâmico das três composições de microemulsão pode-se observar que o diâmetro é reduzido com o aumento da concentração da fase óleo na microemulsão, passando de 25,3 nm na *A* para 15,8 nm na *C*. Esses resultados indicam que na composição *C* há um número maior de micelas de pequeno diâmetro, favorecendo uma maior solubilização da fase óleo, devido ao aumento do volume extrator do sistema. Além disso, comparando o efeito da presença do terpeno e de NaCl 1% na microemulsão *B* pode-se observar que o valor do diâmetro hidrodinâmico, praticamente, não foi alterado.

Nas microemulsões em que os produtos hidrófilos fazem parte da fase aquosa os

valores do diâmetro hidrodinâmico oscilaram bastante inviabilizando as medidas, sugerindo que neste caso não há formação de micelas esféricas, pois esse método considera o movimento Browniano das partículas esféricas. Esses resultados confirmam aqueles obtidos pelo espectro de emissão de fluorescência, onde na presença de hidrótropo não há a formação do excímero de pireno.

4.4.5 Ensaio em coluna para remoção do contaminante no meio poroso

Conforme descrito no Capítulo III, os ensaios de remoção de contaminante em coluna foram realizados em duas etapas. Na primeira foi avaliado o desempenho de duas soluções precursoras na remoção da mistura DTC, designada como contaminante leve. A segunda etapa por sua vez, envolveu o uso de diferentes composições de microemulsão para a remoção do resíduo asfáltico, denominado de contaminante pesado. Nas duas etapas foi quantificada a eficiência das soluções na remoção do contaminante. O volume de poro determinado nos testes em coluna foi de $30,0 \pm 1,0$ mL.

A remoção do contaminante leve pelo precursor de microemulsão foi baseada na formação da microemulsão no contato do precursor com o contaminante, neste caso o DTC. Por outro lado, na remoção do contaminante pesado, a microemulsão, contendo uma fase óleo (DTC ou terpeno), foi injetada para a remoção do resíduo asfáltico adsorvido no meio poroso (areia).

a) Ensaio de remoção de DTC em coluna com os precursores de microemulsão

Os ensaios de remoção do contaminante leve (DTC) foram realizados com os tensoativos ALE e AOE, nas vazões de 1,1 mL/min e 2,1 mL/min, mantendo-se a mesma concentração entre os demais constituintes do precursor da microemulsão. Em todos os casos, os efluentes coletados se apresentaram como fase única indicando que a remoção do contaminante leve (DTC) acontece mediante a sua incorporação ao precursor passando a constituir a fase interna da microemulsão e não apenas pelo deslocamento do óleo na solução precursora.

Na Figura 4.42 é apresentada a eficiência de remoção de DTC em função do número de volumes de poro injetado. Inicialmente, foi empregada a água na vazão 2,1 mL/min. e em seguida, o precursor P₁, constituído por 15% ALE, 15% n-butanol e 70% solução aquosa de EBTEG 1,0M nas vazões 1,1 mL/min. e 2,1 mL/min.

Pela análise da Figura 4.42 observa-se que devido à elevada tensão interfacial óleo-água somente cerca de 70% do volume de DTC, inicialmente, presente na coluna é deslocado fisicamente pela injeção de água, ou seja, somente o DTC que estava livre foi removido. Neste caso, parte do conteúdo de DTC residual permaneceu adsorvida nas partículas de areia e a outra parte retida por forças capilares entre os grãos da areia.

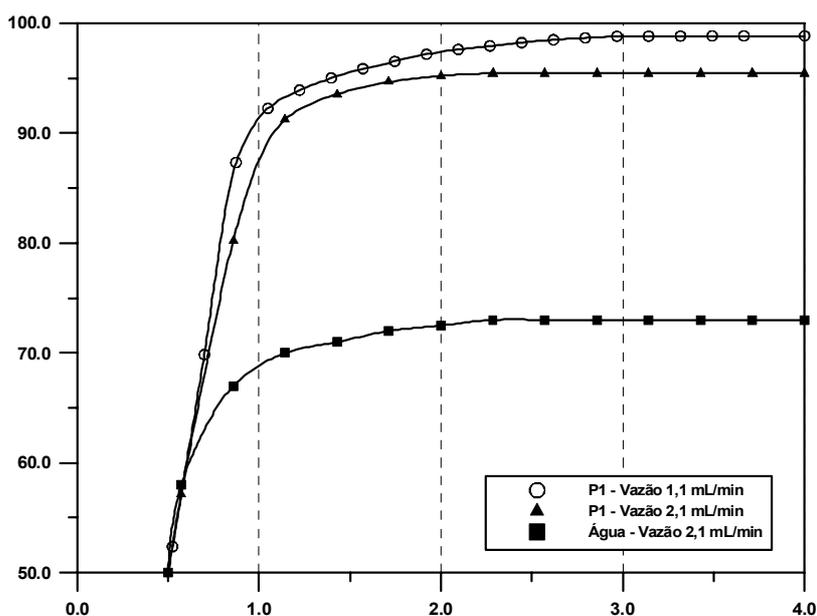


Figura 4.42 Eficiência de remoção de DTC em função do número de volumes de poro, empregando a água na vazão de 2,1 mL/min e o precursor de microemulsão P₁ (15% ALE, 15% n-butanol e 70% EBTEG 1,0M) nas vazões de 1,1 e 2,1 mL/min.

Como também pode ser observado, o incremento da vazão de 1,1 mL/min para 2,1 mL/min reduz a eficiência de remoção do contaminante leve (DTC) pelo precursor P₁. Nesta figura verifica-se que para alcançar valores de eficiência da ordem de 95%, é

necessário injetar cerca de 2,0 volumes de poro do precursor P_1 na vazão de 2,1 mL/min e que o processo de remoção é praticamente concluído após a injeção de 3,0 volumes de poro. No entanto, pode-se alcançar esse mesmo valor de eficiência utilizando-se apenas 1,4 volumes de poro do mesmo precursor na vazão de 1,1 mL/min. Desta forma fica evidente a colaboração do mecanismo de solubilização na eficiência de remoção do contaminante leve pelo precursor P_1 . A redução da vazão de 2,1 para 1,1 mL/min promove uma maior interação entre a fase contaminante (DTC) e a solução precursora favorecendo a solubilização do DTC pela formação da microemulsão e, conseqüentemente, aumentando a eficiência de remoção do contaminante. É importante destacar que em condição de campo o processo de remediação ocorre sob baixas velocidades de injeção, capazes de promover o contato entre o precursor e a fase contaminante, favorecendo assim o mecanismo de solubilização.

É importante destacar que o incremento de eficiência do precursor da microemulsão em comparação com a água está diretamente associado à redução da tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase contaminante, favorecendo a dessorção do DTC e, portanto a mobilização do contaminante remanescente na areia.

Na Figura 4.43 é mostrada a eficiência de remoção de DTC, em função do número de volumes de poro do precursor de microemulsão P_2 , constituído por 15% AOE, 15% n-butanol e 70% solução aquosa de EBTEG 1,0M, injetado nas vazões de 1,1 e 2,1 mL/min.

A partir da Figura 4.43 verifica-se que são necessários, cerca de 1,9 volumes de poro para que a eficiência de remoção do contaminante leve pelo precursor P_2 atinja 95%, e que a injeção de volumes de poro subseqüentes não elevam de forma significativa, a eficiência de remoção deste precursor. Foi também observado que a redução da vazão de 2,1 para 1,1 mL/min não influencia o processo de remoção do DTC, que foi praticamente concluído após 2,0 volumes de poro. Este tipo de comportamento é típico do mecanismo de mobilização, uma vez que parte deste contaminante leve retido na coluna encontra-se em poros não comunicados, aprisionado por forças capilares, o

que dificulta a sua remoção. Neste caso, o aumento da interação entre o precursor e a fase DTC não acarreta em aumento significativo de eficiência de remoção.

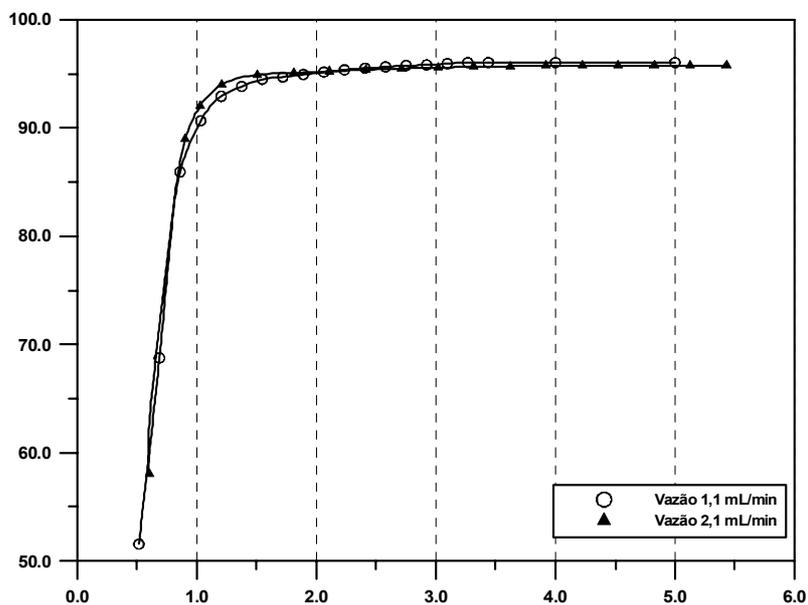


Figura 4.43 Eficiência de remoção de DTC em função do número de volumes de poro injetado, empregando o precursor de microemulsão P₂ (15% AOE, 15% n-butanol e 70% EBTEG 1,0M) nas vazões de 1,1 e 2,1 mL/min.

Na Figura 4.44 é comparada a eficiência de remoção de DTC pelos precursores P₁ e P₂, na vazão de 1,1 mL/min. Pode-se observar nesta figura que o precursor P₁ é mais eficiente que o precursor P₂. Em termos comparativos, após a injeção de 2,0 volumes de poro, o precursor P₁ atingiu cerca de 97,5% de eficiência de remoção de DTC contra 95% obtido pelo precursor P₂. Pode-se considerar que ambos os precursores propiciam elevada eficiência de remoção de DTC nos ensaios em coluna. É importante ressaltar que todos os efluentes coletados apresentam-se como fase única.

Nestes ensaios verificou-se que quando o precursor de microemulsão é injetado na coluna, a tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase contaminante é reduzida, conduzindo inicialmente a um deslocamento imiscível, seguido pelo deslocamento miscível decorrente da formação de microemulsão de óleo em água. Esses resultados confirmam que os contaminantes leves podem ser microemulsionados durante o fluxo do precursor no meio poroso.

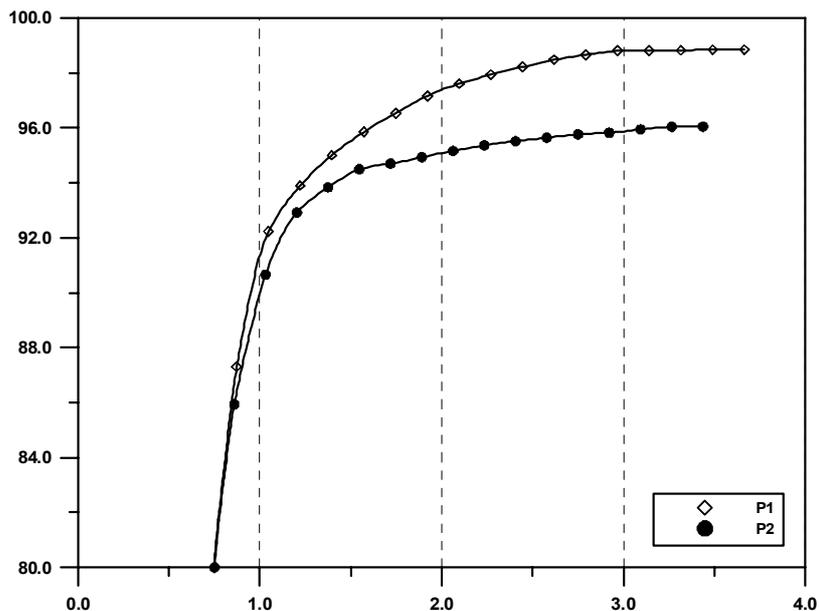


Figura 4.44 Eficiência de remoção de DTC em função do número de volumes de poro injetado, empregando o precursor de microemulsão P₁ (15% ALE, 15% n-butanol e 70% EBTEG 1,0M) e P₂ (15% AOE, 15% n-butanol e 70% EBTEG 1,0M) na vazão de 1,1 mL/min.

b) Ensaio de remoção do resíduo asfáltico em coluna com microemulsões

Nesta etapa, o tensoativo ALE e a condição de vazão de injeção de 1,1 mL/min foram empregadas nos testes de remoção do contaminante pesado. Os ensaios foram realizados com as formulações de microemulsão de composição M₁ a M₅ (Tab. 3.7), anteriormente usadas nos testes em batelada, visando-se confirmar os mecanismos de mobilização e solubilização obtidos na remoção do resíduo asfáltico da areia e também avaliar o efeito da fase óleo constituinte da microemulsão.

Durante os experimentos de remoção do contaminante asfáltico empregando-se a microemulsão M₁, constituída por 15%ALE, 15%n-butanol, 60% solução aquosa de NaPTs 1,0M, 10%DTC (composição A), na vazão de injeção de 1,1 mL/min, foi observada uma baixa concentração de contaminante no efluente, caracterizada pela coloração amarela clara das frações coletadas durante todo o teste. Após a eluição da coluna com água, em uma vazão de injeção, cerca de, cinco vezes maior, foi observado

o deslocamento total da fase óleo, ou seja, esta fase se encontrava desorvida da fase sólida, mas não estava sendo deslocada pelo fluxo ascendente da microemulsão, pois a baixa vazão empregada não era suficiente para arrastá-la para fora da coluna. Esses resultados revelam que o deslocamento deste contaminante requer uma vazão mais alta, indicando que neste caso a mobilização é o principal mecanismo de remoção do resíduo asfáltico por esta solução extratora, confirmando os resultados obtidos em batelada com a composição A.

Por este motivo, esse ensaio foi repetido na vazão de injeção de 5,1 mL/min e então, observou-se que a primeira frente de microemulsão injetada deu origem a duas fases, evidenciando-se a co-existência da microemulsão e da fase óleo mobilizada. Com a evolução do processo de injeção, o conteúdo de contaminante mobilizado foi sendo gradativamente reduzido até que somente a fase microemulsão com o contaminante solubilizado fosse observada no efluente da coluna.

Nas fotos da Figura 4.45 são apresentadas algumas etapas do teste de remoção do contaminante pela microemulsão M_1 : areia contaminada, injeção da microemulsão na vazão 5,1 mL/min e areia após o pós-fluxo de água. Pela análise desta figura, pode-se observar que o contaminante foi deslocado (removido) durante a passagem da microemulsão pela coluna, evidenciando a sua mobilização. Ao final do processo, após o pós-fluxo de água, a areia encontrava-se praticamente limpa.

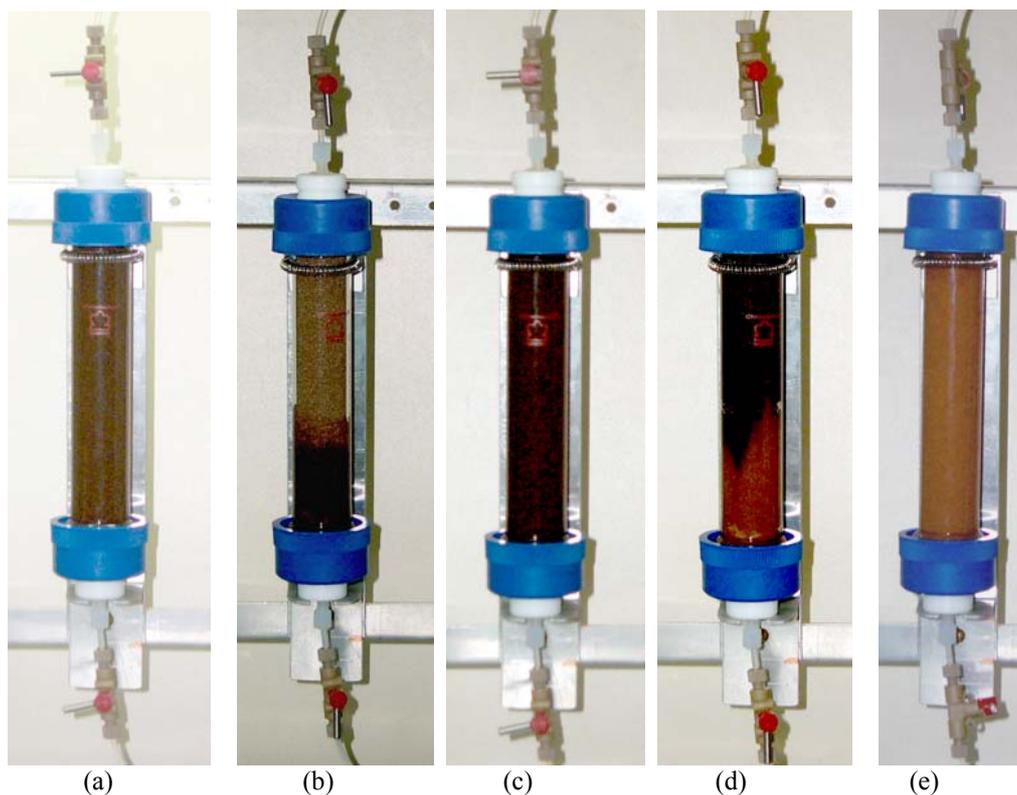


Figura 4.45 Ensaio de remoção do contaminante pesado em coluna por mobilização com a microemulsão M_1 (15%ALE, 15%*n*-butanol, 60%NaPTs 1,0M, 10%DTC) na vazão de 5,1 mL/min: a) coluna com areia contaminada; b) início do processo de injeção da microemulsão; c) após a injeção de um volume de poro; d) após a injeção de dois volumes de poro; e) final do processo, após pós-fluxo de água.

A ocorrência dos mecanismos de solubilização e mobilização do contaminante neste ensaio em coluna foi confirmada pela análise das frações coletadas, em diferentes intervalos de tempo. Como pode ser observado na Figura 4.46, a separação da fase óleo indica a ocorrência do mecanismo de mobilização, enquanto que a coloração amarela do efluente caracteriza a solubilização gradual do contaminante. Esses resultados também foram observados com a microemulsão M_2 , na qual a solução aquosa não contém hidrótropo.



Figura 4.46 Frações coletadas no teste em coluna empregando a microemulsão M_1 na vazão de injeção de 5,1 mL/min.

Tendo em vista que os efluentes coletados apresentam-se em duas fases, não foi possível fazer a quantificação do teor de contaminante em cada fração. No entanto, a eficiência de remoção foi avaliada pela quantificação do teor inicial e final de contaminante na areia, após atingir 4,0 volumes de poro, conforme apresentado na Tabela 4.9.

A remoção do contaminante pesado (RASf) empregando-se a microemulsão M₃ (composição B) foi realizada na vazão de injeção de 1,1 mL/min. Pela aparência visual do efluente coletado foi observado que a remoção do resíduo asfáltico ocorre pela solubilização gradual do contaminante. A microemulsão inicialmente límpida se torna mais escura e com o avanço do processo de injeção o efluente torna-se gradualmente mais claro devido ao decréscimo da concentração da fase contaminante. Apesar da coloração escura, todos os efluentes coletados não apresentaram turvação nem a formação de macroemulsão e separação de fases, como pode ser observado na Figura 4.47.



Figura 4.47 Efluentes coletados no teste de remoção do contaminante pesado em coluna pela microemulsão M₃, na vazão 1,1 mL/min.

Para avaliar o efeito da fase óleo na remoção do contaminante pesado foi empregada a microemulsão M₄, onde o DTC foi substituído pelo terpeno, na vazão de injeção de 1,1 mL/min e a M₅, empregando-se o óleo de laranja como fase óleo. A aparência física das frações coletadas é semelhante àquelas obtidas com a M₃, sendo observada a predominância do mecanismo de solubilização do contaminante pela microemulsão. Na Figura 4.48 é apresentada a eficiência de remoção do resíduo asfáltico em função do número de volumes de poro, para cada uma dessas microemulsões.

Pode-se observar que as microemulsões M_3 , M_4 e M_5 promoveram uma alta eficiência de remoção do contaminante. Com o emprego da microemulsão M_3 o processo de remoção foi praticamente concluído com a injeção de 2,5 volumes de poro, obtendo-se uma eficiência, em torno, de 90%. Por outro lado, para as microemulsões M_4 e M_5 apresentarem a mesma eficiência seriam necessários pelo menos 4,0 volumes de poro. Nestes experimentos não foi observada a presença de duas fases, decorrente da mobilização do contaminante.

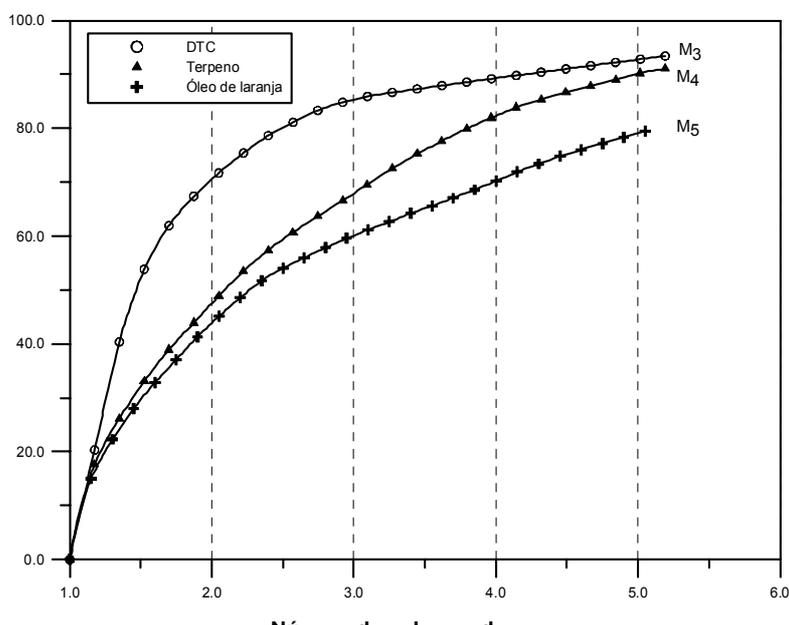


Figura 4.48 Eficiência de remoção do resíduo asfáltico (RASf) da areia em função do número de volumes de poro, empregando-se as microemulsões M_3 (20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%DTC), M_4 (20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%terpeno) e M_5 (20%ALE, 20%n-butanol, 30%água, 30%óleo de laranja).

O teor residual de contaminante nas amostras da areia foi quantificado por extração em tolueno e leitura no UV/Visível. Com base nestes teores, os resultados referentes à eficiência de remoção foram calculados e estão apresentados na Tabela 4.9.

Pela análise desses resultados pode-se observar que as microemulsões de composição B apresentam maior eficiência de remoção do contaminante que a composição A e que a presença do hidrótropo na solução aquosa não contribuiu com o processo de remoção. Foi observada uma boa aproximação (<3% diferença) entre saturação de óleo determinada pela extração e a calculada pela densidade do efluente.

Tabela 4.9

Resultados de eficiência de remoção do resíduo asfáltico da areia nos testes em coluna, após 4,0 volumes de poro e eluição com água.

Composição		Microemulsão	Vazão (mL/min)	Rasf residual na areia (mg/kg)	Eficiência de remoção (%)
A	M ₁	ALE/n-butanol/ NaPTs/DTC	1,1	948,58	67,1
		ALE/n-butanol/ NaPTs/DTC	5,1	623,5	86,1
	M ₂	ALE/n-butanol/ água/DTC	5,1	167,0	94,3
B	M ₃	ALE/n-butanol/ água/DTC	1,1	81,3	97,2
	M ₄	ALE/n-butanol/ água/Terpeno	1,1	298,1	93,4
	M ₅	ALE/n-butanol/ água/óleo de laranja	1,1	464,8	83,9

4.5 APLICABILIDADE DA MICROEMULSÃO NO TRATAMENTO DE RESÍDUO DE UNIDADE DE DESSORÇÃO TÉRMICA

Os resultados obtidos na caracterização das amostras dos resíduos R₁ e R₂ por SARA estão apresentados na Tabela 4.10. Como pode ser observado, a amostra R₂ apresenta um grau de contaminação bastante elevado, em torno de 11%, que corresponde a 11 000 mg/kg. Além disso, as amostras são constituídas por altos teores de compostos aromáticos, resinas e asfaltenos. Apesar da amostra R₁ apresentar teor de contaminação significativamente menor, o seu conteúdo de asfaltenos é o dobro daquele encontrado na amostra R₂ e os valores de ângulo de contato de ambas as amostras são superiores a 90° mostrando que estas apresentam alta hidrofobicidade.

Tabela 4.10

Resultados de caracterização dos resíduos R₁ e R₂.

Amostra Original		R ₁	R ₂
Ângulo de contato (grau)		122 ± 1	163 ± 1
Teor de contaminante (%)		2,3	11,0
Composição do contaminante	Saturado (%)	21,0	34,0
	Aromático (%)	28,0	28,0
	Resina (%)	37,0	31,0
	Asfalteno (%)	14,0	7,0

A remoção do contaminante foi realizada em teste de batelada empregando-se a microemulsão M₃. Os resultados obtidos mostraram que a microemulsão foi capaz de remover 98% do contaminante do resíduo R₁ e 92% do R₂. Além disso, foi observado que após o processo de lavagem com a microemulsão, uma gota de água se espalhava completamente sobre a superfície do resíduo confirmando que as amostras se tornaram hidrofílicas e com baixos teores de contaminante. A diferença na eficiência pode ser atribuída ao fato de que a amostra R₂ apresenta um teor altíssimo de contaminante, ocasionando a saturação da solução extratora. Para aumentar esta eficiência poderia ter sido empregada uma razão amostra:microemulsão superior a 1:2.

Deve ser levado em consideração que diferentemente das amostras estudadas anteriormente, estas amostras apresentam uma característica argilosa e mesmo assim, a formulação empregada se mostrou bastante eficiente, confirmando a alta capacidade de solubilização das microemulsões selecionadas.

Capítulo 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os tensoativos são compostos anfifílicos que apresentam uma tendência natural de adsorver nas interfaces e formar agregados. O balanço entre as frações hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo determina a viabilidade de utilização em aplicações diversas, tais como redutor da tensão superficial/interfacial, estabilizador de emulsões de água em óleo ou óleo em água, agente umectante, detergente ou dispersante.

Os hidrótropos também são compostos anfifílicos, caracterizados por apresentar em sua estrutura um grupo polar, geralmente aniônico, e uma pequena fração apolar, geralmente aromática. Embora os hidrótropos se adsorvam à interface e, aparentemente, formem agregados, estes não são eficientes como redutores de tensão, emulsionantes, detergentes ou dispersantes, mas apresentam alta capacidade de solubilização de compostos normalmente insolúveis em água. Contudo, em todas estas aplicações, os hidrótropos podem ser utilizados como agentes coadjuvantes, para aprimorar o desempenho de soluções tensoativas convencionais.

5.1 PROPRIEDADES INTERFACIAIS DOS TENSOATIVOS E HIDRÓTROPOS

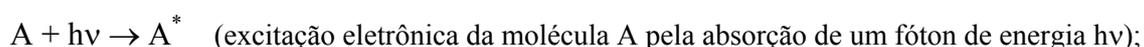
Analisando os resultados de tensão superficial dos produtos tensoativos e hidrótropos, pode-se observar que ambos possuem ação interfacial e capacidade de auto-agregação, caracterizadas pela concentração micelar crítica (CMC) e pela concentração hidrotrópica mínima (CHM). Os valores obtidos de concentração comprovam os resultados descritos na literatura. Foi observado também que a redução da tensão superficial em função da concentração ocorre de forma bem mais gradual com os hidrótropos do que com os tensoativos. Os resultados mostraram que em concentrações muito baixas, da ordem de 10^{-4} M, os tensoativos analisados são capazes de reduzir a tensão superficial para valores de,

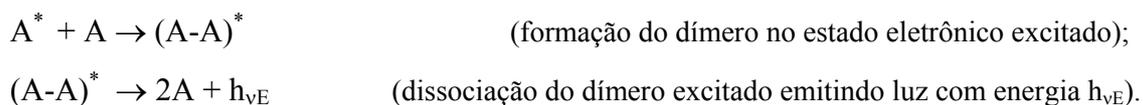
aproximadamente, 30 mN/m, enquanto que com os hidrótropos essa redução de tensão ocorre apenas em concentrações elevadas, em torno de 10^{-1} M.

Para o caso dos hidrótropos, as mudanças estruturais que acontecem em concentrações elevadas não são ainda suficientemente esclarecidas. É evidente que, como no caso dos tensoativos, em determinada concentração de hidrótropo acontece uma mudança brusca no perfil da curva de tensão superficial versus concentração. Acima desta concentração manifesta-se o efeito hidrotrópico e por esta razão tem sido denominada de concentração hidrotrópica mínima (CHM). De acordo com SRINIVAS e BALASUBRAMANIAN (1998), assim como ocorre com os tensoativos, pode-se dizer que a CHM reflete a auto-agregação das moléculas, sendo um pré-requisito para a solubilização hidrotrópica.

No caso dos tensoativos, as evidências indicam que o processo de auto-agregação conduz, inicialmente, à formação de micelas esféricas e ao aumentar a concentração pode evoluir para a formação de agregados de outras formas geométricas, como cilindros que, posteriormente, dão lugar à formação de fase cristalina de estruturas diversas, dependendo da estrutura das moléculas de tensoativo.

No espectroscopia de emissão de fluorescência, um dos processos que pode ocorrer em função do aumento da concentração é a formação de dímeros no estado eletrônico excitado, ao qual se dá o nome de excímero. Este processo interfere com o espectro de fluorescência, quer modificando a intensidade total da banda, quer modificando a intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de fluorescência, quer dando lugar a bandas que diferem daquela atribuída à molécula isolada. Excímeros são complexos moleculares envolvendo duas moléculas do mesmo tipo, que se formam apenas no estado eletrônico excitado. Usualmente esses complexos são formados com as moléculas se orientando em uma configuração em que seus planos moleculares estão paralelos entre si, formando o que se chama uma estrutura do tipo sanduíche. Um esquema cinético para a formação destas espécies é dado por:





A formação destas espécies é observada através do espectro de fluorescência pela presença de uma banda larga, sem estrutura vibracional e deslocada para a região de menor energia comparada à emissão da molécula isolada (RENDEL, 1987).

Nos espectros de fluorescência do ALE, apresentados nas Figuras 4.9 a 4.10 foi observada a formação do excímero do pireno em solução, entre 440 e 500 nm, como uma banda larga, diferentemente das bandas com estrutura vibracional entre 360 e 440 nm. A formação do excímero ocorre quando o número de moléculas de pireno excede o número de micelas, e então, mais de uma molécula da sonda pode ser incorporada na micela. Esse efeito foi observado em concentrações de tensoativo acima da CMC. A análise quantitativa da incorporação da sonda na micela foi realizada utilizando um *quencher* fluorescente (CPC), que possibilitou a determinação do número de agregação das moléculas do tensoativo. A partir da razão entre a concentração e o número de agregação do tensoativo ALE, sendo este igual a 57, foi possível estimar o número de micelas de tensoativo em solução. Sendo assim, analisando a Figura 4.10, verifica-se que na concentração de ALE igual a $5,0 \times 10^{-2}$ M tem-se $8,7 \times 10^{-4}$ micelas, que corresponde a quase nove vezes a concentração de pireno em solução (10^{-4} M). Neste caso, as moléculas de pireno incorporam-se preferencialmente às micelas que não contêm pireno, ou seja, a probabilidade de as moléculas de pireno serem incorporadas às micelas que não contêm pireno é maior do que em micelas que já contêm pireno, não ocorrendo a formação do excímero. Na concentração de ALE igual a 1×10^{-3} M, o número de micelas é igual a $1,7 \times 10^{-5}$, que é menor que a concentração de pireno. Com isso, mais de uma molécula de pireno deve ser incorporada à micela, havendo assim a formação do excímero. Estes resultados indicam que, efetivamente, a formação de excímeros inicia-se apenas após todas as micelas terem incorporado uma molécula de pireno e que as diferenças entre as curvas dessa figura estão relacionadas ao predomínio da concentração de micelas sobre a concentração da sonda fluorescente. Conseqüentemente, fica evidente que as estruturas micelares conservam uma forma, ao menos parcialmente, esférica e com interior hidrofóbico.

No entanto, embora haja muitos pontos de semelhança entre os hidrótropos e os tensoativos (como, solubilização de compostos hidrofóbicos e ação interfacial), existem algumas diferenças importantes na forma de agregação destas moléculas e essas diferenças foram realçadas pela técnica de fluorescência. Os resultados da intensidade de fluorescência dos produtos NaBMs, NaPTs e NaCs empregando-se como sondas fluorescentes o pireno e o DFH, mostraram a ocorrência de um ponto de transição capaz de indicar a migração da sonda no meio hidrofóbico em função da concentração de hidrótropo em solução (Fig. 4.6 e 4.7). Esse efeito foi usado para detectar a formação dos agregados moleculares, sendo visualizado pela região de interseção das duas curvas.

Apesar das evidências de formação de agregados nos espectros de emissão dos produtos hidrótropos NaBMs e EBTEG (Figuras 4.5 e 4.8), não foi verificada a formação do excímero no intervalo de concentração entre $1 \times 10^{-1} \text{M}$ e $2 \times 10^{-1} \text{M}$, em 470 nm, nem na concentração hidrotrópica mínima (1,0 M), como acontece com o tensoativo ALE. Esses resultados indicam que as estruturas dos agregados formados neste caso são camadas planas extensas em que as moléculas de pireno incorporadas estão tão distantes entre si que não promovem a formação do excímero. Sendo assim, o processo de solubilização ocorre pela interação dos grupos polares das moléculas, formando camadas alternadas hidrofílicas e hidrofóbicas.

Estes resultados foram confirmados pelas análises de diâmetro hidrodinâmico, onde as medidas para as soluções dos tensoativos (Tabela 4.1) foram facilmente determinadas e estas são equivalentes àquelas apresentadas por WARISNOICHAROEN *et al.*, 2000. Nas análises de espalhamento de luz das soluções dos produtos hidrótropos foi verificado que os valores do diâmetro hidrodinâmico oscilaram aleatoriamente, inviabilizando as medidas. Neste método o diâmetro médio das partículas é determinado considerando o movimento Browniano das partículas esféricas em solução. Esses resultados somados àqueles obtidos pelo espectro de emissão de fluorescência, onde na presença de hidrótropo não há a formação do excímero de pireno, indicam que na presença de hidrótropos não há formação de micelas esféricas.

Comportamentos similares aos obtidos no presente trabalho foram observados por HONDA *et al.* (2001) com outros produtos tensoativos, empregando-se também a técnica de fluorescência. De acordo com os autores, o número de moléculas de pireno solubilizadas é linearmente proporcional ao número de agregação das micelas, que é dependente do volume do núcleo hidrofóbico e, conseqüentemente, do tamanho da cadeia alquílica. Foi descrito também que o número de excímeros de pireno é proporcional ao número de micelas esféricas em solução.

SRINIVAS e BALASUBRAMANIAN (1998) descreveram a hidrotropia como um fenômeno molecular coletivo, onde as moléculas se auto-associam e formam estruturas com baixa polaridade, acima da CHM. Embora essa auto-agregação se assemelhe à dos tensoativos, a diferença estrutural entre os tensoativos, que apresentam longas cadeias hidrocarbônicas e os hidrótropos, caracterizados por cadeias pequenas e compactas e, freqüentemente, mas não necessariamente, formadas por um anel aromático, não permite que as moléculas se arrumem da forma clássica, como ocorre com os tensoativos, pela formação de micelas, e sim em camadas. Ao invés de formar esferas compactas, os hidrótropos formam estruturas lamelares, ou em camadas abertas, similares às estruturas de cristais líquidos lamelares, consistindo de camadas alternadas dos grupos polares e apolares na rede bidimensional. Em alguns casos, as moléculas dos hidrótropos são mais seletivas na solubilização de moléculas orgânicas específicas que os tensoativos.

As análises de fluorescência possibilitaram ainda identificar uma similaridade entre o perfil de incorporação da sonda na presença do EBTEG e dos produtos NaBMs e NaCs, reconhecidos na literatura como hidrótropos. No entanto, o mesmo não ocorreu com o EBMEG, indicando que este último não se comporta como um hidrótropo e sim como um co-solvente. A estrutura linear do EBTEG somada a sua alta solubilidade em água e sua característica não-iônica, faz com que este adquira um valor de BHL de 11,8, próximo ao BHL do resorcinol (11,3), que é um hidrótropo não-iônico. A indicação da atuação do EBTEG como hidrótropo é um dado novo e deve continuar sendo investigado.

5.2 COMPORTAMENTO DE FASE DA MICROEMULSÃO

O estudo do comportamento de fase das microemulsões formadas por água, óleo (mistura DTC) e solução mista de co-tensoativo/tensoativo, mostrou que a razão ótima entre co-tensoativo (C) e tensoativo (T), a natureza do tensoativo e do co-tensoativo e a presença de produtos hidrófilos em solução aquosa alteram a região monofásica do sistema e conseqüentemente, a capacidade de solubilização do sistema em água e óleo. A influência de cada um dos fatores descritos foi nitidamente verificada pelos diagramas pseudoternários, conforme apresentado nas Figuras 4.20 a 4.40. Pelos diagramas obtidos podem ser selecionadas diferentes composições de microemulsão de acordo com o objetivo do estudo pretendido. No presente trabalho foram selecionados os constituintes capazes de promover uma região monofásica extensa e, conseqüentemente, formulações com maior capacidade de solubilização da fase óleo (DTC), em teores elevados de fase aquosa.

Nos sistemas nos quais foram empregados os tensoativos ALE, AOE e TEP e a fase óleo DTC, verificou-se que existem diferenças na incorporação da fase óleo na microemulsão em função do tensoativo, e essas diferenças afetam a capacidade de solubilização do contaminante pela microemulsão. Particularmente, o tensoativo TEP apresentou capacidade de solubilização limitada, enquanto que o AOE e o ALE apresentaram alta capacidade de incorporação da mistura DTC, promovendo regiões monofásicas extensas. Foi observado que nas concentrações de tensoativo requeridas para a formação de uma fase isotrópica com os tensoativos ALE e AOE, em torno de 30%, o sistema com o TEP se dividiu em mais fases.

Esses resultados estão relacionados às interações químicas entre os produtos tensoativos e as fases óleo e água e também ao comprimento e estrutura das suas cadeias. Assim, a forma e o impedimento estérico entre moléculas de tensoativo orientam a sua organização na interface. A estrutura cíclica da parte apolar da molécula do TEP é capaz de promover o afastamento entre as suas moléculas e a dos co-tensoativos na região interfacial, afetando a agregação das moléculas. Nesse sentido, o efeito do co-tensoativo em aumentar a área interfacial é

praticamente anulada, comprometendo a capacidade de solubilização do sistema. Isso pode explicar a baixa capacidade de solubilização do TEP no sistema selecionado em comparação com os outros tensoativos que apresentam moléculas com cadeias lineares.

Cabe destacar, que a compatibilidade entre o comprimento da cadeia de tensoativo, do co-tensoativo e do óleo é um fator muito importante para a formação da microemulsão. SHIAO *et al.* (1998), observaram que a condição de solubilização máxima para a microemulsão ocorre quando $l_A + l_O = l_S$ (l_A - comprimento da cadeia hidrocarbônica do álcool = número de átomos de carbono, l_O - comprimento da cadeia hidrocarbônica do óleo e l_S - comprimento da cadeia hidrocarbônica do tensoativo).

Outros autores mostraram que essa equação apresenta limitações e que a capacidade de solubilização da microemulsão não é afetada somente por fatores geométricos, como o l_O , l_A e l_S , mas também por outros parâmetros como o tamanho do grupo polar, o grau de saturação da cadeia hidrocarbônica e a natureza do co-tensoativo. No presente trabalho foi verificado que não só o comprimento da cadeia do tensoativo, mas também a sua estrutura e seu comportamento na presença de produtos hidrófilos tem influência pronunciada na capacidade de solubilização da microemulsão.

Na avaliação do efeito de produtos co-tensoativos, com diferentes tamanhos de cadeia carbônica e solubilidade em água, na região de microemulsão, foi observado que com o iso-propanol, que apresenta solubilidade infinita em água, forma-se uma pequena região de microemulsão, devido a sua baixa solubilidade na fase oleosa. Nos sistemas com n-pentanol, n-hexanol e n-octanol nos quais a solubilidade em água é baixa, o perfil é alterado do lado esquerdo do diagrama, decorrente da redução da solubilidade da mistura co-tensoativo/tensoativo (C/T) em água. Nestes casos, a redução da região de fase única é nítida, pois apesar da alta solubilidade destes co-tensoativos na fase oleosa, a solubilidade na fase aquosa é muito baixa. Por outro lado, com o n-butanol (Fig. 4.14a), que apresenta solubilidade tanto em água como na fase óleo, obtém-se uma região de

microemulsão mais extensa. Pode-se observar também uma simetria entre a área monofásica de solubilidade em água e em óleo. Os resultados mostraram que o aumento do tamanho da cadeia do co-tensoativo, do iso-propanol ao n-octanol, proporciona um aumento na região monofásica, atingindo um máximo na presença de n-butanol, sendo reduzida a partir do n-pentanol. Segundo BAVIERE *et al.* (1981), essa diferença no comportamento de fase das microemulsões em função do co-tensoativo é dada pelo coeficiente de partição do álcool, definido pela razão entre a concentração de álcool na fase óleo e a concentração na fase água, quando a concentração das fases varia.

Verifica-se assim que a partição entre água e óleo depende das propriedades do co-tensoativo, uma vez que a sua solubilidade em água está associada ao tamanho da sua cadeia hidrocarbônica e, conseqüentemente, define o comportamento de fase da microemulsão. Com base nos resultados obtidos, o n-butanol foi selecionado como co-tensoativo nos sistemas preparados para avaliação da eficiência de remoção do contaminante da areia.

A presença dos produtos hidrótropos: éter butil trietilenoglicol (EBTEG), éter butil monoetilenoglicol sulfonato de sódio (NaBMs), p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTs) e cumeno sulfonato de sódio (NaCs) na fase aquosa promoveu um incremento significativo na solubilidade da mistura co-tensoativo/tensoativo em água (Fig. 4.18) e, conseqüentemente, na região de microemulsão, favorecendo a ampliação da área monofásica na maioria dos sistemas de microemulsão estudados. A quantidade mínima de água para formar a microemulsão foi aumentada e a quantidade de tensoativo reduzida, conforme observado na Figura 4.18. Esses resultados atingem o objetivo inicial de utilização dos produtos hidrótropos para aumentar a solubilidade da fase oleosa na fase aquosa.

FRIBERG *et al.* (1994) obtiveram resultados semelhantes, empregando o hidrótropo p-xileno sulfonato de sódio no sistema de microemulsão dodecil sulfato de sódio/n-pentanol/hidrocarboneto/água. Esses autores observaram que o hidrótropo promove a união de duas fases isotrópicas no diagrama ternário, causando a extensão da região de microemulsão.

Em relação ao mecanismo de atuação dos hidrótropos em soluções de tensoativos, GUO *et al.* (1996) observaram que a similaridade estrutural com os tensoativos promove a formação de estruturas micelares mistas entre esses produtos. A inibição da fase de cristal líquido aumenta a solubilidade do tensoativo na fase aquosa e a capacidade de solubilização das soluções micelares, conforme ilustrado na Figura 5.1.

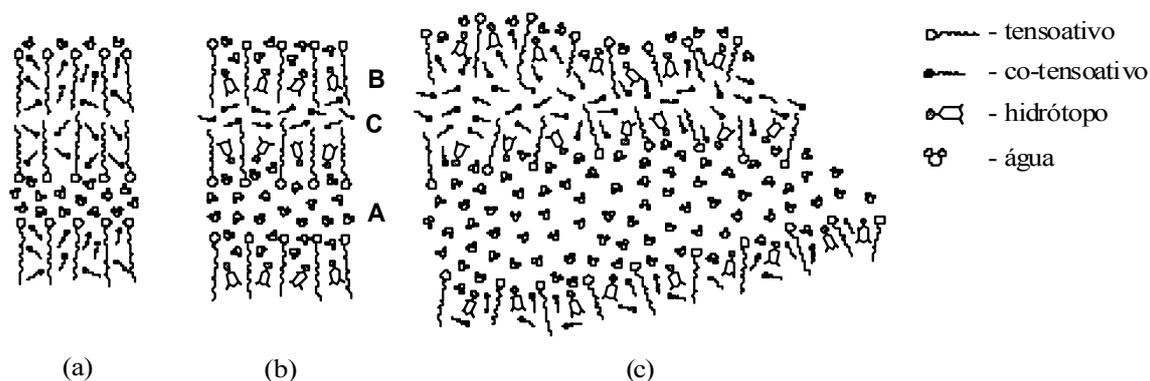


Figura 5.1 Transição da estrutura lamelar para bicontínua: a) lamela sem hidrótopo, b) lamela com hidrótopo e c) estrutura bicontínua. Camada A: camada de água mais os grupos polares, Camada B: cadeia hidrocarbônica, Camada C: espaçamento entre as cadeias hidrocarbônicas (GUO *et al.*, 1996).

Esta figura mostra que a presença do hidrótopo favorece a penetração da água na camada B, onde estão localizados o hidrótopo e o tensoativo, promovendo a transferência do co-tensoativo da camada B para C, em decorrência da interação mais forte entre a água e o hidrótopo, quando comparada com aquela entre o co-tensoativo e a água. Esse arranjo cria camadas alternadas entre regiões polares e apolares, favorecendo uma maior solubilização da fase óleo. A mudança da estrutura lamelar para bicontínua é consequência da presença do hidrótopo na camada B. Nas duas estruturas a curvatura da interface é igual a zero.

Além do efeito dos tensoativos e dos co-tensoativos no comportamento de fase, foi verificado no presente trabalho que o incremento da salinidade da fase aquosa, de 1% para 3%, em massa, de NaCl, promove uma redução pronunciada da área de

microemulsão, decorrente da redução da solubilidade da fase óleo na fase aquosa (Fig. 4.19). Este resultado foi útil no estudo de separação de fases posterior ao processo de remoção, visando o reaproveitamento da fase oleosa.

Continuando o estudo do comportamento de fase das microemulsões, observou-se que mesmo com a adição de resíduo asfáltico à mistura DTC a área de microemulsão se mantém extensa, evidenciando o alto poder de solubilização da microemulsão formada por ALE, n-butanol e solução aquosa de EBTEG 1,0M (Fig. 4.20). Esses resultados indicam que a microemulsão selecionada pode ser uma boa alternativa para a remediação de solos nos casos de contaminação por frações pesadas de petróleo. De acordo com STOKES e EVANS (1997) e SHIAO *et al.* (1998), a presença do co-tensoativo e a miscibilidade entre a parte hidrofóbica do tensoativo e a fase óleo afeta o grau de penetração do óleo no filme anfifílico e também a curvatura da interface, alterando assim a capacidade de solubilização do sistema. No presente trabalho, a miscibilidade da mistura DTC com o tensoativo favorece a penetração do resíduo asfáltico na fase interna (DTC), e, portanto não causa alteração na região monofásica de microemulsão.

5.3 REMOÇÃO DO CONTAMINANTE

Os resultados de adsorção do contaminante à areia mostraram uma adsorção moderada quando a concentração de resíduo na solução era baixa, seguida de um aumento pronunciado em concentrações mais elevadas. O perfil da curva da Figura 4.34 revela que em concentrações moderadas e elevadas, a adsorção dos asfaltenos é um processo complexo, diferindo da isoterma clássica de adsorção de Langmuir, que se baseia no processo de adsorção monomolecular (SHAW, 1996) e assemelha-se a isoterma de Langmuir tipo III (GILES *et al.*, 1974). O alto coeficiente angular da curva de adsorção na região de alta concentração é característico da formação de multicamadas, resultando em um processo de adsorção mais intenso.

Pode-se dizer que nas concentrações mais baixas, moléculas individuais dos asfaltenos são adsorvidas na superfície sólida, podendo ser desorvidas ou substituídas por outras

moléculas de asfaltenos, enquanto que em concentrações maiores, a elevada concentração superficial favorece as interações laterais entre as moléculas de asfaltenos, propiciando a adsorção de um maior número destas moléculas na superfície do grão. Neste caso, as moléculas de asfaltenos são adsorvidas na superfície do quartzo criando novos sítios ativos, onde outras moléculas podem ser adsorvidas. Dessa maneira, a saturação da superfície não impede a continuação do processo de adsorção, favorecendo a formação de multicamadas.

O processo de adsorção do resíduo asfáltico na superfície do quartzo pode ser esquematicamente representado por um modelo baseado no estudo da molhabilidade de superfícies minerais contendo asfaltenos (GONZÁLEZ e MOREIRA, 1991), conforme apresentado na Figura 5.2.

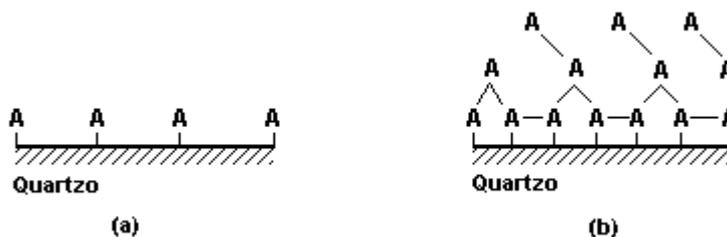


Figura 5.2 Representação esquemática da adsorção de moléculas de asfalto ao quartzo: (a) em baixas concentrações e (b) em altas concentrações.

Com os asfaltenos adsorvidos por essa estrutura de multicamadas, o processo de dessorção será decorrente da dessorção simultânea de várias moléculas, ou da quebra das interações laterais entre as moléculas e substituição por solvente ou tensoativo. Foi comprovado, pelas análises de ângulo de contato, que o resíduo foi adsorvido no quartzo, promovendo a transição de molhabilidade da areia de hidrofílica para hidrofóbica.

Estudos de adsorção de componentes orgânicos polares, presentes em frações de petróleo sobre a molhabilidade de superfícies sólidas (STANDAL *et al.*, 1999 e ACEVEDO *et al.*, 2000) mostraram que existem diferenças pronunciadas entre a

adsorção de compostos orgânicos com diferentes grupos funcionais, como consequência da polaridade e da acidez das moléculas envolvidas. Ficou constatado que a adsorção de moléculas de asfaltenos em uma superfície de sílica ocorre de forma equivalente à formação de agregados moleculares. Desta forma, para o tratamento de um depósito asfáltico por tensoativos, é fundamental garantir a dessorção do asfaleno da superfície sólida antes de presumir a dispersão das moléculas de asfaltenos pelo tensoativo.

5.3.1 Ensaio em batelada para remoção do contaminante

Nos ensaios de remoção do resíduo asfáltico empregando-se, como soluções extratoras, soluções aquosas de tensoativo a 10% e precursores de microemulsão, foi observada uma baixa eficiência de extração (menor que 2%), decorrente da alta hidrofobicidade da amostra. No entanto, quando a fase oleosa (DTC) foi incorporada ao precursor da microemulsão foi verificado um aumento significativo na eficiência de remoção do resíduo asfáltico e no tamanho das micelas, em decorrência à formação da microemulsão (Tabela 4.3).

Os resultados revelaram o grande potencial da microemulsão na solubilização do contaminante pesado. Tendo em vista que os asfaltenos são constituídos por uma mistura de hidrocarbonetos policíclicos contendo vários grupos polares e ionizáveis, pode-se dizer que esta característica confere aos asfaltenos algumas propriedades interfaciais, que também colaboram com a sua dissolução na presença da mistura de hidrocarbonetos (DTC). A comparação entre os resultados obtidos na extração do contaminante da areia com as diferentes soluções de lavagem como a água, tensoativo e precursor de microemulsão com aqueles das microemulsões, realça a alta capacidade de solubilização da microemulsão.

Adicionalmente, foi possível verificar a importância da presença da fase óleo na extração do contaminante selecionado. Produtos naturais (terpeno e óleo de laranja), de origem vegetal, utilizados em substituição ao DTC, se mostraram tão eficientes quanto a mistura DTC, promovendo uma remoção de resíduo asfáltico superior a 90% (Tabela 4.5). Estes produtos são constituídos por moléculas de

isopreno e apresentam alta capacidade de solubilização de compostos orgânicos, sendo ainda menos agressivos ao meio-ambiente.

Os estudos mostraram que a razão areia/microemulsão, o tempo de extração, a composição da microemulsão e temperatura são variáveis importantes para a eficiência do processo de remoção do resíduo asfáltico. Foi observado que o tempo de extração favorece a remoção do resíduo asfáltico e que a partir de 4 horas o incremento na eficiência de remoção é menos pronunciado, atingindo 95% após 6 horas de extração (Fig. 4.36). A tensão interfacial ultrabaixa da microemulsão altera a molhabilidade da areia, favorecendo a dessorção e solubilização do contaminante em um curto intervalo de tempo. O tempo de extração de 4 horas foi considerado suficiente para garantir a remoção do contaminante.

Comparando a capacidade de solubilização da microemulsão (ALE/n-butanol/água/DTC) nas composições A, B e C, constituídas por: A (10% DTC, 30% C/T e 60% solução aquosa), B (30% DTC, 40% C/T e 30% solução aquosa) e C (60% DTC, 30% C/T e 10% solução aquosa) foi observado que as três composições apresentaram alta eficiência de remoção do resíduo asfáltico, sendo estas superiores a 92% nos sistemas com água pura como fase aquosa. Pelos resultados de eficiência de remoção e teor de resíduo asfáltico (RASf) residual na areia foi verificado que o incremento da fase óleo contribui para o aumento da eficiência de remoção (Tabela 4.4). No entanto, foi observado que apesar de os hidrótropos apresentarem um efeito significativo no comportamento de fase das microemulsões, o seu efeito não foi notável na remoção do contaminante.

Pelos resultados obtidos supõem-se que as estruturas lamelares formadas pelas microemulsões em que os hidrótropos estão presentes, não permitem a incorporação total do contaminante pesado no interior nas camadas apolares, pois o tamanho das moléculas dificultam a sua movimentação. Por outro lado, quando a estrutura é esférica, as moléculas do contaminante são incorporadas e organizadas no interior apolar com maior facilidade, favorecendo o processo de solubilização.

A composição da microemulsão não só causou influência na eficiência de remoção do

contaminante, como também no mecanismo de solubilização desse contaminante. Pela análise da solução sobrenadante foi possível verificar que o resíduo asfáltico foi incorporado à fase óleo da microemulsão quando as composições B e C foram empregadas, enquanto que com a composição A, a fase óleo, contendo o resíduo removido, permaneceu livre e em equilíbrio com a microemulsão (Fig. 4.37). Conclui-se que a microemulsão A promove a remoção do contaminante essencialmente por mobilização seguida de solubilização, enquanto que as microemulsões B e C promovem a remoção por solubilização. Com base nesses resultados, podem-se distinguir os dois mecanismos de remoção do contaminante: mobilização e solubilização.

A diferença observada entre os mecanismos de atuação das microemulsões avaliadas em função da composição pode ser explicada pelo teor de fase óleo, que aumenta da composição A para C e pela sua microestrutura. Comparando-se os valores do diâmetro hidrodinâmico das três composições de microemulsão pode-se observar que o diâmetro é reduzido com o aumento da concentração da fase óleo na microemulsão, passando de 25,3 nm na composição A para 15,8 nm na composição C. Esses resultados sugerem que na composição C há um número maior de gotas menores, favorecendo uma maior solubilização da fase óleo.

Os experimentos com a microemulsão B mostraram que o efluente se apresenta como fase única à temperatura ambiente, ou seja, não se separa espontaneamente em duas fases e que a elevação da temperatura propicia esta separação (Fig. 4.39). Desta forma, o aumento da temperatura favorece a separação de fases e com isso, pode ser empregado na recuperação do contaminante presente nas microemulsões formadas sem a presença do produto hidrófilo. Com o aumento da temperatura as gotas tendem a aumentar, favorecendo a separação de fases e a redução na curvatura da interface, na presença de tensoativos não-iônicos, desfavorecendo o processo de solubilização. Neste estudo foi possível confirmar a estabilidade termodinâmica da microemulsão, pois quando a temperatura é reduzida, retornando à ambiente, esta volta a se comportar como uma fase única.

Todavia, os sistemas em que os hidrófilos estão presentes na fase aquosa se mostraram insensíveis ao incremento de temperatura, na faixa entre 25°C e 80°C, como

conseqüência do aumento da solubilidade do tensoativo etoxilado na solução aquosa do hidrótopo. Neste caso, a cadeia hidrofílica da molécula do tensoativo se mantém hidratada mesmo com o aumento da temperatura. Esses resultados mostram que os hidrótopos são capazes de estabilizar as interações entre o oxigênio do grupo polar do tensoativo e as moléculas de água, mantendo a molécula do tensoativo dissolvida em temperaturas mais elevadas e por isso elevam o ponto de névoa das soluções aquosas de tensoativo.

É importante destacar que em alguns casos pode ser interessante trabalhar com soluções extratoras, nas quais o efluente possa ser separado em duas fases, sendo uma rica em contaminante, e a outra rica na microemulsão, de tal forma que o contaminante possa ser reaproveitado como fonte de energia e a microemulsão reutilizada no processo. Foi verificado que a microemulsão pode ser reutilizada duas vezes sem comprometer a eficiência de extração. A forte dependência do teor de água nos diagramas pseudoternários é um outro fator importante para o processo de extração, pois o aumento da concentração de água deve ser considerado na seleção da formulação, tendo em vista ser necessária a lavagem da areia com água em etapa posterior, ou nos processos de remediação de subsolo devido à presença de água na matriz do solo, que pode desestabilizar o sistema.

A extração por microemulsão tende a ser mais eficaz que a mesma quantidade de tolueno puro, pois os produtos químicos podem ser recuperados e a separação de fases para recuperação do contaminante e a reutilização da microemulsão pode ser alcançada simplesmente pelo incremento da temperatura.

5.3.2 Ensaio em coluna para remoção do contaminante

Nos ensaios em coluna, a remoção do contaminante leve (DTC) pelo precursor da microemulsão foi baseada na formação da microemulsão pelo contato entre o precursor e a fase contaminante. Por sua vez, a remoção do contaminante pesado (resíduo asfáltico) foi realizada diretamente utilizando-se microemulsão já contendo a fase óleo. Os experimentos de remoção de contaminante pesado

permitiram avaliar o desempenho de várias soluções extratoras e as interações entre estas e a fase sólida, na coluna de vidro recheada com a areia contaminada com o resíduo asfáltico.

Os testes de remoção do contaminante leve mostraram que quando a mistura tensoativo/co-tensoativo/água foi injetada, a tensão interfacial entre a fase aquosa e o DTC era suficientemente baixa para deslocar a mistura DTC livre no meio poroso, conduzindo inicialmente ao deslocamento imiscível do contaminante, seguido do deslocamento miscível pela solubilização do DTC adsorvido aos grãos da areia no precursor de microemulsão, como está representado na Figura 5.3.

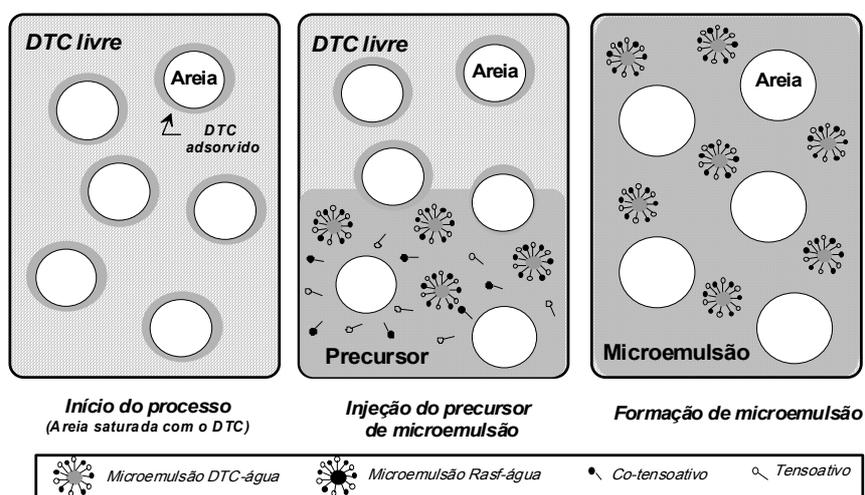


Figura 5.3 Representação do processo de remoção do contaminante leve (DTC) pelo precursor de microemulsão nos ensaios em coluna.

A formação de microemulsão é dada pela incorporação do DTC na fase interna das micelas presentes na solução precursora. A solubilização sob a forma de microemulsão gera um efluente límpido e transparente sem a separação de fases entre o DTC e a fase aquosa. Os ensaios conduzidos com a variação na vazão de injeção mostraram que a vazão mais baixa colabora com o processo de solubilização (Fig. 4.42). Dessa maneira, o precursor de microemulsão P_1 apresentou um maior potencial de solubilização da mistura DTC, quando comparado com o precursor P_2 , concluindo o processo de remoção da fase contaminante após a injeção de 2,0 volumes de poro. Pode-se afirmar que a remoção com os precursores não ocorre apenas por mobilização da fase

contaminante, mas também pela solubilização em função da formação de microemulsão no contato entre o precursor de microemulsão e a mistura DTC. Os resultados mostraram que os precursores foram eficientes na remoção do contaminante leve (Fig. 4.42 e 4.43) e que o contaminante foi microemulsificado durante o fluxo do precursor.

Na remoção do contaminante pesado (resíduo asfáltico), verificou-se que a utilização da microemulsão na composição B (M_3 , M_4 e M_5) promove a remoção gradual do contaminante com a passagem da microemulsão, na vazão de injeção de 1,1 mL/min. O resíduo é incorporado à fase interna da microemulsão DTC/água (Fig. 4.47). Nessa mesma vazão, com a composição A (M_1 e M_2) o processo de remoção não apresentou a mesma eficiência. No entanto, com o aumento da vazão para 5,1 mL/min, todo o contaminante foi deslocado, confirmando a mobilização do contaminante com a microemulsão A (Fig. 4.46), evidenciando a co-existência de microemulsão e fase óleo mobilizada (livre). Como o sentido do fluxo de injeção foi ascendente e o contaminante é mais denso que o precursor, a baixa vazão não promoveu o deslocamento do contaminante. Esses resultados confirmam aqueles obtidos nos testes em batelada, em que o mecanismo de remoção do contaminante pela microemulsão A está baseado na mobilização e na solubilização, enquanto aquele pela microemulsão B se baseia apenas na solubilização do contaminante.

Segundo KOKALL *et al.* (1995) e SHAH (2002) a eficiência de mobilização da fase óleo está correlacionada ao número capilar, definido como a relação entre as forças viscosas e as forças capilares, conforme apresentado na Equação 5.1. A redução na tensão interfacial usando tensoativos e o aumento da velocidade do fluido, ajudam a aumentar o número capilar e conseqüentemente melhorar a recuperação do óleo. É importante que a tensão interfacial se mantenha baixa durante todo processo.

$$N_c = \frac{\eta v}{\gamma V_p} \quad (5.1)$$

onde, η é a viscosidade do fluido, v é a velocidade do fluido, γ é a tensão interfacial e V_p é o volume de poro.

O processo de remoção do contaminante pesado pelas microemulsões A e B (Winsor tipo IV) foi praticamente concluído com a injeção de 5,0 volumes de poro, que corresponde a uma razão areia/solução de, aproximadamente, 1/1 (Fig. 4.48). Além disso, estas soluções foram capazes de remover de 80% a 97% do contaminante da areia, evidenciando que o fluxo de microemulsão no meio poroso foi efetivo na remoção de um contaminante extremamente complexo, como é o caso do resíduo asfáltico.

A Figura 5.4 apresenta uma representação do processo de remoção do resíduo asfáltico (RASf) pela microemulsão; nota-se que o contaminante inicialmente presente nas partículas sólidas é desorvido e migra para o interior da microemulsão.

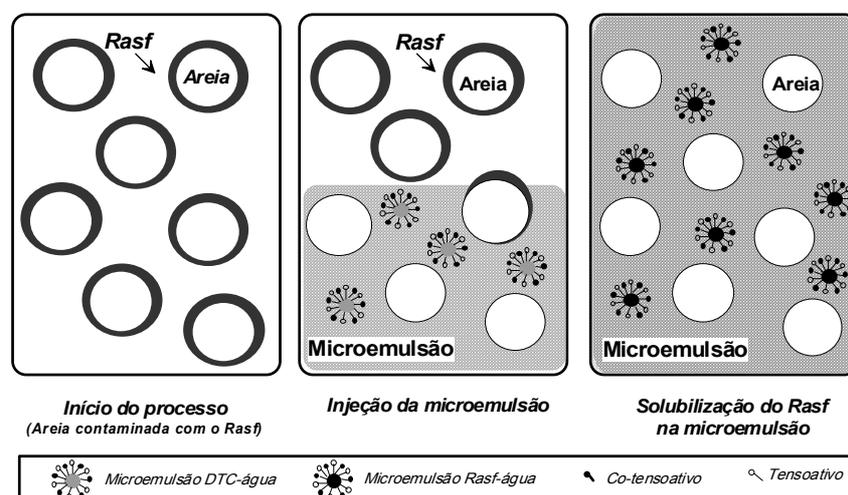


Figura 5.4 Representação do processo de remoção do contaminante pesado (resíduo asfáltico) pela microemulsão nos ensaios em coluna.

Pode-se dizer que a microemulsão B promove a solubilização de moléculas individuais do contaminante, e cada uma dessas moléculas é direcionada para a fase interna. Por outro lado, a microemulsão A promove a desorção de um grupo de moléculas, que não conseguem se manter na fase interna.

OUYANG *et al.* (1995) verificaram que o fluxo de gasolina em colunas de solo sob a forma de microemulsão é bastante efetivo e que devido ao tamanho das gotas da microemulsão ser extremamente pequeno, menor que o tamanho do poro, não

foi observado o trapeamento de gasolina no solo, como acontece quando se forma uma macroemulsão.

BONKHOF *et al.* (1997) estudaram sistemas de microemulsão para remoção de pireno em solos e observaram que o emprego de microemulsão como solução extratora combinada com a degradação microbiológica do contaminante removido tem um grande potencial de aplicação na remediação de solos.

Finalmente, a partir de uma microemulsão selecionada neste estudo, foi possível remover o contaminante de duas amostras de resíduo, coletadas em Refinaria, com altos teores de compostos aromáticos e resinas, tornando-as hidrofílicas e com baixos teores de contaminante, comprovando a alta capacidade de solubilização do sistema. Deve ser levado em consideração que, diferentemente das amostras estudadas anteriormente, essas amostras apresentam uma característica argilosa e mesmo assim, a formulação selecionada se mostrou bastante eficiente.

Assim, os dados indicam que no processo de remediação por microemulsão, a remoção do contaminante ocorre inicialmente pela dessorção do contaminante devido à acentuada redução da tensão interfacial entre as fases água e óleo. Uma vez dessorvido, o contaminante é então solubilizado sob a forma de microemulsão. A composição da microemulsão é determinada pelo estudo do comportamento de fase empregando diagramas pseudoternários e dependendo do tipo de tensoativo e co-tensoativo selecionados, os sistemas de equilíbrio podem ser Winsor tipo I, II, III ou IV. O desempenho da microemulsão no processo de remediação irá depender da seleção apropriada dos seus constituintes, das características do solo e do contaminante.

Pode-se concluir ainda que remediação por microemulsão pode ser empregada na extração do contaminante *ex-situ* de solos e resíduos de processo, ou ainda, pelo processo *in-situ*, com a injeção da solução em meio poroso. Na extração *ex-situ* é mais recomendável aplicar uma formulação capaz de mobilizar o contaminante para que este seja reaproveitado e a fase aquosa seja reutilizada. Por outro lado, na remoção *in-situ* a microemulsão deve permanecer como uma fase única durante todo o fluxo no meio poroso, evitando-se assim a migração descontrolada do contaminante. Nesse caso, a

recuperação do contaminante deve ocorrer com o auxílio do aumento da temperatura, em uma etapa subsequente do processo.

A maior vantagem da aplicação da microemulsão na remediação de solos contaminados deve-se à alta capacidade de solubilização da fase óleo em sistemas aquosos. Além disso, altas eficiências de remoção são atingidas em temperatura ambiente.

Uma das vantagens em usar microemulsão no lugar do solvente puro é que este último pode formar macroemulsão na presença de água, ocasionando obstrução dos poros e separação de fases.

Capítulo 6 CONCLUSÕES

1. Em relação ao estudo das propriedades interfaciais dos tensoativos e hidrótropos os resultados mostraram que:
 - a) embora haja muitos pontos de semelhança entre os hidrótropos e os tensoativos como, solubilização de compostos hidrofóbicos e ação interfacial, existem algumas diferenças importantes na forma de agregação destas moléculas e essas diferenças foram realçadas pela técnica de fluorescência;
 - b) a auto-agregação dos hidrótropos se assemelha à dos tensoativos, ocorre a migração da sonda hidrofóbica para o interior do agregado, mas ao invés de formar esferas compactas, estima-se que os hidrótropos formam estruturas lamelares, ou em camadas abertas, consistindo de camadas alternadas entre os grupos polares e apolares na rede bidimensional;

2. O estudo do comportamento de fase da microemulsão mostrou que:
 - a) entre os fatores que afetam a formação da região monofásica, estão o tamanho e as propriedades das moléculas de tensoativo e do co-tensoativo e a presença de produtos hidrótropos na fase aquosa;
 - b) com a adição do hidrótopo EBTEG, a região monofásica dos diagramas preparados com os tensoativos ALE e AOE aumentou progressivamente com a concentração de hidrótopo em água, sendo assim, a quantidade de água necessária para formar a região de uma fase também foi aumentada, enquanto que a de tensoativo/co-tensoativo foi reduzida;
 - c) que existem diferenças no modo de incorporação do tensoativo e da fase óleo na microemulsão, e essas diferenças afetam a capacidade de solubilização do contaminante pela microemulsão. Entre os tensoativos e co-tensoativos avaliados, o álcool laurílico etoxilado e o n-butanol apresentam um excelente

balanço hidrofílico/lipofílico e foram os mais efetivos na solubilização da fase oleosa.

- d) os tensoativos, co-tensoativos e óleo sintético DTC (decano, tolueno, ciclo-hexano) avaliados foram capazes de promover a formação de microemulsão Winsor tipo IV. Apesar da diferença estrutural dos componentes da mistura DTC (linear, cíclico e aromático) foram obtidas extensas regiões de microemulsão de fase única, límpida e estável;
 - e) a partir dos diagramas pseudoternários pode-se ter uma melhor compreensão dos parâmetros que influenciam na formação da microemulsão e assim selecionar a composição da microemulsão mais adequada para a remoção do contaminante.
3. Em relação ao estudo da remoção do contaminante pesado da areia, os resultados mostraram que:
- a) devido à alta hidrofobicidade da amostra de areia contaminada e à adsorção do contaminante, dada pelas interações entre as moléculas de asfaltenos, as soluções aquosas de tensoativos e precursores de microemulsão não se mostraram capazes de extrair o contaminante;
 - b) a microemulsão selecionada intensificou as vantagens da solução de tensoativo e do precursor de microemulsão, aumentando de forma pronunciada a solubilização do contaminante;
 - c) a razão areia/microemulsão, o tempo de extração, a composição da microemulsão e a temperatura são variáveis importantes para a eficiência do processo de remoção do resíduo asfáltico;
 - d) as microemulsões contendo uma mistura de hidrocarbonetos, como fase oleosa, foram capazes de solubilizar mais que 95% das frações pesadas do petróleo adsorvidos na areia;

- e) o emprego de solventes naturais como fase óleo da microemulsão também foram muito eficientes na remoção do contaminante, tornando a solução ainda menos agressiva ao meio-ambiente;
- f) a remoção do contaminante por microemulsão pode ocorrer pelos mecanismos de mobilização e solubilização, dependendo essencialmente da composição da microemulsão;
- g) a extração do contaminante por microemulsões em ensaios de batelada e de fluxo em coluna, apresentam um elevado potencial de remoção do contaminante apesar de se tratar de um contaminante poliaromático extremamente complexo;
- h) os resultados confirmam que a alta capacidade de remoção do contaminante está diretamente relacionada com as características da microemulsão, como tensão interfacial ultra-baixa e pequeno tamanho de gota, favorecendo o deslocamento do contaminante do meio poroso;
- i) os testes de remoção do contaminante leve em coluna mostraram que quando a mistura tensoativo/co-tensoativo/água foi injetada no meio poroso, ocorre inicialmente o deslocamento imiscível do contaminante, seguido do deslocamento miscível pela solubilização do DTC adsorvido aos grãos da areia no precursor de microemulsão. A formação de microemulsão é dada pela incorporação do DTC na fase interna das micelas presentes na solução precursora. A solubilização sob a forma de microemulsão gera um efluente límpido e transparente sem a separação de fases entre o DTC e a fase aquosa;
- j) o processo de remoção do contaminante pesado pelas microemulsões A e B foi praticamente concluído após a injeção de 5,0 volumes de poro, que corresponde a uma razão areia/solução de, aproximadamente, 1/1. Estas soluções foram capazes de remover de 80% a 97% do contaminante da areia.

4. Em relação ao potencial de aplicação de microemulsão como processo de remediação de solos contaminados conclui-se que:

- a) uma vez desorvido da fase sólida, o contaminante é solubilizado sob a forma de microemulsão e após esta etapa, a microemulsão pode ser separada em uma fase rica em tensoativo (baixo teor de contaminante), podendo ser reutilizada no processo, e uma fase rica em óleo (alto teor de contaminante), que pode ser reaproveitado como fonte de energia;
- b) contaminantes leves podem ser removidos do meio poroso pela formação da microemulsão com a adição do precursor de microemulsão e que contaminantes pesados são removidos pela adição direta da microemulsão;
- c) a microemulsão pode ser empregada na extração do contaminante *ex-situ* de solos e resíduos de processo, ou ainda, pelo processo *in-situ*, com a injeção da solução em meio poroso;
- d) a maior vantagem da aplicação da microemulsão na remediação de solos contaminados deve-se à alta capacidade de solubilização da fase óleo em sistemas aquosos. Além disso, altas eficiências de remoção são atingidas em temperatura ambiente.

Capítulo 7 RECOMENDAÇÕES

- Avaliar a influência da temperatura no processo de remoção, visando diminuir a razão areia/microemulsão.
- Estudar os sistemas de microemulsão empregando como fase óleo produtos vegetais, como óleo de dendê, óleo de mamona entre outros.
- Avaliar a aplicação desta técnica na remoção de contaminantes presentes em resíduos de produção de petróleo, cascalhos de poço e, ocasionalmente, em aves.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACEVEDO, S., RANAUDO, M.A., GARCÍA, C., CASTILLO, J., FERNÁNDEZ, A., CAETANO, M., GONCALVEZ, S., 2000, “Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample on mineral surfaces”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.166, pp.145-152.
- ALAMI, E., KAMENKA, N., ZANA, R., 1993, “Investigation on the microstructure in mixtures of water with nonionic surfactants C₈E₅, C₁₀E₆ and C₁₀E₈ in the whole range of composition”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 158, n. 2, pp.342-350.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 1996, *A Guide to the Assessment and Remediation of Underground Petroleum Releases*, Washington - EUA.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 10 004, NBR 10 005, NBR 10 006, NBR 10 007, 1987, Rio de Janeiro - Brasil.
- BACHMANN, J., ELLIES, A., HARTGE, K. H., 2000, “Development and Application of a New Sessile Drop Contact Angle Method to Assess Soil Water Repellency”, *Journal of Hydrology*, v. 231, pp.66-75.
- BARTON, A.F., 1990, *Handbook of Polymer-liquid Interactions Parameters and Solubility Parameters*, 3 ed., CRC Press, Boca Raton, Fl., EUA.
- BAVIERE, M., SCHECHTER, R. WADE, W., 1981, “The influence of alcohols on microemulsion composition”; *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 81, n.1, pp. 266-279.

- BALASUBRAMANIAN, D., SRINIVAS, V., GAIKAR, V., SHARMA, M., 1989, "Aggregation behavior of hydrotropic compounds in aqueous solution"; *Journal Physics Chemistry*, v. 93, pp. 3865-3870.
- BALASUBRAMANIAN, D., FRIBERG, S., 1993, "Hydrotropes – Recent developments"; *Surface and Colloid Science*, v. 15, pp.197-220.
- BONKHOFF, K., SCHWUGER, M.J., SUBKLEW, G., 1997, "Use of microemulsions for the extraction of contaminated solids", *Industrial Applications of Microemulsion*, Surfactant Science Series, v. 66, pp.355-374.
- BRAGA, C.M.S, 1998, *Determinação do teor de asfaltenos em baixa concentração em óleos desasfaltados*. Relatório interno. CENPES/PETROBRAS.
- BUCKTON, G., BEEEXER, A. E., NEWTON, J. M., 1986, "A Vacuum Microbalance Technique for Studies on the Wettability of Powders", *Journal of Pharmacology*, v. 38, pp. 713-717.
- CAZABAT, A.M., LANGEVIN, D., 1981, "Diffusion of interacting particles: light scattering study of microemulsions"; *Journal Chem. Phys*, v. 74, n. 6, pp. 3148-3158.
- CHIOSSI, N.J., 1987, *Geologia Aplicada à Engenharia*. Universidade de São Paulo, 4 ed., São Paulo, USP.
- CHIU, Y.C., WANG, S.J., 1992, "From large surfactant micelle to low interfacial tension: a formulation principle applied to polyoxyethylene mono-n-dodecyl ether – hydrocarbon systems", *Colloids and Surfaces*, v. 68, pp. 55-66.
- CHIU, Y.C., KUO, P.R., 1999, "An empirical correlation between low interfacial tension and micellar size and solubilization for petroleum sulfonates in enhanced oil recovery", *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 152, pp. 235-244.

- CLINT, J. H., TAYLOR, S. E., 1992, "Particle Size and Interparticle Forces of Overbased Detergents: A Langmuir Trough Study", *Colloids and Surfaces*, v.65, pp. 61-65.
- CLINT, J. H., QUIRKE, N., 1993, "Contact Angle of Particles from Langmuir Trough Studies", *Colloids and Surfaces*, v. 78, pp. 277-85.
- COSTE, J.F., GRANGETTE, H., 1979, *Microémulsions utilisables pour la recuperation de pétrole dans des gisements à température élevée contenant de l'eau de forte salinité*. Societe Nationale Elf Aquitaine. Patente 77 211093. E21 D 43/22.
- DANTAS, T.N.C., NETO, A.A.D., MOURA, E.F., 2001a, "Microemulsions systems applied to breakdown petroleum emulsions", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 32, pp.145-149.
- DANTAS, T.N.C., SILVA, A.C., NETO, A.A.D. , 2001b, "New microemulsion systems using diesel and vegetables oils", *Fuel*, v. 80, pp. 75-81.
- DESNOYERS, J.E., QUIRION, F., HÉTU, D., PERRON, G., 1983, "Tar sand extractions with microemulsions: 1- the dissolution of light hydrocarbons by microemulsions using 2-butoxyethanol and diethylmethylamine as co-surfactants", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 61, pp. 672-679.
- DIERKES F., HAEGEL, H., SCHWUGER, M. J., 1998, "Low-temperature microemulsions for the in situ extraction of contaminants from soil", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 141, n. 2, pp. 217-225.
- DRELICH, J. D., MILLER, J.D., GOOD, R.J., 1995, "The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough

solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 179, pp. 37-50.

DUCKER, W. A., XU, Z., ISRAELACHVILI, J. N., 1994, “Measurements of Hydrophobic and DLVO Forces in Bubble-surface Interactions in Aqueous Solutions”, *Langmuir*, v. 10, pp. 3279-3284.

DULLIEN, F.A., 1992, *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*, 2 ed. Academic Press, Inc, California.

FIORENZA, S., MILLER, C.A. OUBRE, C.L., WARD, C.H., 2000, *NAPL removal: surfactants, foams and microemulsions*. 1 ed., Lewis Publishers. EUA.

FLETCHER, P.D., MORRIS, J.S., 1995, “Turbidity of oil-in-water microemulsion droplets stabilized by nonionic surfactants”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 98, n. 1-2, pp. 147-154.

FRIBERG, S.E., BOTHOREL, P., 1987, *Microemulsions: structure and dynamics*. 2 ed., CRC Press, USA.

FRIBERG, S.E., BRANCEWICZ, C., MORRISON, D.S., 1994, “O/W microemulsions and hydrotropes: the coupling action of a hydrotrope”, *Langmuir*, v. 10, pp. 2945-2949.

FUJIMOTO, T., 1985, *New Introduction to Surface Active Agents*, 1 ed, Sanyo Chemical Industries Ltd, Japão.

GARBASSI, F., MORRA, M., OCVCHIELLO, E., 1994, *Polymer Surfaces from Physics to Technology*, John Wiley&Sons, Inc, EUA.

GARTI, N., YAGHMUR, A., ASERIN, A., SPERNATH,A., ELFAKES, R., EZRAHI, S., 2004, “Solubilization of active molecules in microemulsions for

- improved environmental protection”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 230, pp.183-190.
- GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A., 1974, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, n. 3, pp. 755-765.
- GOEL, S.K., 2000, “Phase behavior and detergency study of lauryl alcohol ethoxylates with high ethylene oxide content”, *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 3, n. 2, pp. 221-227.
- GONZÁLEZ, G., MOREIRA, M., 1991, “The wettability of mineral surfaces containing adsorbed asphaltenes”, *Colloids and Surfaces*, v. 58, pp. 293-302.
- GONZÁLEZ, G., NASSAR, E.J., ZANIQUELLI, M.E., 2000, “Examination of the hydrotropic effect of sodium p-toluenesulfonate on non-ionic surfactant (C₁₂E₆) solution”, *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 230, pp. 223-228.
- GONZÁLEZ, G., TEIXEIRA, C.L.S., 2004, “Caracterização de alguns depósitos orgânicos de produção”, Comunicação Técnica Interna CT/TE. CENPES/PETROBRAS.
- GUO, R., COMPO, M., FRIBERG, S., 1996, “The coupling action of a hydrotrope and structure transition from lamellar liquid crystal to bicontinuous microemulsion”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v.17, n. 5, pp. 493-507.
- HARWELL, J.H., SABATINI, D.A., KNOX, R.C., 1999, “Surfactants for ground water remediation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, pp. 255-268.

- HELLWEG, T., 2002, "Phase structures of microemulsions". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 7, pp. 50-56.
- HONDA, C., ITAGAKI, M., TAKEDA, R., ENDO, K., 2002, "Solubilization of pyrene in C_nE₇ micelles", *Langmuir*, v.18, pp. 1999-2003.
- JAWITZ, J., RHUE, R., ANNABLE, M., RAO, P., 2000, "Field demonstration of single-phase microemulsions for aquifer remediation" in *NAPL removal: surfactants, foams and microemulsions*. 1 ed., Lewis Publishers. EUA.
- JEONG, J.B., YANG, S.R, KIM, J.D., 2002, "Micellar aggregation and structure of dodecylethoxylates (C₁₂E₇) with different oxyethylene distributions in aqueous media", *Langmuir*, v. 18, pp. 8749-8755.
- KEGEL, W., OVERBEEK, T., LEKKERKERKER, N., 1999, "Thermodynamics of Microemulsions I" in *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc. New York.
- KOKAL, S. L., NASR-EL-DIN, H. A., PILLAI, M., AL-EID, M., 1995, "Chemical enhanced oil recovery technology for cleaning subsurface oil spills: a laboratory study", *First Specialty Conference on Environmental Issues in the Petroleum & Petrochemical Industries*, Saudi Arabian Section, Manama, Bahrain.
- KUMAR, P., MITTAL, K., 1999, *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, 1 ed., Marcel Dekker, Inc. New York.
- KUNIEDA, H., OZAWA, K., 1998, "Formation of microemulsions in mixed ionic-nonionic surfactants systems", *Langmuir*, v. 14, pp. 260-263.
- LINDMAN, B., FRIBERG, S.E., 1999, "Microemulsions – A Historical Overview" in *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. 1 ed., Marcel Dekker, Inc. New York.

- LOWE, D.F., OUBRE, C.L., WARD, C.H., 1999, *Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation: A Technology Practices Manual*, 1 ed., Boca Raton Lewis Publishers. Flórida.
- MANSUR, C.R., SPINELLI, L.S., LUCAS, E.F., GONZÁLEZ G., 1999, “The influence of a hydrotropic agent in the properties of aqueous solutions containing poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) surfactants”, *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 149, pp. 291-300.
- MARCZEWSKI, A., SZYMULA, M., 2002, “Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface”, *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 208, pp. 259-266.
- MARTEL, R, GELINA, P.J., DESNOYERS, J.E. MASSON, A., 1993, “Phase diagrams to optimize surfactants solutions for oil and DNAPL recovery in aquifers”, *Ground Water*, v. 31, n. 5, pp. 789-800.
- MARTEL, R, GÉLINAS, P. J., 1996, “Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers”, *Ground Water*, v. 34, n. 1, pp. 143-154.
- MICHEL, E., FILALI, M., AZNAR, R., 2000, “Percolation in a model transient network: rheology and dynamic light scattering”, *Langmuir*, v. 16, pp. 8702-8711.
- MONTE, M.B.M., OLIVEIRA, J.F., 2004, “Flotation of sylfite with dodecylamine and the effect of added long chain alcohols”, *Minerals Engineering*, v. 17, pp. 425-430.
- MOULIK, S.P., PAUL, B.K., 1998, “Structure, dynamics and transport properties of microemulsions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 78, n. 2, pp. 99-195.

- MULLIGAN, C.N., YONG, R.N., GIBBS, B.F., 2001, "Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review", *Engineering Geology*, v. 60, pp. 371-380.
- OLDFIELD, C., 2000, *A method for the extraction of oil by microemulsification*, Court of Napier University. Patent number GB2347682.
- OUYANG, Y, MANSELL R.S., RHUE R.D., 1995, "Flow of gasoline-in-water microemulsion through water saturated soil columns", *Ground Water*, v. 33, n.3, pp. 399-406.
- OUYANG, Y, MANSELL R.S., RHUE R.D., 1996, "A microemulsification approach for removing organolead and gasoline from contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, v. 46, pp. 23-35.
- OUYANG, Y., CHO, J.S., MANSELL, R.S., 2002, "Simulated formation and flow of microemulsions during surfactant flushing of contaminated soil", *Water Research*, v. 36, n. 1, pp. 33-40.
- OVERBEEK, J.T.G., VERHOECKX, P.L., BRUYN, P.L., LEKKERKERKER, H.N.W., 1987, "On understanding microemulsion. II. Thermodynamics of droplet-type microemulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.119, n. 2, pp. 422-441.
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H., KIRKPATRICK, S.D., 1963, *Chemical Engineers` Handbook*. Fourth Edition. McGraw-Hill, Inc. United States of America.
- PILLAI, V., KANICKY, J., SHAH, D., 1999, "Applications of Microemulsions in Enhanced Oil Recovery" in *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc. New York.

- PODZIMEK, M. FRIBERG, S.E., 1980, "O/W microemulsions", *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 1, n. 3, pp. 341-359.
- PRINCEN, H.M., 1999, "Spinning Drop Method Applied to Three-Phase Fluid Equilibria", *Langmuir*, 15, pp. 7386-7391.
- RENDELL, D., 1987, *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*, 1 ed., John Wiley & Sons, Inc, Inglaterra.
- ROSEN, M.J., 1989, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2 ed., John Wiley & Sons, Inc, EUA.
- ROY, B.K., MOULIK, S.P., 2002, "Functions of hydrotropes (sodium salicylate, proline, pyrogallol, resorcinol and urea) in solution with special reference to amphiphilic behaviors", *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 203, pp. 155-166.
- SABATINI, D.A., KNOX, R.C., HARWELL, J.H., WU, B., 2000, "Integrated design of surfactant enhanced DNAPL remediation: efficient supersolubilization and gradient systems", *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 45, pp. 99-121.
- SCHRAMM, L.L., 2000, *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*, 1^a ed., Cambridge University Press, New York.
- SEABRA, P.N., GARCIA, R.L.P *et al.*, 1999, "Tecnologias para tratamento de solos e subsolos contaminados por hidrocarbonetos", Relatório Interno, CENPES/PETROBRAS.
- SILVA, R.C., SPITZER, M., SILVA, L, LOH, W., 1999, "Investigations on the mechanism of aqueous solubility increase caused by some hydrotropes". *Thermochimica Acta*, v. 328, pp. 161-167.

- SHAH, D.O., 2002, “Fundamentals Aspects of surfactant-polymer flooding process” in Annual Short Course on *Surfactants: Principles and Applications*, University of Florida, EUA.
- SHAW, D.J., 1975, *Introdução à química dos colóides e de superfícies*, Editora Edgard Blucher Ltda, Editora da Universidade de São Paulo, pp. 42-52.
- SHAW, D., 1996, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4 ed., Oxford Butterworth/Heinemann Publishing Ltd.
- SHIAO, S.Y., CHHABRA, V., PATIST, A., FREE, M.L., HUIBERS, P.D., GREGORY, A., PATEL, S., SHAH, D.O., 1998, “Chain length compatibility effects in mixed surfactant systems for technological applications”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 74, pp. 1-29.
- SJOBLOM, J., LINDBERG, R., FRIBERG, S.E., 1996, “Microemulsions – phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 65, pp. 125-287.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., 2002, *Princípios de análise Instrumental*, 5 ed., Editora Bookman, Porto Alegre - Brasil.
- SOLOMON D. H., HAWTHORNE D. G., 1991, *Chemistry of Pigments and Fillers*, Malabar, Florida: Krieger Publishing Company.
- SOUZA, W.F., 2001, “Modelagem molecular de agregado de asfaltenos e maltenos do petróleo Marlim cru”, Relatório Interno, CENPES/PETROBRAS.
- STANDAL, S., HAAVIK, J., BLOKHUS, A.M., SKAUGE, A., 1999, “Effect of polar organic components on wettability as studied by adsorption and contact angles”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 24, pp. 131-144.

- STOKES, R., EVANS, D, 1997, “Fundamentals of Interfacial Engineering”, 1 ed. Editora Wiley-VCH, EUA.
- SRINIVAS, V., BALASUBRAMANIAN, D., 1998, “When does the switch from hydrotrophy to micellar behavior occur?”, *Langmuir*, v.14, pp. 6658-6661.
- TORRES, D.M.; 1995, *Espectrometria por Fluorescência de Raios-X*, 2 ed., Anacon Científica, Brasil.
- VELAZQUEZ M.M., VALERO, M. ORTEGA, F., 2001, “Light scattering and electrical conductivity studies of the aerosol to toluene water-in-oil microemulsions”, *Journal of Physical and Chemical*, v. 105, pp. 10163-10168.
- VOGEL, 1981, *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4 ed., Editora Guanabara Dois, Brasil.
- WARISNOICHAROEN, W., LANSLEY, A.B., LAWRENCE, M.J., 2000, “Light-scattering investigations on dilute nonionic oil-in-water microemulsions”, *AAPS Pharmscience*, pp. 1-11.
- WASHBURN E. W., 1921, “The Dynamics of Capillary Flow”, *Phys. Rev.*, v.17, pp. 273-289.
- WEAST, R.C., 1977-1978, *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Edition CRC-press.
- WENNERSTRÖM, H., SÖDERMAN, O., OLSSON, U., LINDMAN, B., 1997, “Macroemulsions versus microemulsions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 123-124, pp. 13-26.
- YEN, T.F., CHILINGARIAN, G.V., 1994, *Developments in petroleum science 40A: Asphaltenes and asphalts, 1*. Amsterdam Elsevier Science.

ZANA, R., LANG, J., 1990, "Recent developments in fluorescence probing of micellar solutions and microemulsions", *Colloids and Surfaces*, v. 48, pp. 153-171.

ZHOU, M., RHUE, R., 2000a, "Effect of interfacial alcohol concentrations on oil solubilization by dodecyl sulfate micelles", *Colloid and Interface Science*, v. 228, pp. 18-23.

ZHOU, M., RHUE, R., 2000b, "Screening commercial surfactants suitable for remediation DNAPL source zones by solubilization", *Environment Science Technology*, v. 34, pp. 1985-1990.

ZOGRAFI G., TAM S. S., 1979, "Wettability of Pharmaceutical Solids – Estimates of Solid-Surface Polarity", *Journal of Pharmacy Science*, v. 68, pp. 488-493.

ANEXO A

*DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE DA AREIA
POR ÂNGULO DE CONTATO*

Com o objetivo de avaliar a hidrofobicidade da areia contaminada com o resíduo asfáltico (rasf), foram efetuadas análises de molhabilidade, pelo método da gota séssil, a partir das medidas de ângulo de contato de avanço e de retrocesso e pela tensão crítica de imersão.

Pelas medidas de ângulo de contato de avanço e de retrocesso foi possível avaliar a molhabilidade da areia contaminada com o resíduo asfáltico. A superfície sólida foi preparada colocando-se, cuidadosamente, a amostra de areia sobre uma fita adesiva dupla face posicionada sobre uma placa de vidro de 2 cm x 4 cm. O método de análise empregado foi baseado no método desenvolvido por BACHMANN *et al.* (2000). Para garantir a formação de uma camada plana e homogênea, a amostra foi comprimida utilizando-se uma outra placa de vidro. Esse procedimento foi repetido duas vezes antes do início das medidas do ângulo de contato. Para minimizar os efeitos de ancoragem do menisco na superfície das partículas uma gota de água deionizada contendo, cerca de, 40 μL foi adicionada à superfície da amostra através de uma microseringa. Após permanecer um minuto em contato com a amostra, cerca de 10 μL foram retirados da gota original, para fazer a medida do ângulo de contato estático. Este procedimento reduz o efeito da rugosidade da amostra sobre a medida de ângulo de contato. As medidas do ângulo de contato foram obtidas no equipamento *Contact angle system OCA* da Dataphysics[®].

Uma outra placa de vidro foi recoberta apenas com o resíduo asfáltico para comparação com a amostra de areia contaminada. Para a obtenção de uma superfície plana, cerca de, 10 g. de resíduo asfáltico foram fundidos sobre uma placa de vidro e depois resfriada até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento da amostra, foram iniciadas as medidas de ângulo de contato, seguindo a mesma metodologia adotada anteriormente.

Foi avaliado também o efeito do tamanho da gota de água e da ancoragem sobre a molhabilidade da areia contaminada com rasf, utilizando-se as medidas dos ângulos de contato de avanço e de retrocesso durante 10 minutos em equilíbrio.

O método da tensão superficial crítica de imersão, descrita no capítulo II, também foi empregado para avaliar a molhabilidade da areia contaminada. Neste método, a areia foi colocada em contato com misturas de etanol/água em diferentes proporções e sendo observado a composição da mistura em que a areia imerge na solução líquida. As soluções líquidas foram preparadas com teores de 0 a 100% de etanol, variando em intervalos de 10%. Para possibilitar a determinação da tensão crítica de imersão, foi construída uma curva de tensão superficial das diferentes misturas de etanol em água.

Partículas hidrofóbicas ou parcialmente hidrofóbicas, não imergem quando depositadas sobre a superfície da água, pois as forças capilares derivadas da existência do ângulo de contato são comparáveis à força gravitacional, que tende a afundar as partículas. Para que a imersão ocorra é necessário alterar a molhabilidade das partículas pela fase líquida a partir da alteração da tensão interfacial desta fase.

Na Figura A.1 é apresentada a imagem de uma gota de água sobre uma placa recoberta com uma camada de areia contaminada com resíduo asfáltico. Os ângulos de contato estático da areia contaminada e do resíduo asfáltico foram determinados como sendo igual a $92^{\circ} \pm 1^{\circ}$ e $93^{\circ} \pm 1^{\circ}$ respectivamente, revelando que a superfície dos grãos de areia contém pelo menos uma monocamada de rasf.

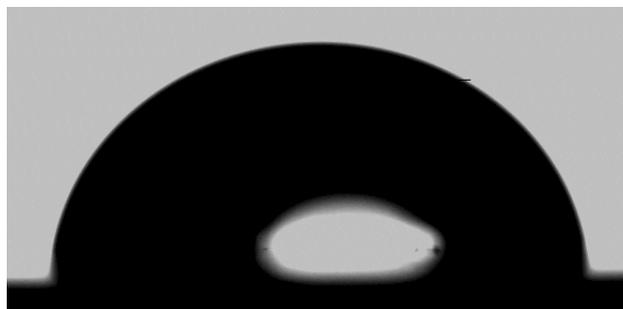


Figura A1 Imagem de uma gota de água sobre a areia contaminada com o resíduo asfáltico obtida durante a determinação do ângulo de contato estático pelo método da gota sésil.

Neste experimento foi avaliado também o efeito do tamanho da gota de água e do

tempo de contato sobre a molhabilidade da areia contaminada com resíduo asfáltico. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura A.2. Pode-se verificar pela análise desta figura que o ângulo de contato de avanço é maior que o ângulo de contato de retrocesso e que esses valores dependem do tamanho da gota. É observado que as medidas do ângulo aumentam a medida que o tamanho da gota também aumenta e tendem a se tornar equivalentes quando o tamanho da gota é superior a 40 μL . Considerando uma gota com 28 μL tem-se um ângulo de contato de avanço de 105° e de retrocesso de 93° . O efeito do tamanho da gota no ângulo de contato é menos notável no método de avanço, pois a rugosidade da superfície limita o espalhamento da gota por barreiras mecânicas. Esses resultados indicam que a medida de ângulo de contato na superfície da areia pode variar de 90° a 115° e que a histerese do ângulo é alta. Os resultados mostraram que além da rugosidade da superfície, associada ao tamanho dos grãos, o valor de ângulo de contato também sofre histerese, dada pela diferença entre o ângulo de contato de avanço e retrocesso.

Continuando a avaliação da molhabilidade da areia foi determinado o ângulo de contato da areia após o teste de remoção em coluna para avaliar a eficiência de remoção do contaminante. A partir desses ensaios verificou-se que após o tratamento com a microemulsão, a areia torna-se hidrofílica, evidenciada pelo espalhamento completo da água sobre a sua superfície.

O método de medida da tensão superficial crítica de imersão, também foi empregado para avaliar a molhabilidade da areia contaminada com o resíduo. Segundo este princípio, partículas hidrofóbicas ou parcialmente hidrofóbicas, não imergem quando depositadas sobre a superfície da água, pois as forças capilares derivadas da existência do ângulo de contato superam à força de sedimentação gravitacional. Para que a imersão ocorra é necessário alterar a molhabilidade das partículas pela fase líquida a partir da mudança da tensão interfacial entre essas fases.

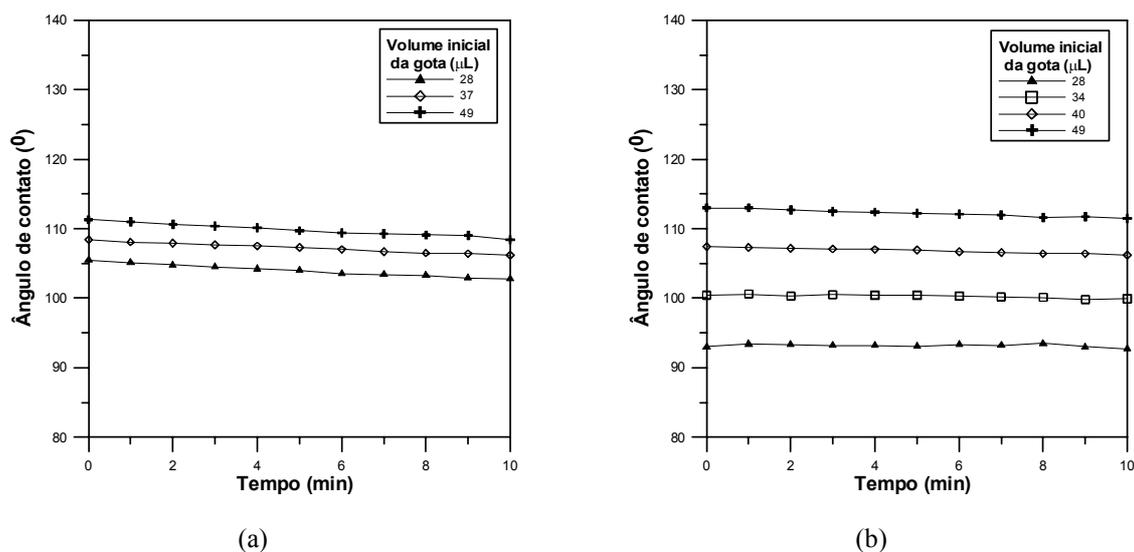


Figura A2 Efeito do tamanho da gota de água e do tempo de equilíbrio sobre o ângulo de contato da areia contaminada com resíduo asfáltico: a) ângulo de contato de avanço e b) de retrocesso.

Pela avaliação da tensão crítica de imersão da areia contaminada verificou-se que a areia se mantém suspensa quando a fase líquida é composta por 100% de água. Por outro lado, com a fase líquida constituída por 100% de etanol a areia sedimenta rapidamente. A partir destes resultados foram investigadas diferentes misturas água-etanol com concentrações intermediárias, entre 10 e 90% de etanol. Foi observado que a partir da concentração de 25% de etanol, a partícula imerge na solução, cuja tensão superficial é de 36,0 mN/m, sendo assim identificada como a concentração crítica de imersão, conforme ilustrada na Figura A.3.

Repetindo o teste com a areia após a remoção do contaminante, com a microemulsão, verificou-se que esta imergiu totalmente na água pura. Pode-se concluir que o processo de adsorção do asfalteno na areia provocou modificações significantes na molhabilidade da partícula mineral. Os resultados mostram que há reversão na molhabilidade da superfície quando o resíduo asfáltico é removido pela microemulsão, tornando a areia novamente molhável pela água (hidrofílica).

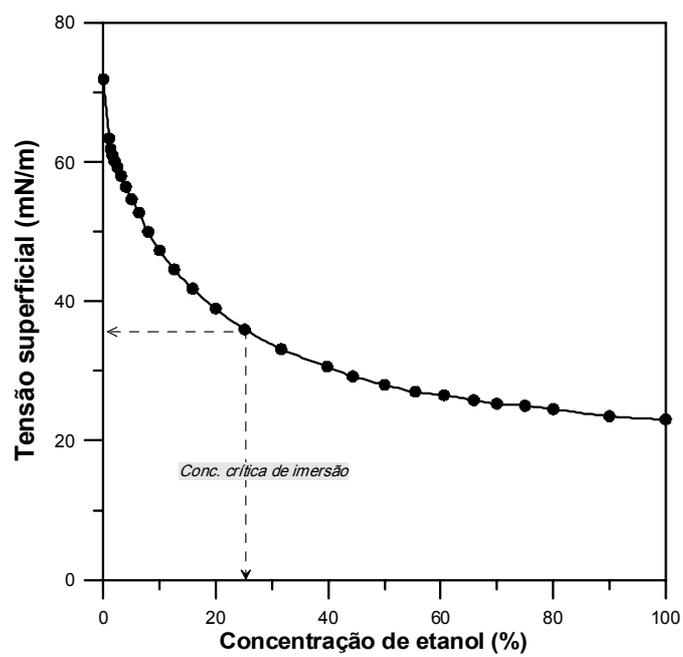


Figura A3 Curva de tensão superficial da água em diferentes concentrações de etanol para a determinação da tensão superficial crítica de imersão.