

REMEDIAÇÃO DE SUBSOLOS CONTAMINADOS POR COMPOSTOS
ORGÂNICOS A PARTIR DA INJEÇÃO DE SOLUÇÕES DE
SURFATANTES E DE ESPUMAS

Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Prof. Armando Corrêa de Araújo, Ph.D.

Prof. Carlos Russo, Ph.D.

Dr. Fernando Antônio Freitas Lins, D.Sc.

Prof. Rupen Adamian, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2004

DE OLIVEIRA, ROBERTO CARLOS
GONÇALVES

Remediação de Subsolos Contaminados por
Compostos Orgânicos a partir da Injeção de
Soluções de Surfatantes e de Espumas [Rio de
Janeiro] 2004

XX, 164 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 e subsolos 2. Injeção de
espumas 3. Micro-espumas 4. Soluções de
surfatantes

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

**Aos meus pais, Fernando e Maria;
à minha esposa, Telma; e ao meu
filho Renan.**

AGRADECIMENTOS

Aos Professores José Farias de Oliveira e Brij M.Moudgil pela orientação e amizade;

Ao Professor Rupen Adamian pela revisão geral do texto e amizade;

Ao PEMM-COPPE/UFRJ pela oportunidade da realização do curso de pós-graduação;

Ao Engineering Research Center da University of Florida (Gainesville FL – EUA) pela oportunidade da utilização dos seus laboratórios;

Ao CENPES/PETROBRAS pela oportunidade concedida da participação no curso de pós-graduação;

E a todos os demais que, mesmo sem serem citados nominalmente, colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

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

REMEDIÇÃO DE SUBSOLOS CONTAMINADOS POR COMPOSTOS
ORGÂNICOS A PARTIR DA INJEÇÃO DE SOLUÇÕES DE SURFATANTES E DE
ESPUMAS

Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira

Fevereiro/2004

Orientadores: José Farias de Oliveira
Brij M. Moudgil

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As reservas mundiais de água potável encontram-se em grande parte no subsolo, e estão cada vez mais sendo utilizadas no abastecimento das cidades e do campo. A solubilidade de óleos combustíveis em água usualmente excede três ordens de magnitude os limites impostos para a água potável. Este cenário reforça a importância do desenvolvimento de técnicas capazes de remover rapidamente grandes quantidades de líquidos de fase não-aquosa (LFNAs) de solos contaminados minimizando-se, assim, a contaminação dos aquíferos e o espalhamento da contaminação. Na presente tese foram estudados aspectos relacionados à técnica de injeção de surfatantes sob a forma de solução aquosa e sob a forma de espumas. Estudos complementares foram desenvolvidos visando uma melhor compreensão dos mecanismos associados à formação, estabilização e quebra de espumas quando da sua passagem através do meio poroso. Os estudos conduzidos com partículas finas revelaram que a estabilidade das espumas é sensivelmente diminuída pela presença de partículas hidrofóbicas causando, assim, grande impacto sobre o desempenho do processo de remediação. Foi verificado que essa ação destrutiva é mais pronunciada com o aumento do tamanho das partículas. Foi também observado que a ação destrutiva das partículas hidrofóbicas é reduzida à medida que o surfatante se adsorve sobre a superfície das partículas.

Os estudos realizados com micro-espumas revelaram que, acima da tensão crítica de cisalhamento, as mesmas apresentam um forte comportamento pseudo-plástico, e que existe um máximo para a sua estabilidade quando o conteúdo de fase gasosa situa-se próximo de 65% v/v. Também foi observado que a sua viscosidade aparente cresce com o incremento do conteúdo de fase gasosa. Os ensaios de eficiência de remediação revelaram que a mobilização é o principal mecanismo responsável pela remoção da fase contaminante, e que o emprego de soluções de surfatantes capazes de gerar micelas ou microemulsões Winsor tipo I eleva a eficiência do processo de remediação. Foi ainda observado que o processo de injeção de espumas é significativamente mais eficiente do que o de injeção de solução de surfatante. Finalmente, foi verificado que as micro-espumas apresentam maior eficiência de remoção de LFNAs do que as espumas regulares quando o seu conteúdo de fase gasosa situa-se abaixo de 65% v/v.

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 COMPOUNDS FROM UNDERGROUND USING SURFACTANT SOLUTIONS AND FOAM FLUSHING PROCESSES

Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira

February/2004

Advisors: José Farias de Oliveira
Brij M. Moudgil

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Most of the world drinking and irrigation water comes from underground sources. Furthermore, the solubility of fuel oils in water usually exceeds up to three orders of magnitude the drinking water limits. This scenario highlights the importance of developing efficient remediation techniques to remove non-aqueous phase liquids (NAPLs) from contaminated soils, avoiding the contaminant phase to spread and to reach the groundwater.

This work presents studies related to different remediation processes based on the surfactant injection including the mechanisms of foam generation, stabilization and breakage. Special studies were also conducted to determine the rheology, porous media mobility and contaminant removal efficiency of different types of foams.

The studies conducted with fine particles showed that the presence of hydrophobic particles reduces the foam stability and thus, causes a huge impact on the remediation process efficiency. It was observed that this destructive effect is enhanced as the particles size is increased. It was also verified that the particles destructive effect is diminished as the surfactant molecules are adsorbed on the particles surface.

The experiments with micro-foams showed that they have maximum stability around 65% v/v gas content and a strong shear thinning behavior. It was verified that the micro-foams apparent viscosity and yield stress decrease as their gas content increases.

The column tests results showed that mobilization is the main mechanism responsible for the contaminant removal from a porous media. It was also verified that the performance of the remediation process can be increased by using a micellar or a microemulsion surfactant solution. It was observed that the foam flushing processes are more efficient than the injection of surfactant aqueous solutions. Finally it was observed that micro-foam's NAPLs removal is more efficient than regular's foam when the gas content is below 65% v/v.

SUMÁRIO

1 - Introdução e objetivos da tese	1
2 - Revisão bibliográfica	3
2.1 - Emprego de surfatantes na remediação de solos	3
2.2 - Interações entre o contaminante e os constituintes do subsolo	9
2.2.1 - Estrutura macroscópica do meio poroso	9
2.2.2 - Molhabilidade do material particulado presente no subsolo	11
2.3 - Espumas	15
2.3.1 - Mecanismo de geração de espumas	17
2.3.2 - Importância do tempo de relaxamento micelar	19
2.3.3 - Mecanismos envolvidos na quebra de espumas	20
2.4 - Emprego de espumas regulares na remediação de solos	29
2.5 - Emprego de micro-espumas na remediação de solos	32
2.6 - Estabilidade das micro-espumas	36
2.7 - Parâmetros reológicos das espumas regulares e micro-espumas	38
2.7.1 - Cálculo da velocidade de escorregamento	40
2.7.2 - Cálculo da espessura do filme de escorregamento	42
2.7.3 - Modelo de potência	43
2.8 - Equipamentos utilizados na geração de micro-espumas	44
3 - Materiais e métodos	45
3.1 - Principais reagentes utilizados	45
3.2 - Materiais para recheio das colunas e partículas finas utilizadas	46
3.3 - Método de determinação das tensões superficial e interfacial	49
3.4 - Método de determinação do tempo de relaxamento micelar	49
3.5 - Aparelhagem para o estudo de espumas regulares	50
3.6 - Método de determinação do ângulo de contato de partículas finas	50
3.7 - Aparelhagem para a geração contínua de micro-espumas	53
3.8 - Aparelhagem para a determinação dos parâmetros reológicos das micro-espumas	54
3.9 - Aparelhagem para a determinação da mobilidade das espumas e da eficiência dos diferentes processos de injeção de surfatante	58
4 - Apresentação e discussão dos resultados	60
4.1 - Caracterização físico-química das misturas de surfatantes.....	60
4.1.1 - Tensão interfacial e CMC	60
4.1.2 - Coeficiente de espalhamento	65
4.1.3 - Tempo de relaxamento micelar	67
4.2 - Geração e estabilidade das espumas regulares	67
4.2.1 - Efeito da vazão de ar e da concentração de surfatante sobre o volume e a	

estabilidade das espumas	68
4.2.2 - Efeito da presença do agente co-surfatante sobre a estabilidade das espumas	69
4.2.3 - Efeito da salinidade sobre o volume e a estabilidade das espumas.....	71
4.3 - Ângulo de contato das partículas finas com a água	72
4.4 - Velocidade de adsorção do agente surfatante na superfície das partículas	73
4.5 - Efeito das partículas finas sobre a geração e estabilidade das espumas	74
4.6 - Variáveis que afetam a estabilidade das micro-espumas	76
4.6.1 - Efeito da velocidade de cisalhamento sobre o diâmetro de bolha	77
4.6.2 - Efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a estabilidade das micro-espumas	78
4.6.3 - Efeito da tensão superficial sobre o diâmetro de bolha	80
4.6.4 - Efeito da concentração de surfatante sobre a estabilidade das micro-espumas.....	81
4.6.5 - Efeito da concentração de co-surfatante sobre a estabilidade das micro-espumas.....	81
4.6.6 - Efeito da salinidade sobre a estabilidade das micro-espumas	83
4.6.7 - Efeito simultâneo do co-surfatante e da salinidade sobre a estabilidade das micro-espumas	84
4.6.8 - Efeito da presença da fase orgânica contaminante sobre a estabilidade das micro-espumas	85
4.7 - Parâmetros reológicos das micro-espumas	86
4.7.1 - Efeito do surfatante sobre a estabilidade e diâmetro médio de bolha das micro-espumas	87
4.7.2 - Determinação dos parâmetros reológicos das micro-espumas	87
4.7.3 - Modelo de potência aplicado ao comportamento reológico das micro-espumas	91
4.8 - Mobilidade relativa das espumas	94
4.9 - Eficiência de remoção de LFNAs	100
4.9.1 - Ensaio com injeção de solução de surfatante	100
4.9.2 - Ensaio com injeção de espumas	102
5 - Conclusões	106
Referências bibliográficas	109
Anexos	122

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1	- Diferença entre uma micela e uma microemulsão	5
Figura 2	- Esquema simplificado dos processos de solubilização e mobilização de LFNA na matriz do subsolo	6
Figura 3	- Ilustração do processo de mobilização de LFNA por <i>roll-up</i> e <i>necking</i>	7
Figura 4	- Estrutura simplificada de uma espuma aquosa	16
Figura 5	- Diferentes estruturas de espumas	16
Figura 6	- Processos de relaxamento micelar	20
Figura 7	- Mecanismo de quebra de um filme gás-líquido por partículas hidrofóbicas.....	28
Figura 8	- Estrutura de uma espuma regular e de uma micro-espuma	33
Figura 9	- Processo de difusão da fase gasosa entre micro-bolhas	34
Figura 10	- Filme de escorregamento em tubo capilar	42
Figura 11	- Equipamentos desenvolvidos por SEBBA para a geração de micro-espumas	44
Figura 12	- Reação do poli-dimetil-siloxano com a superfície de sílica	47
Figura 13	- Reação do dimetil-dicloro-silano com a superfície de sílica	48
Figura 14	- Esquema da aparelhagem para o estudo do processo de geração e quebra de espumas regulares.....	50
Figura 15	- Ilustração de uma gota de água de-ionizada sobre a superfície do vidro e de PMMA	52
Figura 16	- Esquema da aparelhagem utilizada para a geração contínua de micro-espumas	53
Figura 17	- Variação da tensão de cisalhamento durante o deslocamento de uma espuma ao longo de um tubo capilar	55
Figura 18	- Esquema do viscosímetro capilar dimensionado por PRU’HOMME e KHAN (1996)	56
Figura 19	- Esquema da funcionamento do viscosímetro capilar construído e utilizado no presente trabalho	57
Figura 20	- Esquema da aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de coluna	59
Figura 21	- Variação da tensão interfacial entre o ar e soluções de SDS com adição de diferentes concentrações de 1-propanol às soluções de SDS	61
Figura 22	- Variação da tensão interfacial entre o ar e soluções de SDS com adição de diferentes concentrações de 1-hexanol às soluções de SDS	61
Figura 23	- Variação da tensão interfacial entre o ar e soluções de SDS com adição de diferentes concentrações de NaCl às soluções de SDS.....	62
Figura 24	- Variação da tensão interfacial entre o n-dodecano e soluções de SDS para diversas concentrações de SDS, em função da concentração de NaCl na fase aquosa	64

Figura 25	- Variação da tensão interfacial entre o n-dodecano e soluções de SDS para diversas concentrações de SDS, em função da concentração de 1-hexanol na fase aquosa	64
Figura 26	- Variação da tensão interfacial entre o n-dodecano e soluções de SDS pela adição de NaCl e 1-hexanol, na fase aquosa, em função da concentração de SDS	65
Figura 27	- Efeito da concentração de SDS e da adição de NaCl sobre o coeficiente de espalhamento do n-dodecano sobre as bolhas	66
Figura 28	- Efeito da concentração de 1-hexanol sobre o coeficiente de espalhamento do n-dodecano sobre a superfície das bolhas	66
Figura 29	- Influência da vazão de ar e da concentração de SDS sobre o volume de espuma gerado a partir de 50 mL de solução de surfatante	68
Figura 30	- Influência da concentração de SDS sobre a estabilidade das espumas regulares geradas com vazão de ar igual a 50 mL.min ⁻¹	69
Figura 31	- Influência da concentração de 1-propanol sobre a estabilidade da espuma gerada para diferentes concentrações de SDS, com vazão de ar igual a 50 mL.min ⁻¹	70
Figura 32	- Influência da concentração de 1-hexanol sobre a estabilidade da espuma gerada para diferentes concentrações de SDS, com vazão de ar igual a 50 mL.min ⁻¹	70
Figura 33	- Influência da salinidade sobre o volume de espuma gerado em função da concentração de SDS para uma vazão de ar igual a 50 mL.min ⁻¹ ...	71
Figura 34	- Influência da salinidade sobre a estabilidade da espuma gerada em função da concentração de SDS para uma vazão de ar igual a 50 mL.min ⁻¹	71
Figura 35	- Perfil do menisco formado pelo contato da água e a superfície do bastão cilíndrico recoberto com partículas hidrofóbicas de Aerosil R-972 e hidrofílicas de Sipernat 500 LS	72
Figura 36	- Evolução do ângulo de contato das partículas hidrofílicas em função do tempo de imersão em solução de SDS de diferentes concentrações	73
Figura 37	- Evolução do ângulo de contato das partículas hidrofóbicas em função do tempo de imersão em solução de SDS de diferentes concentrações	73
Figura 38	- Volume de espuma gerado em função da concentração de SDS e efeito da adição de 500 ppm de partículas hidrofóbicas previamente dispersas ou adicionadas no instante de geração	75
Figura 39	- Estabilidade da espuma produzida em função da concentração de SDS e efeito da adição de 500 ppm de partículas hidrofóbicas previamente dispersas ou adicionadas no instante de geração	75

Figura 40	-	Influência da velocidade de cisalhamento sobre o diâmetro médio de bolha das micro-espumas produzidas a partir de solução contendo 25 mM de SDS	78
Figura 41	-	Influência da tensão superficial de soluções de SDS sobre o diâmetro médio de bolha das micro-espumas produzidas no misturador coloidal na rotação de 11.000 rpm com diferentes conteúdos de fase gasosa ...	80
Figura 42	-	Efeito da concentração de SDS sobre o tempo de meia vida das micro-espumas geradas no misturador coloidal a 11.000 rpm, em função do conteúdo de fase gasosa	81
Figura 43	-	Influência da concentração de 1-hexanol sobre o tempo de meia vida das micro-espumas geradas no misturador coloidal a 11.000 rpm a partir de solução contendo 25 mM de SDS, em função do conteúdo de fase gasosa	83
Figura 44	-	Influência da salinidade sobre o tempo de meia vida das micro-espumas geradas no misturador coloidal a 11.000 rpm a partir de solução contendo 25 mM de SDS, em função do conteúdo de fase gasosa	84
Figura 45	-	Efeito simultâneo da presença do agente co-surfatante e da salinidade sobre o tempo de meia vida das micro-espumas geradas a partir de solução contendo 25 mM de SDS, no misturador coloidal a 11.000 rpm, em função do conteúdo de fase gasosa	85
Figura 46	-	Influência da presença da fase orgânica contaminante (n-dodecano) sobre o tempo de meia vida das micro-espumas geradas no misturador coloidal a 11.000 rpm a partir de solução contendo 25 mM de SDS e 75 mM de 1-hexanol, em função do conteúdo de fase gasosa, na presença e ausência de NaCl	86
Figura 47	-	Diâmetro médio de bolha das micro-espumas geradas em duas concentrações de SDS, na entrada e saída dos capilares, em função do conteúdo de fase gasosa	87
Figura 48	-	Efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a viscosidade das micro-espumas, em função da concentração da solução de SDS	88
Figura 49	-	Efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a viscosidade das micro-espumas, em função do diâmetro médio de bolha	89
Figura 50	-	Comparação entre os resultados experimentais obtidos por VIDRINE (1999) e no presente trabalho referentes ao efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a viscosidade aparente das micro-espumas	90
Figura 51	-	Efeito da concentração da solução de SDS sobre a tensão inicial de escoamento, em função do conteúdo de fase gasosa na micro-espuma	91

Figura 52	- Efeito da concentração da solução de SDS sobre o índice de comportamento, em função do conteúdo de fase gasosa na micro-espuma	92
Figura 53	- Efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a viscosidade de micro-espumas geradas a partir de solução contendo 100 mM de SDS, em função da taxa de cisalhamento corrigida conforme proposto por WINKLER <i>et al.</i> (1994)	93
Figura 54	- Efeito da concentração da solução de SDS sobre a espessura do filme de escorregamento, em função do conteúdo de fase gasosa na micro-espuma	94
Figura 55	- Relação entre o gradiente de pressão e a velocidade de injeção de água em sentido vertical na coluna de 25 mm de diâmetro, para direções de fluxo ascendente e descendente	95
Figura 56	- Efeito da direção de fluxo e do conteúdo de fase gasosa sobre a mobilidade relativa das espumas regulares e micro-espumas geradas a partir de solução contendo 25 mM de SDS, nos ensaios realizados com a coluna de 25 mm de diâmetro e na vazão de injeção de água igual a 20 mL.min ⁻¹	96
Figura 57	- Efeito da concentração da solução de SDS sobre a mobilidade relativa das micro-espumas em função do conteúdo de fase gasosa, nos ensaios realizados em fluxo vertical ascendente e vazão de injeção de água igual a 20 mL.min ⁻¹	97
Figura 58	- Efeito da presença de 1-hexanol e da salinidade sobre a mobilidade relativa em função do conteúdo de fase gasosa da espuma regular, nos ensaios realizados em fluxo ascendente e na vazão de 20 mL.min ⁻¹	98
Figura 59	- Efeito da presença de 1-hexanol e da salinidade sobre a mobilidade relativa em função do conteúdo de fase gasosa da micro-espuma, nos ensaios realizados em fluxo ascendente e na vazão de 20 mL.min ⁻¹	98
Figura 60	- Comparação entre a mobilidade relativa das micro-espumas e das espumas regulares geradas com diferentes soluções de surfatante em função do conteúdo de fase gasosa, nos ensaios conduzidos em fluxo ascendente e na vazão de 20 mL.min ⁻¹	99
Figura 61	- Eficiência de remoção de n-dodecano por diferentes soluções de surfatante em função do número de volumes de poro de fase líquida injetada na vazão de 20 mL.min ⁻¹ em fluxo vertical ascendente	101
Figura 62	- Eficiência de remoção de n-dodecano pela injeção de 25 mM de SDS sob a forma de solução e sob a forma de espuma regular com diferentes conteúdos de fase gasosa, em função do número de volumes de poro injetados na vazão de 20 mL.min ⁻¹	103

Figura 63 - Eficiência de remoção de n-dodecano pela injeção de 25 mM de SDS sob a forma de solução e sob a forma de espuma regular com diferentes conteúdos de fase gasosa, em função do número de volumes de poro de fase líquida injetada na vazão de 20 mL.min ⁻¹	104
Figura 64 - Comparação entre a eficiência do processo de injeção de 25 mM de SDS sob a forma de espuma regular e sob a forma de micro-espuma com diferentes conteúdos de fase gasosa, em função do número de volumes de poro de fase líquida injetada na vazão de 20 mL.min ⁻¹ ...	104
Figura D.1 - Influência do cisalhamento sobre a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas geradas na concentração de 25 mM de SDS e conteúdo de fase gasosa igual a 50% v/v	137
Figura D.2 - Influência do cisalhamento sobre a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas geradas na concentração de 25 mM de SDS e conteúdo de fase gasosa igual a 65% v/v	138
Figura D.3 - Influência do cisalhamento sobre a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas geradas na concentração de 25 mM de SDS e conteúdo de fase gasosa igual a 80% v/v	139
Figura F.1 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 4 mM de SDS	144
Figura F.2 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 8 mM de SDS	144
Figura F.3 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 25 mM de SDS	145
Figura F.4 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 100 mM de SDS	145
Figura G.1 - Viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento verdadeira para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 4 mM de SDS	147
Figura G.2 - Viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento verdadeira para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 8 mM de SDS	147
Figura G.3 - Viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento verdadeira para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 25 mM de SDS	148

Figura G.4 - Viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento verdadeira para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 100 mM de SDS	148
Figura H.1 - Viscosidade verdadeira das micro-espumas geradas com solução 4 mM de SDS, sob diferentes taxas de cisalhamento, em função do conteúdo de fase gasosa	150
Figura H.2 - Viscosidade verdadeira das micro-espumas geradas com solução 8 mM de SDS, sob diferentes taxas de cisalhamento, em função do conteúdo de fase gasosa	150
Figura H.3 - Viscosidade verdadeira das micro-espumas geradas com solução 25 mM de SDS, sob diferentes taxas de cisalhamento, em função do conteúdo de fase gasosa	151
Figura H.4 - Viscosidade verdadeira das micro-espumas geradas com solução 100 mM de SDS, sob diferentes taxas de cisalhamento, em função do conteúdo de fase gasosa	151
Figura I.1 - Tensão versus taxa de cisalhamento verdadeira considerando o fator de equalização volumétrica para as micro-espumas geradas com solução 4 mM de SDS.....	153
Figura I.2 - Tensão versus taxa de cisalhamento verdadeira considerando o fator de equalização volumétrica para as micro-espumas geradas com solução 8 mM de SDS.....	153
Figura I.3 - Tensão versus taxa de cisalhamento verdadeira considerando o fator de equalização volumétrica para as micro-espumas geradas com solução 25 mM de SDS.....	154
Figura I.4 - Tensão versus taxa de cisalhamento verdadeira considerando o fator de equalização volumétrica para as micro-espumas geradas com solução 100 mM de SDS.....	154
Figura J.1 - Evolução do tamanho médio de bolha das micro-espumas geradas com solução 25 mM de SDS em diferentes conteúdos de fase gasosa devido a sua passagem pelo tubo capilar de diâmetro igual a 1,8 mm	156

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela I	- Propriedades físicas dos reagentes utilizados	46
Tabela II	- Propriedades físicas do cloreto de sódio utilizado	46
Tabela III	- Características das partículas hidrofóbicas Sipernat D-11	47
Tabela IV	- Características das partículas hidrofóbicas Aerosil R-972	48
Tabela V	- Características das partículas hidrofílicas Sipernat 50.....	48
Tabela VI	- Características das partículas hidrofílicas Sipernat 500 LS.....	49
Tabela VII	- Comparação entre os valores de ângulo de contato obtidos a partir do emprego do método da gota e do novo método proposto	52
Tabela VIII	- Parâmetros físico-químicos da solução surfatante de SDS	60
Tabela IX	- Variação do tempo de relaxamento micelar em função da concentração da solução de SDS	67
Tabela X	- Ângulo de contato das partículas finas selecionadas	72
Tabela A.1	- Tensão interfacial entre o ar e a solução de surfatante para diferentes concentrações de SDS e 1-propanol	123
Tabela A.2	- Tensão interfacial entre o ar e a solução de surfatante para diferentes concentrações de SDS e 1-hexanol	124
Tabela A.3	- Tensão interfacial entre o ar e a solução de surfatante para diferentes concentrações de NaCl	125
Tabela A.4	- Tensão interfacial entre n-dodecano e diferentes soluções de surfatante	126
Tabela A.5	- Tensão interfacial entre n-dodecano e diferentes soluções de surfatante	127
Tabela A.6	- Coeficiente de espalhamento do n-dodecano sobre a superfície das bolhas	128
Tabela B.1	- Influência da vazão de ar e da concentração de SDS sobre o volume, o conteúdo de fase gasosa e o tempo de meia-vida das espumas geradas	130
Tabela B.2	- Influência da concentração de 1-propanol sobre o volume, o conteúdo de fase gasosa e o tempo de meia-vida das espumas geradas na vazão de 100 mL.min ⁻¹	131
Tabela B.3	- Influência da concentração de 1-hexanol sobre o volume, o conteúdo de fase gasosa e o tempo de meia-vida das espumas geradas na vazão de 100 mL.min ⁻¹	132
Tabela B.4	- Influência da salinidade sobre o volume, o conteúdo de fase gasosa e o tempo de meia-vida das espumas geradas na vazão de 100 mL.min ⁻¹	133

Tabela C.1	- Efeito das partículas selecionadas sobre a capacidade de geração e estabilidade das espumas formadas a partir de soluções do surfatante SDS	135
Tabela E.1	- Diâmetro médio de bolha das espumas geradas com 25 mM de SDS sob diferentes intensidades de cisalhamento	141
Tabela E.2	- evolução do diâmetro médio de bolha das espumas, geradas a 11.000 rpm, antes e após a etapa de avaliação reológica	141
Tabela E.3	- Valores de tensão crítica de cisalhamento obtidos para micro-espumas geradas em diferentes conteúdos de fase gasosa e concentrações de SDS	142
Tabela E.4	- Condições utilizadas durante o levantamento da viscosidade aparente das micro-espumas	142
Tabela K.1	- Permeabilidade das colunas recheadas em função da vazão de água em fluxo vertical ascendente	158
Tabela K.2	- Permeabilidade das colunas recheadas em função da vazão de água em fluxo vertical descendente	158
Tabela L.1	- Eficiência de remediação utilizando água destilada como fluido de injeção	160
Tabela L.2	- Eficiência de remediação utilizando solução 8 mM de SDS como fluido de injeção	160
Tabela L.3	- Eficiência de remediação utilizando solução 25 mM de SDS como fluido de injeção	161
Tabela L.4	- Eficiência de remediação utilizando solução surfatante contendo 25 mM de SDS, 75 mM de 1-hexanol e 60 mM de NaCl como fluido de injeção	161
Tabela L.5	- Eficiência de remediação utilizando espuma regular produzida com solução 25 mM de SDS e 50% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção	162
Tabela L.6	- Eficiência de remediação utilizando espuma regular produzida com solução 25 mM de SDS e 65% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção	162
Tabela L.7	- Eficiência de remediação utilizando espuma regular produzida com solução 25 mM de SDS e 80% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção	163
Tabela L.8	- Eficiência de remediação utilizando micro-espuma produzida com solução 25 mM de SDS e 50% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção	163

Tabela L.9 - Eficiência de remediação utilizando micro-espuma produzida com solução 25 mM de SDS e 65% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção	164
Tabela L.10 - Eficiência de remediação utilizando micro-espuma produzida com solução 25 mM de SDS e 80% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção	164

LISTA DE SÍMBOLOS LATINOS

- a_i - Atividade do surfatante i na fase aquosa.
- A - Área da seção transversal do meio poroso, cm^2 .
- A_S - Área ocupada por cada molécula do surfatante na interface gás/líquido, Å^2 .
- C - Constante igual a $0,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- C_s - Concentração molar do surfatante na solução aquosa, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.
- d - Espessura do filme na distância z , cm .
- d_p - Diâmetro da partícula utilizada no recheio da coluna, cm .
- D - Diâmetro do capilar, cm .
- D_B - Diâmetro da bolha, 10^{-6}m .
- g - Aceleração da gravidade igual a $980,66 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$.
- h - Altura da frente de líquido na coluna, cm .
- h_m - Altura do menisco, cm .
- K - Índice de consistência, $\text{Pa}\cdot\text{s}$.
- ΔL - Comprimento do meio poroso, cm .
- n - Índice de comportamento.
- n_m - Número de monômeros agregados na micela.
- N - Número de Avogadro igual a $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas.
- N_{D-R} - Número de Darcy Reynolds.
- ΔP - Diferencial de pressão, atm .
- q_{esc} - Vazão volumétrica de escorregamento, $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.
- q_{obs} - Vazão volumétrica observada, $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.
- q_{verd} - Vazão volumétrica verdadeira, $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.
- Q - Vazão volumétrica do fluido, $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.
- r_1, r_2 - Raio de curvatura da bolha.
- R - Constante igual a $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- R_D - Raio capilar médio hidrodinâmico, cm .
- R_S - Raio capilar médio hidrostático, cm .
- R_1, R_2 - Raio da bolha.
- S - Razão de solubilização de LFNAs por surfatantes não-iônicos.
- $S_{O/A}$ - Coeficiente de espalhamento da fase oleosa sobre a fase aquosa, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- t - Tempo, s .
- t_m - Tempo de meia vida de uma micela, s .
- $T_{0,5}$ - Tempo de meia vida da espuma, min .
- U_{esc} - Velocidade de escorregamento da espuma, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- V - Velocidade de fluxo, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- V_b - Velocidade das bolhas, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- V_e - Volume total de espuma, cm^3 .

- V_f - Velocidade de flutuação, cm.s^{-1} .
- V_g - Volume de gás, cm^3 .
- V_l - Volume de fase líquida na espuma, cm^3 .
- V_s - Volume de solução de surfatante, cm^3 .
- We - Número de Weber.

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

- β - Coeficiente de escorregamento, $\text{cm.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- δ - Espessura do filme de escorregamento, cm.
- ε_s - Fator de expansão volumétrica.
- ϕ - Fração volumétrica da fase gasosa.
- ϕ_p - Porosidade.
- Φ - Conteúdo volumétrico de fase gasosa.
- γ - Taxa de cisalhamento, s^{-1} .
- $d\gamma$ - Variação da tensão superficial devido a presença do surfatante, mN.m^{-1} .
- γ_A - Tensão interfacial entre a fase aquosa e o ar, mN.m^{-1} .
- $\gamma_{A/S}$ - Tensão interfacial entre a fase aquosa e o substrato, mN.m^{-1} .
- γ_L - Tensão superficial da fase líquida, mN.m^{-1} .
- γ_O - Tensão interfacial entre a fase oleosa e o ar, mN.m^{-1} .
- $\gamma_{O/A}$ - Tensão interfacial entre a fase oleosa e a fase aquosa, mN.m^{-1} .
- $\gamma_{O/S}$ - Tensão interfacial entre a fase oleosa e o substrato, mN.m^{-1} .
- γ_{verd} - Taxa de cisalhamento verdadeira, s^{-1} .
- Γ - Concentração de excesso do surfatante, mol.m^{-2} .
- η - Viscosidade da fase líquida, $\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- η_l - Viscosidade da fase líquida, $\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- k - Permeabilidade específica, Darcy.
- λ_A - Mobilidade da água, $\text{Darcy.mPa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- λ_E - Mobilidade da espuma, $\text{Darcy.mPa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- λ_M - Mobilidade média, $\text{Darcy.mPa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- λ_R - Mobilidade relativa, $\text{Darcy.mPa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- μ - Viscosidade absoluta, mPa.s .
- θ - Ângulo de contato entre a fase oleosa e o substrato.
- θ_p - Ângulo de contato entre a partícula e a fase aquosa.
- ρ_g - Massa específica da fase gasosa, g.cm^{-3} .
- ρ_l - Massa específica da fase líquida, g.cm^{-3} .
- $\Delta\rho$ - Diferença entre a massa específica da fase aquosa e da fase gasosa, g.cm^{-3} .
- τ - Tensão de cisalhamento, Pa.
- τ_{pc} - Tensão de cisalhamento na parede do capilar, Pa.
- τ_2 - Tempo de relaxamento micelar lento, s.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA TESE

Cerca de 50% da água utilizada, no mundo, para consumo doméstico e 80% da água empregada na irrigação são extraídos do subsolo (RAO *et al.*, 1987). Por esse motivo, a contaminação do subsolo e aquíferos com líquidos de fase não-aquosa (LFNA) é um dos grandes problemas ambientais da sociedade moderna. A origem desse tipo de contaminação está muitas vezes relacionada a vazamentos acidentais ou crônicos de pesticidas, solventes petroquímicos, petróleos e seus derivados.

Devido às forças capilares a maior parte da contaminação de LFNA tende a ficar aprisionada na matriz do solo, retardando o seu espalhamento. Todavia, essa fase imobilizada tende a se solubilizar lentamente funcionando como fonte contínua de poluição orgânica para as águas subterrâneas. Cabe destacar que a solubilidade dos LFNAs em água normalmente excede em várias vezes o padrão de tolerância especificado para a água potável tornando, em muitos casos, a água subterrânea imprópria para o consumo (SABATINI *et al.*, 1998). Nesse sentido, uma remoção rápida e eficiente da contaminação por LFNA é essencial para minimizar o seu espalhamento e o agravamento do impacto ambiental.

Na prática existem diferentes técnicas aplicáveis à remediação de solos. Estas técnicas podem ser classificadas em “*ex situ*” ou “*in situ*”. As técnicas “*ex situ*” envolvem a remoção e transporte do solo para uma central de tratamento, onde o mesmo é então submetido a processos químicos, físicos e/ou biológicos capazes de remover o contaminante. As técnicas “*in situ*” por sua vez são realizadas no próprio local da contaminação. As técnicas “*ex situ*” são comumente empregadas quando a contaminação de LFNA se apresenta nas camadas superficiais do solo, enquanto que as técnicas “*in situ*” são imperiosas quando a contaminação atinge as camadas mais profundas.

O tratamento biológico, também conhecido como biorremediação, tem se mostrado bastante eficiente como técnica de remediação das camadas mais superficiais do solo. No entanto, a eficiência desse tipo de técnica tende a ser significativamente reduzida à medida em que a profundidade do solo aumenta, uma vez que diminui a disponibilidade de nutrientes e oxigênio, elementos vitais para o processo de biorremediação.

Da mesma forma, os métodos de remediação “*in situ*” baseados na técnica de injeção de água, sua captura e posterior tratamento têm-se mostrado inadequados para a

remoção de LFNA de subsolos contaminados devido ao longo período de tempo necessário para reduções significativas nos níveis de contaminação (MACKAY e CHERRY, 1989).

Dentre os problemas associados à técnica de injeção de água destacam-se: (i) a limitada solubilidade dos LFNAs na água e (ii) a elevada tensão interfacial entre a água injetada e o LFNA aprisionado na matriz do subsolo, dificultando a mobilização desse último. Não obstante, esses problemas podem ser minimizados a partir da adição de agentes surfatantes à água injetada.

O principal problema associado à técnica de injeção de surfatantes é garantir que o volume de líquido injetado seja mantido dentro da zona de remediação, e que sua captura seja assegurada, prevenindo o seu espalhamento (VIGNON *et al.*, 1989; LUTHY *et al.*, 1994; FIORENZA *et al.*, 2000).

A injeção de surfatantes sob a forma de espumas tem surgido como alternativa tecnológica capaz de reduzir a possibilidade de espalhamento da contaminação de LFNA e da fase aquosa injetada. Além de reduzir o risco de agravamento da contaminação, as espumas propiciam uma maior uniformidade de contato entre a solução surfatante injetada e a matriz do subsolo, propiciando uma significativa redução na quantidade de surfatante utilizado. Outra vantagem, associada ao emprego de espumas na remediação de subsolos contaminados com LFNAs, é o seu potencial emprego como veículo para fornecimento de oxigênio e nutrientes ao subsolo, assim favorecendo a etapa final de biorremediação (BROCKMAN, 1995). Não obstante, existem barreiras tecnológicas a serem superadas que permitam o emprego das espumas como método confiável para a remediação de subsolos.

O objetivo da presente tese consiste em estudar os mecanismos envolvidos durante o processo de geração, estabilização e quebra de espumas, incluindo-se aqui o efeito da presença de material particulado. Foram também estudados aspectos reológicos envolvidos durante a passagem das espumas através de dutos e da matriz do subsolo. Finalmente, foram realizados ensaios em coluna com objetivo de quantificar a eficiência de remediação das técnicas de injeção de surfatantes sob a forma de solução aquosa, espumas regulares e micro-espumas.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Emprego de surfatantes na remediação de solos

Em geral, a molécula de um surfatante é constituída por um grupo fortemente hidrofóbico e por outro grupo fortemente hidrofílico. Devido à tendência de se concentrar nas interfaces, os agentes surfatantes são capazes de reduzir a tensão interfacial entre os contaminantes orgânicos e a água, e alterar a molhabilidade das rochas do subsolo. Via de regra, os surfatantes empregados na remediação de solos apresentam elevada solubilidade em água, facilitando o preparo de soluções aquosas.

A densidade de carga e o balanço hidrofílico lipofílico (HLB) são parâmetros que servem para quantificar a influência relativa das porções hidrofílicas e hidrofóbicas presentes na molécula do surfatante. Os surfatantes iônicos podem ser classificados de acordo com a natureza do seu grupamento hidrofílico. Surfatantes aniônicos exibem carga negativa quando dissolvidos em água, enquanto que os catiônicos exibem carga positiva. A porção hidrofílica dos surfatantes não-iônicos não se ioniza de forma apreciável em soluções aquosas.

Os grupamentos hidrofílicos dos surfatantes catiônicos incluem aminas, poliaminas ou sais quaternários de amônio. Esses grupamentos conferem toxicidade aos surfatantes catiônicos, além de uma elevada tendência à adsorção na superfície aniônica dos minerais constituintes das rochas do subsolo, tornando esses surfatantes impróprios para uso no processo de remediação.

Os grupamentos hidrofílicos dos surfatantes aniônicos são normalmente constituídos de álcoois sulfatados, sais de ácidos sulfônicos, ésteres de ácido fosfórico, sulfonatos de alquil benzeno, ou sais de ácidos carboxílicos.

Dentre os exemplos de grupamentos hidrofílicos de surfatantes não-iônicos destacam-se os alquil fenol poli-etoxilados e os álcoois etoxilados. Os surfatantes aniônicos e não-iônicos são, em geral, bons solubilizadores de fase oleosa e exibem normalmente baixa toxicidade, sendo comumente utilizados nos processos de remediação de solos e na recuperação melhorada de petróleo (EOR, “enhanced oil recovery”). Os surfatantes aniônicos apresentam como sua principal vantagem uma menor adsorção nas rochas do subsolo. No entanto, são também mais sensíveis às variações de pH e de salinidade.

Os surfatantes agem no processo de remediação de subsolos a partir de dois mecanismos principais, aumentando a solubilidade dos LFNAs em água, através da solubilização micelar, e facilitando a mobilização dos LFNAs a partir da redução da tensão interfacial LFNA/fase aquosa (WEST e HARWELL, 1992).

Em concentrações acima da CMC, os surfatantes formam agregados conhecidos como “micelas” capazes de solubilizar apreciáveis quantidades de fase orgânica. Para fins de remediação, recomenda-se que a concentração de surfatante situe-se entre 3 e 20 vezes acima da CMC (SABATINI *et al.*, 2000).

A escolha da solução de surfatante deve ser feita tomando-se por base as características geológicas do local contaminado e do tipo de contaminante presente. No caso da contaminação por LFNAs de densidade superior à da água (LDFNA), a exemplo dos compostos organo-clorados, deve-se escolher uma solução de surfatante capaz de solubilizar o contaminante sem causar grandes reduções na tensão interfacial reduzindo, assim, a probabilidade de mobilização do contaminante e o seu espalhamento para regiões mais profundas do subsolo. Na prática, no entanto, é muito difícil obter soluções de surfatantes com essas características, o que torna a remediação de LDFNAs muito arriscada sob o ponto de vista ambiental.

Na remediação de subsolos contaminados com LFNAs de densidade inferior à da água (LLFNA) o problema de mobilização não é tão crítico, permitindo o emprego de diferentes soluções de surfatantes que devem ser selecionadas de acordo com o nível de eficiência desejado. Neste caso, formulações capazes de reduzir significativamente a tensão interfacial são, em geral, escolhidas pois pode-se tirar proveito tanto da solubilização micelar quanto da mobilização do contaminante.

Outra alternativa técnica para a remediação de subsolos contaminados com LFNAs é o emprego de soluções de surfatantes capazes de gerar microemulsões quando em contato com a fase contaminante. Nesse caso, a eficiência do processo de remediação é significativamente elevada.

As microemulsões são definidas como soluções micelares opticamente transparentes e termodinamicamente estáveis, sendo formadas por gotas de diâmetro inferior a 0,1 μm dispersas em um segundo líquido imiscível. Essas gotas mantêm-se estabilizadas a partir da ação de um filme interfacial misto, geralmente, formado por moléculas de surfatante e de um co-surfatante, normalmente um álcool.

As microemulsões exibem uma grande variedade de estruturas cuja diversidade depende da composição química, da temperatura e da concentração de seus constituintes. Na Figura 1 é mostrada a diferença entre uma micela e uma microemulsão do tipo óleo em água (O/A).

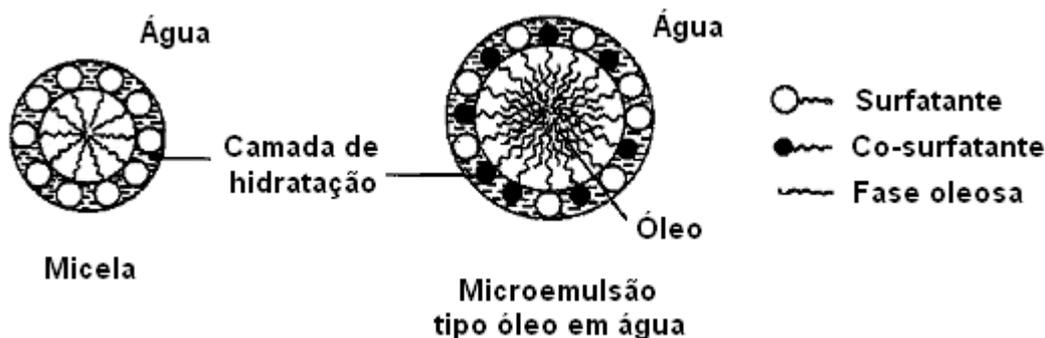


Fig. 1 – Diferença entre uma micela e uma microemulsão, segundo MOULIK (1998).

Os álcoois são adicionados às soluções de surfatantes com o objetivo de auxiliar na formação e estabilidade das microemulsões. A maioria dos surfatantes hidrossolúveis comerciais não são devidamente balanceados quanto a sua afinidade pelas fases óleo e água. Esses surfatantes são, em geral, muito hidrofílicos para formar microemulsões estáveis com os LFNAs. A adição de álcoois de cadeia média, a exemplo do hexanol, tende a aumentar a hidrofobicidade do sistema surfatante e, também, a hidroflicidade da fase contaminante. Além disso, os álcoois, em especial os de cadeia ramificada, são capazes de prevenir a formação de cristais líquidos e géis muito comuns durante o processo de formação de microemulsões. Por fim, os álcoois de cadeia curta, a exemplo do propanol, também podem ser utilizados para prevenir a formação de cristais líquidos e géis, e auxiliar no preparo de microemulsões; contudo, nesse caso obtém-se uma menor redução na tensão interfacial e, por conseguinte, uma menor quantidade de fase oleosa é solubilizada (ABE *et al.*, 1986). Além de desestabilizar as estruturas cristalinas, a adição de álcool promove também a redução da viscosidade interfacial e o aumento da área superficial das micelas (SHAH, 2002).

O mecanismo de atuação dos álcoois na formação de microemulsões é bastante complexo e depende essencialmente da sua concentração. Abaixo da concentração interfacial de saturação (CIS), as moléculas de álcool se distribuem na fase aquosa e na interface das micelas. Este comportamento deve-se, essencialmente, à polaridade intermediária da interface das micelas, e não à uma verdadeira ação surfatante das moléculas de álcool. Acima da CIS, as moléculas de álcool em excesso passam a se distribuir tanto na fase aquosa e na interface quanto no interior das micelas, tornando as

micelas mais polares e, por conseqüência, aumentando a estabilidade das microemulsões formadas.

Na Figura 2 são mostrados, de forma simplificada, os processos de solubilização e mobilização de LFNAs na matriz do subsolo.

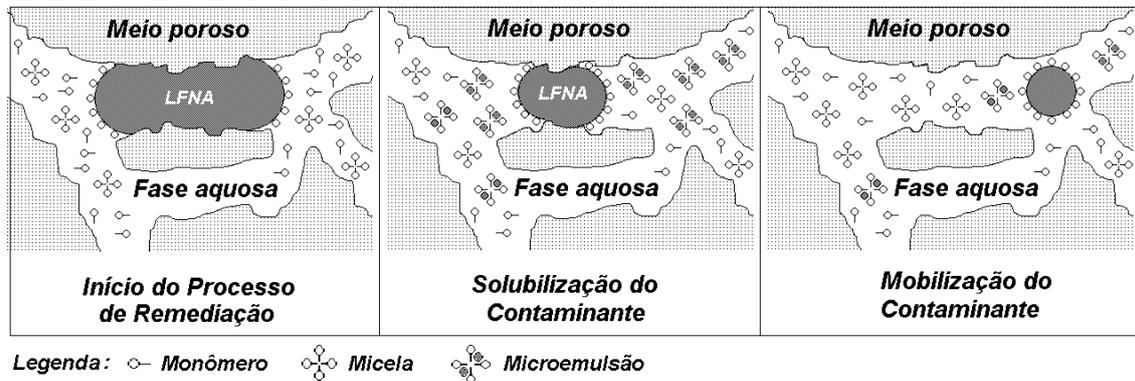


Fig. 2 – Esquema simplificado dos processos de solubilização e mobilização de LFNA na matriz do subsolo.

CARROL (1981) mostrou que, acima da CMC, a razão de solubilização de LFNAs por surfatantes não-iônicos é diretamente proporcional à concentração de surfatante, de acordo com a seguinte equação:

$$S = \sqrt{\frac{C}{\gamma_{O/A}}} \quad (1)$$

onde, $\gamma_{O/A}$ é a tensão interfacial entre a fase contaminante e a fase aquosa (mN.m^{-1}); S é a razão de solubilização ou seja, a razão entre o volume da fase contaminante solubilizada e o volume de surfatante utilizado; e C é uma constante igual a $0,3 \text{ mN.m}^{-1}$ para hidrocarbonetos e compostos organo-clorados.

Da análise da Equação 1, conclui-se que só é possível atingir elevadas razões de solubilização operando-se em baixas tensões interfaciais, o que a princípio também favorece a mobilização da fase contaminante. No entanto, ZHOU (1998) observou ser possível solubilizar razoáveis quantidades de LDFNA (densos) sem causar uma significativa mobilização do contaminante a partir do uso de soluções especialmente elaboradas com surfatantes não-iônicos e álcoois.

Conforme visto anteriormente, a fase contaminante pode ser removida da matriz do subsolo por meio de diferentes mecanismos dentre os quais destacam-se a

mobilização, a solubilização micelar e a solubilização por microemulsões. Em qualquer desses mecanismos ocorre uma significativa redução da tensão interfacial e mudanças na molhabilidade da matriz do subsolo.

A mobilização da fase contaminante pode ocorrer de duas formas, por *roll-up* ou por *necking* (Figura 3). A mobilização por *roll-up* envolve a desorção completa da fase contaminante, enquanto que na mobilização por *necking*, parte da fase contaminante continua retida na matriz do subsolo. A mobilização tipo *roll-up* é mais comum quando a adsorção das moléculas do surfatante na matriz do subsolo impõe uma significativa modificação no ângulo de contato contaminante/substrato ($> 90^\circ$). Por outro lado, a mobilização tipo *necking* fica favorecida quanto maior for a viscosidade da fase contaminante e a tensão interfacial contaminante/fase aquosa (VERMA e KUMART, 1998).

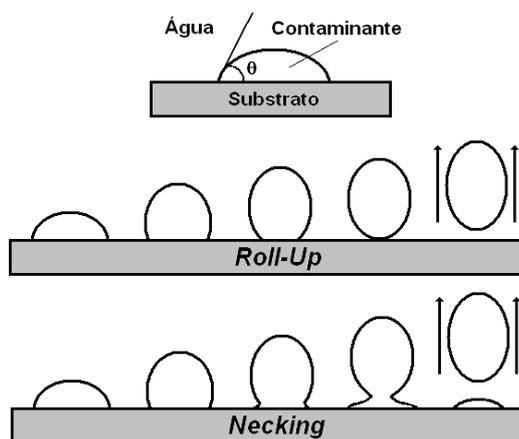


Fig. 3 – Ilustração do processo de mobilização de LFNA por *roll-up* e *necking* (VERMA e KUMART, 1998).

O processo de mobilização de LFNAs da matriz do subsolo é bastante complexo e envolve diferentes etapas. De forma resumida pode-se considerar que à medida que as moléculas da solução de surfatante são adsorvidas nas interfaces contaminante/água, água/substrato e contaminante/substrato, ocorre um gradual incremento do ângulo de contato entre o contaminante e o substrato. À medida que o ângulo de contato aumenta, a fase contaminante começa a se desprender do substrato até que o ponto de mobilização é atingido. O ângulo de contato contaminante/substrato (θ) pode ser calculado a partir da equação de Young (ROSEN, 1989).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{A/S} - \gamma_{O/S}}{\gamma_{O/A}} \quad (2)$$

onde, $\gamma_{A/S}$ é a tensão interfacial entre a fase aquosa e o substrato (mN.m^{-1}); $\gamma_{O/S}$ é a tensão interfacial entre a fase oleosa e o substrato (mN.m^{-1}); e $\gamma_{O/A}$ é a tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa (mN.m^{-1}).

O coeficiente de espalhamento é o parâmetro físico-químico que determina a capacidade de uma fase de se espalhar sobre outra fase, dando origem a um filme líquido. Esse parâmetro é de grande importância para vários processos industriais onde o espalhamento de uma fase sobre a outra se faz necessária, a exemplo do tratamento de água oleosa por flotação. No caso das espumas, em especial as micro-espumas, o coeficiente de espalhamento é um parâmetro muito importante pois determina em que forma a fase contaminante já mobilizada poderá ser transportada através da matriz do subsolo. O coeficiente de espalhamento ($S_{O/A}$) pode ser calculado pela da Equação 3, derivada da Equação 2 de Young.

$$S_{O/A} = \gamma_A - (\gamma_O + \gamma_{O/A}) \quad (3)$$

onde, γ_A é a tensão superficial da fase aquosa (mN.m^{-1}); e γ_O é a tensão superficial da fase oleosa (mN.m^{-1}).

De acordo com a equação 3, para uma gota de óleo se espalhar sobre a superfície de uma bolha é necessário que o coeficiente de espalhamento ($S_{O/A}$) seja positivo. Para tal, a tensão superficial da fase aquosa (γ_A) tem de superar a soma entre a tensão superficial da fase oleosa (γ_O) e a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa ($\gamma_{O/A}$). A partir dessa equação verifica-se que formulações capazes de reduzir significativamente a tensão superficial da fase aquosa devem, a princípio, inibir o espalhamento da fase contaminante sobre a superfície das bolhas.

2.2 - Interações entre o contaminante e os constituintes do subsolo

A escolha da técnica de remediação mais adequada depende, essencialmente, do tipo e da natureza geológica do subsolo, e da natureza, concentração e estado físico em que se encontra o agente contaminante (RULKENS *et al.*, 1998).

Dentre os parâmetros mais importantes referentes à matriz do subsolo encontram-se o conteúdo de areias e argilas, a distribuição de tamanho das partículas e a quantidade de substâncias húmicas presentes. O grau de contaminação de um subsolo pode ser avaliado tomando-se por base o volume de contaminante, a área superficial impactada e a profundidade alcançada pela contaminação.

Exemplos de técnicas de remediação de LFNAs incluem: volatilização, solubilização, mobilização, biodegradação, entre outras. Não obstante, deve-se considerar que a remediação pode ser obtida não só através de técnicas capazes de remover o contaminante do subsolo, mas também através do uso de técnicas de imobilização, capazes de isolar a área contaminada de forma a evitar o espalhamento da contaminação.

Estudos desenvolvidos por LAMBERT (1967) mostraram que a adsorção de contaminante na matriz do subsolo depende da quantidade de matéria orgânica presente. KARICKHOFF *et al.* (1979) avaliaram a adsorção de compostos organo-clorados e hidrocarbonetos aromáticos em sedimentos de rios e lagos. Os resultados revelaram que a capacidade de adsorção estava diretamente relacionada ao conteúdo da fase orgânica originalmente presente nos sedimentos e na área superficial total do sedimento.

2.2.1 – ESTRUTURA MACROSCÓPICA DO MEIO POROSO

Todas as propriedades macroscópicas de um dado meio poroso são de alguma forma influenciadas pela estrutura dos poros. Dentre os parâmetros diretamente associados à estrutura dos poros destacam-se a porosidade e a permeabilidade. A mobilidade de um dado fluido também depende indiretamente da estrutura do meio poroso.

A porosidade (ϕ_p) representa a fração volumétrica vazia em um dado meio poroso. Na prática existem dois tipos distintos de poros, aqueles que estão conectados a outros poros, e poros não conectados, sendo que esses últimos não contribuem para o transporte de massa (DULLIEN, 1992).

Diferentes métodos podem ser utilizados para determinar a porosidade de um meio poroso. Na presente tese foi utilizada a medida direta do volume de água retida no interior dos poros (V_p). Para tal, deve-se inicialmente determinar o volume total do meio poroso (V_T) e então, submetê-lo a vácuo e depois permitir a entrada lenta e gradual da fase líquida que ocupará os espaços vazios dos poros. A porosidade do meio poroso poderá ser então calculada a partir da razão entre V_p e V_T .

A permeabilidade (k), também chamada de permeabilidade específica, é o termo utilizado para expressar a condutividade hidráulica de um dado meio poroso. A unidade de permeabilidade mais utilizada é o Darcy. Um dado material poroso terá a permeabilidade equivalente a um Darcy se um diferencial de pressão igual a uma atmosfera produzir uma vazão de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ em um líquido de viscosidade equivalente a 1 cP ($10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) através de uma seção transversal de área igual a 1 cm^2 e comprimento igual a 1 cm.

A equação de Darcy (Equação 4), permite calcular a permeabilidade de um dado meio poroso desde que a vazão do fluido seja suficientemente baixa, unidirecional e em estado permanente (DULLIEN, 1992).

$$k = \left(\frac{Q}{A}\right) \cdot \left(\frac{L}{\Delta P}\right) \cdot \mu \quad (4)$$

onde, μ é a viscosidade absoluta (cP); k é a permeabilidade do meio poroso (Darcy); ΔP é o diferencial de pressão através do meio poroso (atm); L é o comprimento do meio poroso (cm); A é a área da seção transversal do meio poroso (cm^2); e Q é a vazão do fluido ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

A equação de Darcy pode ser utilizada tanto para líquidos quanto para gases, desde que o Número de Darcy Reynolds (N_{D-R}) seja inferior a 10. O Número de Darcy Reynolds é definido por:

$$N_{D-R} = \frac{V \cdot d \cdot \rho_L}{\mu \cdot \phi_p} \quad (5)$$

onde, V é a velocidade de fluxo ($\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$); d é o diâmetro da partícula utilizada no recheio da coluna (L); ρ_L é a massa específica da fase líquida ($\text{L} \cdot \text{T}^{-3}$); e ϕ_p é a porosidade.

Não obstante, para sistemas compressíveis, a exemplo das espumas, é ainda necessário corrigir a expansão volumétrica da fase gasosa ao longo da sua passagem através do meio poroso.

Em estado permanente, a mobilidade média (λ_M) de um fluido através de um dado meio poroso é definida como a razão entre a velocidade superficial e o gradiente de pressão (DULLIEN, 1992), sendo dada por:

$$\lambda_M = \frac{Q/A}{\Delta P/L} \quad (6)$$

A partir da mobilidade média (Darcy/cP) é possível definir a mobilidade relativa (λ_R) de um sistema mais complexo como uma espuma (λ_E), em relação à uma fase líquida como a água (λ_A), $\lambda_R = \lambda_E / \lambda_A$.

2.2.2 - MOLHABILIDADE DO MATERIAL PARTICULADO PRESENTE NO SUBSOLO

Na literatura especializada é possível encontrar citações sobre técnicas de determinação da molhabilidade de partículas (VALDIVIEZO *et al.*, 1997; SUBRAHMANYAM *et al.*; 1999; LUCAS e OLIVEIRA, 2001). No entanto, em sua maioria essas técnicas são baseadas em medidas indiretas da molhabilidade, a exemplo dos métodos amplamente difundidos de penetração capilar, desenvolvido por WASHBURN (1921), e de compactação de partículas em tabletes, desenvolvido por ZOGRAFI e TAM (1976). Em ambas as técnicas, as partículas são compactadas com o objetivo de formar uma estrutura porosa compacta. O método de penetração capilar envolve a compactação das partículas em um pequeno capilar que é então parcialmente imerso em uma fase líquida de densidade e tensão superficial conhecidas. A ascensão ou depressão da fase líquida no interior do capilar é medida e utilizada para o cálculo do ângulo de contato médio empregando-se a equação de Laplace. Muitos são os erros associados, não só devido a problemas de homogeneidade durante o processo de compactação das partículas mas, também, devido à reorganização das partículas durante o processo de posicionamento da frente líquida no interior do capilar.

Na técnica de medida sob a forma de tabletes esses problemas são consideravelmente menores devido a consolidação das partículas em uma única estrutura. Uma vez compactadas sob a forma de tablete procede-se a determinação do ângulo de contato utilizando-se uma das técnicas regulares tais como o método da gota. Não obstante, essa técnica também apresenta imprecisões associadas principalmente a mudanças na forma, na rugosidade e na composição química da superfície das partículas durante o processo de compactação dos tabletes.

SIEBOLD (1997) utilizou a técnica de ascensão capilar baseada na Equação 7, também conhecida como equação de Washburn, para determinar a molhabilidade de partículas hidrofílicas de sílica e carbonato de cálcio em diferentes solventes. Apesar dos

resultados terem se mostrado promissores, essa técnica não pode ser empregada para a determinação de partículas hidrofóbicas, com ângulo de contato superior a 90°. Outra limitação dessa técnica é a dificuldade em se estabelecer a abertura média entre os poros, uma vez que esse parâmetro depende da geometria, da distribuição de tamanho, e do nível de compactação das partículas presentes na coluna.

$$h^2 = \frac{R_D^2}{R_S} \cdot \frac{\gamma_L \cdot \cos \theta_p}{2 \cdot \eta} \cdot t \quad (7)$$

onde,

h é a altura da frente de líquido na coluna, cm;

R_D é o raio capilar médio hidrodinâmico, cm;

R_S é o raio capilar médio hidrostático, cm;

γ_L é a tensão superficial da fase líquida, dyn.cm⁻¹ (mN.m⁻¹);

η é a viscosidade da fase líquida, g.cm⁻¹.s⁻¹ (Poise);

θ_p é o ângulo de contato médio das partículas;

t é o tempo, s.

Devido às dificuldades encontradas pelas técnicas de determinação direta do ângulo de contato, outras técnicas ditas indiretas foram exaustivamente estudadas. A técnica de flutuação sobre um filme líquido foi empregada por MARMUR *et al.* (1986) para classificar produtos particulados de diferente hidrofiliicidade. Nesse método, ajusta-se a tensão superficial da fase líquida de forma que todas as partículas a serem avaliadas se mantenham suspensas na interface gás-líquido. Em seguida uma massa conhecida de partículas é espalhada sobre a interface gás-líquido e inicia-se à redução da tensão superficial da fase líquida. À medida que a tensão superficial é reduzida algumas partículas começam a mergulhar na fase líquida. Anota-se então a massa ou número de partículas remanescente na interface gás-líquido. A molhabilidade das partículas obtida por este técnica não é um valor absoluto mas, na realidade, uma distribuição de valores. Dois parâmetros podem ser obtidos a partir do emprego dessa técnica: A tensão superficial crítica, que corresponde à tensão superficial para a qual a maior massa ou número de partículas afundam na fase líquida, e a tensão superficial máxima, que equivale à tensão superficial para a qual nenhuma partícula permanece suspensa na fase líquida. Como fase líquida utiliza-se comumente água destilada e adições lentas de metanol ou etanol para alterar a tensão superficial. Apesar desse método apresentar boa reprodutibilidade ele apresenta a limitação de só poder ser utilizado para partículas hidrofílicas com tensão superficial na faixa compreendida entre 20 e 72 mN.m⁻¹.

As técnicas de sedimentação volumétrica utilizadas por OMENYI *et al.* (1981) e

VARGHA-BUTLER *et al.* (1985) estão baseadas no princípio de agregação das partículas quando em solução. Essa técnica considera que somente as forças de atração de van der Waals atuam quando partículas idênticas encontram-se dispersas no seio de uma fase líquida pura. Assim sendo, as interações entre as partículas são governadas pela energia livre de colisão do sistema, de forma que quando o volume de sedimentação atinge um valor máximo considera-se que a tensão superficial das partículas é equivalente à tensão superficial da fase líquida para a qual as mesmas encontram-se dispersas. Sob o ponto de vista teórico essa técnica é somente válida para líquidos puros; contudo, na prática utilizam-se misturas de líquidos para a obtenção da faixa de tensão superficial desejada. Assim sendo, os valores advindos dessa técnica não podem ser considerados como quantitativos tendo em vista a existência de outras forças de interação além das forças de van der Waals.

Uma das principais limitações da técnica de sedimentação volumétrica é a dificuldade de experimentação quando as partículas são finamente divididas, a exemplo de partículas nanométricas. Nesse caso, a velocidade de sedimentação é muito baixa, sendo afetada de forma significativa pelos movimentos de convecção térmica.

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 tomando por base a sua aptidão em absorver ou adsorver compostos polares ou apolares sob a forma de vapor. Fica evidente que essa técnica é essencialmente qualitativa pois o grau de absorção/adsorção depende não só da energia superficial das partículas mas também, de muitas variáveis tais como, tamanho e morfologia das partículas, e estrutura interna dos poros.

GOOD *et al.* (1958) desenvolveram uma técnica de medição indireta do ângulo de contato das partículas baseada no calor gerado durante o processo de imersão das partículas em uma fase líquida. Esse método requer o conhecimento da área superficial das partículas, e que não existam outras variáveis envolvidas, a exemplo da solubilização parcial das partículas. LI e NEUMANN (1996) mostraram que essa técnica fornece apenas resultados relativos ou semi-quantitativos, uma vez que o ângulo de contato depende da temperatura.

Via de regra, as técnicas indiretas de determinação do ângulo de contato de partículas são muito trabalhosas e de difícil correlação. Além disso, muitas dessas técnicas são utilizadas somente para fins de controle de processos industriais de fabricação e variam de acordo com o tipo de indústria e da aplicação pretendida para a partícula em questão.

Dessa forma, é difícil associar os valores quantificados pelas medidas indiretas com a tradicional definição de ângulo de contato.

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

A balança de Langmuir também pode ser utilizada para determinar o ângulo de contato de partículas monodispersas, distribuídas de forma homogênea sobre a interface líquido-vapor. O princípio dessa técnica baseia-se no monitoramento da pressão superficial, enquanto é realizada uma lenta compressão das partículas. Quando a área superficial atinge o seu valor crítico, as partículas encontram-se em condição de máximo empacotamento sobre a superfície da fase líquida e qualquer redução adicional da área superficial provocará o deslocamento de algumas partículas para cima ou para baixo das demais partículas. A partir do cálculo da energia livre necessária para deslocar essas partículas é possível determinar o ângulo de contato tanto em condição de aproximação (*advancing*) quanto em condição de afastamento (*receding*). Infelizmente, essa técnica só é válida para sistemas com geometria bem definida e de preferência monodispersos.

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) tem se tornado uma ferramenta muito útil na determinação do ângulo de contato de partículas isoladas. O procedimento empregado nessa técnica envolve a fixação de uma partícula representativa na ponta da sonda (*cantilever*) do microscópio de força atômica, utilizando-se um adesivo inerte. Essa sonda modificada é então utilizada para a realização de medidas de interação com uma micro-bolha. A distância de equilíbrio a partir da qual a partícula é atraída em direção à bolha é utilizada para o cálculo geométrico do ângulo de contato em condição de aproximação. O ângulo de contato em condição de afastamento é determinado a partir da força necessária para remover a partícula do contato com a micro-bolha. A exemplo das demais técnicas aqui apresentadas, essa técnica é extremamente trabalhosa e depende do conhecimento da geometria da partícula. Além disso, é fundamental que a partícula utilizada seja realmente representativa do conjunto de partículas existentes na amostra a ser avaliada (DUCKER *et al.*, 1994).

BACHMANN *et al.* (2000) apresentaram uma técnica bastante simples para a determinação do ângulo de contato de partículas do solo. Essa técnica consiste em adicionar, de forma homogênea, 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 de-ionizada são cuidadosamente adicionadas sobre o filme de partículas aderido à fita

adesiva. O ângulo de contato das partículas é, então, medido utilizando-se o método da gota e um sistema composto por um microscópio contendo uma escala micrométrica. Ensaios foram realizados com solos de diferentes molhabilidades e com diferentes faixas de tamanho de partícula. Segundo BACHMANN *et al.*, os valores de ângulo de contato observados apresentaram elevada reprodutibilidade e boa correlação com os valores esperados. O efeito do tamanho das partículas mostrou ser pouco significativo para cortes de partículas abaixo de 100 μm . Não obstante, estudos anteriores conduzidos por DECKER (1999) mostraram que a rugosidade, a vibração e a visualização da linha de contato podem interferir de forma significativa no valor medido de ângulo de contato pelo método da gota.

2.3 - Espumas

As espumas podem ser definidas como a mistura de uma fase líquida e uma fase gasosa na qual a fase gasosa está recoberta por um filme líquido. Para melhor entender o processo de formação e quebra das espumas é necessário compreender a diferença existente entre uma monocamada gás/líquido e o filme que separa as bolhas. Uma monocamada gás/líquido é formada por uma superfície única, com espessura pouco maior do que uma simples molécula do surfatante enquanto que o filme que separa as bolhas apresenta duas superfícies separadas por muitos nanômetros de espessura sendo portanto, muito mais espessa do que uma monocamada gás/líquido.

Em geral, as espumas são estruturas termodinamicamente instáveis cujas paredes são formadas por dois filmes superficiais quase planos e paralelos. Ao sistema formado por esses dois lados do filme interfacial dá-se o nome de “lamela”. No ponto onde três ou mais bolhas se tocam a lamela torna-se côncava em direção à célula de gás, dando origem ao que se chama comumente de “Borda de Plateau” ou “Triângulo de Gibbs” (ROSEN, 1989), Figura 4.

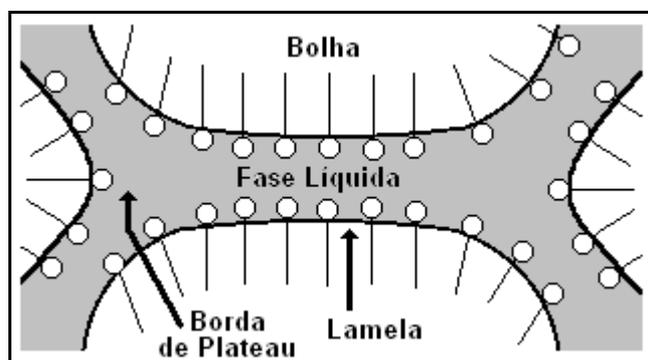


Fig. 4 – Estrutura simplificada de uma espuma aquosa segundo ROSEN (1989).

Na figura 5 são apresentados três diferentes estruturas de espumas. A estrutura esférica (a) é típica de espumas “molhadas e frescas”. Neste caso o conteúdo de fase líquida supera 20% em volume e as bolhas mantêm a sua forma esférica. À medida que o processo de drenagem continua, forma-se uma estrutura de transição do tipo colméia (b) que culmina em uma estrutura poliédrica (c). Na estrutura poliédrica o volume da fase gasosa é tão elevado que as bolhas deformam mutuamente sua forma original.

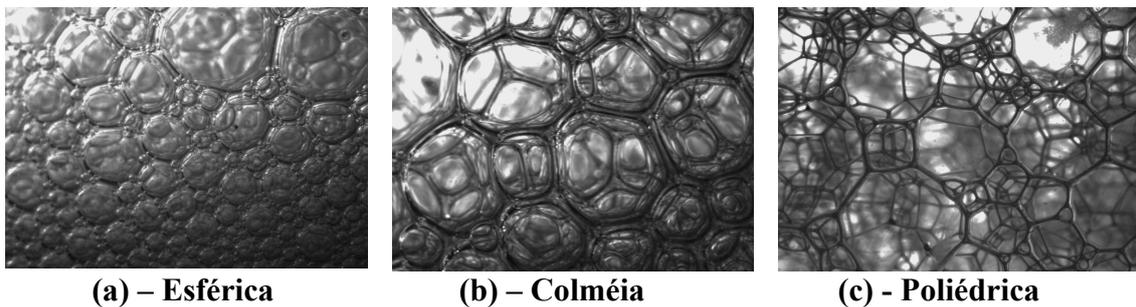


Fig. 5 - Diferentes estruturas de espumas (OLIVEIRA, 2001).

As espumas também podem ser classificadas de acordo com a sua estabilidade. As espumas que se quebram de forma contínua e cujo tempo de vida não excede alguns minutos são chamadas de “espumas instáveis” ou “transientes”. Por outro lado, espumas que são capazes de se manter estáveis por longos intervalos de tempo são chamadas de “espumas metaestáveis”.

2.3.1 - MECANISMO DE GERAÇÃO DE ESPUMAS

Durante o processo de geração de espumas, o incremento de área superficial (ΔA) é proporcional à quantidade de trabalho (W) empregada e à tensão superficial do sistema gás/líquido ($\gamma_{g/l}$). Assim sendo, a redução da tensão superficial por meio da adição de agentes surfatantes tende a aumentar a quantidade de espumas gerada.

A capacidade de geração de espumas de um dado sistema gás/líquido é definida como sendo o volume máximo de espuma que pode ser gerado a partir de um dado volume de gás e de solução de surfatante. Esse valor depende ainda de outros fatores, incluindo a velocidade de geração, a composição e concentração do agente surfatante, e a presença de eletrólitos.

A tensão superficial depende da concentração de surfatante na interface gás-líquido até que a CMC é atingida. Acima desse ponto, quantidades adicionais do surfatante ficarão dispersas na fase líquida sob a forma de micelas. Isso significa que a concentração de máxima capacidade de geração de espumas deve, por princípio, se localizar próximo à CMC do agente surfatante. Todavia, outros fatores podem, na prática, afetar o processo de geração de espumas e, em muitos casos, a concentração de máxima capacidade de geração de espumas se localiza ligeiramente acima da CMC. Deve-se considerar que o processo de geração de espumas é um processo dinâmico que envolve o deslocamento das moléculas do surfatante do seio da solução para a interface gás-líquido. Dessa forma, a maior disponibilidade de moléculas de surfatante, mesmo sob a forma de micelas, tende a auxiliar na geração das espumas.

As espumas podem ser geradas por diferentes métodos que podem ser classificados em métodos contínuos, ou em batelada. Os métodos em batelada estão baseados na produção de um simples volume de espuma, e não permitem que o processo atinja a condição de estado estacionário, uma vez que as condições de geração estão mudando continuamente ao longo do processo de geração. A maioria dos métodos de geração de espumas utilizados em laboratório são em batelada, e estão baseados na agitação mecânica, ou no borbulhamento de gás através de uma solução de surfatante contida em uma célula de reduzido volume. As espumas produzidas nestas condições exibem uma larga distribuição de tamanho de bolha e um elevado valor de diâmetro médio. Em geral, essas espumas são menos estáveis do que àquelas produzidas em processos contínuos.

Tendo em vista que as espumas são sistemas instáveis, a sua distribuição de tamanho de bolha está em contínuo processo de modificação ao longo do tempo, tornando a sua medição uma tarefa bastante difícil. Vários autores (SEBBA, 1985; KILBANE *et al.*, 1997; SHAH *et al.*, 2001) tem estudado a estabilidade de espumas preparadas em condição de laboratório, utilizando métodos de agitação mecânica e borbulhamento. Para tal, utilizam técnicas de captura de imagem em diferentes intervalos de tempo logo após a geração das espumas.

DE VRIES (1972) e LONGE (1989) mostraram ser possível determinar a distribuição do tamanho de bolha de espumas utilizando-se uma superfície transparente de vidro, negligenciando-se as distorções causadas pelo contato das bolhas com a superfície plana.

Os métodos de geração contínua apresentam como vantagem o preparo de espumas com características controladas. Os métodos de agitação mecânica e de borbulhamento podem ser adaptados de forma a gerar espumas de forma contínua. Na presente tese foram adotados dois métodos contínuos de geração de espuma, um baseado no emprego de agitação mecânica, utilizando um misturador coloidal em linha e outro, baseado na passagem contínua de gás através de uma placa porosa encapsulada, com abertura de poros entre 40 μm e 70 μm , onde um volume conhecido de solução surfatante era continuamente injetado e distribuído sobre essa placa porosa. Esse último método foi empregado para a geração de espumas regulares, constituídas, essencialmente, por bolhas de diâmetro compreendido entre 100 μm e 1000 μm , enquanto que o primeiro método foi empregado para a geração de micro-espumas constituídas por bolhas de diâmetro entre 10 μm e 100 μm .

A quantidade de moléculas de surfatante adsorvidas na interface gás/líquido pode ser calculada utilizando-se a equação de Gibbs (Equação 8) onde, $d\gamma$ é a variação da tensão superficial devido à presença do surfatante, Γ_i é a concentração em excesso do surfatante e $d\mu_i$ é a variação de potencial químico do surfatante.

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (8)$$

Em condição de equilíbrio temos, $d\mu_i = R.T.d \ln a_i$ (9)

onde a_i é a atividade do surfatante i na fase aquosa.

Assim sendo, $d\gamma = -R.T.\sum_i \Gamma_i .d \ln a_i$ (10)

Para soluções diluídas contendo apenas um componente que afeta a variação de γ , a atividade do surfatante está diretamente relacionada com a sua concentração na interface gás/líquido,

$$d\gamma = -R.T.\Gamma.d \ln C_s \quad (11)$$

onde, $d\gamma$ é a variação da tensão superficial devido a presença do surfatante (mN.m^{-1}), $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Γ é a concentração de excesso do surfatante (mol.m^{-2}) e C_s é a concentração molar do surfatante na solução aquosa (mol.m^{-3}).

Em temperatura constante temos,

$$\Gamma = -\frac{1}{R.T} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C_s} \right)_T \quad (12)$$

ou,

$$\Gamma = -\frac{1}{2,303.R.T} \left(\frac{d\gamma}{d \log C_s} \right)_T \quad (13)$$

Dessa forma, pode-se calcular Γ a partir da variação de tensão superficial observada quando da adição desse à solução aquosa, até que a CMC seja atingida. Finalmente, de posse de Γ podemos ainda calcular a área ocupada por cada molécula do surfatante na interface gás/líquido (A_s), em angstroms quadrado, por meio da Equação 14 a seguir.

$$A_s = \frac{10^{20}}{\Gamma.N} \quad (14)$$

onde, N é o Número de Avogadro ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas).

2.3.2 – IMPORTÂNCIA DO TEMPO DE RELAXAMENTO MICELAR

O tempo de vida de uma micela é um parâmetro muito importante para vários processos tecnológicos relacionados com detergência, adsorção molecular e formação de espumas. Por definição, o tempo de relaxamento micelar é o tempo necessário para que uma micela se dissocie em monômeros. O tempo de relaxamento micelar caracteriza a resposta de um sistema surfatante, quando submetido a mudanças de pressão, de temperatura ou de concentração (SHAH *et al.*, 2001).

Nas soluções de surfatantes em concentrações acima da CMC, as moléculas do surfatante podem estar sob a forma de monômeros ou agregadas formando micelas. As micelas são sistemas dinâmicos que estão em constante dissociação e formação. A formação das micelas está intimamente associada à hidrofobicidade da cadeia carbônica do surfatante em contato com as moléculas de água. Considera-se que a agitação térmica dos monômeros presentes nas micelas colabore para a dissociação da mesma.

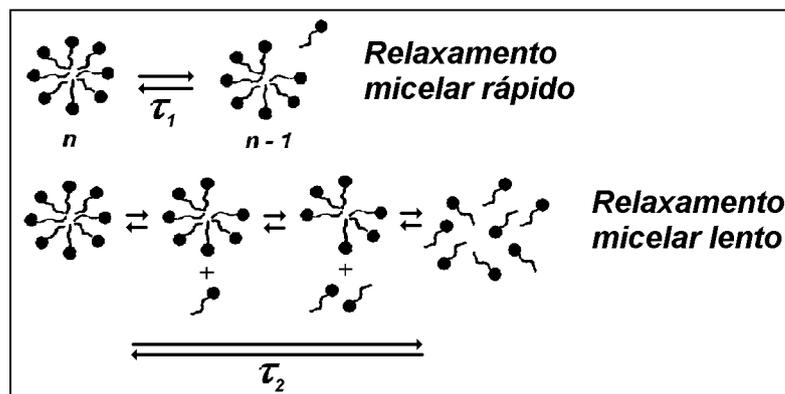


Fig. 6 – Processos de relaxamento micelar (SHAH *et al.*, 2001).

Na realidade existem duas etapas de relaxamento micelar nas soluções constituídas por surfatantes iônicos, Figura 6, sem contar com a etapa adicional de relaxamento ocasionada pela mudança na estrutura geométrica das micelas. A primeira etapa, τ_1 , é relativamente rápida, levando cerca de 10^{-6} s a 10^{-5} s. Essa etapa é caracterizada pela troca de monômeros entre a micela e o seio da solução surfatante. Por outro lado, a segunda etapa, τ_2 , é significativamente mais lenta envolvendo intervalos de tempo que podem variar de 10^{-3} s a até alguns segundos. Essa etapa envolve a completa dissociação ou formação da micela. Devido a sua maior magnitude τ_2 é utilizado para estimar o tempo de vida de uma micela (t_m) de acordo com a Equação 15 (SHAH, 1998).

$$t_m = n \cdot \tau_2 \quad (15)$$

onde, n é o número de monômeros agregados na micela.

2.3.3 - MECANISMOS ENVOLVIDOS NA QUEBRA DE ESPUMAS

A estabilidade de uma espuma está relacionada à resistência das suas bolhas ao processo de quebra. As espumas são sistemas termodinamicamente instáveis e cuja energia superficial tende a decrescer naturalmente (HÉDREUL e FRENS, 2001).

Os principais mecanismos responsáveis pela quebra das espumas são a drenagem gravitacional das lamelas e a difusão de gás das bolhas menores em direção as bolhas maiores. Devido à maior espessura das lamelas, as espumas mais “molhadas” tendem a ser mais estáveis do que as espumas mais “secas”.

A estabilidade de uma espuma, em condição estática, é comumente quantificada através do seu tempo de meia-vida ($T_{0,5}$) ou seja, o tempo necessário para que metade do volume original da espuma seja destruído.

Outro método, proposto por BIKERMAN (1973), para a quantificação da estabilidade das espumas consiste em borbulhar um determinado volume de gás através de uma dado volume de solução de surfatante (V_s) a uma taxa de V_g/t (mL/s), onde V_g é o volume de gás borbulhado e t é o tempo de borbulhamento necessário para que o volume de espuma (v) atinja valor constante ou seja, atinja a condição de equilíbrio. BIKERMAN demonstrou que a relação $v.t/V_g$ é praticamente independente da taxa V_g/t , e pode ser utilizada para descrever a estabilidade de uma dada espuma em condição de equilíbrio.

Durante o processo de geração de espumas a força inercial (F_i), resultante das forças de cisalhamento e de turbulência, é contra-balanceada pela força (tensão) superficial (F_s) das bolhas. O Número de Weber (We) é o parâmetro que descreve a razão entre essas duas forças, sendo dado por:

$$We = \frac{F_i}{F_s} = \frac{\rho_G \cdot D_B \cdot V_B^2}{\gamma_A} \quad (16)$$

onde, ρ_G é a massa específica da fase gasosa; D_B é o diâmetro das bolhas; e V_B é a velocidade das bolhas.

A redução do diâmetro das bolhas implica em aumento na energia livre superficial e, portanto, é um processo termodinamicamente desfavorável. Durante esse processo, a pressão interna das bolhas se opõe às forças hidrodinâmicas impostas. Para bolhas esféricas de raio r e sendo γ a tensão superficial gás/líquido, a diferença entre a pressão interna e externa das bolhas (ΔP) é dada por:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma_A}{r} \quad (17)$$

Para bolhas não-esféricas, a pressão diferencial através da interface curva das bolhas é dada pela equação de Young-Laplace, onde r_1 e r_2 são os principais raios de curvatura da interface da bolha:

$$\Delta P = \gamma_A \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (18)$$

Tomando por base a Equação 18, verifica-se que a pressão interna da bolha excede a pressão hidrodinâmica média da fase líquida que a circunda. Este excesso de pressão (ΔP) é diretamente proporcional à tensão superficial e inversamente proporcional ao raio da bolha. Dessa forma, quanto maior a tensão superficial, maior é a pressão interna da bolha. A presença do agente surfatante age de forma a baixar a tensão superficial inibindo, assim, o processo de difusão de gás entre as bolhas. Para um dado fluido de tensão superficial conhecida, a pressão interna será maior no interior das bolhas menores. Desta forma, numa espuma constituída por bolhas de diferentes tamanhos, existirá uma tendência natural para a transferência de gás através do filme interfacial das bolhas menores para as bolhas de maior tamanho.

$$\Delta P_{12} = \Delta P_1 - \Delta P_2 = 2 \cdot \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (19)$$

onde, R_1 e R_2 são, respectivamente, o raio da bolha menor e da bolha maior.

À medida que o gás se difunde através das lamelas, as bolhas menores se tornam cada vez menores e mais curvas e, por conseqüência, aumenta a sua pressão interna, favorecendo a continuidade do processo de difusão. Não obstante, com a redução de tamanho ocorre também a redução da área superficial total das bolhas retardando-se, assim, o processo de difusão.

Um melhor empacotamento das moléculas do agente surfatante na interface das bolhas tende a reduzir a taxa de difusão da fase gasosa e, conseqüentemente, aumenta a estabilidade das bolhas. Todavia, devemos ter em mente que os filmes que constituem as lamelas são monocamadas expandidas com elevada razão entre área superficial e número de moléculas de surfatante adsorvidas. Dessa forma, esses filmes, especialmente aqueles formados por surfatantes iônicos, não são exemplos de bom empacotamento molecular e, por isso, não são capazes de impedir de forma eficiente a difusão da fase gasosa.

A tendência à formação de espumas de uma solução de surfatante pode ser enormemente modificada pela presença de outro agente com atividade superficial, usualmente chamado de co-surfatante.

A adição do agente co-surfatante altera a estrutura de empacotamento molecular na interface gás/líquido, podendo aumentar a estabilidade da espuma. A adição de álcoois

lineares de cadeia intermediária à solução de surfatante eleva a viscosidade do filme interfacial, retardando a drenagem das lamelas e assim, aumenta a estabilidade da espuma. Por outro lado, a adição de álcoois de cadeia curta ou ramificada atrapalha o empacotamento molecular na interface gás/líquido e, portanto, acelera o processo de difusão de gás através das lamelas, levando a redução da estabilidade da espuma.

Na maioria dos casos, os agentes co-surfatantes mais efetivos para aumentar a estabilidade das espumas são constituídos por compostos polares, geralmente com baixa solubilidade em água, com o grupamento orgânico apresentando, aproximadamente, o mesmo tamanho de cadeia do agente surfatante. SHARMA *et al.* (1984) mostraram que a adição de n-dodecanol a uma solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) eleva, sensivelmente, a estabilidade da espuma gerada.

ROSEN (1981) mostrou que quando a espessura do filme lamelar atinge valores da ordem de 5 nm a 10 nm a sua ruptura pode ocorrer espontaneamente. Dois fatores estão envolvidos na drenagem da fase líquida retida nas lamelas: a força da gravidade e a tensão superficial gás/líquido.

A gravidade é a principal responsável pela drenagem das lamelas em espumas com elevado conteúdo de fase líquida, também chamadas de espumas “molhadas”. Essas espumas apresentam lamela bastante espessa e conseqüentemente, a influência da tensão superficial é pouco pronunciada.

Nas espumas com pouco conteúdo de fase líquida, também chamadas de espumas “secas”, o principal fator associado a drenagem das espumas é a tensão superficial visto que a espessura das lamelas é muito reduzida.

A taxa de drenagem gravitacional nas espumas “molhadas” é fortemente influenciada pela viscosidade da fase líquida contida no interior das lamelas. Nesse sentido, o aumento da viscosidade da fase líquida tende a retardar a drenagem das lamelas e por conseguinte, eleva a estabilidade das espumas.

À medida que o processo de drenagem avança, as lamelas se tornam menos espessas e o volume líquido remanescente no interior das lamelas passa a interagir fortemente com as moléculas do surfatante adsorvidas, em monocamadas orientadas, na superfície externa das lamelas. As forças de orientação das moléculas do surfatante são transmitidas através da lamela, causando a polarização das sucessivas camadas de moléculas de água. Em filmes de espessura da ordem de 100 nm, a viscosidade aparente da água confinada nas lamelas é cerca de duas vezes superior à viscosidade normal da

água, enquanto que em filmes com 20 nm de espessura, a viscosidade aparente da água ultrapassa cinco vezes a viscosidade normal da água (ROSEN, 1981).

Conforme mencionado anteriormente, para bolhas não-esféricas a pressão diferencial através da interface curva das bolhas é dada pela equação de Young-Laplace, Equação 18. A partir dessa equação verifica-se que quanto maior é a curvatura na região da borda de Plateau, maior é o diferencial de pressão entre o interior da lamela e da borda de Plateau. Dessa forma, a fase líquida contida no interior da lamela é forçada na direção da borda de Plateau, causando a drenagem da lamela.

Ainda tomando-se por base a Equação 18, quanto maior a tensão interfacial gás/líquido, maior será a pressão sobre as faces da lamela e, por conseguinte, maior será a taxa de drenagem da lamela.

No entanto, em muitos casos o processo de drenagem das lamelas não leva necessariamente à ruptura das bolhas uma vez que as forças de repulsão elétrica associadas a porção polar dos surfatantes iônicos presentes nas lamelas podem retardar, ou mesmo impedir, a continuidade desse processo. Essas forças foram primeiramente estudadas por Derjaguin que as chamou de “*Disjoining Forces*” (ROSEN, 1989). As moléculas dos surfatantes iônicos tendem a se acomodar na lamela de forma que a sua parte hidrofílica e polar fique orientada para a fase aquosa aprisionada e a sua porção hidrofóbica fique orientada para a fase gasosa das bolhas. Como as porções polares apresentam a mesma carga elétrica, ocorre uma repulsão natural entre as mesmas, retardando o processo de drenagem das lamelas. A magnitude dessa força de repulsão varia inversamente com o quadrado da distância que separa as porções polares do surfatante iônico. Quando a repulsão da dupla camada elétrica iguala as forças de afinamento da lamela, o processo de drenagem cessa e uma condição de equilíbrio é atingida. A espessura da lamela nessa condição de equilíbrio dependerá não só das características da porção polar do surfatante mas, também, da presença de eletrólitos na solução aquosa. A presença de pequenas quantidades de sais na solução aquosa tende a comprimir a dupla camada elétrica do filme lamelar e provocar a redução da sua espessura de equilíbrio.

O efeito da reologia do filme interfacial gás/líquido sobre a estabilidade das espumas ainda não está completamente compreendido. No entanto, considera-se que a estabilidade de uma espuma também esteja associada à elasticidade do filme interfacial que envolve as bolhas. Dessa forma, quando a viscosidade do filme interfacial é muito baixa ou muito elevada, a elasticidade do filme superficial é reduzida e conseqüentemente, a espuma produzida é pouco estável.

Acredita-se que para evitar a quebra da espuma seja necessário que o filme interfacial apresente um determinado nível de elasticidade, de forma a que qualquer esforço de compressão ou distensão aplicado seja rapidamente compensado pelas forças de restauração.

Quando uma lamela é distendida ocorre um incremento de área superficial, o que leva a uma redução momentânea na concentração do agente surfatante adsorvido na interface gás/líquido. Essa redução da concentração de surfatante acarreta, por sua vez, um aumento da tensão interfacial na região distendida. Este comportamento, também conhecido como efeito de Gibbs, resulta em uma maior resistência por parte do filme interfacial à esforços adicionais que possam levar a uma nova distensão desse filme. Devido ao gradiente de tensão gerado entre a região distendida e o restante da lamela, moléculas do agente surfatante adsorvidas no filme interfacial tenderão a migrar para a região distendida, ajudando a re-estabelecer a condição original da região distendida.

O tempo necessário para alcançar um novo equilíbrio depende do tipo e da concentração do agente surfatante presente na lamela. Essa dependência em relação ao tempo é chamada de efeito Marangoni, e é mais significativa quando a concentração de agente surfatante é baixa. Dessa forma, à medida que a concentração de surfatante aumenta o efeito Marangoni tende a ser menos importante para a estabilidade das espumas.

A elasticidade do filme interfacial depende essencialmente da concentração e das características do agente surfatante. Em concentrações muito diluídas, o gradiente de tensão superficial é, em geral, muito pequeno e insuficiente para se opor a uma distensão adicional da lamela, o que eventualmente pode levar a sua ruptura. Por outro lado, em concentrações muito elevadas de surfatante (muito acima da CMC), a grande reserva de moléculas de surfatante em solução pode impedir que o filme interfacial experimente mudanças significativas de tensão, levando a uma redução da elasticidade do filme e portanto, a uma menor estabilidade da espuma.

Outros dois fatores também podem aumentar a estabilidade das espumas: a repulsão eletrostática entre os dois lados do filme superficial que compõem a lamela, e a elevada pressão osmótica devido à elevada concentração de contra-íons no filme líquido.

ROSEN (1981) mostrou que, para surfatantes iônicos, a repulsão elétrica entre a porção iônica das moléculas adsorvidas nos dois lados do filme líquido tem um papel muito importante na estabilização de espumas “secas” com espessura de filme inferior a 200 nm. Nesse caso, a repulsão entre as duplas camadas elétricas impede uma maior

aproximação entre os dois filmes superficiais que compõem a lamela determinando um retardo na drenagem da lamela e por conseguinte, um significativo aumento na estabilidade da espuma. A intensidade da repulsão elétrica depende da concentração e da estrutura do surfatante, e da valência do íon associado.

Da mesma forma, a adição de um eletrólito à solução surfatante causa a compressão das duplas camadas elétricas e a redução da repulsão mútua entre elas, acarretando em aumento da taxa de drenagem da lamela e assim, a redução da estabilidade da espuma.

Conforme visto anteriormente, a estabilidade das bolhas é significativamente influenciada pela concentração e natureza da solução surfatante. Nesse sentido, para as bolhas serem estáveis, as monocamadas produzidas precisam ser fluidas e elásticas. A adição de eletrólitos multivalentes à solução surfatante tende a conferir maior rigidez às monocamadas e portanto, uma menor estabilidade das bolhas.

A temperatura pode afetar tanto a capacidade de geração de espuma como a estabilidade da espuma gerada. O efeito da temperatura sobre as espumas varia significativamente, de acordo com o tipo de agente surfatante utilizado na sua geração. SHAH (1981) observou um incremento na capacidade de geração de espumas com o aumento da temperatura.

A solubilidade dos surfatantes não-iônicos é fortemente afetada pela temperatura, podendo levar a mudanças na estrutura de empacotamento das moléculas surfatantes adsorvidas no filme interfacial que envolve as bolhas e, conseqüentemente, alterando a estabilidade da espuma em questão.

Com o aumento da temperatura, diminui a viscosidade da solução surfatante retida no interior das lamelas, acelerando a sua drenagem. A elevação da temperatura também aumenta a agitação térmica no interior das lamelas, causando uma maior instabilidade dos filmes interfaciais e aumentando a probabilidade de ruptura das bolhas que constituem a espuma.

Uma vez que a espuma é composta por uma mistura de gás e solução surfatante, o processo de evaporação acontece espontaneamente quando a mesma é colocada em contato com o ar. Nesse sentido, o aumento da temperatura eleva a taxa de evaporação, acarretando a redução da espessura das lamelas, especialmente daquelas mais expostas ao contato com o ar. O processo de evaporação provoca ainda o aumento da concentração do surfatante em alguns pontos localizados, levando à perda de

elasticidade da lamela e, conseqüentemente, reduzindo a sua estabilidade (SHAH, 1981).

Alguns dos materiais presentes no subsolo são capazes de adsorver moléculas de surfatante enquanto a espuma flui através da matriz do subsolo, reduzindo a concentração do surfatante e a estabilidade da espuma. Algumas partículas presentes no solo são ainda capazes de agir como agentes anti-espumantes. Em sua maioria, essas partículas são constituídas por material hidrofóbico finamente dividido.

DIPPENAAR e HARRIS (1978, 1982a, 1982b) mostraram que o efeito das partículas sobre a estabilidade das espumas está associado à mudanças na elasticidade do filme superficial que delimita as lamelas. Dentre os materiais estudados por DIPPENAAR e HARRIS encontram-se partículas de carvão mineral, de enxofre coloidal e de quartzo recoberto com material hidrofóbico.

Na Figura 7 está ilustrado o mecanismo de quebra de espumas por partículas hidrofóbicas proposto por DIPPENAAR e HARRIS (1978). Quando partículas hidrofóbicas são colocadas em contato com um filme aquoso, elas podem se espalhar ou entrar nesse filme. Em ambos os casos, é causada uma deformação na curvatura do filme interfacial e, por conseguinte, a fase aquosa interna ao filme tenderá a se afastar das partículas, aumentando a velocidade de drenagem do filme até que uma nova situação de equilíbrio seja estabelecida, ou o filme seja rompido. A quebra do filme interfacial ocorrerá quando do encontro das duas linhas interfaciais que o delimitam (figura 7D).

Dessa forma, a presença de partículas hidrofóbicas no filme interfacial tende a aumentar a velocidade de quebra de espumas não só devido ao incremento da velocidade de drenagem das lamelas mas, também, devido à antecipação do encontro das duas linhas interfaciais que delimitam a lamela, o que significa a sua imediata ruptura. Tomando por base esse mecanismo, podemos concluir que o tamanho, a forma e a hidrofobicidade das partículas sejam variáveis importantes no processo de quebra das espumas.

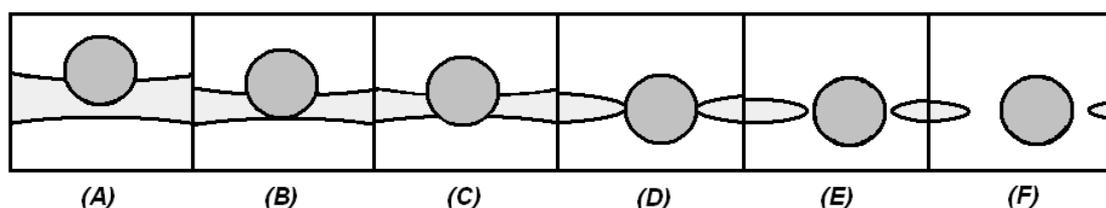


Fig. 7 - Mecanismo de quebra de um filme gás-líquido por partículas hidrofóbicas.

LIVSHITS e DUDENKOV (1965) foram os primeiros a observar que partículas hidrofóbicas finas (0,2 μm a 0,5 μm) e com ângulo de contato acima de 90° eram capazes de quebrar espumas. Posteriormente, AVEYARD e CLINT (1995) observaram que micropartículas esféricas de vidro (46 μm), tratadas com octadecil-tricloro-silano (OTS) e ângulo de contato superior a 93°, tendiam a elevar a velocidade de quebra das espumas regulares.

BINKS e LUMSDON (2000) mostraram que partículas hidrofóbicas muito finas (0,1 μm) são capazes de reduzir o volume inicial de espuma produzida em testes de agitação manual, utilizando-se solução de surfatante contendo 10 mM de SDS. Essas partículas foram preparadas a partir de partículas esféricas de sílica tratadas com dimetil-dicloro-silano. BINKS e LUMSDON mostraram ainda que a magnitude do efeito destrutivo dessas partículas dependia do pH inicial da solução de surfatante. Para valores de pH superiores a 12 esse efeito, praticamente, desaparecia devido à alterações químicas na superfície das partículas.

KULKARNI *et al.* (1977) observaram que a presença de partículas hidrofílicas também eleva a velocidade de quebra das espumas regulares, e creditaram esse comportamento a aptidão dessas partículas em adsorver as moléculas de surfatante presentes no filme interfacial das bolhas, deixando o filme mais instável e portanto, mais propenso ao processo de quebra.

MYSELS *et al.* (1959) estudaram o processo de drenagem do filme interfacial e o mecanismo de quebra das bolhas a partir do comportamento de filmes de sabão produzidos e mantidos em posição vertical. Eles observaram que enquanto o filme interfacial é suficientemente espesso, a drenagem do filme interfacial obedece a equação:

$$d^2 \cdot t = \frac{4 \cdot \eta \cdot z}{\rho_L \cdot g} \quad (20)$$

onde, d é a espessura do filme na distância z a partir do topo do filme (cm); ρ_L é a massa específica da fase líquida presente no interior do filme ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$); g é a aceleração da gravidade ($980,66 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$); η é a viscosidade da fase líquida ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); e t é o tempo (s).

DIPPENAAR (1982a) estudou o efeito de partículas hidrofóbicas de diferentes tamanhos na estabilidade de espumas regulares, utilizando o mesmo dispositivo experimental proposto por MYSELS *et al.* (1959) e conduzindo ensaios complementares de geração de espumas através de agitação manual. DIPPENAAR propôs que por analogia e partindo de um mesmo volume inicial de espuma, gerada no teste de agitação manual, a Equação 20 poderia ser simplificada dando origem à equação:

$$d^2 . t = c \quad (21)$$

A Equação 21 revela que partículas maiores tendem a quebrar o filme interfacial mais rapidamente do que as partículas menores, uma vez que a quebra do filme interfacial só ocorre quando a sua espessura atinge valores inferiores ao diâmetro da partícula.

DIPPENAAR (1982a) observou ainda que o tempo necessário para a quebra das bolhas é inversamente proporcional ao número de partículas presentes. Os resultados obtidos nos ensaios em filmes líquidos mostraram boa correlação com outros resultados obtidos a partir de ensaios de geração de espumas por agitação manual, utilizando-se partículas hidrofóbicas de diâmetro médio entre 4 µm e 400 µm.

2.4 - Emprego de espumas regulares na remediação de solos

As espumas são, via de regra, um excelente meio para o controle da mobilidade de fluidos injetados em meios porosos e, por isso, têm sido muito utilizadas nos processos de recuperação melhorada de petróleo. Conforme já mencionado, um dos principais limitantes à utilização de surfatantes na remediação de solos é o risco de espalhamento da contaminação devido à possibilidade de mobilização descontrolada da fase contaminante. Por esse motivo as espumas apresentam um elevado potencial de utilização na remediação de solos contaminados com LFNA's pois, não apenas servem como veículo para a injeção do surfatante mas, também, minimizam as chances de espalhamento da contaminação. Outras vantagens relacionadas ao emprego das espumas são: o aumento da área de contato entre a fase aquosa contendo a formulação surfatante e a fase contaminante; a possibilidade de servirem como veículo para o fornecimento de oxigênio e nutrientes, essenciais para a etapa final de biorremediação.

Na prática, existem muitas diferenças entre o emprego de espumas na recuperação melhorada de petróleo e o seu uso como técnica de remediação de solos. As

operações de recuperação melhorada de petróleo ocorrem geralmente em elevadas profundidades, e em rochas consolidadas, onde é possível a injeção da espuma sob elevada pressão. No caso da remediação de subsolos, a profundidade raramente ultrapassa 10 m, e a matriz porosa não se apresenta consolidada, tornando proibitiva a injeção da espuma sob elevada pressão.

Enquanto que na recuperação melhorada de petróleo o objetivo principal é a mobilização da fase oleosa, na remediação de subsolos os objetivos são a mobilização e a solubilização da fase contaminante e o fornecimento de oxigênio e nutrientes para a etapa final de biorremediação (CHOWDIAH *et al.*, 1998).

A escolha da formulação surfatante mais adequada para uma operação de remediação depende de vários fatores tais como: o potencial de perda de surfatante por precipitação, ou adsorção na matriz do subsolo (HUANG e CHANG, 2001); a perda da capacidade de geração de espumas devido à formação de emulsão com a fase contaminante; e a pressão mínima necessária para a injeção da espuma nas condições de vazão estabelecidas. De um ponto de vista prático deve-se procurar restringir a pressão de injeção a no máximo 22 kPa para cada metro de profundidade, de forma que a pressão de injeção não supere o peso do solo no ponto de injeção da espuma (HOLM, 1968).

Outra característica importante para o desempenho de uma espuma é a sua estabilidade. MARSDEN e KHAN (1966) mostraram que a propagação de espumas através de meios porosos com diâmetro de poro inferior ao diâmetro das bolhas se dá por meio de sucessivos processos de deformação ou coalescência e posterior regeneração das bolhas. Trabalhos posteriores desenvolvidos por SHARMA *et al.* (1984, 1985, 1986), utilizando meios porosos e micro-modelos, corroboraram o estudo de MARSDEN e KHAN (1966). Segundo SHARMA *et al.*, mudanças na concentração do surfatante e a presença de sais e agentes co-surfatantes podem alterar de forma significativa o gradiente de pressão gerado pela passagem da espuma através do meio poroso, uma vez que esses fatores afetam diretamente a estabilidade da espuma.

MINNSIEX (1974) mostrou, em ensaios de laboratório usando meios porosos, que a viscosidade aparente da espuma decresce à medida que o seu conteúdo de fase gasosa aumenta. Também foi observado que a estabilidade das espumas aumenta com a viscosidade da sua fase aquosa.

CHOWDIAH *et al.* (1998) conduziram estudos de geração de espumas aquosas em placas porosas e constataram que o tamanho das bolhas tende a crescer com o aumento do conteúdo de fase gasosa da espuma. Também foram conduzidos ensaios em

diferentes meios porosos, com espumas de baixa estabilidade e de elevado conteúdo de fase gasosa ($> 90\%$ v/v), tendo sido observada uma significativa redução no gradiente de pressão com o aumento do conteúdo de fase gasosa da espuma. Os mesmos autores também constataram que o gradiente de pressão através do meio poroso depende não só da viscosidade relativa das espumas mas também, da sua estabilidade. Nesse sentido, espumas muito estáveis geram elevados gradientes de pressão visto que o processo de passagem através do meio poroso exige a deformação ou a coalescência das bolhas, e a sua posterior regeneração.

Um dos principais limitantes do uso de espumas como técnica de remediação de LFNA's é a pressão mínima necessária para a sua injeção na matriz do subsolo. As espumas apresentam uma tensão crítica de cisalhamento (P_{min}) que tem de ser superada para que possam começar a fluir. ROSEN (1981) indicou que a tensão crítica de cisalhamento de uma espuma em um dado meio poroso é diretamente proporcional à tensão superficial da solução de surfatante, inversamente proporcional ao tamanho das bolhas, e proporcional aos fatores geométricos que, por sua vez, dependem do tamanho e forma dos poros, da compressibilidade do gás, e da molhabilidade do meio poroso.

SMITH e ZHANG (2001) mostraram que o gradiente de pressão gerado pela injeção de espumas regulares com elevado conteúdo de fase gasosa no meio poroso é fortemente afetado pelo sentido do fluxo de propagação. Foi observado que o gradiente de pressão em fluxo descendente é, via de regra, inferior ao observado em fluxo ascendente. Os autores atribuem esse comportamento ao processo de quebra das espumas, permitindo a separação das fases. Como no fluxo ascendente a velocidade da fase gasosa é muito superior à velocidade da fase líquida, ocorre a inundação do meio poroso, dificultando a passagem dos subseqüentes volumes de espuma. Por outro lado, no fluxo descendente, a velocidade das fases líquida e gasosa é praticamente a mesma, gerando um gradiente de pressão menor do que o observado no fluxo ascendente. Uma das implicações das observações de SMITH e ZHANG é que parte do contaminante mobilizado ou solubilizado pelo processo de injeção de espumas poderá ser deslocado para maiores profundidades no subsolo.

2.5 - Emprego de micro-espumas na remediação de subsolos

Devido à característica instável das lamelas, torna-se muito difícil transportar uma espuma através de dutos sem que a mesma sofra alterações significativas nas suas propriedades geométricas. Esse comportamento explica, em parte, porque as espumas

regulares não são muito empregadas nas operações de remediação de solos contaminados com LFNAs. Nesse sentido, as micro-espumas surgem como alternativa tecnológica capaz de contornar o problema de estabilidade inerente às espumas regulares. As micro-espumas são comumente chamadas em inglês de “*Colloidal Gas Aphrons*” ou simplesmente de CGAs. Devido ao tamanho diminuto das suas bolhas e ao maior conteúdo de fase líquida, as micro-espumas são bastante estáveis em condição de escoamento e apresentam propriedades coloidais que facilitam o seu transporte em dutos.

SEBBA (1971) foi o primeiro a estudar as propriedades e identificar nichos de aplicação para as micro-espumas. As micro-espumas são geradas a partir de soluções surfatantes e são suficientemente estáveis para o seu preparo em condições de superfície, e posterior transporte através de dutos até o seu local de injeção no subsolo.

As micro-espumas diferem das espumas regulares não só quanto a sua estrutura geométrica mas também, em termos das suas propriedades reológicas. As espumas são essencialmente um sistema gás-líquido-gás onde finas lamelas líquidas circundam uma estrutura poliédrica que encapsula a fase gasosa. As micro-espumas exibem um conteúdo muito superior de fase líquida ao redor das bolhas e são caracterizadas por diminutas bolhas praticamente esféricas. SEBBA (1982) descreveu as micro-espumas como constituídas por micro-bolhas com diâmetro predominante entre 25 μm e 50 μm . LONGE (1989) mostrou uma faixa mais ampla de diâmetros, entre 10 μm e 130 μm , com uma maior concentração de micro-bolhas na faixa entre 50 μm e 60 μm .

Trabalho posterior desenvolvido por CHAPHALKAR *et al.* (1993) revelou que as micro-espumas podem atingir diâmetros de até 300 μm . Deve-se considerar que o tamanho das micro-bolhas depende não só da composição da solução aquosa em termos de salinidade e do tipo e concentração do agente surfatante mas, também, da razão volumétrica entre as fases líquida e gasosa, e do meio de cisalhamento empregado para a geração das micro-bolhas.

Por questões geométricas o empacotamento máximo teórico possível para espumas regulares e micro-espumas constituídas por bolhas esféricas de mesmo tamanho é de 74% em volume. Quando o conteúdo de fase gasosa excede esse limite, as bolhas começam a se deformar, originando uma forma poliédrica. A compressão das bolhas gera um aumento significativo na velocidade de drenagem das lamelas e, conseqüentemente, torna a espuma menos estável. Na Figura 8 está ilustrada a estrutura de uma espuma regular e de uma micro-espuma.

A estabilidade de uma micro-espuma, conforme definida por LONGE (1989), é a capacidade das suas bolhas em resistir a mudanças de tamanho e de conteúdo de fase líquida. Isso é, uma micro-espuma estável deve ser capaz de manter a mesma distribuição de tamanho de bolha e se manter uniformemente dispersa na fase líquida durante um determinado intervalo de tempo. Essa definição difere enormemente daquela das espumas regulares, segundo a qual a estabilidade está intrinsecamente associada a resistência à ruptura das lamelas.

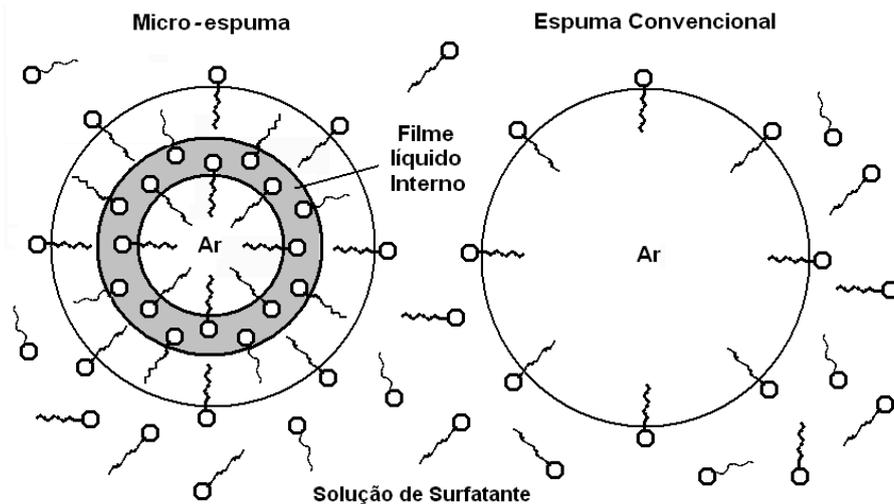
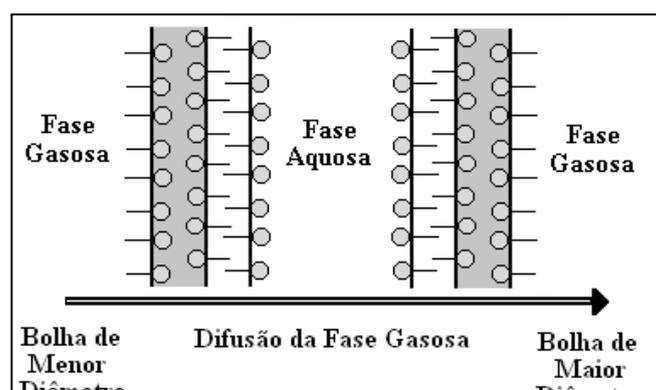


Fig. 8 - Estrutura de uma espuma regular e de uma micro-espuma, segundo SEBBA (1971).

Devido a diferença de densidade entre as fases, as micro-bolhas que compõem as micro-espumas são submetidas às forças de flutuação capazes de levar à segregação das fases com a conseqüente redução da estabilidade das micro-espumas. Nesse sentido, para garantir a integridade das micro-espumas faz-se necessário mantê-las sob agitação, de forma a evitar-se que as suas micro-bolhas ascendam para o topo da fase líquida e, simultaneamente, ocorra a drenagem do filme que as separa. Este processo, também conhecido como “*creaming*”, é o principal mecanismo de desestabilização das micro-espumas.

Segundo SEBBA (1987), para a difusão da fase gasosa de uma micro-bolha para outra é necessário transpor um total de três filmes: os filmes que revestem as bolhas e o filme



lamelar constituído pela fase aquosa. Dessa forma, a fase gasosa precisa transpor um total de seis superfícies, até alcançar uma outra micro-bolha (Figura 9).

Fig. 9 – Processo de difusão da fase gasosa entre micro-bolhas, SEBBA (1971).

Uma bolha de ar em água pura pode ser considerada com sendo uma cavidade envolvida por água. Quando moléculas de surfatante estão presentes na água, qualquer cavidade produzida na água gera uma interface gás-líquido onde as moléculas do surfatante tendem a se adsorver. No caso das micro-espumas, as micro-bolhas apresentam um filme líquido interno, além do filme interfacial externo que as circunda. Devido à intensificação das forças de ligação de hidrogênio, as moléculas de água retidas no filme líquido interno apresentam propriedades específicas que as diferenciam das moléculas de água presentes no seio da solução de surfatante.

O recobrimento da micro-bolha de micro-espuma por várias monocamadas de surfatante retarda a sua coalescência, uma vez que reduz o momento de choque causado pela colisão entre micro-bolhas. Na prática, para a coalescência de duas micro-bolhas é necessária a ruptura de seis interfaces estabilizadas pelo agente surfatante. Além disso, micro-espumas produzidas a partir de surfatantes iônicos apresentam carga superficial capaz de causar repulsão elétrica entre as micro-bolhas e, assim, impedir a aproximação entre as mesmas.

SEBBA (1985) observou que, da mesma forma que nas espumas regulares, o processo de coalescência das micro-espumas envolve a difusão de gás das bolhas menores para as bolhas maiores devido a diferença de pressão interna entre as mesmas. Todavia, SEBBA observou que a difusão de gás entre as bolhas cessa quando as bolhas menores atingem tamanhos da ordem de poucos micrômetros. No final do processo de difusão, as bolhas maiores ficam revestidas pelas bolhas menores, aumentando a sua resistência mecânica e, por conseguinte, aumentando a sua estabilidade. Não obstante, na medida que as micro-bolhas crescem em tamanho, aumentam as forças de flutuação. Quando as forças de flutuação ultrapassam as forças de dispersão, tem-se início o processo de “*creaming*” que levará a coalescência da micro-espuma.

Na indústria mineral as micro-espumas podem ser utilizadas para flotar partículas, íons e compostos hidrofóbicos presentes em soluções aquosas. A atuação das micro-espumas na flotação desses materiais se dá por diferentes mecanismos. Partículas eletricamente carregadas podem ser flotadas utilizando-se micro-espumas com carga elétrica de sinal oposto. Nesse caso, ocorre atração elétrica entre a superfície das partículas e a interface das micro-bolhas. Por outro lado, partículas hidrofóbicas podem ser capturadas da

solução aquosa devido a sua afinidade pela superfície das micro-bolhas.

Na remediação de solos contaminados com LFNAs, as micro-espumas podem ser utilizadas tanto para a mobilização e solubilização da fase contaminante como, também, para o fornecimento de oxigênio necessário para o processo de biorremediação em solos de elevada profundidade.

LONGE (1989) mostrou que as micro-espumas são mais eficientes na remoção de compostos orgânicos de solos contaminados do que as soluções aquosas na mesma concentração de agente surfatante. Trabalhos desenvolvidos posteriormente por ROY *et al.* (1992, 1995a) corroboraram os resultados obtidos por LONGE, e mostraram ainda que a eficiência de remoção de LFNAs pela injeção de micro-espumas é cerca de 3 a 4 vezes superior à obtida pela simples injeção de água.

ROY *et al.* (1995a) observaram que o diâmetro das micro-bolhas depende da concentração de surfatante presente na solução aquosa durante a geração da micro-espuma. Desta forma as micro-espumas preparadas em concentrações de surfatante abaixo da CMC tendem a apresentar diâmetro de bolha maior do que aquelas geradas em concentrações superiores a CMC. Foi também observado que em concentrações de surfatante muito acima da CMC o tamanho das micro-bolhas tende a um valor constante. Os mesmos autores observaram ainda que, para os surfatantes iônicos, o aumento da salinidade tende a reduzir o tamanho das micro-bolhas geradas devido a redução da tensão superficial, da CMC e da repulsão elétrica entre as moléculas do surfatante adsorvidas nas monocamadas. No entanto, foi observado que para os surfatantes não-iônicos o efeito da salinidade praticamente não afeta o tamanho das micro-bolhas geradas.

CHAPHALKAR *et al.* (1993) prepararam micro-espumas com diferentes tipos de agentes surfatantes e observaram que micro-espumas preparadas com surfatantes não-iônicos são capazes de incorporar um maior volume de fase gasosa. Os autores justificaram este comportamento com base na menor repulsão entre as micro-bolhas geradas permitindo assim uma maior proximidade entre as mesmas.

Estudos em coluna desenvolvidos por ROY *et al.* (1995b) mostraram diferenças de eficiência entre os processos de remediação de LFNAs (leves) por injeção de micro-espumas, solução surfatante e água, quando operando em diferentes sentidos de escoamento vertical. Os autores observaram que, independente do sentido de injeção, a micro-espuma mostrou sempre maior eficiência do que os demais processos de injeção.

2.6 - Estabilidade das micro-espumas

A eficiência do processo de remediação química por meio da injeção de micro-espumas depende de vários fatores dentre os quais destacam-se aqueles capazes de afetar a estabilidade da micro-espuma.

As micro-espumas, assim como as espumas regulares, são sistemas termodinamicamente instáveis e, portanto, tendem a coalescer após um determinado intervalo de tempo. Dentre as diferenças entre as micro-espumas e as espumas regulares destacam-se o menor diâmetro das bolhas e o maior conteúdo de fase líquida das micro-espumas.

Nas micro-espumas, especialmente naquelas com elevado teor de fase líquida ($> 35\%$ v/v), as bolhas apresentam geometria praticamente esférica e um considerável volume de solução surfatante separando as mesmas. Essas características conferem às micro-espumas uma maior estabilidade, visto que, além de outros fatores, permitem uma melhor acomodação das bolhas, reduzindo assim a probabilidade de coalescência.

Por outro lado, nas espumas regulares as bolhas encontram-se deformadas, devido ao elevado conteúdo de fase líquida, formando estruturas poliédricas e dando origem as lamelas e bordas de Plateau.

Conforme já discutido anteriormente, a pressão diferencial (ΔP) através de uma interface curva devido à ação da tensão superficial de uma dada solução surfatante é descrita pela equação de Laplace. Segundo essa equação, à medida que as lamelas se tornam mais planas, devido a redução do conteúdo de fase líquida, a sua pressão interna aumenta, gerando um diferencial de pressão entre essa porção e o bordas de Plateau. Dessa forma, a fase líquida retida no interior das lamelas é drenada em direção às bordas de Plateau.

À medida que o conteúdo de fase interna diminui, as lamelas se tornam cada vez mais finas. O afinamento das lamelas favorece o processo de difusão da fase gasosa do interior das bolhas menores para o interior das bolhas maiores, esse processo causa perturbações no filme interfacial podendo ocasionar a sua ruptura e por conseqüência, a coalescência das bolhas. Segundo ROSEN (1989) quando o filme interfacial atinge uma espessura crítica da ordem de 5 nm a 10 nm, o processo de ruptura das bolhas ocorre espontaneamente sem a necessidade de agentes externos.

O conceito clássico de estabilidade definido para espumas regulares, com tamanho de bolha acima de 100 µm e conteúdo de fase gasosa superior a 85% v/v, não se aplica às micro-espumas. A estabilidade das espumas regulares pode ser quantificada pelo parâmetro tempo de meia-vida ($T_{0,5}$). O tempo de meia-vida de uma espuma regular equivale ao tempo necessário para reduzir o seu volume inicial à metade. Como o conteúdo de fase líquida nas espumas regulares é relativamente pequeno, pode-se considerar que, em grande parte, a redução de volume da espuma esteja associada ao processo de ruptura das bolhas.

No caso das micro-espumas, a sua estabilidade é definida tomando-se por base a sua capacidade em resistir a mudanças na distribuição de tamanho de bolhas e no conteúdo de fase líquida. VIDRINE (1999) definiu o tempo de meia-vida ($T_{0,5}$) da micro-espuma como sendo o tempo necessário para que o volume inicial de fase líquida presente na micro-espuma seja reduzido à metade. De acordo com essa definição, o tempo de meia-vida da micro-espuma depende, essencialmente, das condições hidrodinâmicas capazes de determinar a taxa de drenagem da fase líquida e não da taxa de ruptura das bolhas. Na prática, no entanto, não é possível garantir que as micro-bolhas se mantenham estáveis ao longo de todo o processo de drenagem visto que a estabilidade das micro-espumas depende fortemente do grau de afastamento entre as bolhas.

Devido ao seu tamanho muito reduzido as micro-bolhas podem ser consideradas como sendo esferas rígidas e, portanto, pode-se utilizar a equação de Stokes (22) para estimar a sua velocidade de flutuação (V_f).

$$V_f = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot \Delta\rho}{9 \cdot \mu} \quad (22)$$

onde, $\Delta\rho$ é a diferença entre a massa específica da fase aquosa e da gasosa presente no interior das micro-bolhas ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); μ é a viscosidade absoluta da fase aquosa ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$); r é o raio da micro-bolha (cm); e g é a aceleração da gravidade ($980,66 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$).

Como a velocidade de flutuação das micro-bolhas está diretamente associada ao seu tamanho, pode-se concluir que quanto maior for o tamanho das bolhas maior será a velocidade de drenagem da fase líquida e portanto, menor será o tempo de meia-vida da micro-espuma.

2.7 – Parâmetros reológicos das espumas regulares e micro-espumas

Para o correto dimensionamento de uma dada operação de remediação de subsolo é fundamental o conhecimento dos parâmetros reológicos dos fluidos injetados. As principais variáveis capazes de afetar o escoamento de espumas em capilares são: O conteúdo volumétrico de fase gasosa (Φ) e a distribuição de tamanho das bolhas. Outros parâmetros interfaciais tais como a tensão superficial e a viscosidade superficial (η_s) têm um efeito secundário sobre o escoamento das espumas apesar de serem relevantes para o mecanismo de passagem das espumas através do meio poroso.

A partir da revisão da literatura foi possível observar que a maioria dos estudos publicados não associa os parâmetros reológicos das espumas à distribuição ou, mesmo, às mudanças no tamanho das bolhas. Nesses estudos, as espumas são somente avaliadas sob o ponto de vista de uma reduzida faixa de valores de Φ ou, então, tomando por base a taxa de cisalhamento imposta durante a determinação dos parâmetros reológicos. Além disso, a maioria dos dados experimentais encontrados na literatura referem-se a espumas estabilizadas pela presença de polímeros, apesar de todos reconhecerem que a presença de material polimérico tende a aumentar a viscosidade e a característica plástica das espumas. Dentre os trabalhos mais completos encontrados na literatura destacam-se, os de KRAYNIK (1988), KHAN e ARMSTRONG (1989), ENZENDORFER *et al.* (1995) e VIDRINE (1999).

KRAYNIK (1988) estudou o escoamento de espumas regulares com elevado conteúdo de fase gasosa ($\Phi > 70\%$ v/v) em tubos transparentes de grande diâmetro e observou que em baixa vazão essas espumas se moviam como um corpo sólido escorregando pela parede dos tubos (*plug-flow*). Todavia, com o aumento da vazão, além do escorregamento, ocorria também a deformação da sua estrutura interna. A partir desses experimentos o autor concluiu que espumas regulares com elevado teor de fase gasosa apresentam plasticidade, associada à presença de uma estrutura interna deformável e por conseqüência, também apresentam tensão crítica de cisalhamento (τ_0).

KHAN e ARMSTRONG (1989) mostraram que espumas regulares com elevado conteúdo de fase gasosa ($\Phi > 85\%$ v/v) apresentam τ_0 inversamente proporcional ao tamanho das bolhas, cujo valor tende a diminuir com o tempo, devido à instabilidade das espumas regulares.

ENZENDORFER *et al.* (1995) efetuaram medições reológicas em espumas regulares contendo polímeros, utilizando um viscosímetro capilar especialmente projetado para quantificar o efeito do escorregamento. Para a interpretação dos resultados experimentais foi utilizado o método de correção de escorregamento proposto por

JASTRZEBSKI (1967), o qual se baseia no método de correção proposto por OLDROYD (1949).

VIDRINE (1999) efetuou medidas de viscosidade aparente de micro-espumas com conteúdo de fase gasosa entre 30% v/v e 72% v/v, produzidas continuamente a partir de solução aquosa contendo $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ($\approx 1,4 \text{ mM}$) de dodecil-benzeno sulfonato de sódio (SDBS). Essa concentração situa-se próximo da CMC ($\approx 1,2 \text{ mM}$ a 20° C) do SDBS. Durante as medidas de viscosidade aparente, o autor utilizou um único tubo capilar de vidro com diâmetro interno igual a 1,6 mm e comprimento total equivalente a 290 mm. Todas as medidas foram realizadas em temperatura constante igual a 28° C . Infelizmente, o autor não se preocupou em determinar o escorregamento nas paredes do capilar de vidro ou mesmo, em monitorar o conteúdo de fase gasosa e a estabilidade das micro-espumas durante o levantamento reológico. Dessa forma, os valores de viscosidade aparente obtidos não podem, a priori, ser extrapolados para outras condições de ensaio, a não ser para aquelas compreendidas na faixa de taxa de cisalhamento empregada durante a determinação dos parâmetros reológicos.

2.7.1 - CÁLCULO DA VELOCIDADE DE ESCORREGAMENTO

Durante o escoamento de uma espuma ao longo de um capilar, a vazão volumétrica observada (q_{obs}) pode ser considerada como sendo igual ao somatório das vazões volumétricas da porção da espuma que foi efetivamente submetida ao cisalhamento (q_{verd}) e do escorregamento da espuma sobre as paredes do capilar (q_{esc}):

$$q_{obs} = q_{verd} + q_{esc} \quad (23)$$

Multiplicando a Equação 23 pela razão $8/D$ e dividindo pela área transversal do capilar obtém-se:

$$\left(\frac{8.U_{média}}{D} \right)_{obs} = \left(\frac{8.U_{média}}{D} \right)_{verd} + \left(\frac{8.U_{esc}}{D} \right)_{esc} \quad (24)$$

onde, U_{esc} é a velocidade de escorregamento da espuma sobre a parede do capilar, D é o diâmetro do capilar, e $U_{média}$ é a velocidade média da espuma ao longo do capilar.

O termo $(8.U_{média}/D)_{verd}$, também conhecido como “taxa de cisalhamento verdadeira”, representa a taxa de cisalhamento Newtoniana ($n = 1$) que depende somente da tensão de cisalhamento na parede (τ_{pc}), e não do diâmetro do capilar.

Por outro lado, o termo $(8.U_{esc}/D)_{esc}$ representa a taxa de cisalhamento Newtoniana associada ao escorregamento da espuma sobre a parede do capilar. Esse termo necessita ser conhecido e aplicado na Equação 24 para a obtenção da taxa de cisalhamento verdadeira (γ_{verd}). Para se determinar o valor nominal da velocidade de escorregamento da espuma em um dado capilar, é necessário fazer algumas simplificações, tais como aquelas propostas por MOONEY (1931), OLDROYD (1949), e JASTRZEBSKI (1967).

Tomando por base a Equação 24, MOONEY (1931) considerou que a velocidade de escorregamento fosse somente função da tensão de cisalhamento nas paredes do capilar:

$$U_{esc} = \beta \cdot \tau_{pc} \quad (25)$$

onde β é o coeficiente de escorregamento. A partir das Equações 24 e 25 obtém-se:

$$\left(\frac{8.U_{média}}{D} \right)_{obs} = \left(\frac{8.U_{média}}{D} \right)_{verd} + \frac{8 \cdot \beta \cdot \tau_{pc}}{D} \quad (26)$$

No entanto, OLDROYD (1949), JASTRZEBSKI (1967), HELLER e KUNTAMUKKULA (1987), e ENZENDORFER et al. (1995) mostraram que a consideração utilizada por MOONEY (Equação 26) não é válida para fluidos com estrutura macroscópica, tais como lamelas e espumas. Para esses fluidos a velocidade de escorregamento depende não só da tensão de cisalhamento nas paredes do capilar mas também do diâmetro interno do capilar, de acordo com a equação:

$$U_{esc} = \frac{\beta_c}{D} \cdot \tau_{pc} \quad (27)$$

onde β_c é o coeficiente de escorregamento modificado. A partir das Equações 24 e 27 obtém-se:

$$\left(\frac{8.U_{média}}{D} \right)_{obs} = \left(\frac{8.U_{média}}{D} \right)_{verd} + \frac{8 \cdot \beta_c \cdot \tau_{pc}}{D^2} \quad (28)$$

Para a determinação do coeficiente de escorregamento a partir da Equação 28, deve-se traçar o termo $(8.U_{média}/D)_{obs}$ versus o inverso do quadrado do diâmetro do capilar para

diferentes valores de tensão de cisalhamento. Utilizando-se esse procedimento obtém-se uma linha reta cuja inclinação dividida por $(8.\tau_{pc})$ equivale ao coeficiente de escorregamento modificado, β_c .

É importante destacar que, para uma dada tensão de cisalhamento, a extrapolação dos resultados, considerando-se um capilar de diâmetro infinito ($D \rightarrow \infty$), equivale a tornar o efeito do escorregamento desprezível ($(8.\beta_c.\tau_{pc}/D^2) \rightarrow 0$). Nesse caso, a taxa de cisalhamento observada equivale à taxa de cisalhamento verdadeira.

2.7.2 - CÁLCULO DA ESPESSURA DO FILME DE ESCORREGAMENTO

JASTRZEBSKI (1967) teceu algumas considerações geométricas para a estimativa da espessura do filme líquido responsável pelo escorregamento de espumas em capilares, conforme ilustrado na Figura 10. Inicialmente foi considerado um filme Newtoniano com viscosidade constante (μ) e cuja espessura (δ) fosse uma função inversa do diâmetro do capilar para uma dada tensão de cisalhamento. Dessa forma, reduzindo-se o diâmetro do capilar, a espessura do filme de escorregamento tenderia a crescer, mantida a mesma tensão de cisalhamento. Essa última constatação foi validada, posteriormente, pelo trabalho de KRAYNIK (1988), onde foi observado que a maior parte da fase líquida presente em uma espuma está situada nas bordas de Plateau, região onde as lamelas de duas ou mais bolhas se encontram, e onde a interface gás-líquido apresenta maior curvatura. Por analogia, pode-se considerar que diminuindo o diâmetro do capilar, aumenta-se a sua curvatura e por conseguinte, as bordas de Plateau situadas na parede desse capilar devem apresentar um maior conteúdo de fase líquida. Considerando-se que a velocidade de escorregamento seja igual à velocidade local tomada no limite interno da camada de escorregamento, obtém-se:

$$U_{esc} = \frac{\beta_c \cdot \tau_{pc}}{D} = \frac{\delta(D - \delta) \cdot \tau_{pc}}{\mu \cdot D} \quad (29)$$

$$\beta_c = \frac{\delta(D - \delta)}{\mu} \quad (30)$$

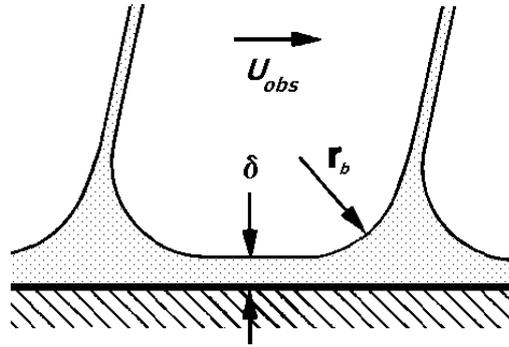


Fig. 10 - Filme de escorregamento em tubo capilar, segundo o modelo proposto por JASTRZEBSKI (1967).

Finalmente, considerando-se que a espessura do filme de escorregamento seja desprezível quando comparada ao diâmetro do capilar ($\delta \ll D$), obtém-se a equação:

$$\beta_c \cong \frac{\delta \cdot D}{\mu} \quad (31)$$

2.7.3 - MODELO DE POTÊNCIA

No presente trabalho procurou-se adotar o modelo de potência a fim de descrever o comportamento reológico das micro-espumas quando submetidas ao escoamento no viscosímetro capilar. Esse modelo apresenta como principal vantagem a sua simplicidade, sendo amplamente empregado na indústria para descrever o comportamento reológico de fluidos pseudo-plásticos, sendo representado pela equação:

$$\tau = K \cdot \gamma^n \quad (32)$$

onde, K e n são, respectivamente, os índices de consistência e de comportamento.

Cumprе destacar que para o cálculo dos índices K e n deve ser considerada a taxa de cisalhamento verdadeira, ou seja, após a sua correção devido ao escorregamento das micro-espumas ao longo das paredes do viscosímetro capilar.

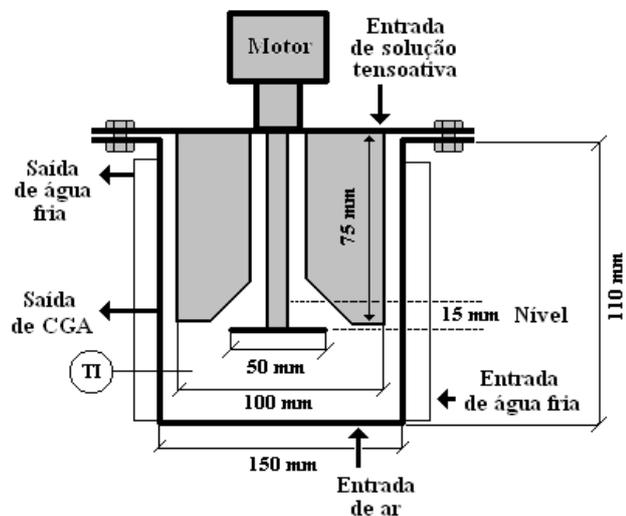
WINKLER *et al.* (1994) estudaram, em viscosímetro capilar, o comportamento reológico de espumas regulares estabilizadas com polímeros, com conteúdo de fase gasosa entre 30% v/v e 70% v/v. Para descrever o comportamento reológico dessas espumas foi utilizado o modelo de potência corrigido volumetricamente conforme descrito pela Equação 34. Esse modelo, originalmente proposto por VALKÓ e ECONOMIDES (1992), considera que espumas com diferentes conteúdos de fase gasosa devam responder da mesma forma aos esforços cisalhantes, desde que os seus respectivos fatores de expansão volumétrica (ε_s) sejam considerados. O fator ε_s é definido como sendo a razão entre o volume total de espuma (V) e o volume de fase líquida presente na espuma (V_l).

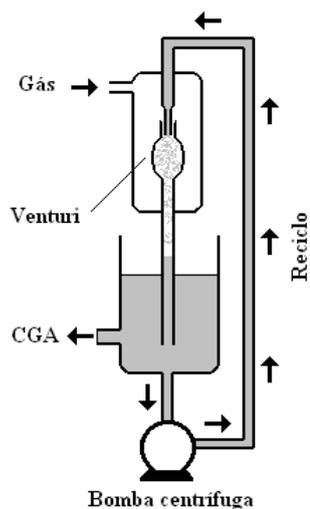
$$\varepsilon_s = \frac{V}{V_l} \quad (33)$$

$$\frac{\tau}{\varepsilon_s} = K \cdot \left(\frac{\gamma}{\varepsilon_s} \right)^n \quad (34)$$

2.8 - Equipamentos utilizados na geração de micro-espumas

A primeira concepção de equipamento para a geração contínua de micro-espumas é atribuída a SEBBA (1971). Essa concepção utiliza um tubo *Venturi* para impor ao sistema ar-solução surfatante, o cisalhamento necessário para a geração da micro-espuma. Apesar dessa concepção permitir a geração de micro-bolhas com diâmetro de até 25 μm com até 65% v/v de fase gasosa, a mesma apresentava como principais desvantagens a necessidade de reciclagem de grande parte da micro-espuma produzida (Figura 11A).





(A) – Tipo *Venturi* (1971)

(B) – Tipo *Spinning Disc* (1985)

Fig. 11 - Equipamentos desenvolvidos por SEBBA para a geração de micro-espumas.

SEBBA (1982,1985) desenvolveu uma nova concepção de equipamento para a geração de micro-espumas baseado no cisalhamento imposto por um disco rodando sob elevada velocidade, *spinning disc*, no seio da solução surfatante (Figura 11B). O princípio de geração de micro-espumas desse equipamento está baseado na formação de filmes finos durante os choques sucessivos da solução de surfatante, inicialmente depositada sobre o disco, contra as barreiras mecânicas instaladas no interior do reator. Todavia, as micro-bolhas geradas nesse tipo de equipamento não são, significativamente, menores do que aquelas produzidas no equipamento tipo *Venturi*. Diversos autores, a exemplo de CHAPHALKAR *et al.* (1993), SAVE e PANGARKAR (1994), ROY *et al.* (1995a, 1995b, 1995c), LYE e STUCKEY (1998), JARUEGI *et al.* (1998, 1999, 2000) e VIDRINE *et al.* (1999, 2000), têm desenvolvido equipamentos para a geração de micro-espumas baseados nessa última concepção desenvolvida por SEBBA (1982, 1985).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Principais reagentes utilizados

Como fase oleosa contaminante foi selecionado o n-dodecano, fabricado pela Sigma-Aldrich (EUA) com grau de pureza superior a 99,5%. A opção por esse produto baseou-se na sua baixa toxicidade e volatilidade, permitindo um manuseio seguro.

O agente surfatante escolhido foi o dodecil sulfato de sódio (SDS), fabricado pela Sigma-Aldrich (EUA) com grau de pureza superior a 99,5%. O SDS é um surfatante aniônico que vem sendo amplamente utilizado em diversas operações de remediação de solos e subsolos. Devido à sua característica aniônica, o SDS apresenta baixa tendência à adsorção eletrostática na matriz do subsolo. Outrossim, o SDS é considerado um produto biodegradável e de baixa toxicidade, quando utilizado em baixas concentrações.

Os álcoois, especialmente os de médio comprimento de cadeia, são excelentes agentes co-surfatantes tendo sido muito utilizados nos processos de remediação baseados na solubilização micelar e formação de microemulsões. A presença de álcoois favorece um melhor empacotamento molecular na interface das micelas, gerando uma significativa redução na tensão interfacial entre a fase contaminante e a solução surfatante. Com objetivo de quantificar o efeito da solubilidade dos álcoois e a sua ação co-surfatante foram selecionados dois álcoois lineares com diferentes tamanhos de cadeia carbônica, 1-propanol e 1-hexanol, ambos adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA) com grau de pureza superior a 99,9%. Na Tabela I estão indicadas algumas propriedades físicas dos reagentes utilizados.

Na matriz do subsolo é encontrada uma variedade muito grande de sais inorgânicos cuja concentração pode variar enormemente. Dentre os sais presentes em maior concentração e, portanto, com maiores chances de afetar as formulações constituídas por surfatantes iônicos, encontram-se os cloretos, sulfatos e carbonatos, de sódio, cálcio e magnésio.

A presença de eletrólitos causa a redução da CMC das formulações baseadas em surfatantes iônicos, tornando as moléculas do surfatante mais disponíveis para a formação de novas interfaces. Não obstante, as novas superfícies formadas são mais

vulneráveis à coalescência, uma vez que a repulsão elétrica entre a porção polar das moléculas surfatantes adsorvidas na superfície e no interior das lamelas é reduzida. Além disso, para as bolhas serem estáveis as monocamadas produzidas precisam ser fluídas e elásticas (efeito Marangoni). A adição de eletrólitos à solução surfatante iônica confere maior rigidez às monocamadas e, portanto, uma menor estabilidade às bolhas.

Para a realização dos estudos sobre a influência da salinidade foi escolhido o cloreto de sódio (NaCl) devido a sua abundância nas condições de sub-superfície. Conforme discutido anteriormente, o processo de injeção de espumas pode ser utilizado não só como técnica de remediação mas também, como forma de fornecer oxigênio e sais nutrientes para o processo de biorremediação. Nesse caso, faz-se necessário o conhecimento da estabilidade das espumas em presença de sais. Algumas das propriedades físicas do NaCl são apresentadas na Tabela II. Esse sal também foi adquirido da Sigma-Aldrich (EUA) com grau de pureza superior a 99,5%.

Tabela I - Propriedades físicas dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Peso molecular	Massa específica a 20°C (g.cm ⁻³)	Solubilidade em água (% p/p)	Ponto de ebulição (°C)
n-dodecano	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	170,3	0,749	imiscível	214,5
Dodecil sulfato de sódio	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	288,4	ND	0,23 (CMC)	ND
1-propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	60,1	0,804	infinita	97,5
1-hexanol	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	102,2	0,820	0,62	156,5

ND - Não determinado.

Tabela II - Propriedades físicas do cloreto de sódio utilizado.

Reagente	Fórmula	Peso molecular	Massa específica a 20°C (g.cm ⁻³)	Solubilidade em água (% p/p)
Cloreto de sódio	NaCl	58,5	2,163	35,7

3.2 - Material para o recheio das colunas e partículas finas utilizadas

Como meio para o recheio das colunas de teste foram utilizadas partículas esféricas hidrofílicas de vidro, fornecidas pela Glenn Mills Company (EUA), com distribuição de diâmetro entre 0,42 mm e 0,84 mm (20 a 35 mesh). As partículas

foram submetidas à lavagem com solução sulfocrômica, e posterior secagem em estufa antes de serem utilizadas no enchimento das colunas de teste.

Para a avaliação do efeito de partículas finas sobre a estabilidade das espumas foram selecionadas partículas hidrofílicas e hidrofóbicas, de diferentes tamanhos e comercializadas pela Degussa-Huls Company (EUA). As principais características das partículas selecionadas estão indicadas nas sub-seções a seguir.

O material Sipernat D-11[®] utilizado no presente trabalho é composto de partículas hidrofóbicas de sílica amorfa ($\text{SiO}_2 > 98\%$) tratada superficialmente com poli-dimetil-siloxano ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}$, Peso molecular = 74,2). Algumas características das partículas de Sipernat D-11[®] são apresentadas na Tabela III. Na Figura 12 é mostrada a reação do poli-dimetil-siloxano com a superfície de sílica.

Tabela III - Características das partículas hidrofóbicas Sipernat D-11[®].

Característica	Valor	Fonte do Dado
Diâmetro médio de partícula (ISO-8130-1)	5 μm	Degussa-Huls
Diâmetro médio calculado em volume	13 μm	Laboratório ERC
Diâmetro médio calculado em número	2 μm	Laboratório ERC
Molhabilidade em metanol, titulação (PCM – 57U)	> 60 %	Degussa-Huls
Área superficial por BET (PCM – 37U-2)	85 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Degussa-Huls
Ângulo de contato (U.S. Patent 60/450,025)	134,8°	Laboratório ERC

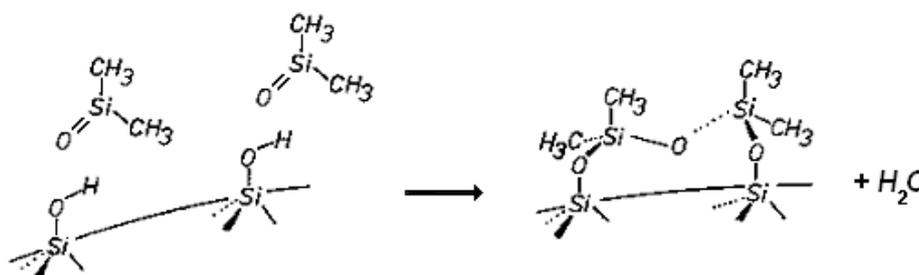


Fig. 12 – Reação do poli-dimetil-siloxano com a superfície de sílica.

Foi também utilizado no presente trabalho o material Aerosil R-972[®], composto por partículas hidrofóbicas constituídas por sílica de tamanho nanométrico ($\text{SiO}_2 > 99.8\%$), tratadas superficialmente com dimetil-dicloro-silano ($\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$, Peso molecular =

129,1). Na Tabela IV são apresentadas algumas características das partículas Aerosil R-972[®]. Na Figura 13 é mostrada a reação do dimetil-dicloro-silano com a superfície de sílica.

Tabela IV - Características das partículas hidrofóbicas Aerosil R-972[®].

Característica	Valor	Fonte do dado
Diâmetro médio de partícula (ISO-8130-1)	16 nm	Degussa-Huls
Área superficial por BET (PCM – 37U-2)	110 m ² .g ⁻¹	Degussa-Huls
Ângulo de contato (U.S. Patent 60/450,025)	137,8°	Laboratório ERC

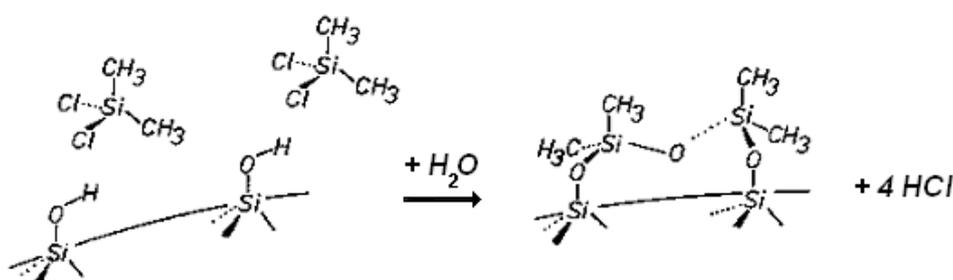


Fig. 13 – Reação do dimetil-dicloro-silano com a superfície de sílica.

Um terceiro grupo de partículas finas utilizadas, as partículas de Sipernat 50[®], são partículas hidrofílicas, praticamente esféricas, constituídas por precipitados de sílica (SiO₂ > 98,5%). Na Tabela V são apresentadas algumas de suas características.

Tabela V - Características das partículas hidrofílicas sipernat 50[®].

Característica	Valor	Fonte do Dado
Diâmetro médio de partícula (ISO-8130-1)	50 µm	Degussa-Huls
Diâmetro médio calculado em volume	45 µm	Laboratório ERC
Diâmetro médio calculado em número	6 µm	Laboratório ERC
Área superficial por BET (PCM – 37U-2)	450 m ² .g ⁻¹	Degussa-Huls
Ângulo de contato (U.S. Patent 60/450,025)	44,5°	Laboratório ERC

Por último, as partículas de Sipernat 500LS[®] são partículas hidrofílicas, praticamente esféricas, constituídas por precipitados de sílica (SiO₂ > 98,5%). Na Tabela VI são apresentadas algumas de suas características principais.

Tabela VI - Características das partículas hidrofílicas sipernat 500LS[®].

Característica	Valor	Fonte do Dado
Diâmetro médio de partícula (ISO-8130-1)	5 μm	Degussa-Huls
Diâmetro médio calculado em volume	11 μm	Laboratório ERC
Diâmetro médio calculado em número	6 μm	Laboratório ERC
Área superficial por BET (PCM – 37U-2)	450 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Degussa-Huls
Ângulo de contato (U.S. Patent 60/450,025)	44,3°	Laboratório ERC

3.3 - Método de determinação das tensões superficial e interfacial

A tensão superficial e a CMC das soluções de surfatantes foram determinadas utilizando-se o método da placa de Wilhelmy e o método da gota utilizando-se um goniômetro Ramé-Hart modelo 100 dotado do programa de análise de imagem Drop Image[®]. A tensão interfacial entre n-dodecano e as soluções de surfatante foi determinada utilizando-se a técnica de *spinning drop* (PRINCEN, 1999) e um sistema óptico para a aquisição e análise da deformação das gotas em função da rotação aplicada.

3.4 - Método de determinação do tempo de relaxamento micelar

Para determinar a influência da concentração de SDS, acima da CMC, sobre o parâmetro tempo de relaxamento micelar, foi utilizado um instrumento da Dia-Log Corporation (Dusseldorf, Alemanha), constituído por uma célula de pressão associada a um condutivímetro capaz de detectar o instante de formação ou desintegração das micelas. O procedimento experimental adotado consiste em pressurizar a solução surfatante no interior da célula de pressão até cerca de 100 atm e esperar até que um novo equilíbrio micelar seja atingido. Em seguida, a pressão da célula é instantaneamente reduzida para a pressão ambiente por meio da ruptura de um delgado diafragma de cobre.

Para reduzir a concentração de monômeros na solução depois da queda de pressão, alguns monômeros são obrigados a se agregar nas micelas existentes, o tempo requerido nesse processo equivale a τ_1 . A formação de novas micelas exigirá um tempo muito maior (τ_2) que é calculado a partir da redução exponencial da condutividade elétrica em função do tempo (PATIST *et al.*, 2001).

3.5 - Aparelhagem para o estudo de espumas regulares

Para o estudo do processo de geração e estabilização das espumas regulares foi construído o simulador mostrado na Figura 14. O princípio de funcionamento desse simulador consiste em gerar espumas a partir do borbulhamento da solução de surfatante com ar comprimido, em condições controladas de vazão, temperatura e pressão. Como meio de borbulhamento utiliza-se uma placa porosa, com poros de abertura entre 40 μm e 60 μm , instalada no fundo de uma coluna de vidro graduada com 1,50 m de altura e 0,05 m de diâmetro interno. O volume de espuma gerado e o seu decaimento em função do tempo é quantificado a partir de leitura visual na graduação existente na coluna de vidro. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 21°C, sob pressão atmosférica, com tempo de borbulhamento de 60 s.

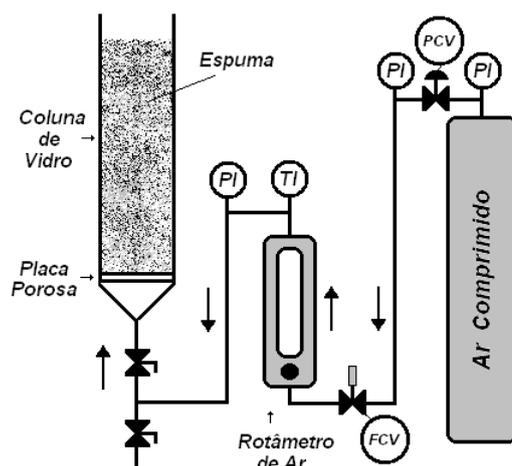


Fig. 14 - Esquema da aparelhagem para o estudo do processo de geração e quebra de espumas regulares.

3.6 - Método de determinação do ângulo de contato de partículas finas

Uma nova técnica foi desenvolvida para a determinação do ângulo de contato de partículas finas (< 400 μm), reunindo o princípio da ascensão capilar e o conceito utilizado por BACHMANN *et al.* (2000). Essa técnica encontra-se atualmente em processo de patente nos EUA (U.S. Provisional Patent Application 60/450,025), sendo um método rápido e simples para a determinação da molhabilidade de partículas finas hidrofílicas e hidrofóbicas. Esta técnica consiste em distribuir as partículas finas de forma homogênea sobre a superfície de uma fita adesiva dupla-face já previamente

fixada na superfície de um bastão, ou de uma fina placa de vidro. Uma vez concluída a etapa de preparação, o bastão revestido com as partículas de interesse é então parcialmente submerso em água de-ionizada. A partir do contato estabelecido com a água, observa-se a formação de um menisco ascendente ou descendente, dependendo do ângulo de contato das partículas (θ_p) aderidas ao bastão. A altura (h) do menisco é então medida e utilizada para o cálculo do ângulo de contato das partículas, utilizando-se a equação:

$$\text{sen}\theta_p = 1 - \frac{(\rho_L - \rho_G) \cdot g \cdot h^2}{2 \cdot \gamma_A} \quad (35)$$

onde, ρ_L é a massa específica da fase líquida, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
 ρ_G é a massa específica da fase gasosa, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
 g é a aceleração da gravidade, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$;
 h é a altura do menisco, cm .

Para a validação da nova técnica foram realizadas medidas de ângulo de contato de superfícies contínuas, e de partículas hidrofílicas de vidro e polimetil-meta-acrilato (PMMA), obtidas por trituração mecânica, na presença de nitrogênio líquido. Ao final do processo de trituração as partículas foram submetidas à classificação granulométrica em peneira, visando a obtenção de diferentes faixas de tamanho de partículas. As determinações de ângulo de contato pelo método da gota foram conduzidas sem modificações experimentais e utilizando-se um goniômetro Ramé-Hart modelo 100 e o programa computacional de aquisição de imagem Ramé-Hart Imaging 2001[®]. Para a determinação da molhabilidade do PMMA sob forma de superfície contínua, foi necessário fundir esse material sobre a placa de vidro polida, formando uma superfície contínua, evitando-se assim, os efeitos de capilaridade. Na Figura 15 é mostrado o espalhamento de uma gota de água de-ionizada sobre a superfície de vidro (A) e sobre o filme de PMMA (B). Os resultados obtidos utilizando-se o método da gota foram então comparados àqueles obtidos a partir da nova técnica proposta conforme mostrado na Tabela VII.

Da análise da Tabela VII, verifica-se uma boa correlação de resultados. Foi também observado um aumento no desvio padrão das medidas efetuadas com partículas de maior tamanho. Esse comportamento está diretamente relacionado à ancoragem do menisco na superfície das partículas aderidas ao bastão. Dessa forma, à medida que o tamanho das partículas aumenta, aumenta também a possibilidade de ancoragem do menisco em uma posição diferente daquela que

seria representativa da molhabilidade das partículas em questão. Uma vez validado, este novo método foi utilizado para a determinação do ângulo de contato das partículas finas selecionadas para os ensaios de estabilidade das espumas.

Tabela VII - Comparação entre os valores de ângulo de contato obtidos a partir do emprego do método da gota e do novo método proposto.

Material	Característica	Tamanho das Partículas (μm)	Ângulo de Contato	
			Método da Gota	Novo Método Proposto
Vidro	Material contínuo em superfície plana	---	$24,7^\circ \pm 1,0^\circ$	---
	Partículas aderidas ao bastão	< 106	---	$23,5^\circ \pm 1,9^\circ$
		106 - 300	---	$23,0^\circ \pm 1,9^\circ$
		300 - 425	---	$23,3^\circ \pm 3,2^\circ$
	425 - 580	---	$27,7^\circ \pm 4,9^\circ$	
PMMA	Filme contínuo em superfície plana	---	$73,2^\circ \pm 0,4^\circ$	---
	Filme contínuo aderido ao bastão	---	---	$72,8^\circ \pm 0,7^\circ$
	Partículas aderidas ao bastão	< 106	---	$72,3^\circ \pm 1,1^\circ$
		106 - 300	---	$71,9^\circ \pm 1,8^\circ$

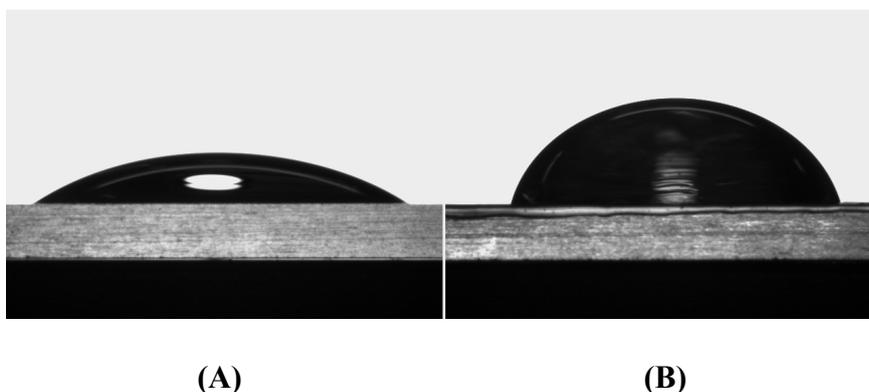


Fig. 15 - Ilustração de uma gota de água de-ionizada sobre a superfície do vidro (A), $\theta = 24,7^\circ$ e de PMMA (B), $\theta = 73,2^\circ$.

3.7- Aparelhagem para a geração contínua de micro-espumas

A geração contínua das micro-espumas foi efetuada utilizando-se um misturador coloidal Ultra-Turrax[®], da Ika Werke[®] modelo AD25. Esse equipamento permite a geração de micro-espumas de reduzido tamanho de bolha, da ordem de micrômetros, podendo operar em diferentes velocidades na faixa de 11.000 rpm a 24.000 rpm. A

vazão e o conteúdo de fase gasosa das micro-espumas geradas podem ser continuamente monitoradas por meio de balanços de massa e de volume. Todos os sistemas de monitoramento da vazão das fases, pressão e temperatura foram previamente calibrados, e periodicamente aferidos. As condições de preparo foram ajustadas de forma a gerar, continuamente, 12 mL de micro-espuma por minuto. Na maioria dos experimentos a rotação do misturador coloidal foi mantida constante e igual a 11.000 rpm, salvo nos experimentos especialmente dimensionados para quantificar o efeito do cisalhamento sobre a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas. Na Figura 16 é representado o esquema da unidade de geração contínua de micro-espumas.

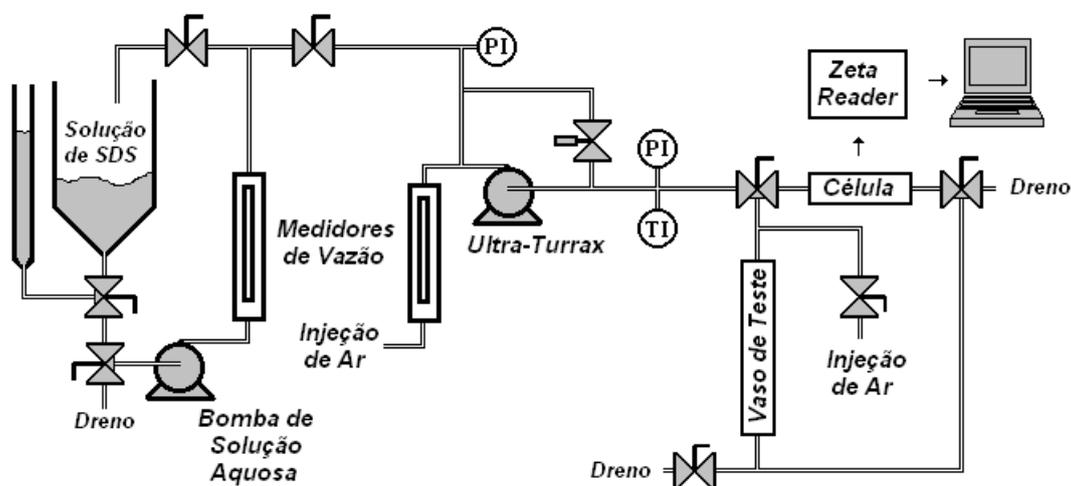


Fig. 16 - Esquema da aparelhagem utilizada para a geração contínua de micro-espumas.

Para o monitoramento da distribuição de tamanho de bolhas das micro-espumas geradas utilizou-se a parte ótica e o sistema de aquisição de imagens de um medidor de potencial zeta da Zeta Potential Instruments® modelo Zeta Reader®. Originariamente esse instrumento foi dimensionado para a determinação do potencial zeta de partículas, sendo a sua secção ótica constituída por uma célula de acrílico transparente acoplada a uma potente câmara digital conectada a um sistema de aquisição de imagem, capaz de permitir a visualização de partículas de até 5 µm. Dessa forma, com o auxílio da parte ótica desse instrumento foi possível determinar a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas geradas, em diferentes condições de preparo. Para a quantificação da distribuição e do diâmetro médio das bolhas foi utilizado o programa de análise de imagens Image Pro®, versão 4.5, da Media Cybernetics®.

A determinação do tempo de meia-vida das micro-espumas geradas foi efetuada através do acompanhamento do volume de fase líquida drenada em condição estática em função do tempo. Para tal utilizou-se um pequeno vaso graduado de acrílico com 2,5 cm de diâmetro e 40 cm de altura. O procedimento experimental adotado consistiu inicialmente em encher o vaso de acrílico com solução surfatante e, depois, deslocar essa solução por meio da admissão da micro-espuma pelo topo do vaso. Dessa forma, o conteúdo de fase gasosa da micro-espuma admitida no interior do vaso de teste se mantém praticamente inalterado. Dá-se início ao teste de estabilidade da micro-espuma quando toda a fase líquida tiver sido removida do vaso de teste. Os valores de volume de fase líquida drenada da micro-espuma em função do tempo servirão, então, para o cálculo do tempo de meia-vida da micro-espuma. Conforme já definido anteriormente, o tempo de meia-vida de uma micro-espuma equivale ao tempo necessário para a drenagem de metade do seu volume inicial de fase líquida.

3.8 - Aparelhagem para a determinação dos parâmetros reológicos das micro-espumas

É de conhecimento geral que os sistemas multifásicos sofrem perturbações em sua estrutura quando em contato com superfícies sólidas. Para minimizar essas perturbações, adota-se como regra geral que o diâmetro interno do capilar utilizado no sistema de medição reológica seja, pelo menos, dez vezes superior à maior dimensão da fase interna que constitui o sistema multifásico a ser avaliado. Assim sendo, para o levantamento reológico de espumas regulares, com diâmetro de bolha entre 200 μm e 1000 μm , é recomendado o uso de capilares de diâmetro interno superior a 1 cm. Da mesma forma, para a determinação dos parâmetros reológicos de micro-espumas, com diâmetro de bolha entre 20 μm e 100 μm , recomenda-se o emprego de capilares de diâmetro interno superior a 1 mm.

A análise do escoamento de espumas em tubos capilares é bastante complexa. No entanto, podemos considerar que espumas com um determinado valor de tensão crítica de cisalhamento (τ_0) devam apresentar uma distribuição não-uniforme de tensão ao longo da sua seção transversal. Dessa forma, devem existir regiões no seio da espuma que estão submetidas a uma tensão de cisalhamento abaixo do valor de τ_0 e, portanto, movem-se ao longo do capilar como se fossem um corpo rígido (*plug-flow*); outras regiões, onde a tensão de cisalhamento supera o valor de τ_0 , e estão efetivamente fluindo (*shearing flow*). Também existe a condição limite em que o valor de τ_0 supera a tensão de cisalhamento aplicada em qualquer parte da espuma. Nesse caso, o escoamento da espuma através do capilar está somente relacionado ao escorregamento

da espuma e as medidas de viscosidade aparente refletem somente a força de fricção da espuma sobre a superfície sólida do capilar.

Na Figura 17 é mostrada a variação de tensão de cisalhamento durante o deslocamento de uma espuma ao longo de um tubo capilar. Nessa figura a espuma escorrega sobre a parede sólida do capilar enquanto que a sua região central, submetida a uma tensão de cisalhamento inferior a τ_0 , flui sob a forma de *plug-flow*. É importante notar que o valor da tensão de cisalhamento independe dos parâmetros reológicos do fluido e varia linearmente com o diâmetro do capilar, sendo máxima na parede do capilar (τ_R) e igual a zero no centro do capilar.

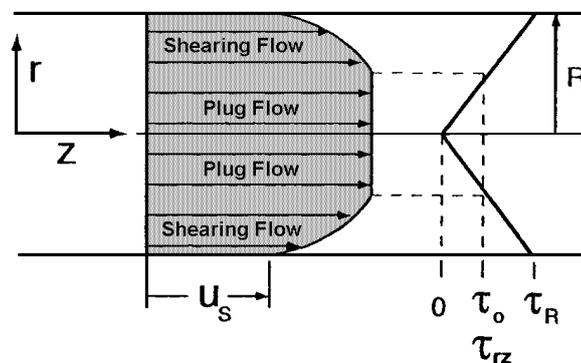


Fig. 17 - Variação da tensão de cisalhamento durante o deslocamento de uma espuma ao longo de um tubo capilar.

PRUD'HOMME e KHAN (1996) desenvolveram um viscosímetro capilar visando, a determinação das propriedades reológicas de espumas regulares, Figura 18. A principal característica desse viscosímetro é a presença de dois tubos capilares de diferentes diâmetros, mas com a mesma razão (L/D) entre o comprimento e o diâmetro interno. Ambos os capilares são alimentados a partir de um único distribuidor e, conseqüentemente, estão submetidos à mesma tensão de cisalhamento. Dessa forma, a velocidade de escorregamento nas paredes dos capilares é também a mesma, visto que o escorregamento só depende da tensão de cisalhamento aplicada.

Para o preparo das espumas PRUD'HOMME e KHAN (1996) utilizaram um tubo de aço recheado com uma fina malha de aço. Toda a espuma gerada era continuamente transferida para um distribuidor dotado de três saídas. Duas dessas saídas alimentavam os tubos capilares, enquanto que a terceira saída estava conectada a uma válvula tipo agulha, permitindo o ajuste da vazão de espuma (Q_1 , Q_2 e Q_3) e do gradiente de pressão (ΔP_1 e ΔP_2) nos tubos capilares. Dessa forma, era possível alterar a vazão de espuma que escoava através dos capilares sem que as condições de preparo da espuma

fossem alteradas. Esse detalhe experimental é de suma importância, visto que mudanças na vazão de preparo da espuma são sempre acompanhadas por mudanças na distribuição de tamanho das bolhas.

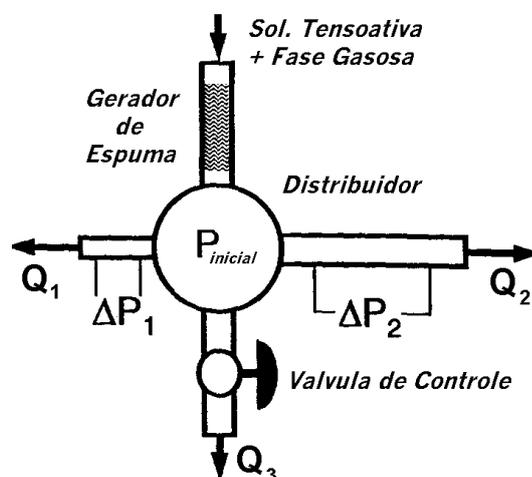


Fig. 18 - Esquema do viscosímetro capilar dimensionado por PRUD'HOMME e KHAN (1996).

O viscosímetro capilar, conforme dimensionado por PRUD'HOMME e KHAN (1996), permite o levantamento das propriedades reológicas das espumas com a garantia de que o conteúdo de fase gasosa e a distribuição de tamanho de bolhas sejam iguais na entrada dos capilares. Experimentos realizados nesse viscosímetro revelaram que a velocidade de escorregamento é sensível à rugosidade da parede, ao conteúdo de fase gasosa da espuma, e à distribuição de tamanho de bolhas.

Com o objetivo de quantificar o efeito da concentração de SDS e do conteúdo de fase gasosa sobre a reologia de micro-espumas, foi construído um viscosímetro capilar tomando por base o mesmo conceito experimental empregado por PRUD'HOMME e KHAN. Algumas melhorias foram introduzidas nesse viscosímetro, de forma a permitir um melhor controle da vazão das fases e da micro-espuma gerada assim como, o monitoramento da distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas na entrada e na saída de cada capilar. Na Figura 19 é apresentado o esquema de funcionamento do viscosímetro capilar construído e utilizado no presente trabalho.

Para o monitoramento da vazão mássica de espuma na saída de cada capilar, adotou-se como procedimento a coleta e pesagem de amostras em uma balança digital, em intervalos de tempo da ordem de dez minutos. Os valores obtidos foram continuamente utilizados para os cálculos de balanço de massa de forma a certificar

que as medições reológicas estavam sendo obtidas em condição de estabilidade (*steady-state*).

Como meio de fornecimento de energia cisalhante para a geração das micro-espumas foi utilizado um homogeneizador Ultra-Turrax da Ika Werke, modelo AD25. O procedimento utilizado para a geração e monitoramento do tamanho de bolha das micro-espumas encontra-se descrito na seção 3.7.

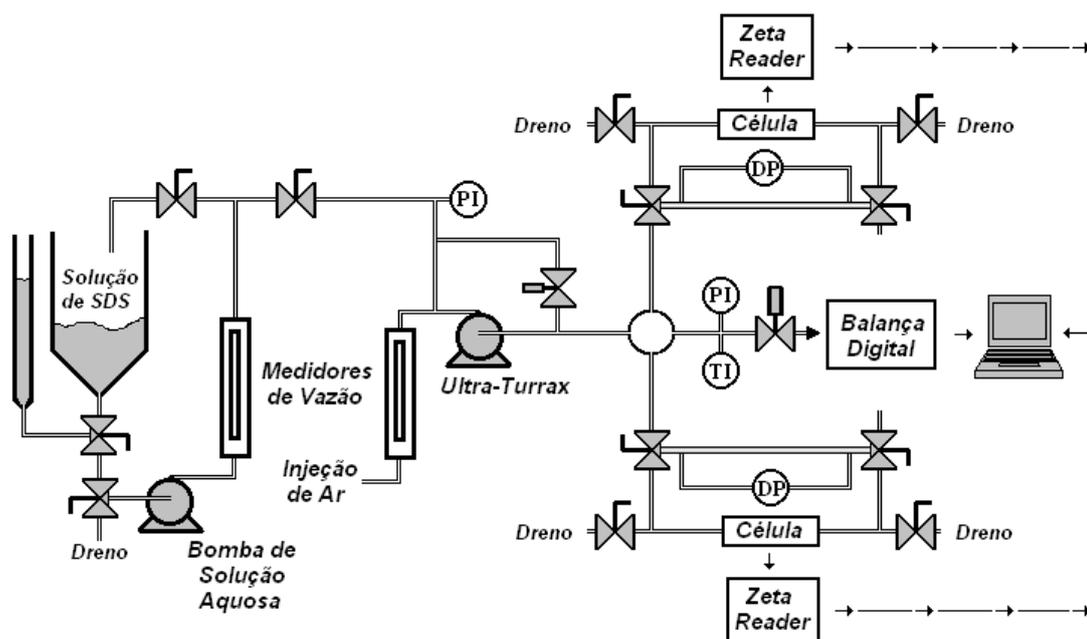


Fig. 19 - Esquema de funcionamento do viscosímetro capilar construído e utilizado no presente trabalho.

O procedimento experimental adotado para a determinação dos parâmetros reológicos das micro-espumas consistiu em prepará-las continuamente e imediatamente efetuar medições simultâneas de reologia no viscosímetro capilar, e de distribuição de tamanho de bolha na entrada e na saída dos tubos capilares.

A vazão e o conteúdo de fase gasosa das espumas geradas foram continuamente monitorados através de balanços de massa. Todos os sistemas de monitoramento de vazão, pressão absoluta e diferencial, e temperatura foram previamente calibrados, e periodicamente aferidos. Os experimentos foram conduzidos nas concentrações de 4 mM, 8 mM, 25 mM e 100 mM de SDS, e com conteúdos de fase gasosa entre 50% v/v e 90% v/v. Em todos os experimentos foi utilizado ar comprimido para a geração das micro-espumas.

As condições de preparo foram ajustadas de forma a gerar, continuamente, 12 mL de micro-espuma por minuto. Na maioria dos experimentos a rotação no misturador Ultra-Turrax[®] foi mantida constante e igual a 11.000 rpm. A vazão de micro-espuma através dos capilares foi ajustada a partir do grau de abertura da válvula de *by-pass*. Foram selecionados tubos capilares de vidro, perfeitamente cilíndricos, com diâmetro interno igual a 1,8 mm e 2,4 mm. O comprimento desses capilares foi definido de forma a ser mantida a mesma razão L/D (= 509,2).

3.9 - Aparelhagem para a determinação da mobilidade das espumas e da eficiência dos diferentes processos de injeção de surfatante

O gradiente de pressão através de uma coluna recheada depende das dimensões da coluna, das características do recheio e das características do sistema disperso que flui através da mesma. Dentre as características do recheio destacam-se a sua permeabilidade (k) e porosidade (ϕ), ambos parâmetros relacionados à geometria e dimensões das partículas e ao seu grau de empacotamento. Os principais parâmetros relacionados ao sistema disperso envolvem a viscosidade e a tensão superficial da solução surfatante, a distribuição inicial de tamanho das bolhas, a estabilidade e a capacidade de regeneração das bolhas.

Para determinar a mobilidade das espumas regulares e micro-espumas e a eficiência de remediação dos diferentes processos de injeção de surfatante foi utilizado o simulador mostrado na Figura 20. A metodologia operacional adotada nesse simulador consiste em determinar o gradiente de pressão quando da passagem de espumas regulares e micro-espumas, geradas com diferentes soluções de surfatante, através de colunas recheadas com partículas esféricas e hidrofílicas de vidro, com distribuição de diâmetro entre 0,42 mm e 0,84 mm. Os experimentos realizados nesse simulador foram conduzidos em fluxo vertical ascendente e descendente em colunas de 2,5 cm e 4,8 cm de diâmetro interno, ambas de comprimento igual a 16,5 cm.

Nos ensaios de eficiência foi utilizado n-dodecano como fase contaminante. Face à dificuldade de se quantificar o conteúdo de n-dodecano residual no interior da coluna recheada, preferiu-se quantificar o desempenho dos métodos de injeção pela análise do conteúdo de n-dodecano no efluente da coluna ao longo do processo de injeção. A determinação do conteúdo de n-dodecano no efluente foi efetuada por gravimetria e balanço de massa. Para tal, amostras foram coletadas de forma contínua em intervalos de dez segundos e depois efetuada a determinação da densidade média dessas amostras em balança digital com indicação em cinco casas

decimais. A partir do conhecimento prévio da densidade das fases originais, n-dodecano e solução surfatante, foi possível estimar o conteúdo de cada uma dessas fases por meio de balanço de massa. Nos ensaios realizados com as espumas regulares e micro-espumas foi necessário esperar cerca de 24 horas antes da realização das determinações gravimétricas, de forma a permitir o desprendimento da fase gasosa.

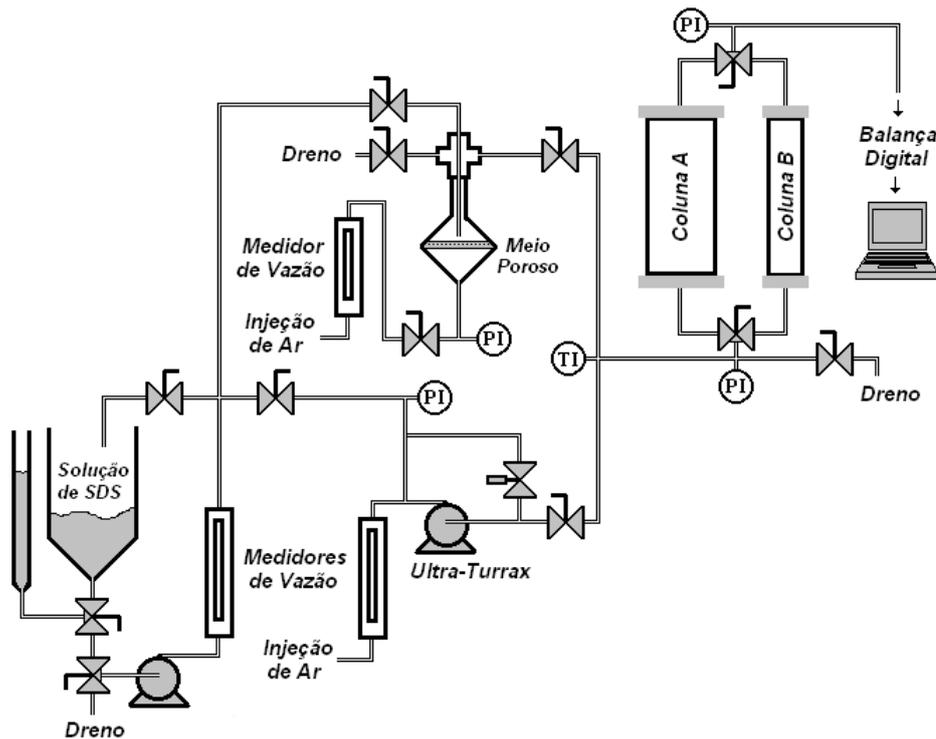


Fig. 20 – Esquema da aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de coluna.

Capítulo 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - Caracterização físico-química das misturas de surfatantes

Para a realização dos experimentos foram selecionadas algumas soluções de surfatante tomando-se por base as suas características físico-químicas. A seguir são apresentados os resultados de caracterização físico-química e a composição química das soluções de surfatante selecionadas.

4.1.1 – TENSÃO INTERFACIAL AR / LÍQUIDO E CMC

Os resultados de tensão interfacial ar / líquido das soluções de surfatante selecionadas encontram-se nas tabelas que compõem o Anexo A. A partir desses resultados foi determinada a CMC, a concentração de SDS na interface ar / líquido (Γ), a área ocupada por cada molécula de SDS na interface ar / líquido e a distância inter-molecular das mesmas. Os valores obtidos estão indicados na Tabela VIII e estão em acordo com dados publicados por ROSEN (1989).

Tabela VIII - Parâmetros físico-químicos da solução surfatante de SDS.

Parâmetro	Valor Experimental Obtido a 21°C	Referência a 25°C (ROSEN, 1989)
CMC (mM)	8,1	8,2
Concentração de SDS na interface ar / líquido na CMC (mol/cm ²)	3,14.10 ⁻¹⁰	3,16.10 ⁻¹⁰
Área ocupada por cada molécula na CMC (Å ²)	52,8	53
Distância inter-molecular na CMC (Å)	7,3	---

O efeito da adição de 1-propanol e de 1-hexanol sobre a tensão interfacial entre o ar e as soluções de SDS é mostrado nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Da análise dessas figuras verifica-se que a adição de 1-propanol, até a concentração de 100 mM, reduz a tensão interfacial ar / líquido das soluções de SDS quando a concentração de SDS situa-se abaixo da CMC. Outrossim, em valores de concentração de SDS acima da CMC, o efeito da presença de 1-propanol sobre a tensão interfacial ar / líquido é insignificante. Por outro lado, observa-se que a adição de até 50 mM de 1-hexanol à

solução de SDS promove uma substancial redução da tensão interfacial ar / líquido, inclusive em concentrações acima da CMC. Foi também observado que o incremento da concentrações de 1-hexanol acima de 50 mM não propicia reduções adicionais na tensão interfacial ar / líquido. Esse comportamento deve-se ao limite de solubilidade do 1-hexanol em água, em torno de 60 mM.

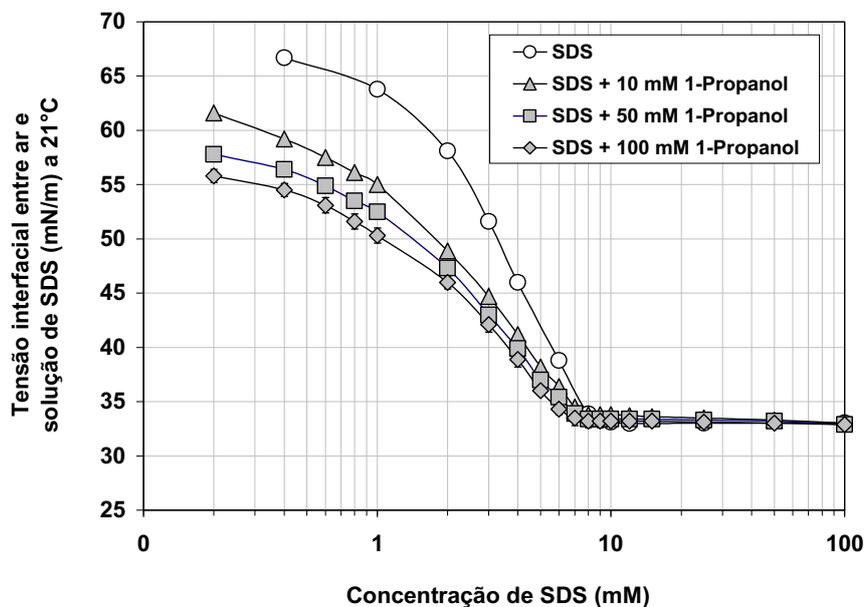


Fig. 21 - Variação da tensão interfacial entre o ar e soluções de SDS com adição de diferentes concentrações de 1-propanol às soluções de SDS.

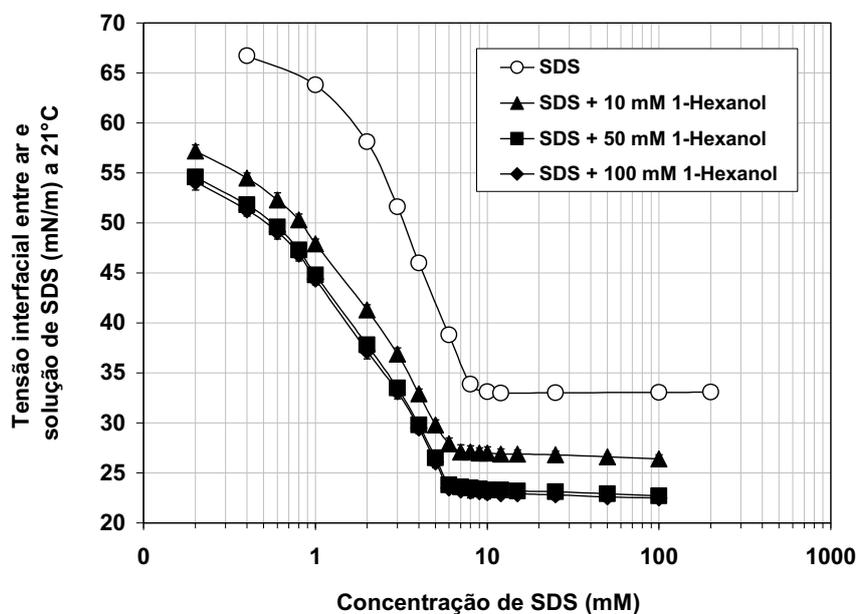


Fig. 22 - Variação da tensão interfacial entre o ar e soluções de SDS com adição de diferentes concentrações de 1-hexanol às soluções de SDS.

Pela Figura 23 verifica-se que o incremento da salinidade reduz sensivelmente a CMC da solução de SDS. Da mesma forma, verifica-se a redução dos valores de tensão interfacial ar / líquido em concentrações de SDS abaixo da CMC. Esse comportamento deve-se, em parte, à redução da solubilidade das moléculas de SDS decorrente da redução dos espaços entre as moléculas, no seio da solução aquosa, quando da dissociação das moléculas de NaCl. Além do mais, a presença de eletrólitos na solução de SDS provoca a redução da repulsão elétrica entre a porção polar das moléculas de SDS, facilitando, assim, a acomodação dessas moléculas na interface gás-líquido.

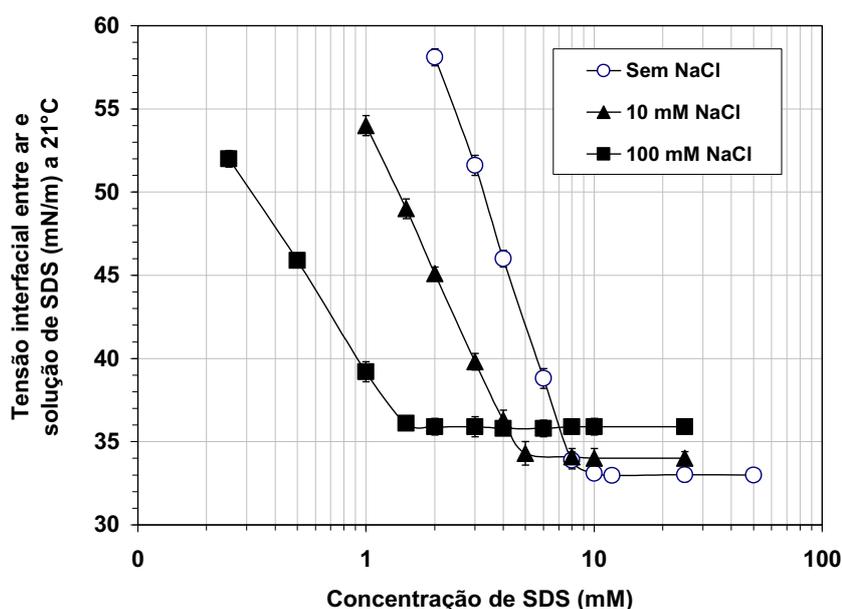


Fig. 23 - Variação da tensão interfacial entre o ar e soluções de SDS com adição de diferentes concentrações de NaCl nas soluções de SDS.

Os resultados obtidos referentes à tensão interfacial entre n-dodecano e soluções de surfatante encontram-se nas Tabelas A.4 e A.5 do Anexo A. Nas Figuras 24 e 25 são mostrados os efeitos da concentração de SDS, da salinidade e da concentração de 1-hexanol sobre a tensão interfacial líquido / líquido. A partir dessas figuras nota-se que tanto a adição de 1-hexanol quanto a de NaCl propiciam uma significativa redução na tensão interfacial entre o n-dodecano e as soluções de SDS. Pode-se também observar que a tensão interfacial líquido / líquido tende a um valor mínimo a partir do qual o aumento da concentração de 1-hexanol ou de NaCl não causa reduções adicionais de tensão.

A existência de um valor mínimo de tensão interfacial líquido / líquido, quando do aumento da salinidade ou da adição de álcoois, deve-se a diferentes mecanismos.

No caso da adição de NaCl, o aumento da salinidade atua diretamente sobre a repulsão eletrostática da parte polar dos surfatantes aniônicos, facilitando dessa forma a compactação das moléculas de SDS na interface e, por conseguinte, causando a redução da tensão interfacial. Assim que o efeito eletrostático diminui, incrementos adicionais na salinidade não são capazes de gerar melhorias adicionais no empacotamento molecular e, portanto, não se observam novas reduções na tensão interfacial com o incremento da salinidade. No caso das soluções de SDS foi observado um valor mínimo de tensão interfacial líquido / líquido, da ordem de $2,5 \text{ mN.m}^{-1}$, quando a concentração de NaCl situa-se próximo a 10 mM.

O efeito gerado pela adição do 1-hexanol está por sua vez associado a sua solubilidade na fase orgânica, n-dodecano, e ao seu limite de solubilidade em água. Quando a solução de SDS contendo uma dada concentração de 1-hexanol é colocada em contato com o n-dodecano, parte das moléculas de 1-hexanol migram tanto para a interface óleo/água quanto para a fase oleosa. Não obstante, a maior parte das moléculas de 1-hexanol continuam dispersas na fase aquosa. Com o aumento da concentração de 1-hexanol, um maior número de moléculas migram para a interface óleo/água e para a fase oleosa, afim de restabelecer um novo equilíbrio entre as fases. O aumento do número de moléculas de 1-hexanol na interface óleo/água acarreta por sua vez um melhor empacotamento interfacial, com a conseqüente redução da tensão interfacial. Essa relação entre o incremento da concentração de 1-hexanol e a redução da tensão interfacial perdurará até que o limite de solubilidade do 1-hexanol na fase aquosa seja atingido. A partir desse ponto, incrementos adicionais na concentração de 1-hexanol não mais causaram a redução da tensão interfacial, mas somente o aumento da concentração de 1-hexanol na fase oleosa. Foi observado que o valor mínimo de tensão interfacial, da ordem de $1,9 \text{ mN.m}^{-1}$, ocorre quando a concentração de 1-hexanol na solução de SDS aproxima-se de 60 mM.

Na Figura 26 é mostrado o efeito da adição simultânea de 1-hexanol e NaCl sobre a tensão interfacial entre n-dodecano e soluções de SDS. Da análise dessa figura fica evidente um efeito sinérgico entre o incremento simultâneo da salinidade e da concentração de 1-hexanol, tendo sido possível atingir valores extremamente reduzidos de tensão interfacial, inferiores a $0,3 \text{ mN.m}^{-1}$. A partir dos resultados obtidos foram selecionadas algumas misturas surfatantes capazes de gerar diferentes valores de tensão interfacial líquido / líquido, visando a sua utilização no preparo das espumas regulares e micro-espumas.

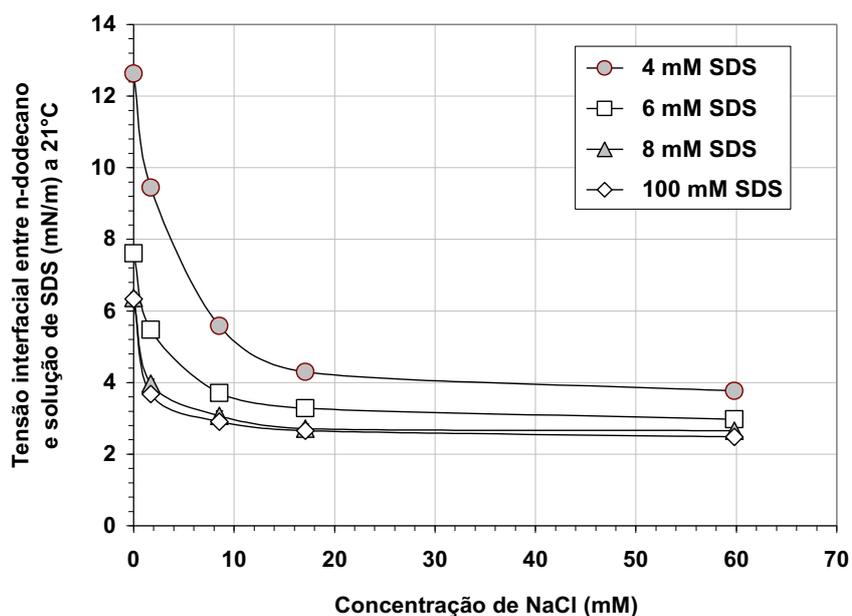


Fig. 24 - Variação da tensão interfacial entre o n-dodecano e soluções de SDS para diversas concentrações de SDS, em função da concentração de NaCl na fase aquosa.

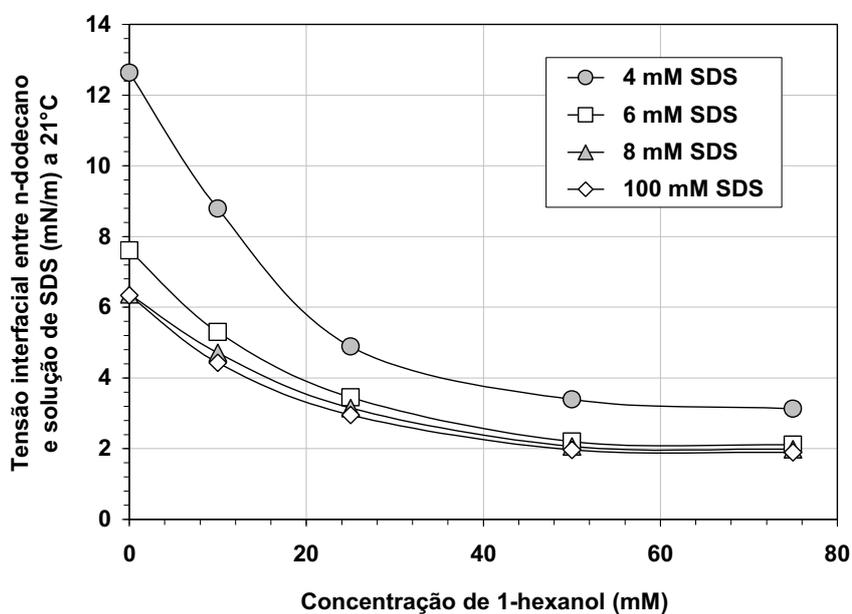


Fig. 25 - Variação da tensão interfacial entre o n-dodecano e soluções de SDS para diversas concentrações de SDS, em função da concentração de 1-hexanol na fase aquosa.

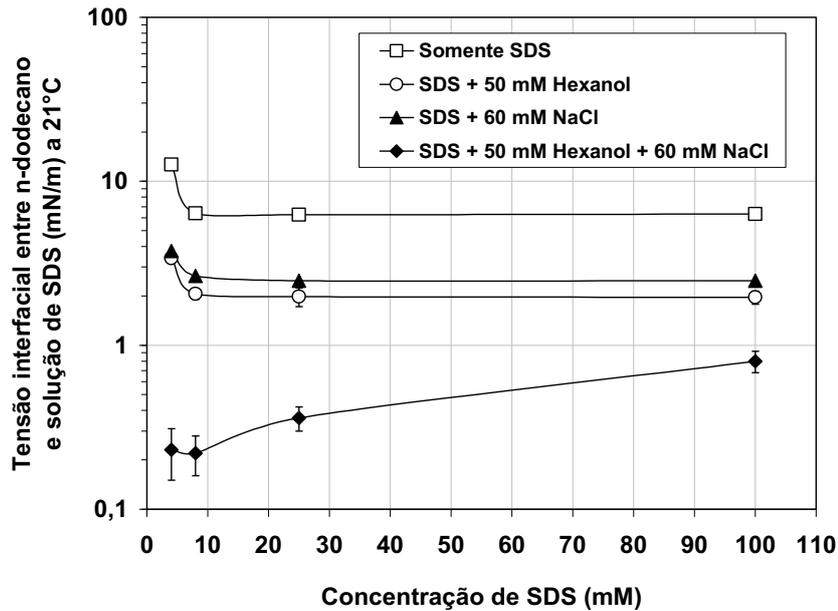


Fig. 26 - Variação de tensão interfacial entre n-dodecano e soluções de SDS pela adição de NaCl e 1-hexanol, na fase aquosa, em função da concentração de SDS .

4.1.2 - COEFICIENTE DE ESPALHAMENTO

O coeficiente de espalhamento é um parâmetro físico-químico de grande importância para vários processos industriais onde o espalhamento de uma fase sobre a outra se faz necessária, a exemplo do tratamento de água oleosa por flotação. No caso das espumas, em especial as micro-espumas, o coeficiente de espalhamento determina de que forma a fase contaminante mobilizada será transportada através da matriz do subsolo. O coeficiente de espalhamento pode ser calculado através da Equação 3, rerepresentada abaixo, derivada da equação de Young. De acordo com essa equação para uma gota de óleo se espalhar sobre um filme aquoso é necessário que o coeficiente de espalhamento seja positivo. Para tal, a tensão superficial da fase aquosa tem de superar o valor da soma entre a tensão superficial da fase oleosa e a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa. Como visto anteriormente, tem-se:

$$S_{O/A} = \gamma_A - (\gamma_O + \gamma_{O/A}) \quad (3)$$

As curvas apresentadas na Figura 27 revelam que o incremento da concentração de SDS, até a CMC, reduz a tendência de espalhamento da fase contaminante sobre a superfície das bolhas, enquanto que a adição de NaCl favorece esse mecanismo de mobilização.

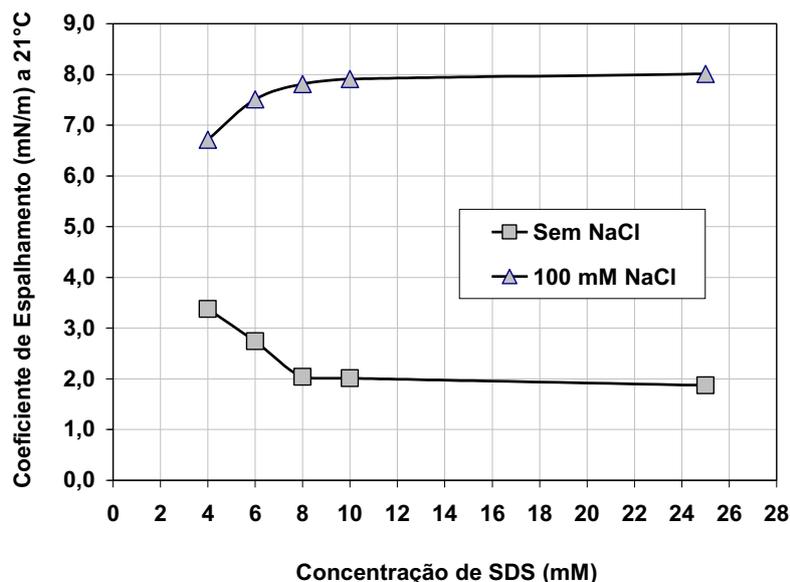


Fig. 27 - Efeito da concentração de SDS e da adição de NaCl sobre o coeficiente de espalhamento do n-dodecano sobre a superfície das bolhas.

Por outro lado, os resultados indicados na Figura 28 revelam que a adição de 1-hexanol reduz significativamente a tendência de espalhamento da fase contaminante sobre a superfície das bolhas, evidenciando que esse mecanismo de mobilização se torna improvável quando do emprego de misturas de surfatantes capazes de reduzir significativamente a tensão interfacial entre a fase contaminante e a solução de surfatante.

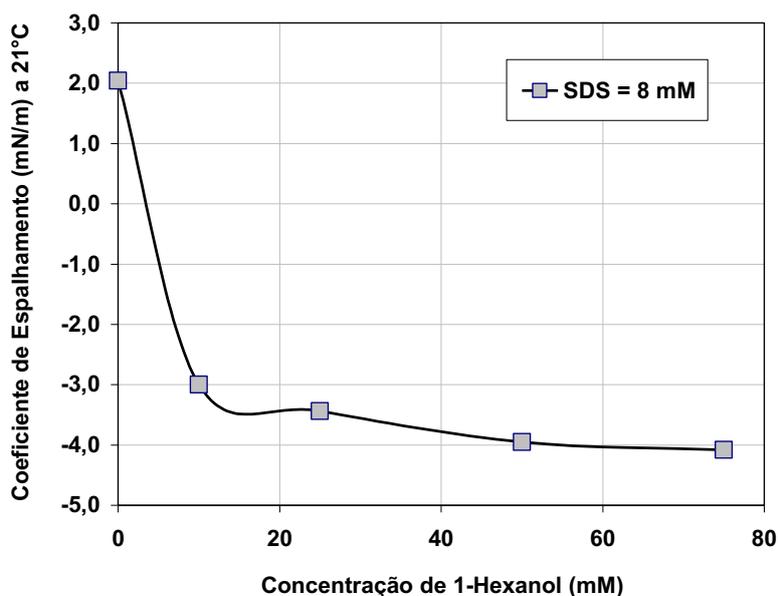


Fig. 28 - Efeito da concentração de 1-hexanol sobre o coeficiente de espalhamento do n-dodecano sobre a superfície das bolhas.

4.1.3 - TEMPO DE RELAXAMENTO MICELAR

Os resultados apresentados na Tabela XI mostram que o tempo de relaxamento micelar (τ_2) do surfatante SDS aumenta significativamente com a sua concentração. Esse comportamento revela que o aumento da concentração de SDS dificulta a liberação dos monômeros presentes nas micelas, prejudicando o processo de geração de espumas.

Tabela IX - Variação do tempo de relaxamento micelar em função da concentração da solução de SDS.

Concentração de SDS (mM)	Tempo de relaxamento micelar, τ_2 (s)
25	$1,2 \cdot 10^{-3}$
50	$4,1 \cdot 10^{-3}$
100	$1,6 \cdot 10^{-1}$
200	$48 \cdot 10^{-1}$

4.2 - Geração e estabilidade das espumas regulares

Nessa etapa foi estudada a influência dos parâmetros físicos e operacionais sobre a geração e estabilização das espumas regulares. Ensaio foram conduzidos na aparelhagem experimental descrita na seção 3.5, de forma a identificar o efeito da concentração de surfatante (SDS), de co-surfatante (1-propanol e 1-hexanol) e da salinidade (NaCl) sobre o volume e a estabilidade da espuma gerada. Os resultados experimentais são mostrados nas tabelas que compõem o Anexo B.

Durante o processo de remediação, a solução de surfatante é comumente injetada em concentrações muito superiores à CMC, não só para garantir a presença de uma quantidade suficiente de micelas mas, também, para compensar as perdas de surfatante por adsorção, e minimizar o efeito de diluição causado pela presença de água na matriz do subsolo. WASAN (1989) e OH (1991) mostraram que em concentração próxima a 200 mM, as micelas do surfatante SDS apresentavam uma estrutura cilíndrica. Eles também verificaram a redução da distância intermicelar à medida que a concentração de SDS é elevada acima da CMC. Como consequência da redução da distância intermicelar foi observada a elevação da viscosidade aparente da solução surfatante e a redução da taxa de drenagem do filme interfacial que separa as bolhas.

4.2.1 - EFEITO DA VAZÃO DE AR E DA CONCENTRAÇÃO DE

SURFATANTE SOBRE O VOLUME E A ESTABILIDADE DA ESPUMA GERADA

Os ensaios realizados utilizando-se a aparelhagem experimental ilustrada na Figura 14 revelaram que o volume de espuma gerado depende essencialmente da vazão de ar utilizada e, em menor intensidade, da concentração de SDS, conforme mostrado na Figura 29.

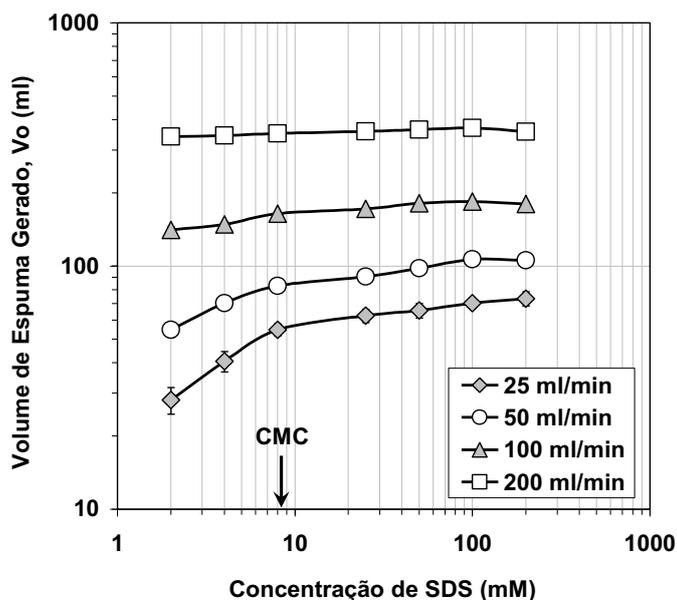


Fig. 29 - Influência da vazão de ar e da concentração de SDS sobre o volume de espuma gerado a partir de 50 mL de solução de surfatante.

Conforme visto na Tabela IX, o tempo de relaxamento micelar cresce com o aumento da concentração de SDS. Isso significa que as moléculas de SDS agregadas nas micelas não estão disponíveis, de forma imediata, para a formação de novas superfícies, ao contrário das moléculas dissolvidas no seio da solução de SDS. Como consequência desse fato, verifica-se que, sob elevadas vazões de ar, o aumento da concentração de SDS acima da CMC pouco afeta o processo de geração das espumas. No caso da geração de espumas em baixas vazões de ar, observa-se um aumento no volume gerado com o incremento da concentração de SDS. Nesse caso, existe um maior tempo para a desagregação das micelas e liberação dos monômeros permitindo com que parte das moléculas inicialmente presentes nas micelas possam efetivamente participar do processo de geração das bolhas. Os resultados mostrados na Figura 30 corroboram as observações de PATIST (2001) onde foi observado que o volume de espuma produzido está intrinsecamente relacionado com o método de geração utilizado.

Os resultados apresentados na Figura 30 revelam que quanto maior a concentração de SDS, maior é a estabilidade das espumas. Esse comportamento está associado à redução da velocidade de drenagem das lamelas, devido à intensificação dos efeitos de repulsão elétrica causado pelo aumento do número de micelas de SDS no interior das lamelas.

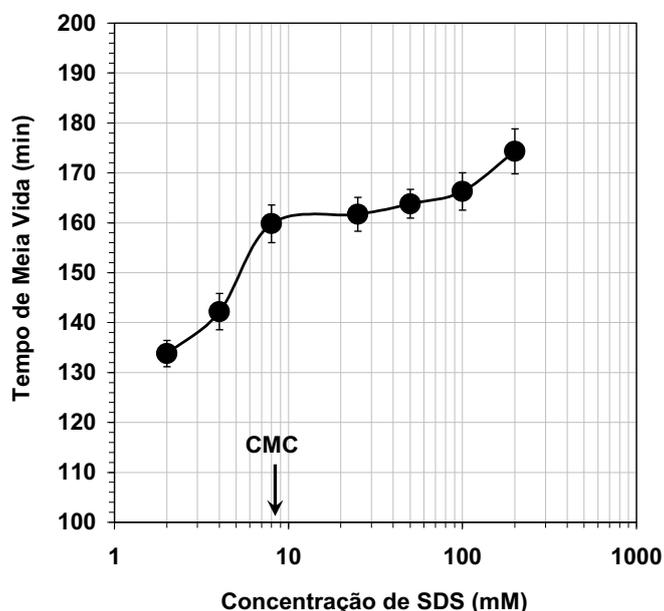


Fig. 30 - Influência da concentração de SDS sobre a estabilidade das espumas regulares geradas com vazão de ar igual a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.2 - EFEITO DA PRESENÇA DO AGENTE CO-SURFATANTE SOBRE A ESTABILIDADE DAS ESPUMAS

Os resultados apresentados nas Figuras 31 e 32 mostram que a presença do agente co-surfatante reduz a estabilidade das espumas quando a concentração de SDS situa-se abaixo da CMC. Nesse caso, a presença do agente co-surfatante prejudica o empacotamento das moléculas de SDS no filme lamelar, facilitando a difusão da fase gasosa através das lamelas e reduzindo a estabilidade da espuma. No entanto, foi observado, que em concentrações de SDS acima da CMC, a adição de elevadas quantidades de 1-hexanol (100 mM) aumenta significativamente a estabilidade das espumas. Nessa condição, a concentração de 1-hexanol excede a sua solubilidade ($\cong 60 \text{ mM}$), e parte das moléculas desse co-surfatante acabam migrando para o interior das micelas, dando origem a microemulsão tipo O/A de diâmetro de gota bastante reduzido mas, significativamente maior do que o tamanho original das micelas de SDS. A presença de microemulsão no interior das lamelas provoca a intensificação dos efeitos estéricos e elétricos, determinando a redução da velocidade de drenagem das lamelas e por conseguinte, um significativo

incremento na estabilidade da espumas. Esse comportamento não foi observado para o 1-propanol devido a sua elevada solubilidade na fase aquosa.

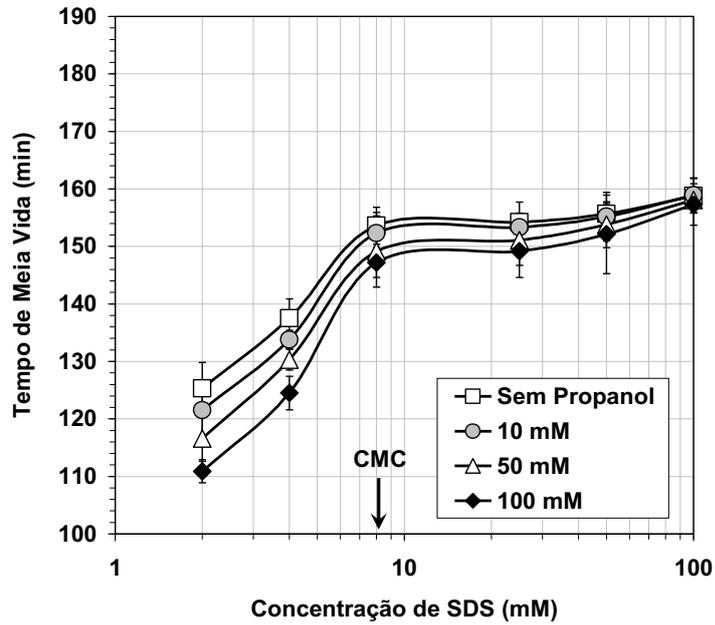


Fig. 31 - Influência da concentração de 1-propanol sobre a estabilidade da espuma gerada para diferentes concentrações de SDS, com vazão de ar igual a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

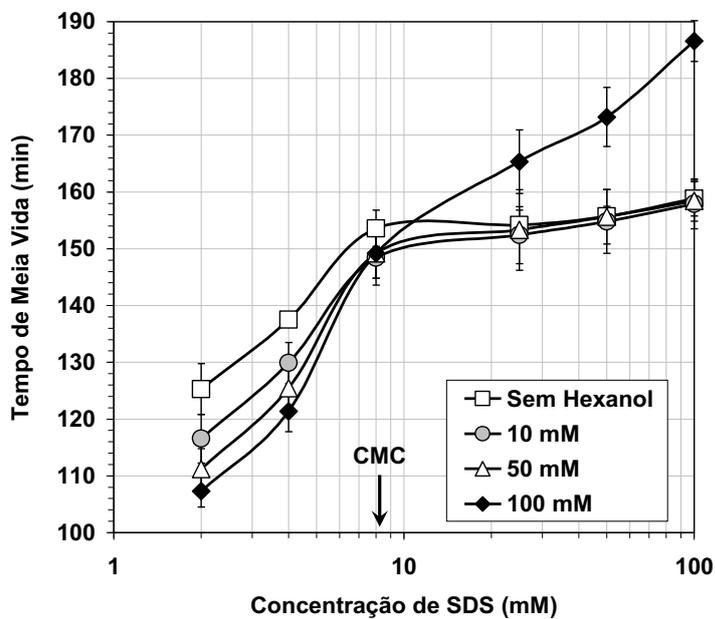


Fig. 32 - Influência da concentração de 1-hexanol sobre a estabilidade da espuma gerada para diferentes concentrações de SDS, com vazão de ar igual a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.3 - EFEITO DA SALINIDADE SOBRE O VOLUME E A ESTABILIDADE

DAS ESPUMAS

A Figura 33 mostra que o aumento da salinidade promove o incremento do volume de espuma gerado. Conforme visto anteriormente, o aumento da salinidade causa a redução da CMC e assim, uma maior quantidade de moléculas do surfatante SDS estão disponíveis para a formação de novas superfícies e, conseqüentemente, um maior volume de espuma pode ser gerado.

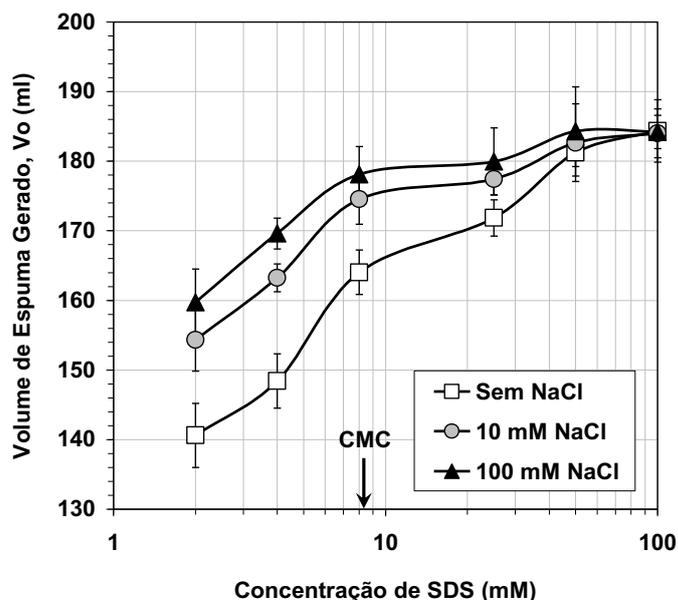


Fig. 33 - Influência da salinidade sobre o volume de espuma gerado em função da concentração de SDS para uma vazão de ar igual a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

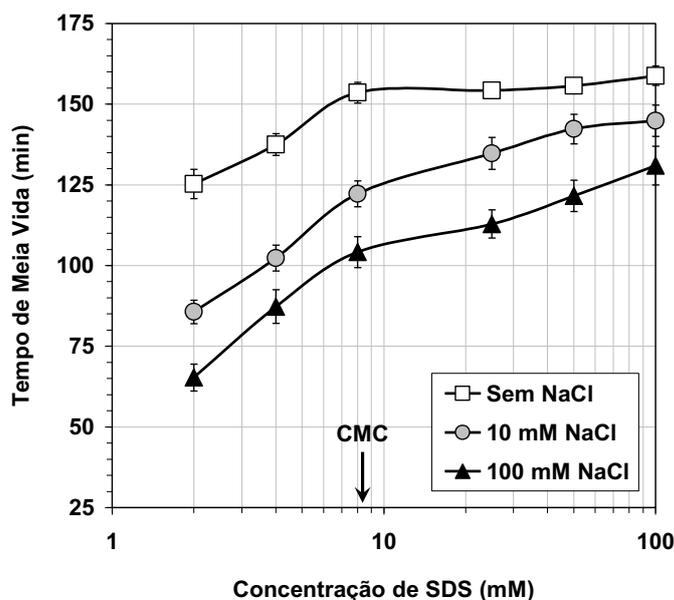


Fig. 34 - Influência da salinidade sobre a estabilidade da espuma gerada em função da concentração de SDS para uma vazão de ar igual a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

A partir da análise da Figura 34 observa-se que o incremento da salinidade reduz, significativamente, a estabilidade das espumas especialmente daquelas geradas em concentrações de SDS abaixo da CMC. Essa redução de estabilidade está em grande parte relacionada à redução da repulsão elétrica entre as porções polares das moléculas de SDS adsorvidas na faces opostas das lamelas.

4.3 - Ângulo de contato das partículas finas com a água

Na tabela X estão indicados os valores do ângulo de contato das partículas finas selecionadas, determinados pela técnica de ascensão capilar descrita na seção 3.6. Da análise dessa tabela verifica-se que as partículas hidrofílicas Sipernat 50[®] e Sipernat 500LS[®] apresentam, praticamente, o mesmo ângulo de contato ($\cong 44^\circ$) enquanto que as partículas hidrofóbicas Sipernat D-11[®] e Aerosil R-972[®] também apresentam ângulo de contato muito próximos ($\cong 135^\circ$). Na Figura 35 é mostrado o perfil do menisco formado na superfície do bastão cilíndrico, quando o mesmo encontra-se recoberto por partículas hidrofóbicas de Aerosil R-972[®] em um caso, e hidrofílicas de Sipernat 500LS[®], em outro caso.

Tabela X - Ângulo de contato das partículas finas selecionadas.

Partícula	Ângulo de Contato	Característica
Sipernat 50 [®]	$44,3^\circ \pm 0,7^\circ$	Hidrofílica
Sipernat 500LS [®]	$44,5^\circ \pm 0,8^\circ$	Hidrofílica
Sipernat D11 [®]	$134,8^\circ \pm 1,1^\circ$	Hidrofóbica
Aerosil R972 [®]	$137,6^\circ \pm 1,0^\circ$	Hidrofóbica

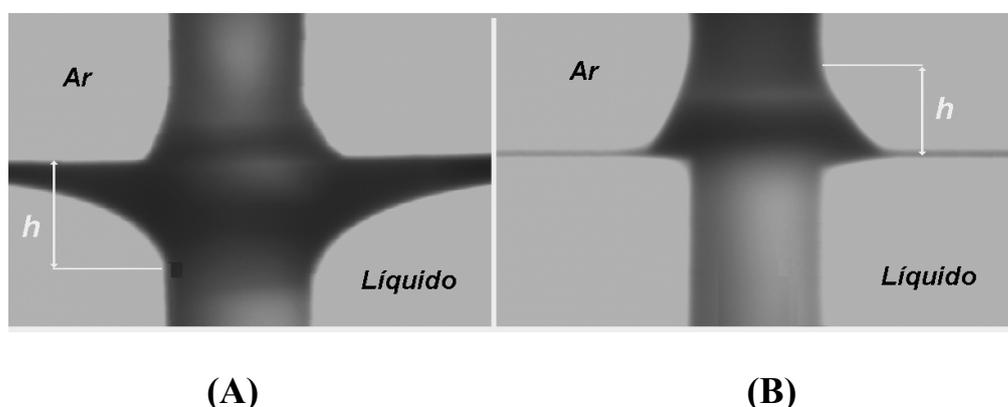
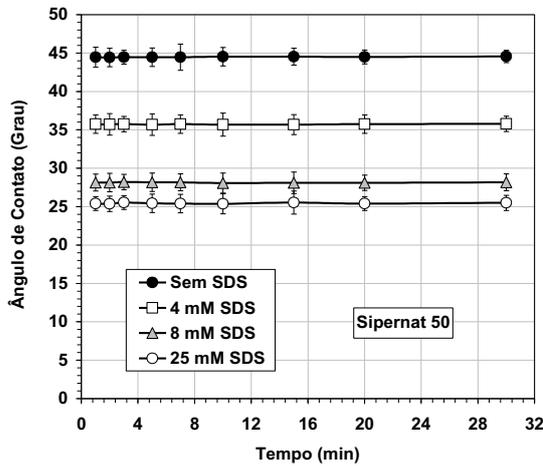


Fig. 35 - Perfil do menisco formado pelo contato da água e a superfície do bastão cilíndrico recoberto com partículas hidrofóbicas de Aerosil R-972[®] (A) e hidrofílicas de Sipernat 500 LS[®] (B).

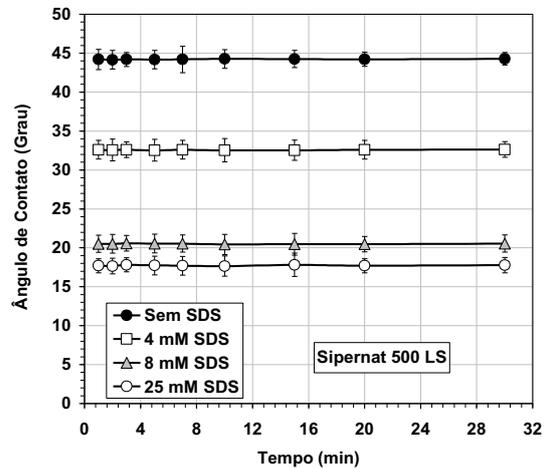
4.4 - Velocidade de adsorção do agente surfatante na superfície das

partículas

A velocidade de adsorção das moléculas de SDS sobre a superfície das partículas selecionadas foi determinada utilizando-se a metodologia descrita na seção 3.6.

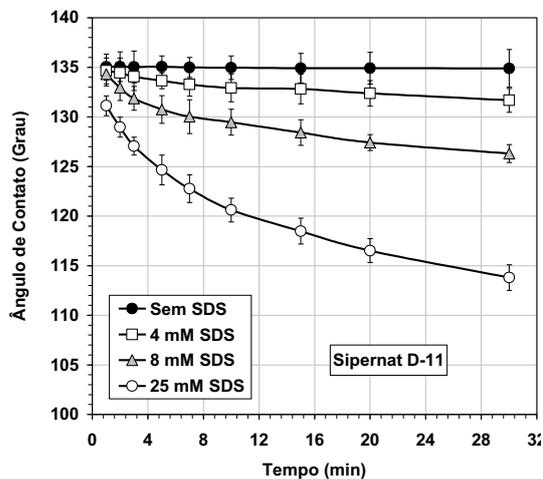


(A) – Sipernat 50

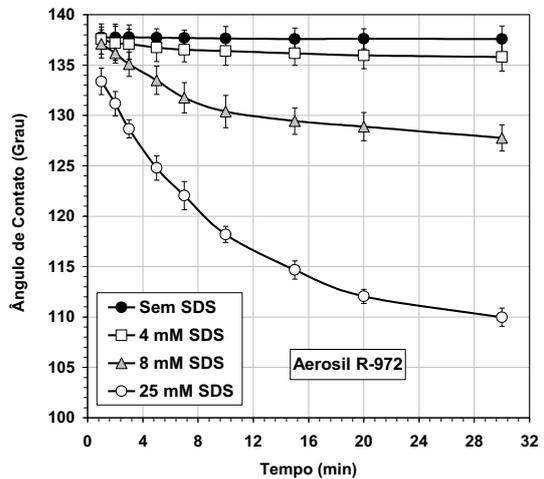


(B) – Sipernat 500LS

Fig. 36 - Evolução do ângulo de contato das partículas hidrofílicas em função do tempo de imersão em solução de SDS de diferentes concentrações. (A) - Partícula Sipernat 50; (B) - Partícula Sipernat 500LS.



(A) – Sipernat D-11



(B) – Aerosil R-972

Fig. 37 - Evolução do ângulo de contato das partículas hidrofóbicas em função do tempo de imersão em solução de SDS de diferentes concentrações. (A) - Partícula Sipernat D-11; (B) - Partícula Aerosil R-972.

Os resultados mostrados na Figura 37 revelam que a hidrofiliicidade das partículas aumenta com o tempo de imersão destas nas soluções de SDS. No caso das partículas hidrofílicas, Figuras 36A e 36B, o processo de adsorção se dá de forma muito rápida, ao contrário do que ocorre com as partículas hidrofóbicas, Figuras 37A e 37B. Nesse último caso, a adsorção ocorre de forma lenta, sendo função da concentração inicial de SDS na solução surfatante.

4.5 - Efeito das partículas finas sobre a geração e estabilidade das espumas

O trabalho experimental conduzido forneceu informações úteis para o melhor entendimento do mecanismo de atuação das partículas finas sobre estabilidade das espumas regulares. Trabalhos anteriores desenvolvidos por KULKARNI *et al.* (1977) e DIPPENNAAR (1978, 1982) já haviam demonstrado, qualitativamente, a ação destrutiva de partículas hidrofóbicas sobre filmes finos. No entanto, a magnitude dessa ação destrutiva não foi quantificada para o caso real das espumas. Outra limitação desses estudos foi a incapacidade em descrever como o processo de adsorção das moléculas do agente surfatante poderia afetar o efeito destrutivo das partículas hidrofóbicas. Nesses dois aspectos os estudos desenvolvidos no presente trabalho complementam os estudos supra citados.

Para quantificar o efeito das partículas finas, hidrofílicas e hidrofóbicas, sobre a estabilidade das espumas foi utilizado o simulador físico já mostrado na seção 3.5. Com o objetivo de quantificar o efeito da adsorção de SDS sobre as partículas e o seu efeito sobre o comportamento de quebra das espumas, foram realizados dois tipos de ensaios: com as partículas já previamente dispersas na solução surfatante, e com as partículas adicionadas somente no momento da geração das espumas. Os resultados experimentais obtidos fazem parte do Anexo C. A partir dos resultados experimentais obtidos verifica-se que a presença das partículas hidrofílicas, praticamente, não interfere no mecanismo de geração e quebra das espumas. A pequena redução na capacidade de geração e estabilidade das espumas pode ser explicada pela redução da concentração do agente surfatante, devido à adsorção de parte deste sobre a superfície das partículas.

Os resultados apresentados na Figura 38 revelam que a presença das partículas hidrofóbicas reduz apenas ligeiramente a capacidade de geração de espumas das soluções de SDS. Todavia, pela análise da Figura 39 observa-se que a presença dessas partículas reduz significativamente a estabilidade das espumas geradas, causando grande impacto sobre o desempenho do processo de remediação.

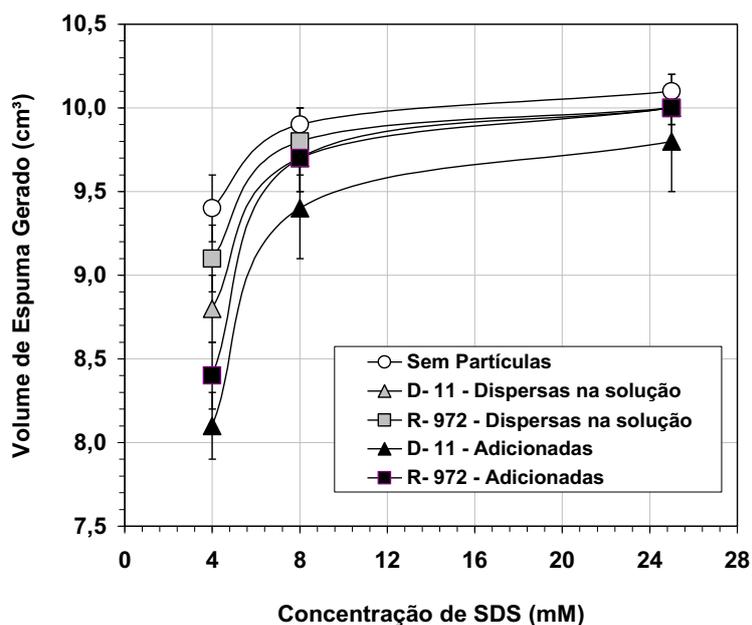


Fig. 38 - Volume de espuma gerado em função da concentração de SDS e efeito da adição de 500 ppm de partículas hidrofóbicas (Aerosil R-972 e Sipernat D-11) previamente dispersas ou adicionadas no instante de geração.

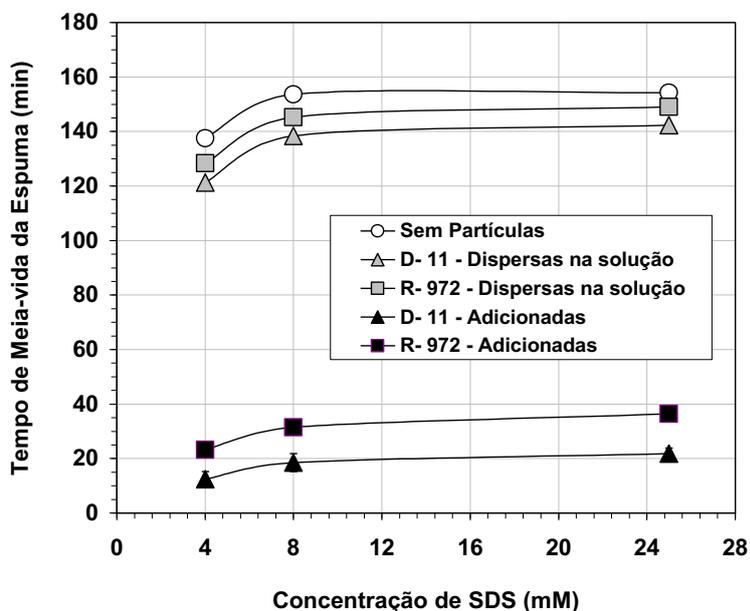


Fig. 39 - Estabilidade da espuma produzida em função da concentração de SDS e efeito da adição de 500 ppm de partículas hidrofóbicas (Aerosil R-972 e Sipernat D-11) previamente dispersas ou adicionadas no instante de geração.

A magnitude do efeito destrutivo associado às partículas hidrofóbicas depende não só das características superficiais das partículas mas, também, do seu tamanho e das interações entre as moléculas do agente surfatante e a superfície dessas partículas. Nesse sentido, os resultados mostrados na Figura 39 comprovam que partículas hidrofóbicas, na escala micrométrica de tamanho, apresentam uma ação destrutiva mais pronunciada sobre as espumas do que partículas na escala nanométrica. Além disso, pode-se inferir que, aumentando a afinidade entre as moléculas do agente surfatante e a superfície das partículas hidrofóbicas, seja possível reduzir a ação destrutiva dessas últimas sobre a estabilidade das espumas. Essas observações trazem uma nova variável para o processo de remediação baseado na injeção de espumas, uma vez que o produto surfatante é geralmente selecionado com base em aspectos econômicos e em resultados de desempenho, obtidos em laboratório, onde a presença de partículas hidrofóbicas não é considerada.

Cabe ressaltar que o efeito destrutivo das partículas hidrofóbicas também pode ser utilizado de forma benéfica para o processo de injeção de espumas. Os resultados experimentais mostraram que o efeito das partículas hidrofóbicas é mais significativo sobre a estabilidade do que propriamente sobre a capacidade de geração das espumas. Isso nos leva a supor que partículas hidrofóbicas muito finas, em escala nanométrica, podem ser utilizadas com a intenção de controlar a estabilidade das espumas durante uma operação de remediação ou, mesmo, serem propositalmente adicionadas visando à destruição das espumas quando o diferencial de pressão através do meio poroso atingir valores próximos à pressão máxima operacional de injeção.

4.6 - Variáveis que afetam a estabilidade das micro-espumas

VIDRINE (1999) estudou o efeito da concentração de NaCl sobre o tempo de meia-vida de micro-espumas preparadas, em batelada, com conteúdo de fase gasosa igual a 64% v/v a partir de soluções surfatantes de Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (SDBS). Segundo o mesmo autor, o tempo de meia-vida das micro-espumas preparadas em concentrações de SDBS inferiores à CMC, aumenta com o incremento da salinidade até atingir a concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl. Acima dessa concentração de NaCl, o incremento da salinidade tende a reduzir a estabilidade das micro-espumas, devido à redução da repulsão eletrostática entre as moléculas de SDBS adsorvidas nos filmes interfaciais que separam as bolhas. De acordo com o autor, o aumento da salinidade reduz o grau de hidratação da porção polar das moléculas de SDBS na solução surfatante reduzindo assim, a sua solubilidade favorecendo assim, a adsorção dessas moléculas no filme interfacial que envolve as bolhas. Dessa forma, bolhas menores e mais estáveis podem ser produzidas para uma

mesma concentração de SDBS. Nos resultados apresentados não foi enfatizada a ação da salinidade sobre a estabilidade de micro-espumas preparadas em concentrações de SDBS acima da CMC ou mesmo, a ação da salinidade em função do conteúdo de fase gasosa das micro-espumas geradas.

O presente estudo foi planejado com objetivo de quantificar não só a influência da salinidade mas também, da presença de co-surfatante e de fase oleosa sobre a estabilidade de micro-espumas com diferentes conteúdos de fase gasosa e concentrações de SDS acima e abaixo da CMC. Como forma de melhor avaliar os resultados obtidos foram também efetuadas medidas de tamanho de bolha das micro-espumas geradas.

4.6.1 - EFEITO DA VELOCIDADE DE CISALHAMENTO SOBRE O DIÂMETRO DE BOLHA

Os primeiros ensaios foram planejados de forma a determinar a influência da velocidade de cisalhamento (11.000 rpm, 13.000 rpm e 16.000 rpm) sobre a distribuição e diâmetro médio de bolha das micro-bolhas geradas no misturador coloidal descrito na seção 4.6. Nas Figuras D.1 a D.3, do Anexo D, é mostrada a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas geradas com 25 mM de SDS, em diferentes conteúdos de fase gasosa e sob diferentes velocidade de cisalhamento no misturador coloidal. Na Tabela E.I, do Anexo E, é mostrado o diâmetro médio de bolha, calculado a partir da distribuição de tamanho de bolha de cada micro-espuma gerada.

O efeito da velocidade de cisalhamento e do conteúdo de fase gasosa das micro-espumas sobre a distribuição de tamanho de bolha é apresentado na Figura 40. Da análise dessa figura verifica-se que, conforme esperado, as micro-espumas geradas com maiores conteúdos de fase gasosa apresentam um maior diâmetro médio e uma maior dispersão de tamanhos de bolha. Foi também observado que o incremento da rotação de 11.000 rpm para 16.000 rpm não produz reduções significativas no diâmetro médio de bolha. Todavia, pode-se observar a partir das Figuras D.1 a D.3 que o incremento da rotação promove uma pequena redução na dispersão de tamanhos o que deve, a princípio, piorar a condição de empacotamento das bolhas e, conseqüentemente, aumentar a viscosidade das micro-espumas geradas. Tomando por base essa observação, optou-se por padronizar a rotação de 11.000 rpm para a realização dos demais experimentos.

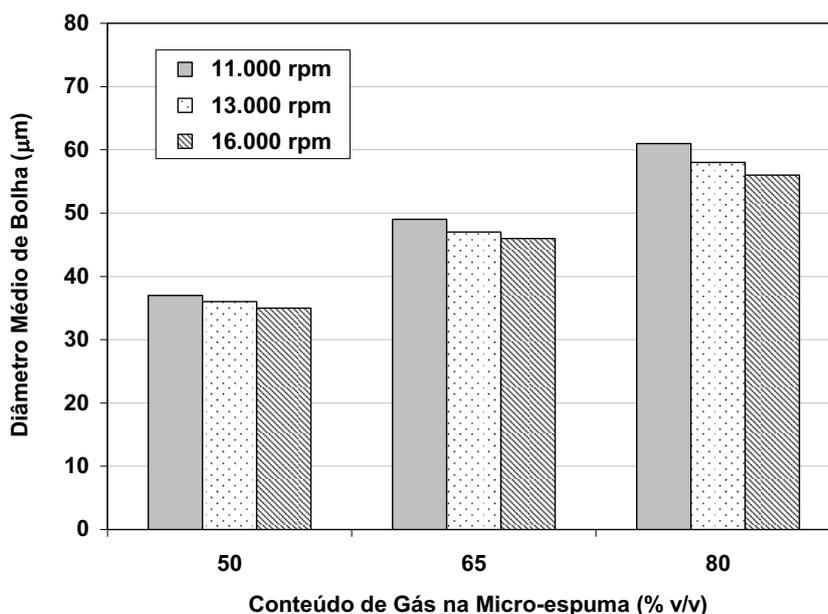


Fig. 40 – Influência da velocidade de cisalhamento sobre o diâmetro médio de bolha das micro-espumas produzidas a partir de solução contendo 25 mM de SDS.

4.6.2 - EFEITO DO CONTEÚDO DE FASE GASOSA SOBRE A ESTABILIDADE DAS MICRO-ESPUMAS

O empacotamento de esferas de mesmo diâmetro tem sido objeto de estudo de vários cientistas em diferentes áreas tecnológicas. O Máximo Empacotamento Teórico (MET) que esferas de mesmo tamanho podem atingir equivale a 74% do volume total, ou seja, uma fração volumétrica (Φ) equivalente a 0,74. No entanto, esse é um valor teórico inatingível na prática. Em condições reais, o valor limite para o empacotamento de esferas rígidas de mesmo tamanho é dado pelo Máximo Empacotamento Randômico (MER). O MER é um parâmetro que pode ser medido experimentalmente ou calculado através de simulação computacional. SCOTT e KILGOUR (1969) obtiveram experimentalmente o valor de MER igual a 0,64. LUBACHEVSKY e STILLINGER (1990) obtiveram o mesmo valor de MER por meio de simulação computacional.

TORQUARTO *et al.* (2000) mostraram, também com uso de simulação computacional, que o valor de MER depende da velocidade de empacotamento utilizada. Segundo TORQUARTO *et al.*, sob elevada velocidade de empacotamento, o valor de MER tende a 0,64 enquanto que sob velocidades de empacotamento muito reduzidas esse valor pode alcançar 0,68.

No caso do processo de empacotamento de sistemas poli-dispersos mais complexos, a exemplo das espumas, outros efeitos, tais como as forças de repulsão elétrica e a

distribuição de tamanho das bolhas, podem alterar, consideravelmente, o valor máximo de empacotamento. É necessário mencionar que acima desse valor crítico as bolhas perdem a sua geometria esférica, dando origem a estruturas poliédricas constituídas por lamelas e bordas de Plateau. A estruturação das espumas leva, por sua vez, a uma maior rigidez e, por consequência, também ao incremento da sua viscosidade aparente. Não obstante, a maior proximidade entre as bolhas leva à redução da espessura das lamelas, favorecendo o processo de difusão da fase gasosa e a destruição da espuma.

Tomando-se por base as Figuras 40 e D.1 a D.3, do Anexo D, verifica-se que a dispersão de tamanhos e o diâmetro médio de bolha crescem com o incremento do conteúdo de fase gasosa da micro-espuma. Esse comportamento está em sintonia com o conceito de empacotamento aleatório. Para poder acomodar micro-bolhas produzidas com conteúdo de fase gasosa mais elevado, é necessário que a micro-espuma adquira uma distribuição poli-dispersa. Não obstante, conforme já discutido anteriormente, à medida que a micro-espuma se torna mais poli-dispersa, aumenta a velocidade de difusão da fase gasosa das bolhas de menor diâmetro para as bolhas maiores. Esse comportamento explica porque as micro-espumas geradas com elevados conteúdos de fase gasosa apresentam baixa estabilidade.

O efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a estabilidade das micro-espumas é relativamente complexo. Nas espumas de baixo conteúdo de fase gasosa ($< 60\%$ v/v), o mecanismo de drenagem gravitacional é predominante, visto que a grande espessura das lamelas reduz a possibilidade de coalescência entre as bolhas. À medida que diminui o conteúdo de fase gasosa na micro-espuma, a espessura da lamela aumenta, causando a diminuição das interações entre a porção polar das moléculas de SDS adsorvidas no filme interfacial. Dessa forma, o aumento do conteúdo de fase líquida acaba determinando a redução do tempo de meia-vida das micro-espumas, visto que a fase líquida retida no interior das lamelas pode drenar mais facilmente pela ação da força da gravidade.

Por outro lado, à medida que o conteúdo de fase líquida diminui, a espessura das lamelas se torna menor, e as interações elétricas entre as moléculas de surfatante adsorvidas no filme interfacial se tornam mais pronunciadas. Dessa forma, a taxa de drenagem das lamelas se torna muito reduzida e por conseguinte, ocorre o incremento do tempo de meia-vida das micro-espumas. A presença de micelas no interior das lamelas tende a retardar ainda mais o processo de drenagem da fase líquida, pois ocorre repulsão elétrica entre as moléculas de SDS presentes nas micelas e aquelas adsorvidas no filme interfacial. Com a continuidade do processo de drenagem ($\Phi > 0,65$), as bolhas se tornam muito próximas, forçando a deformação das lamelas e facilitando o processo

de difusão da fase gasosa das bolhas de menor diâmetro para as bolhas maiores. Esse mecanismo causa perturbações no filme interfacial, podendo ocasionar a ruptura das bolhas e a redução do tempo de meia-vida das micro-espumas.

4.6.3 - EFEITO DA TENSÃO SUPERFICIAL SOBRE O DIÂMETRO DE BOLHA

Na Figura 41 é mostrada a influência da tensão superficial da solução de SDS sobre o diâmetro médio de bolha das micro-espumas geradas na rotação de 11.000 rpm. Da análise dessa figura verifica-se que, conforme esperado, a tensão superficial tem uma significativa influência sobre o tamanho médio de bolha das micro-espumas. Nesse sentido, para concentrações de SDS abaixo da CMC, o diâmetro médio de bolha diminui com a redução da tensão superficial decorrente do incremento da concentração de SDS. Por outro lado, em concentrações acima da CMC, o incremento da concentração de SDS não mais propicia a redução da tensão superficial e portanto, a redução do diâmetro das bolhas é muito menos expressiva. Nesse caso, a redução do tamanho das bolhas não está mais associada à redução da tensão superficial mas, sim, à maior disponibilidade de moléculas (micelas) de SDS no seio da solução surfatante e à maior estabilidade das bolhas geradas.

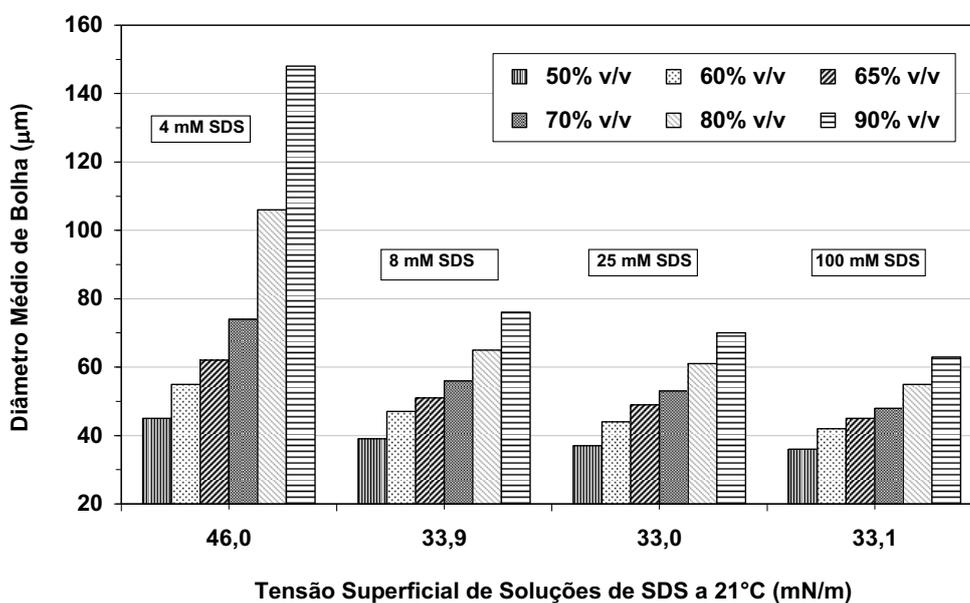


Fig. 41 - Influência da tensão superficial de soluções de SDS sobre o diâmetro médio de bolha das micro-espumas produzidas no misturador coloidal na rotação de 11.000 rpm com seis diferentes conteúdos de fase gasosa.

4.6.4 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFATANTE SOBRE A ESTABILIDADE DAS MICRO-ESPUMAS

Pela análise da Figura 42 observa-se que existe um máximo de estabilidade das micro-espumas situado na faixa de conteúdo de fase gasosa entre 60% v/v e 65% v/v. Esta faixa de conteúdo de fase gasosa coincide com o valor teórico máximo para o empacotamento aleatório de esferas de mesmo tamanho ($\cong 64\%$ v/v), TORQUATO *et al.* (2000). Foi também observado que o aumento da concentração de SDS eleva a estabilidade das micro-espumas geradas.

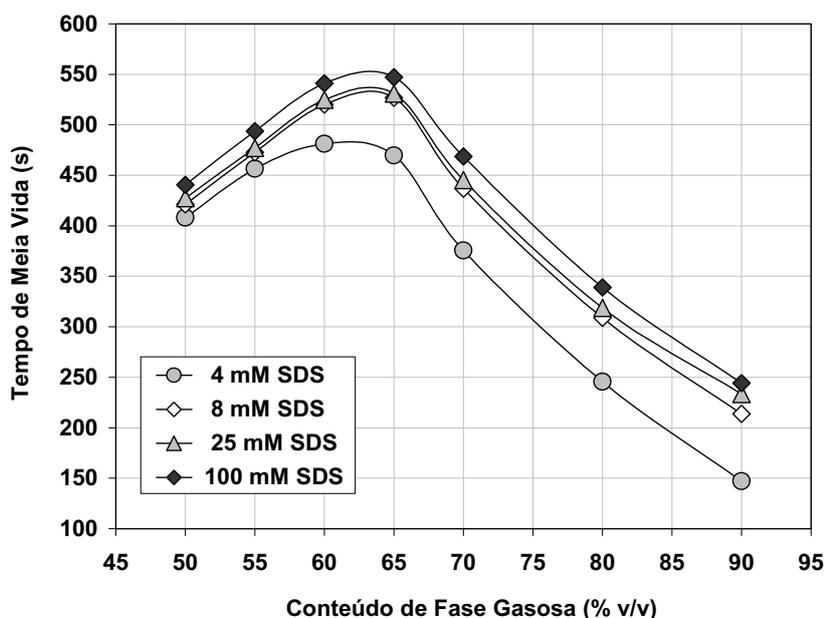


Fig. 42 - Efeito da concentração de SDS sobre o tempo de meia-vida das micro-espumas geradas no misturador coloidal a 11.000 rpm, em função do conteúdo de fase gasosa.

4.6.5 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CO-SURFATANTE SOBRE A ESTABILIDADE DAS MICRO-ESPUMAS

O impacto da presença de 1-hexanol foi quantificado, tendo em vista ser esse o agente co-surfatante selecionado para fazer parte da mistura de surfatante a ser utilizada nos ensaios de eficiência em coluna. A influência da concentração de 1-hexanol sobre o tempo de meia-vida das micro-espumas geradas a partir de solução contendo 25 mM de SDS é mostrado na Figura 43. Para que o 1-hexanol possa atuar efetivamente como agente co-surfatante é necessário que a sua concentração na solução surfatante exceda a sua solubilidade. HOILAND *et al.* (2001) mostraram que a solubilidade do 1-hexanol em solução surfatante de SDS situa-se em torno de 50 mM quando a concentração de SDS situa-se próxima à CMC. Tomando por base essa informação foram preparadas soluções surfatantes contendo 25 mM de SDS e diferentes concentrações de 1-hexanol (0 mM, 25 mM e 75 mM).

Na solução surfatante contendo 25 mM de 1-hexanol, parte das moléculas do co-surfatante encontra-se dissolvida no seio da solução surfatante enquanto que uma outra parte encontra-se associada às micelas de SDS. Na solução surfatante contendo 75 mM de 1-hexanol o número de moléculas de co-surfatante associadas às micelas de SDS é significativamente maior. HOILAND *et al.* (2001) estimaram que quando a concentração de 1-hexanol é relativamente elevada, cerca de uma em cada quatro moléculas desse co-surfatante se posiciona no interior das micelas de SDS, tornando-as mais hidrofóbicas.

Os resultados experimentais contidos na Figura 43 revelam que o tempo de meia-vida das micro-espumas geradas com 25 mM de 1-hexanol é ligeiramente menor do que o tempo de meia-vida das espumas geradas sem a adição desse co-surfatante. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de moléculas de 1-hexanol no filme interfacial que envolve as bolhas, prejudicando o empacotamento molecular e, dessa forma, facilitando a difusão da fase gasosa através das lamelas. Conforme já mencionado, a taxa de difusão da fase gasosa aumenta à medida que a espessura das lamelas é reduzida. Isto explica porque o efeito gerado pela presença de 1-hexanol torna-se mais pronunciado com o incremento do conteúdo de fase gasosa da micro-espuma.

Pela análise da Figura 43 observa-se também que o incremento da concentração de 1-hexanol de 25 mM para 75 mM gera uma ligeira elevação no tempo de meia-vida das micro-espumas na faixa de conteúdo de fase gasosa compreendida entre 55% v/v e 70% v/v. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de micro-emulsão no seio da solução de SDS. Como nesse caso a concentração de 1-hexanol excede a sua solubilidade, parte das moléculas do co-surfatante acabam migrando para dentro das micelas, dando origem a microemulsão tipo O/A de diâmetro de gota muito reduzido mas, significativamente maior do que o tamanho original das micelas de SDS. A presença de microemulsão no interior das lamelas provoca a redução da velocidade de drenagem da solução de SDS, devido à intensificação dos efeitos estéricos e elétricos, com a conseqüente elevação do tempo de meia-vida da micro-espuma. Todavia, devemos considerar que a presença de moléculas de 1-hexanol no filme interfacial também prejudica o empacotamento molecular. Nesse sentido, o efeito da adição de 1-hexanol na formulação de SDS depende essencialmente do conteúdo inicial de fase gasosa na micro-espuma gerada.

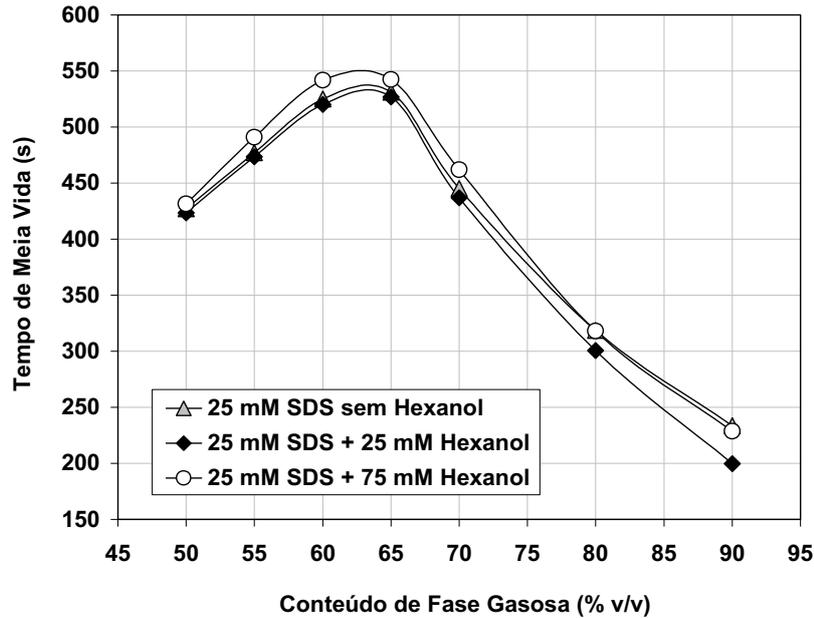


Fig. 43 - Influência da concentração de 1-hexanol sobre o tempo de meia-vida das micro-espumas geradas no misturador coloidal a 11.000 rpm a partir de solução contendo 25 mM de SDS, em função do conteúdo de fase gasosa.

Ainda observando a Figura 43, verifica-se que à medida que o conteúdo de fase líquida cresce, a presença da microemulsão é menos importante para o processo de drenagem, tendo em vista a maior espessura das lamelas. Desta forma, para a condição de conteúdo de fase gasosa de 50% v/v não foi observado nenhum efeito quando da adição de 75 mM de 1-hexanol. Não obstante, foi observado que com a diminuição do conteúdo de fase líquida, a presença de moléculas de 1-hexanol no filme interfacial facilita o processo de difusão da fase gasosa através das lamelas reduzindo assim, a estabilidade das bolhas. Esse efeito destrutivo relacionado à presença do co-surfatante pode ser constatado tomando-se por base a redução do tempo de meia-vida das micro-espumas produzidas com conteúdo de fase gasosa de 90% v/v.

4.6.6 - EFEITO DA SALINIDADE SOBRE A ESTABILIDADE DAS MICRO-ESPUMAS

O impacto da salinidade sobre a estabilidade das micro-espumas foi quantificado tomando-se por base uma solução de surfatante contendo 25 mM de SDS, sem e com a adição de 60 mM ($\cong 3,5 \text{ g.L}^{-1}$) de NaCl. Esse limite de salinidade foi arbitrariamente escolhido tomando-se por base que o máximo de salinidade na água de subsolo seja equivalente à salinidade da água do mar. Pela Figura 44 verifica-se que o aumento da salinidade reduz a estabilidade das micro-espumas, sendo este efeito mais significativo nas micro-espumas com maior conteúdo de fase gasosa. O aumento da salinidade reduz

a repulsão eletrostática entre a parte polar das moléculas de SDS adsorvidas no filme lamelar, facilitando a drenagem da fase líquida contida nas lamelas, reduzindo a estabilidade das micro-espumas.

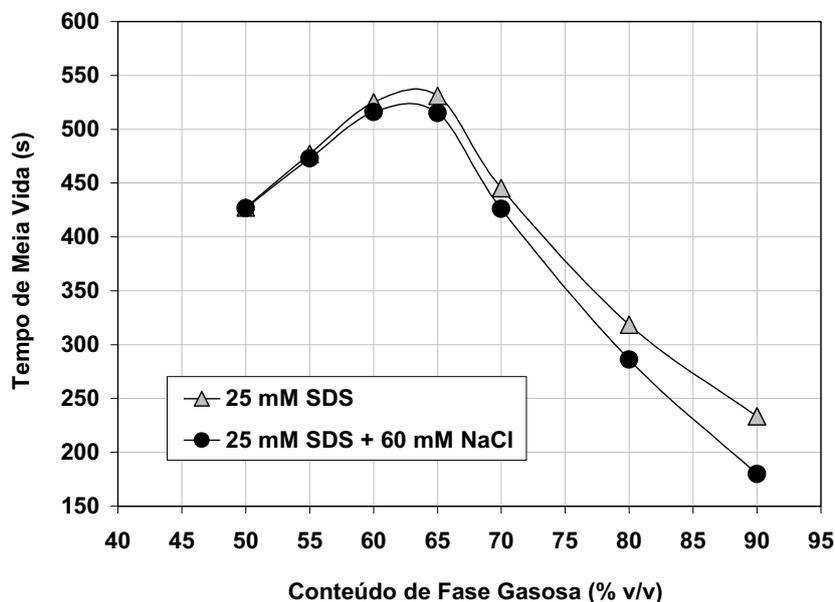


Fig. 44 - Influência da salinidade sobre o tempo de meia-vida das micro-espumas geradas no misturador coloidal a 11.000 rpm, a partir de solução contendo 25 mM de SDS, em função do conteúdo de fase gasosa.

4.6.7 - EFEITO SIMULTÂNEO DO CO-SURFATANTE E DA SALINIDADE SOBRE A ESTABILIDADE DAS MICRO-ESPUMAS

Conforme visto anteriormente, a magnitude e o tipo de efeito gerado pela presença do agente co-surfatante e da salinidade sobre a estabilidade depende, essencialmente, do conteúdo de fase gasosa na micro-espuma. Os resultados mostrados na Figura 45 revelam que existe uma sinergia entre os efeitos gerados pela presença de co-surfatante e da salinidade sobre o tempo de meia-vida, especialmente quando o conteúdo de fase gasosa das micro-espumas supera 70% v/v.

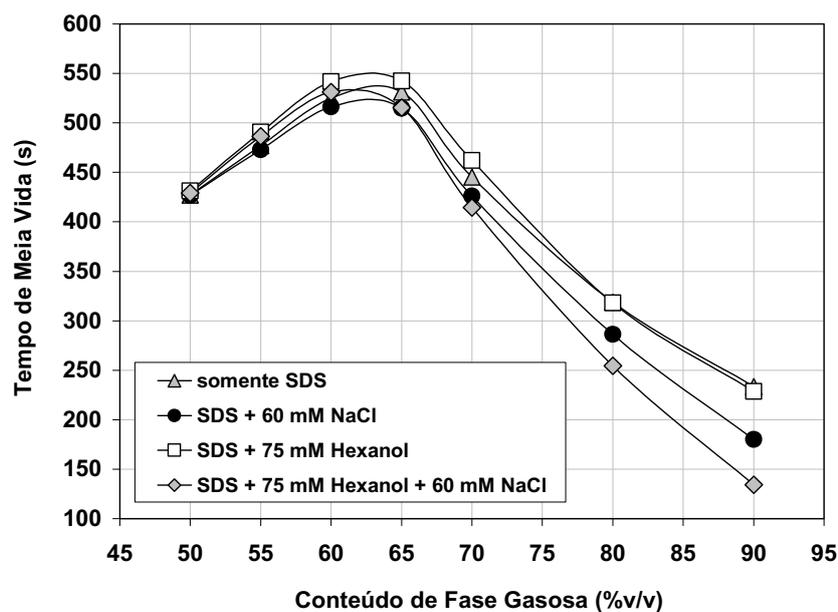


Fig. 45 - Efeito simultâneo da presença do agente co-surfatante e da salinidade sobre o tempo de meia-vida das micro-espumas geradas a partir de solução contendo 25 mM de SDS, no misturador coloidal a 11.000 rpm, em função do conteúdo de fase gasosa.

4.6.8 - EFEITO DA PRESENÇA DA FASE ORGÂNICA CONTAMINANTE SOBRE A ESTABILIDADE DAS MICRO-ESPUMAS

Dentre as vantagens associadas ao emprego de micro-espumas na remediação de solos e aquíferos contaminados por fase orgânica destaca-se a melhor dispersão do agente surfatante através da zona contaminada com o conseqüente incremento da eficiência do processo de remediação. No entanto, para que essa melhoria de dispersão possa ocorrer é de vital importância que a micro-espuma injetada apresente um determinado nível de estabilidade. Estudos anteriores realizados, com filmes finos, por DIPEENAAR e HARRIS (1978), AVEYARD e CLINT (1995), e BINKS e LUMSDON (2000) mostraram que a estabilidade do filme interfacial é significativamente afetada pela presença de material hidrofóbico, seja esse material sólido ou líquido. Em estudo apresentado na seção 4.5, ficou demonstrado que as partículas hidrofóbicas tem a sua habilidade de quebrar espuma diminuída assim que se tornam revestidas por moléculas do surfatante. Nesse sentido, foram dimensionados ensaios visando também quantificar o efeito gerado pelo contato das micro-espumas com a fase orgânica contaminante (n-dodecano) do sistema modelo.

Os resultados apresentados na Figura 46 revelam que a presença da fase orgânica reduz apenas ligeiramente a estabilidade das micro-espumas, sendo esse efeito mais pronunciado quando o conteúdo de fase gasosa situa-se acima de 60% v/v. Nesse caso, a quebra das micro-espumas ocorre por meio do espalhamento da fase contaminante sobre a superfície das lamelas, causando a aceleração do processo de drenagem e, conseqüentemente, a redução da estabilidade das micro-espumas.

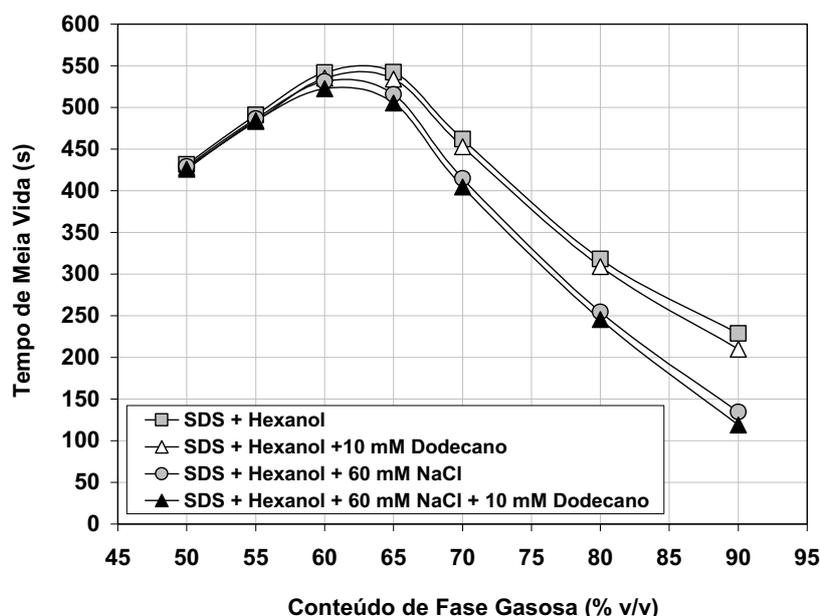


Fig. 46 - Influência da presença da fase orgânica contaminante (n-dodecano) sobre o tempo de meia-vida das micro-espumas geradas no misturador coloidal a 11000 rpm a partir de solução contendo 25 mM de SDS e 75 mM de 1-hexanol, em função do conteúdo de fase gasosa, na presença e ausência de NaCl (60 mM).

4.7 - Parâmetros reológicos das micro-espumas

As espumas têm sido objeto de estudo de muitos pesquisadores ao longo de várias décadas. No entanto, inexistem trabalhos consistentes sobre a reologia de micro-espumas ou, mesmo, capazes de associar os parâmetros reológicos à distribuição de tamanho de bolhas. A presente etapa do estudo foi planejada com o objetivo de quantificar o efeito da concentração do surfatante e do conteúdo de fase gasosa sobre a reologia de micro-espumas preparadas a partir de diferentes soluções de SDS, e utilizando-se o simulador físico descrito na seção 3.8. O conhecimento dos parâmetros reológicos das micro-espumas é fundamental não só para o correto dimensionamento dos equipamentos mas, também, para antecipar o comportamento reológico dessas espumas quando da sua injeção no subsolo.

4.7.1 - EFEITO DO SURFATANTE SOBRE A ESTABILIDADE E O DIÂMETRO MÉDIO DE BOLHA DAS MICRO-ESPUMAS

Os resultados experimentais obtidos nessa etapa encontram-se na Tabela E.1 do Anexo E. Na Figura 47 é mostrada a variação do diâmetro médio de bolha, para dois valores de concentração da solução de SDS, antes e após a passagem das micro-espumas pelo capilar de 1,8 mm de diâmetro. Da análise dessa figura, verifica-se que o diâmetro médio de bolha depende do conteúdo de fase gasosa e da concentração de SDS. Foi observado que as micro-espumas se tornam menos estáveis durante o processo de escoamento à medida que a concentração de SDS é reduzida e seu conteúdo de fase gasosa é aumentado.

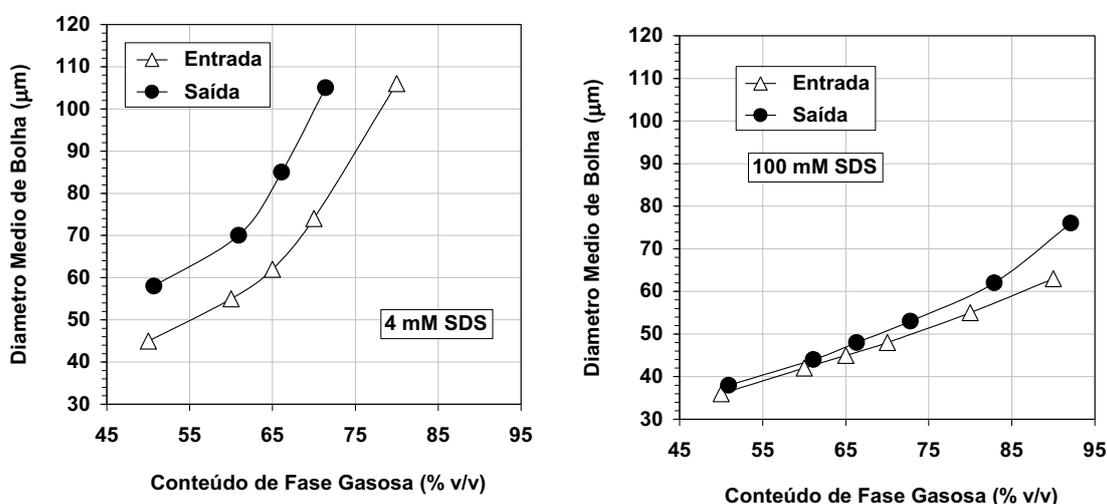


Fig. 47 - Diâmetro médio de bolha das micro-espumas geradas em duas concentrações de SDS, na entrada e saída dos capilares, em função do conteúdo de fase gasosa.

4.7.2 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DAS MICRO-ESPUMAS

Nas Figuras F.1 a F.4 do Anexo F são mostradas as curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento imposta durante o levantamento reológico das micro-espumas no viscosímetro capilar. Os valores de tensão e taxa de cisalhamento apresentados nessas figuras foram utilizados para o cálculo dos fatores de escorregamento e posterior obtenção da taxa de cisalhamento e da viscosidade verdadeira das micro-espumas.

O fator de escorregamento das micro-espumas geradas foi determinado utilizando-se o método proposto por JASTRZEBSKI. (1967). O coeficiente de escorregamento modificado (β_c) foi obtido multiplicando-se o termo $(8.\tau_{pc})$ pela a inclinação dos seguimentos de reta obtidos traçando-se o termo $(8.U_{média}/D)_{obs}$ versus o inverso do quadrado do diâmetro do capilar para diferentes valores de tensão de cisalhamento. Uma vez estimado o fator de escorregamento, procedeu-se à correção da taxa de cisalhamento permitindo, assim, a obtenção da viscosidade verdadeira. Nas Figuras G.1 a G.4 do Anexo G são mostradas as curvas de viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento.

Nas Figuras H.1 a H.4 do Anexo H são apresentadas as curvas de viscosidade verdadeira versus conteúdo de fase gasosa, para micro-espumas geradas com diferentes concentrações de SDS e submetidas a diferentes taxas de cisalhamento. A partir da análise da Figura 48 verifica-se que a viscosidade das micro-espumas aumenta com o incremento do conteúdo de fase gasosa. Observa-se também que o aumento da concentração de SDS acima da CMC propicia apenas um pequeno aumento na viscosidade das micro-espumas geradas com baixos conteúdos de fase gasosa. Esse resultado é relevante para as operações de remediação em campo, uma vez que é comum o uso de soluções concentradas de surfatante, a fim de minimizar as perdas por adsorção na matriz do subsolo, e por diluição devido a presença de água nas condições de sub-superfície.

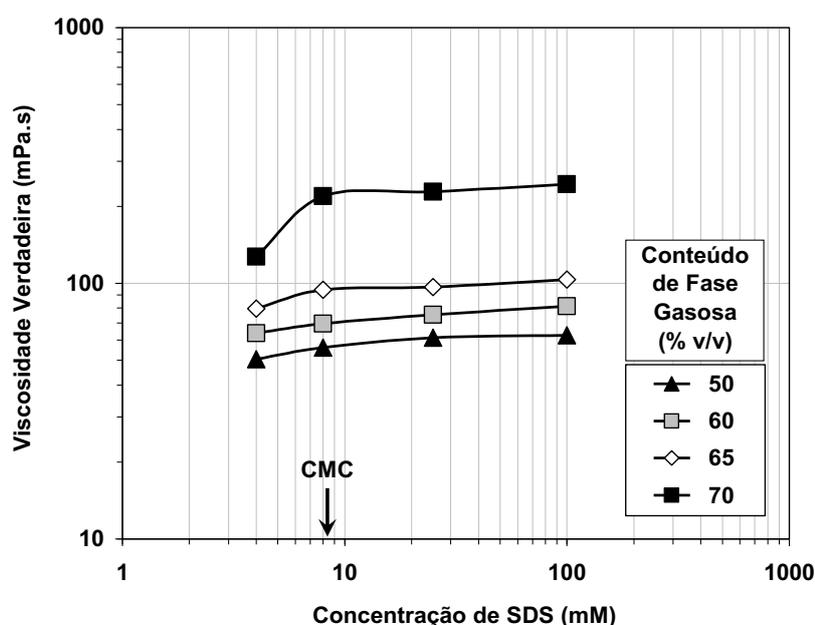


Fig. 48 - Efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a viscosidade das micro-espumas, em função da concentração da solução de SDS.

Na Figura 49 é apresentada a relação existente entre a viscosidade verdadeira e o diâmetro médio de bolha de micro-espumas geradas com diferentes conteúdos de fase gasosa. Esta figura evidencia a existência de uma razão de proporcionalidade entre o logarítmico da viscosidade verdadeira e o inverso do diâmetro médio de bolha para cada conteúdo de fase gasosa de micro-espuma, desde que mantida a mesma condição de cisalhamento imposta durante a sua geração.

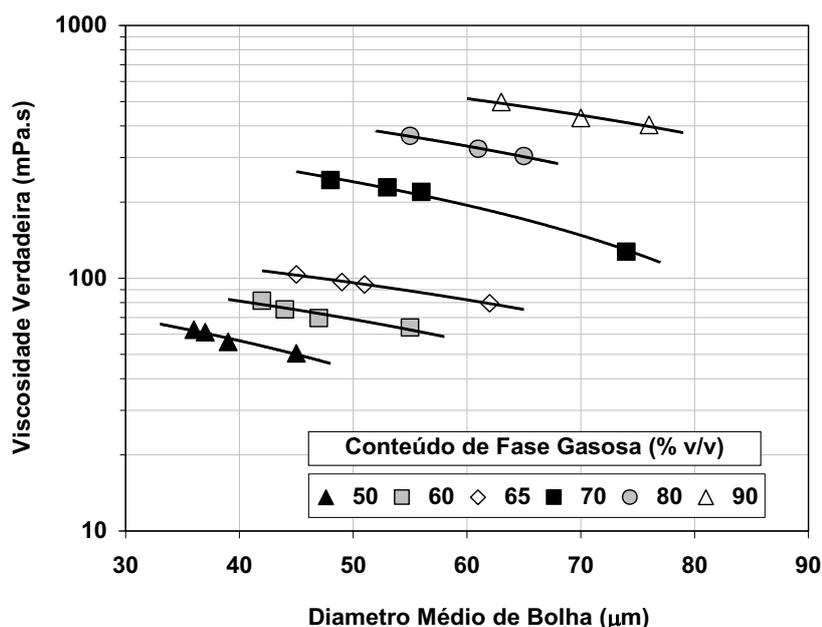


Fig. 49 - Efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a viscosidade das micro-espumas, em função do diâmetro médio de bolha.

Na Figura 50 são comparados os resultados obtidos no presente estudo e aqueles obtidos por VIDRINE (1999). No entanto, deve-se destacar aqui que os resultados obtidos por VIDRINE não podem ser extrapolados para outras condições de ensaio, a não ser para aquelas compreendidas na faixa de taxa de cisalhamento utilizada durante a sua determinação reológica. Dessa forma, procurou-se adequar os resultados obtidos no presente trabalho àqueles obtidos por VIDRINE. Para tal, foi efetuada a extrapolação da taxa de cisalhamento nos capilares para o valor de $414,4 \text{ s}^{-1}$, equivalente a menor taxa de cisalhamento empregada por VIDRINE. Outro fator de diferenciação entre os trabalhos experimentais, é o fato de VIDRINE ter utilizado o surfatante SDBS para a geração das micro-espumas enquanto que no presente trabalho utilizou-se o surfatante SDS. Apesar de ambos os surfatantes serem aniônicos, eles apresentam diferente hidrofobicidade e portanto, diferentes valores de CMC. Afim de melhor comparar os resultados experimentais, tomou-se por base os ensaios conduzidos próximos à CMC de cada surfatante ou seja, $1,4 \text{ mM}$ a 20°C para o SDBS e $8,1 \text{ mM}$ a 20°C para o SDS. Na

Tabela E.4 do Anexo E estão indicadas as condições nas quais foram gerados os dados reológicos mostrados na Figura 50.

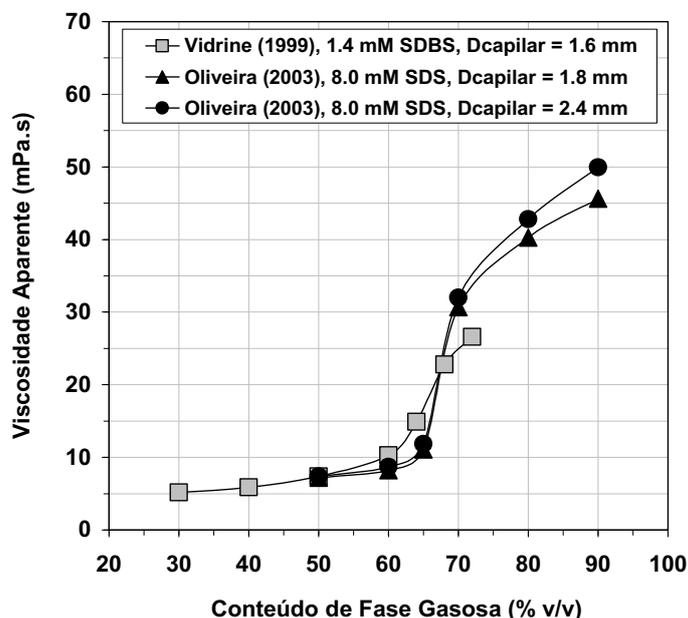


Fig. 50 - Comparação entre os resultados experimentais obtidos por VIDRINE (1999) e no presente trabalho, referentes ao efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a viscosidade aparente das micro-espumas.

A Figura 50 mostra que, apesar do surfatante e das condições de geração das micro-espumas não serem exatamente as mesmas, os resultados de viscosidade aparente obtidos no presente trabalho e por VIDRINE (1999) apresentam as mesmas tendências e magnitude de valores. Sob o ponto de vista de aplicação industrial, é possível depreender que micro-espumas com conteúdos de fase gasosa inferiores a 65% v/v são mais adequadas às operações de remediação de solos, uma vez que são menos viscosas do que aquelas produzidas com elevados conteúdos de fase gasosa.

A tensão crítica de cisalhamento (τ_0) das micro-espumas foi determinada pela extrapolação dos dados experimentais até o ponto em que a taxa de cisalhamento torna-se nula. Deve-se destacar aqui que os valores de τ_0 obtidos a partir desse procedimento devem ser considerados apenas como valores qualitativos e não como valores absolutos, visto que não é possível garantir que as condições de ensaio reológico não afetem de alguma forma a estrutura das micro-espumas.

Os valores de τ_0 obtidos para micro-espumas geradas em diferentes valores de conteúdo de fase gasosa e concentrações de SDS estão indicados na Tabela E.3 do Anexo E, e são mostrados na Figura 51. Tomando-se por base esta figura verifica-se que as

micro-espumas produzidas em conteúdos de fase gasosa inferiores a 65% v/v apresentam valores muito reduzidos de τ_0 , sendo esses valores pouco sensíveis ao incremento da concentração de SDS. No entanto, para micro-espumas com conteúdo de fase gasosa superior a 65% v/v, não só os valores de τ_0 são significativamente mais elevados, como também aumentam com o incremento da concentração de SDS.

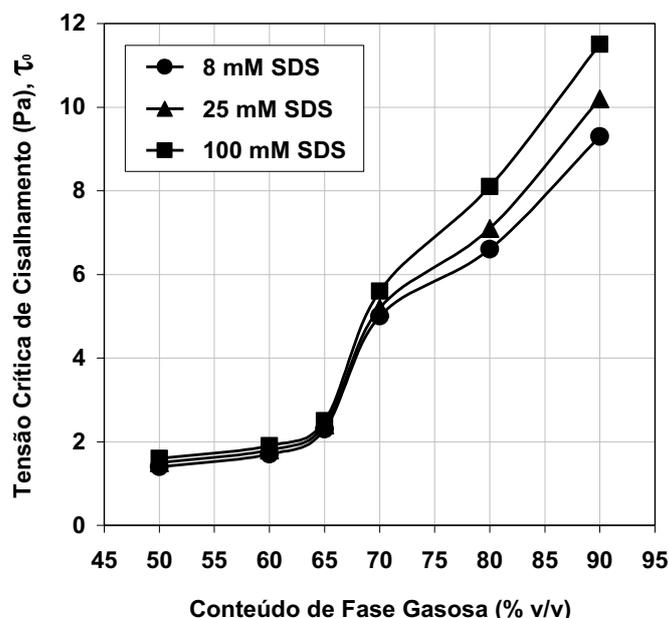


Fig. 51 - Efeito da concentração da solução de SDS sobre a tensão crítica de cisalhamento em função do conteúdo de fase gasosa na micro-espuma.

4.7.3 - MODELO DE POTÊNCIA APLICADO AO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS MICRO-ESPUMAS

No presente trabalho foi adotado o modelo de potência, para valores de tensão acima da tensão crítica de cisalhamento, como forma de descrever o comportamento reológico das micro-espumas geradas. Esse modelo apresenta como principal vantagem a sua simplicidade, sendo amplamente empregado na indústria. Os índices de consistência (K) e de comportamento (n) foram obtidos para cada micro-espuma avaliada no viscosímetro capilar, tomando-se por base a taxa de cisalhamento verdadeira, ou seja, após a correção dos efeitos de escorregamento.

A partir da análise da Figura 52 verifica-se que as micro-espumas apresentam um forte comportamento pseudo-plástico ($n \ll 1$), em condição de escoamento, sendo esse comportamento mais pronunciado nas micro-espumas geradas em maiores concentrações de SDS. Também é possível observar uma significativa mudança de

comportamento reológico quando o conteúdo de fase gasosa das micro-espumas supera 65% v/v.

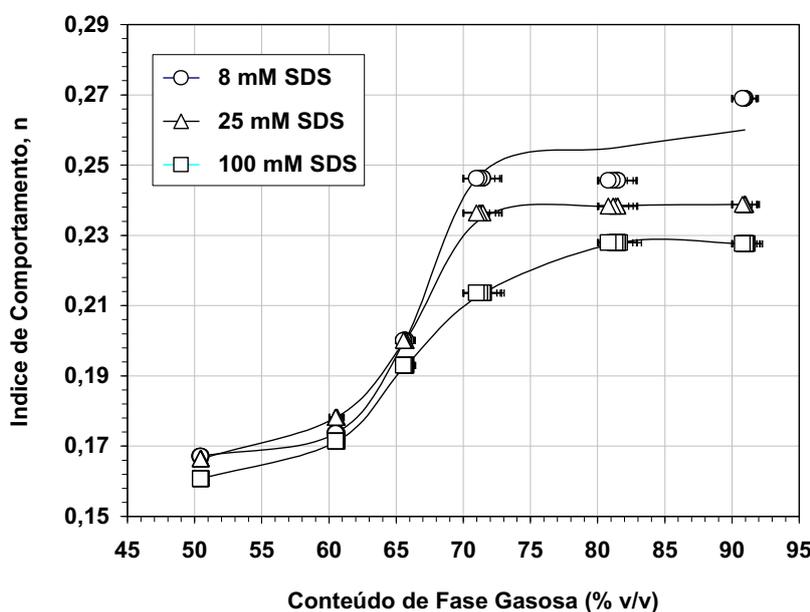


Fig. 52 - Efeito da concentração da solução de SDS sobre o índice de comportamento, em função do conteúdo de fase gasosa na micro-espuma.

Na tentativa de obtenção de uma correlação única capaz de descrever o comportamento reológico das micro-espumas foi adotado o modelo de potência corrigido proposto por WINKLER *et al.* (1994). Segundo esse método, desenvolvido para espumas regulares diluídas, o incremento da viscosidade está diretamente relacionado à fração volumétrica da fase gasosa e, portanto, o emprego da correção volumétrica faz com que os valores de viscosidade converjam para uma única curva.

Nas Figuras I.1 a I.4, do Anexo I, são apresentadas as curvas de tensão versus taxa de cisalhamento considerando-se os fatores de correção volumétrica. Na Figura 53 é apresentada, para a concentração de 100 mM de SDS, a viscosidade das micro-espumas em função da taxa de cisalhamento corrigida conforme proposto por WINKLER *et al.* (1994). A partir da análise dessa figura verifica-se que os pontos experimentais formam dois setores distintos, um reunindo os pontos com conteúdo de fase gasosa inferior a 65% v/v e outro reunindo os pontos com conteúdo de fase gasosa superior a esse valor. Nesse sentido, fica evidente que existe uma marcante mudança de comportamento reológico quando o conteúdo de fase gasosa nas micro-espumas supera o valor de 65% v/v. Não obstante, foi possível verificar que, acima e abaixo desse valor, a viscosidade das micro-espumas guarda uma relação direta com o conteúdo de fase gasosa. É importante destacar que o trabalho de WINKLER *et al.* (1994) foi

desenvolvido para espumas regulares com conteúdo de fase gasosa inferior a 70% v/v, o que justifica a sua alegação de que os dados de viscosidade deveriam convergir para uma única curva. Nesse sentido, os resultados obtidos na presente tese para micro-espumas com conteúdo de fase gasosa inferior a 65% v/v corroboram o trabalho de WINKLER *et al.* (1994).

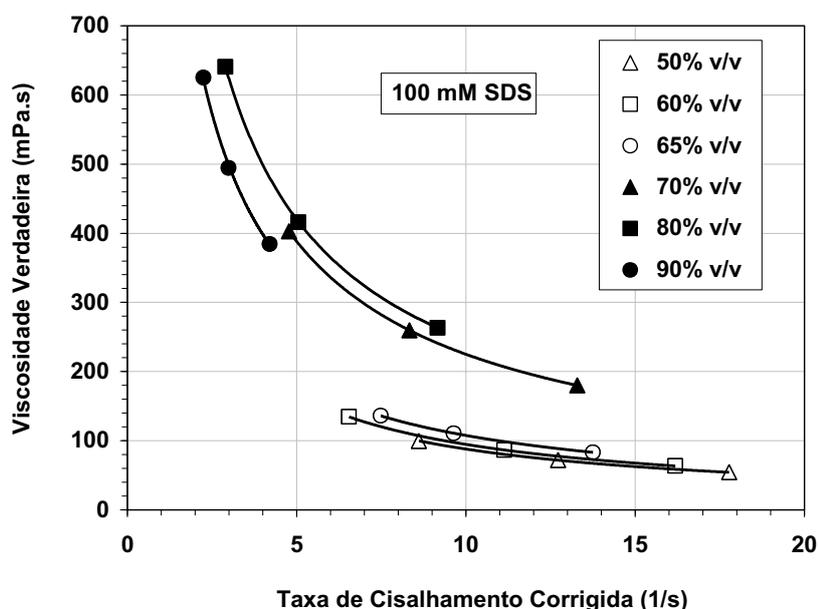


Fig. 53 - Efeito do conteúdo de fase gasosa sobre a viscosidade de micro-espumas geradas a partir de solução contendo 100 mM de SDS, em função da taxa de cisalhamento corrigida conforme proposto por WINKLER *et al.* (1994).

A espessura do filme de escorregamento das micro-espumas, no viscosímetro capilar foi calculada a partir da Equação 33. Os resultados apresentados na Figura 54 mostram que a espessura do filme de escorregamento guarda uma relação inversa com o conteúdo de fase gasosa da micro-espuma. O incremento da concentração da solução de SDS acima da CMC, mostrou não influenciar a espessura do filme de escorregamento. No entanto, foi observado que a redução da concentração da solução de SDS para 4 mM, ou seja abaixo da CMC, causa um pequeno incremento na espessura do filme de escorregamento, provavelmente devido à coalescência de parte das bolhas inicialmente presentes nas micro-espumas. Esse comportamento corrobora os resultados apresentados na sub-seção 4.6.4, onde ficou evidenciado que a estabilidade das micro-espumas geradas com 4 mM de SDS é significativamente menor do que aquelas geradas em concentrações de SDS superiores à CMC (8 mM).

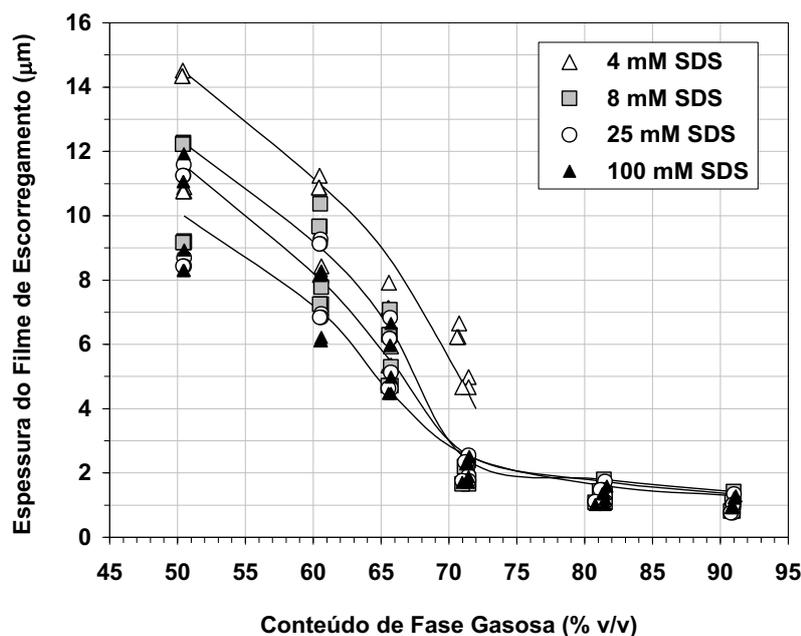


Fig. 54 - Efeito da concentração da solução de SDS sobre a espessura do filme de escorregamento, em função do conteúdo de fase gasosa na micro-espuma.

4.8 - Mobilidade relativa das espumas

O objetivo desta etapa do estudo foi determinar o diferencial de pressão gerado durante a passagem de espumas regulares e micro-espumas através de colunas recheadas com partículas hidrofílicas de vidro. Os ensaios foram conduzidos em condição estacionária, em sentido vertical, e em ambas as direções de fluxo, ascendente e descendente, conforme descrito na seção 3.9.

A permeabilidade das colunas recheadas foi calculada utilizando-se a equação de Darcy e medidas do diferencial de pressão gerado pela passagem de água de-ionizada, em sentido vertical e ascendente. Os resultados de gradiente de pressão versus vazão de água de-ionizada são mostrados nas Tabelas K.1 e K.2, do Anexo K.

A porosidade das colunas recheadas foi determinada tomando-se por base o volume de água retido no interior dos poros (V_P) e o volume interno total da coluna (V_T). Ambas as colunas apresentaram valores equivalentes de permeabilidade e porosidade, a saber: 190 ± 5 Darcy e $0,40 \pm 0,01$, respectivamente.

Na Figura 55 é mostrada a relação existente entre o diferencial de pressão entre a entrada e a saída das colunas e a velocidade de injeção de água. Da análise dessa

figura verifica-se que sob elevadas velocidades de injeção parte da água acaba fluindo lateralmente sobre a superfície das paredes das colunas. Cabe destacar, no entanto, que devido as características de escoamento das espumas, tipo *plug-flow*, esse efeito de escoamento lateral tende a ser significativamente menor. Além disso, todos os testes realizados nas colunas foram conduzidos em baixa velocidade de injeção, inferior a $0,1 \text{ cm.s}^{-1}$ ($N_{D-R} < 1,5$), o que por si só minimiza esse efeito.

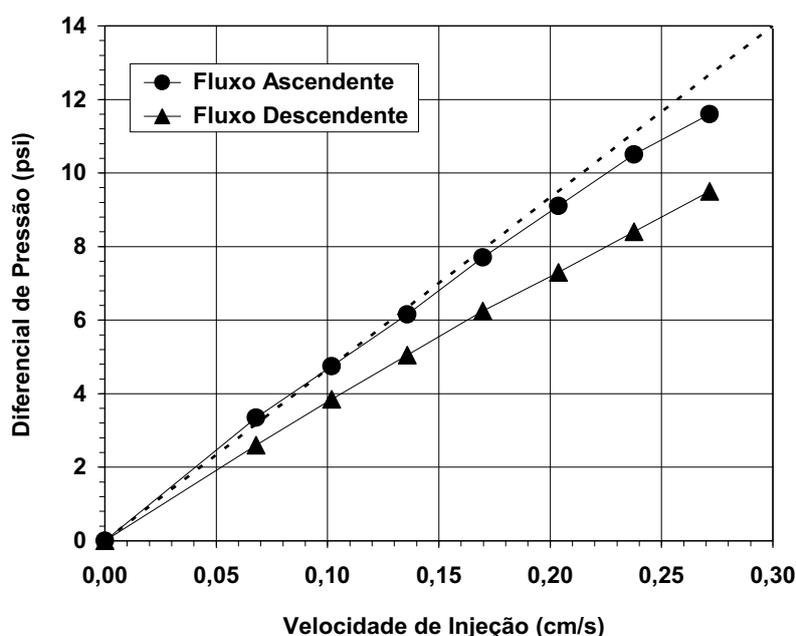


Fig. 55 - Relação entre o diferencial de pressão entre a entrada e a saída das colunas e a velocidade de injeção de água em sentido vertical na coluna de 25 mm de diâmetro, para direções de fluxo ascendente e descendente.

Os primeiros ensaios realizados nas colunas foram programados visando determinar a diferença de mobilidade relativa quando as espumas são injetadas em diferentes direções de fluxo. Conforme definida na sub-seção 2.2.1, a mobilidade relativa é a razão entre a mobilidade do fluido (λ_F) e a mobilidade da água (λ_A) quando injetados no meio poroso. Esses ensaios foram conduzidos com espumas regulares e micro-espumas geradas a partir de solução contendo 25 mM de SDS e com vazão inicial de injeção equivalente a 20 mL.min^{-1} , conforme mostrado na Figura 56. A partir da análise dessa figura observa-se que tanto as espumas regulares como as micro-espumas apresentam maior mobilidade na direção ascendente, o que reduz o risco de espalhamento da contaminação durante as operações de remediação. Outra observação importante refere-se ao incremento da mobilidade das espumas com a redução do seu conteúdo de fase gasosa. Esse comportamento está diretamente associado ao menor tamanho das bolhas e ao maior afastamento entre as mesmas, o que facilita a sua passagem através do meio

poroso. Também foi possível observar que os resultados advindos de colunas de diferentes diâmetros apresentam o mesmo comportamento. Ainda da análise da Figura 56, observa-se que em conteúdos de fase gasosa inferiores a 65% v/v as micro-espumas apresentam maior mobilidade no meio poroso do que as espumas regulares. No entanto, micro-espumas e espumas regulares com conteúdo de fase gasosa superior a esse valor apresentam, praticamente, a mesma mobilidade relativa.

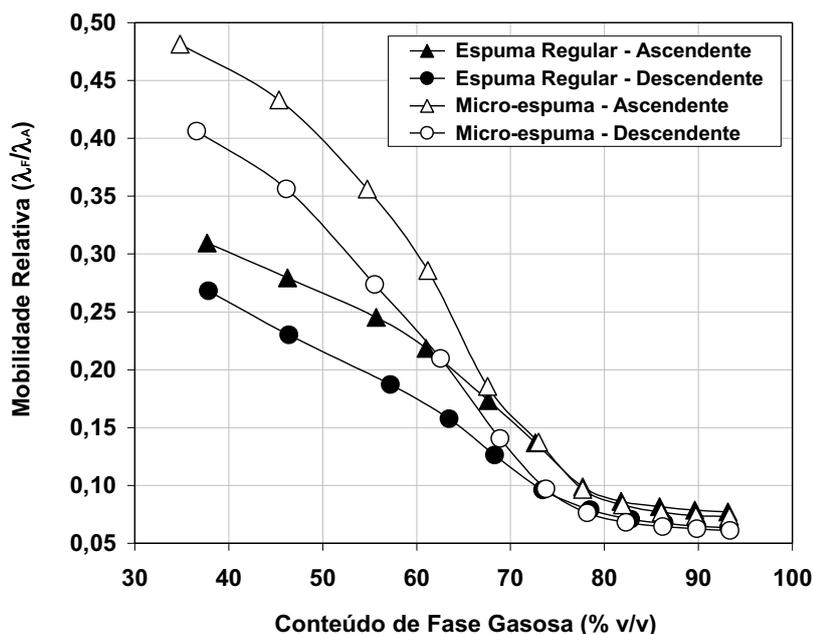


Fig. 56 - Efeito da direção de fluxo e do conteúdo de fase gasosa sobre a mobilidade relativa das espumas regulares e micro-espumas geradas a partir de solução contendo 25 mM de SDS, nos ensaios realizados com a coluna de 25 mm de diâmetro e na vazão de injeção de água igual a 20 mL.min⁻¹.

Na Figura 57 é mostrada a influência da concentração de SDS sobre a mobilidade relativa das micro-espumas. A partir da análise dessa figura verifica-se que em conteúdos de fase gasosa inferiores a 65% v/v, o incremento da concentração de SDS favorece a passagem da micro-espuma através do meio poroso. Não obstante, em conteúdos de fase gasosa acima de 65% v/v observa-se exatamente o contrário. A explicação para esse comportamento reside no tipo de mecanismo predominante quando da passagem da micro-espuma através do meio poroso. Micro-espumas com baixo conteúdo de fase gasosa (< 65% v/v) são formadas, essencialmente, por bolhas de diminuto tamanho, e o incremento da concentração de SDS favorece a redução desses tamanhos facilitando assim, a sua passagem através do meio poroso. Por outro lado, à medida que o conteúdo de fase gasosa aumenta, cresce

também o tamanho de bolhas das micro-espumas. Em conteúdos muito elevados de fase gasosa ($> 80\%$ v/v), as bolhas apresentam-se muito maiores do que o diâmetro dos poros e portanto, são obrigadas a sofrer quebra, a fim de passar através dos mesmos. Nessa situação, o incremento da concentração de SDS prejudica a passagem das bolhas uma vez que aumenta a estabilidade das mesmas.

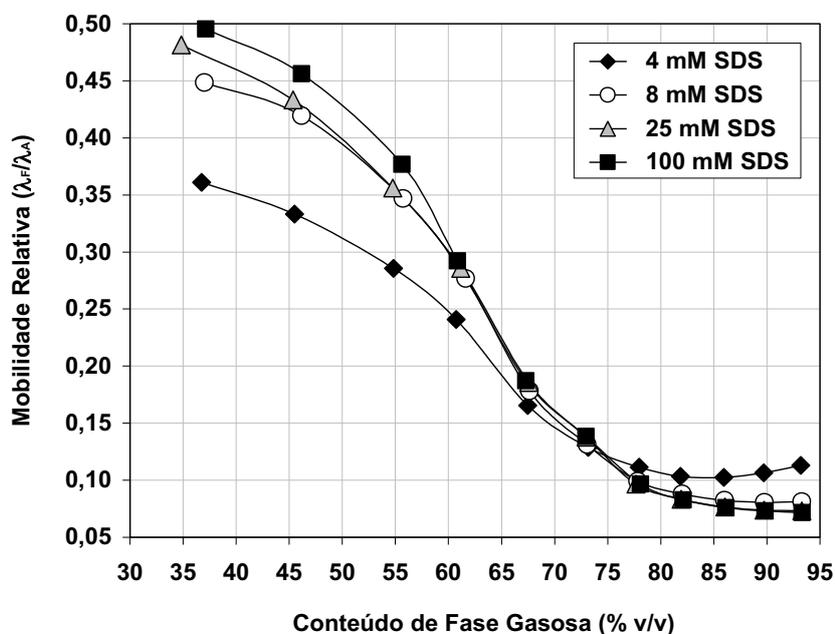


Fig. 57 - Efeito da concentração de SDS sobre a mobilidade relativa das micro-espumas em função do conteúdo de fase gasosa, nos ensaios realizados em fluxo vertical ascendente e vazão de injeção de água igual a $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Conforme mostrado na seção 4.2, a adição de 1-hexanol e o incremento da salinidade provocam uma substancial redução na tensão superficial da solução de SDS, favorecendo a redução do diâmetro das bolhas geradas. Dessa forma, para determinar a influência da tensão superficial sobre a mobilidade relativa das espumas regulares e micro-espumas, foram realizados ensaios em coluna com soluções contendo 25 mM de SDS, 75 mM de 1-hexanol, e diferentes salinidades. Os resultados apresentados nas Figuras 58 e 59 revelam que a redução da tensão superficial da solução de surfatante aumenta a mobilidade relativa das espumas regulares e micro-espumas, sendo esse efeito mais pronunciado em conteúdos mais elevados de fase gasosa.

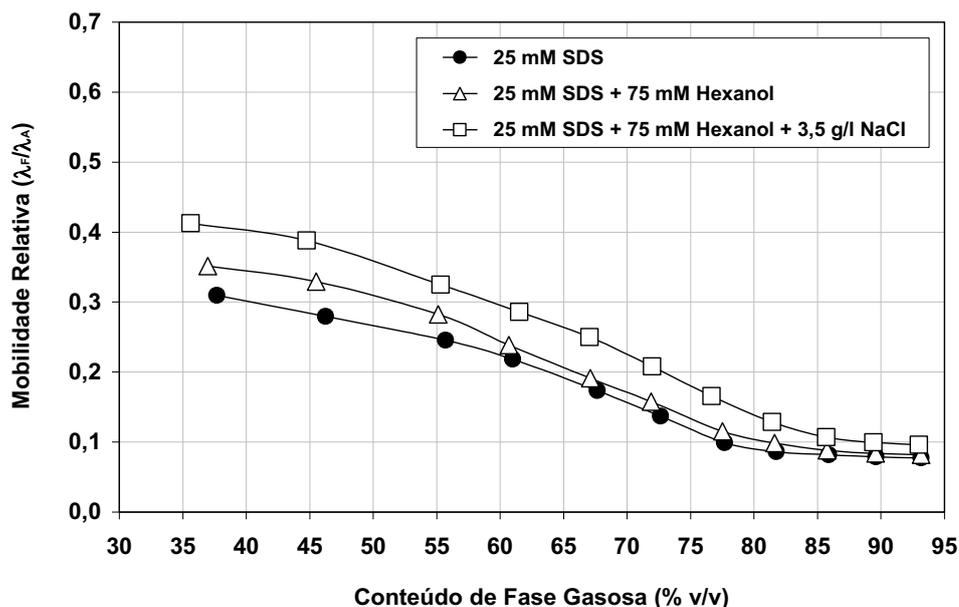


Fig. 58 - Efeito da presença de 1-hexanol e da salinidade sobre a mobilidade relativa em função do conteúdo de fase gasosa da espuma regular, nos ensaios realizados em fluxo ascendente e na vazão de 20 mL.min⁻¹.

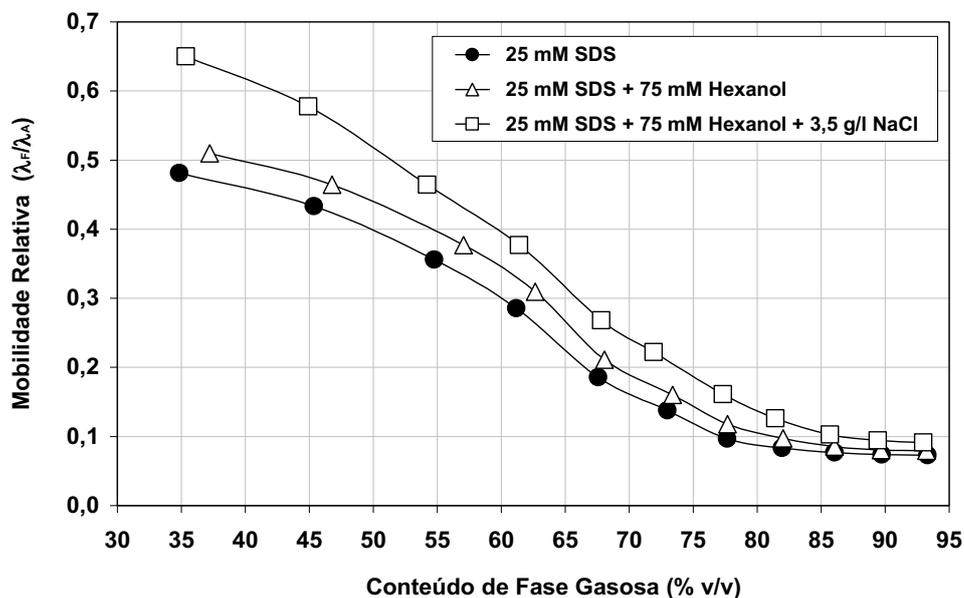


Fig. 59 - Efeito da presença de 1-hexanol e da salinidade sobre a mobilidade relativa em função do conteúdo de fase gasosa da micro-espuma, nos ensaios realizados em fluxo ascendente e na vazão de 20 mL.min⁻¹.

Na Figura 60 são comparados os valores de mobilidade relativa obtidos nos ensaios realizados em coluna com espumas regulares e micro-espumas. A partir dessa figura observa-se que as espumas regulares e as micro-espumas apresentam,

praticamente, a mesma mobilidade relativa quando o conteúdo de fase gasosa situa-se acima de 65% v/v. Não obstante, em conteúdos de fase gasosa inferiores as micro-espumas apresentam mobilidade relativa significativamente maior do que as espumas regulares. Esses resultados comprovam a vantagem do emprego de micro-espumas ao invés de espumas regulares, em conteúdos de fase gasosa inferiores a 65% v/v.

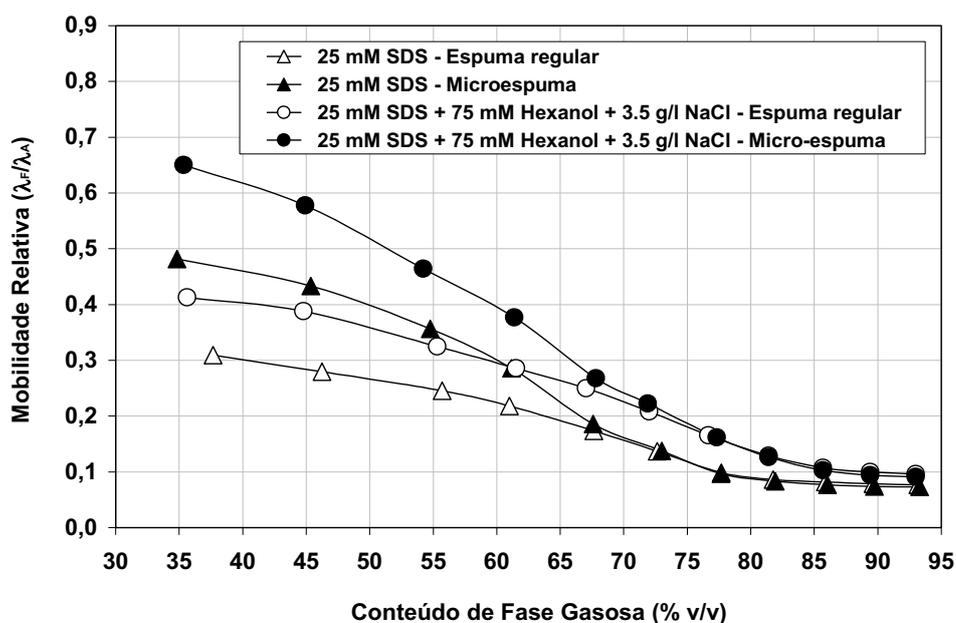


Fig. 60 - Comparação entre a mobilidade relativa das micro-espumas e das espumas regulares geradas com diferentes soluções de surfatante em função do conteúdo de fase gasosa, nos ensaios conduzidos em fluxo ascendente e na vazão de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os resultados obtidos nessa etapa comprovaram que a passagem de espumas através de um dado meio poroso ocorre segundo diferentes mecanismos. Ficou evidenciado que o tipo de mecanismo predominante depende essencialmente da estabilidade da espuma e da relação entre o tamanho das suas bolhas e dos poros. Espumas com tamanho de bolha bastante reduzido tendem a fluir através do meio poroso enquanto que espumas formadas por bolhas de elevado tamanho necessitam sofrer deformação ou mesmo quebra, a fim de poder passar pelos poros. Nesse último caso, a estabilidade das espumas exerce um fator de primordial importância. Espumas de baixa estabilidade sofrem quebra ao passar pelos poros. Espumas mais estáveis necessitarão sofrer deformação a fim de passar pelos poros gerando elevados gradientes de pressão. Nos estudos aqui apresentados ficou evidente que devido ao seu diminuto tamanho de bolha, as micro-espumas com baixo conteúdo de fase gasosa fluem facilmente através do meio poroso.

Em relação ao emprego da injeção de espumas como técnica de remediação foi possível observar que as espumas tendem a ascender ao longo do seu percurso através do meio poroso, o que reduz o risco de expansão da contaminação. Foi também verificado que as micro-espumas produzidas com concentrações de SDS acima da CMC e com conteúdo de fase gasosa inferior a 65% v/v apresentam elevada fluidez no meio poroso sendo indicadas para as operações de remediação de subsolo. Finalmente, foi observado que a presença de agentes capazes de reduzir a tensão superficial, tais como a adição simultânea de co-surfatante e sal, auxilia na passagem das espumas através do meio poroso, não só devido à geração de bolhas menores mas também, devido a redução da energia necessária para a deformação das bolhas.

4.9 - Eficiência de remoção de LFNAs

Visando comparar a eficiência de diferentes métodos de injeção de surfatante na remediação de LFNAs, foi utilizada a aparelhagem experimental mostrada na Figura 20. A fim de reduzir o número de experimentos os ensaios foram conduzidos exclusivamente com a coluna de diâmetro interno igual a 4,8 cm, com vazão de injeção de 20 mL.min⁻¹, utilizando-se n-dodecano como fase contaminante.

4.9.1 - ENSAIOS COM INJEÇÃO DE SOLUÇÕES DE SURFATANTE

Nos ensaios de injeção de soluções de surfatante foi utilizada água destilada e três diferentes soluções aquosas, a saber:

- ✓ 8 mM de SDS (< CMC);
- ✓ 25 mM de SDS (> CMC);
- ✓ 25 mM de SDS, 75 mM de 1-hexanol e 60 mM de NaCl, doravante denominada de solução ME.

Essas soluções foram selecionadas tomando-se por base os valores de tensão interfacial obtidos quando as mesmas são colocadas em contato com a fase contaminante, n-dodecano. Assim, para a água destilada obtém-se o valor de 51,2 mN.m⁻¹, para as soluções contendo 8 mM e 25 mM de SDS obtém-se, respectivamente, valores de tensão de 6,3 mN.m⁻¹ e 6,2 mN.m⁻¹, enquanto que para a solução ME obtém-se um valor de tensão significativamente menor, da ordem de 0,4 mN.m⁻¹. Nos ensaios de injeção conduzidos com água destilada e solução

contendo 8 mM de SDS, o mecanismo responsável pela remoção da fase contaminante do meio poroso é a mobilização. Por outro lado, nos ensaios conduzidos com a solução contendo 25 mM de SDS, a remoção da fase contaminante ocorre não só devido ao mecanismo de mobilização mas também, devido ao mecanismo de solubilização micelar. Finalmente, nos ensaios conduzidos com a solução ME, além dos mecanismos de mobilização e solubilização micelar, parte da fase contaminante também é removida do meio poroso através da formação de microemulsão Winsor tipo I. Os resultados experimentais obtidos encontram-se nas Tabelas L.1 a L.4 do Anexo L, e são comparados na Figura 61.

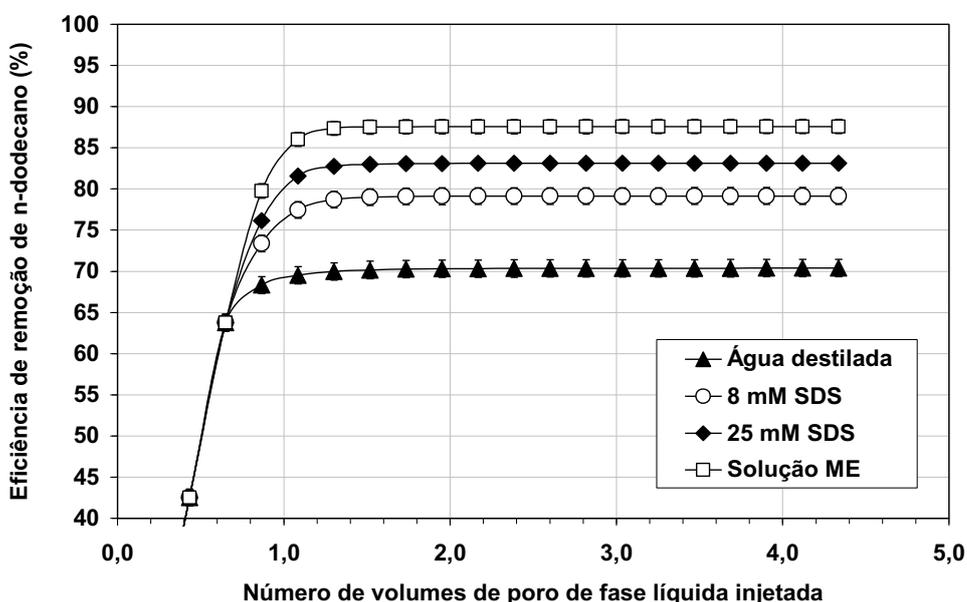


Fig. 61 - Eficiência de remoção de n-dodecano por diferentes soluções de surfatante em função do número de volumes de poro de fase líquida injetada na vazão de 20 mL/min em fluxo vertical ascendente.

A partir da análise da Figura 61 é possível comparar a eficiência de cada um dos mecanismos de remediação. Tomando-se por base os resultados experimentais após a injeção de dois volumes de poro, verifica-se que a adição de 8 mM de SDS na água destilada aumenta a eficiência de remoção de n-dodecano de 70% para cerca de 80%. Esse efeito está diretamente associado a redução da tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase contaminante, favorecendo a dessorção do n-dodecano e portanto, a sua mobilização. Aumentando a concentração de SDS de 8 mM para 25 mM, observa-se um incremento adicional, da ordem de 4%, na eficiência de remoção do n-dodecano. Cumpre destacar que esse aumento na concentração de SDS não reduz a tensão interfacial n-dodecano/solução aquosa e

portanto, o incremento de eficiência observado deve-se exclusivamente ao mecanismo de solubilização micelar. Foi ainda observado que o emprego da solução ME propicia uma maior eficiência de remoção de n-dodecano, da ordem de 88%. Nesse caso, ocorrem simultaneamente os mecanismos de mobilização, solubilização micelar e formação de microemulsão Winsor tipo I.

Conforme observado, os resultados apresentados na Figura 61 revelam que o emprego de soluções contendo surfatantes aumenta significativamente a eficiência de remoção LFNAs não só devido a uma mobilização mais fácil da fase contaminante mas também, devido a presença de outros mecanismos tais como, a solubilização micelar e a formação espontânea de microemulsão Winsor tipo I. Não obstante, ficou evidenciado que o principal mecanismo de remediação é a mobilização, responsável pela remoção da maior parte da fase contaminante retida no meio poroso. Finalmente, foi também possível observar a presença de solução de surfatante nas amostras coletadas antes do processo de injeção atingir o valor de um (1,0) volume de poro evidenciando assim, a existência de caminhos preferenciais na coluna recheada quando da injeção das soluções avaliadas.

4.9.2 - ENSAIOS COM INJEÇÃO DE ESPUMAS

Essa etapa do estudo foi planejada visando a determinação da eficiência do processo de injeção de micro-espumas e espumas regulares na remoção de LFNAs. Para tal foram realizados ensaios em coluna utilizando-se solução de surfatante contendo 25 mM de SDS para a geração de espumas com diferentes conteúdos de fase gasosa, a saber: 50% v/v, 65% v/v e 80% v/v.

Os resultados experimentais encontram-se nas tabelas L.5 a L.10 do Anexo L. Na Figura 62, são comparados os resultados de eficiência de remoção de n-dodecano obtidos a partir da injeção de surfatante sob a forma de solução e sob a forma de espuma regular, tomando-se por base o volume total injetado ou seja, considerando-se o volume global (fase líquida + fase gasosa) na pressão inicial de injeção. A partir dessa figura observa-se que após a injeção de cerca de dois volumes de poro, a eficiência de remoção de n-dodecano tende a um valor constante, sendo esse valor maior quando do emprego das espumas. Foi também observado que a eficiência de remoção de n-dodecano cresce com o incremento do conteúdo de fase gasosa presente na espuma.

Durante os ensaios conduzidos com as espumas regulares foi ainda observado um escoamento mais uniforme ao longo da coluna, tipo *plug-flow*, caracterizado pela inexistência de solução de surfatante nas amostras coletadas no efluente em valores

de volume de poro inferiores a unidade (1,0). Esse resultado mostra o potencial de aplicação das espumas na remediação de meios porosos não-consolidados ou fraturados.

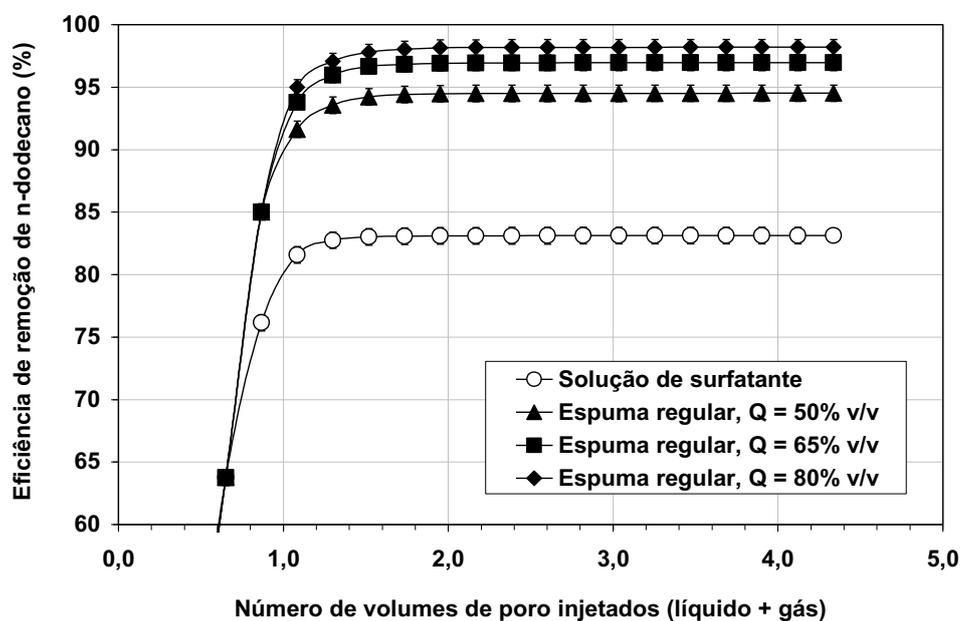


Fig. 62 - Eficiência de remoção de n-dodecano pela injeção de 25 mM de SDS sob a forma de solução e sob a forma de espuma regular com diferentes conteúdos de fase gasosa, em função do número de volumes de poro injetados na vazão de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

A Figura 63 apresenta a eficiência de remoção de n-dodecano utilizando-se espumas regulares tomando-se por base somente o volume de fase líquida injetado. Os resultados obtidos mostram ser possível reduzir, significativamente, o volume de surfatante injetado em uma operação de remediação a partir do emprego de espumas. Tomando por base esses resultados verifica-se que para se alcançar valores de eficiência de remoção da ordem de 85%, é necessário injetar volumes superiores a dois (2,0) volumes de poro de fase líquida quando do emprego de solução de surfatante. No entanto, pode-se alcançar esse mesmo valor de eficiência utilizando-se apenas 0,2 volume de poro de fase líquida quando do uso de espuma regular contendo 80% v/v de fase gasosa. Esse comportamento é de grande valia para a remediação de locais contaminados com LFNAs pois, além de reduzir os custos operacionais minimiza também o impacto ambiental associado a eventual toxicidade do agente surfatante.

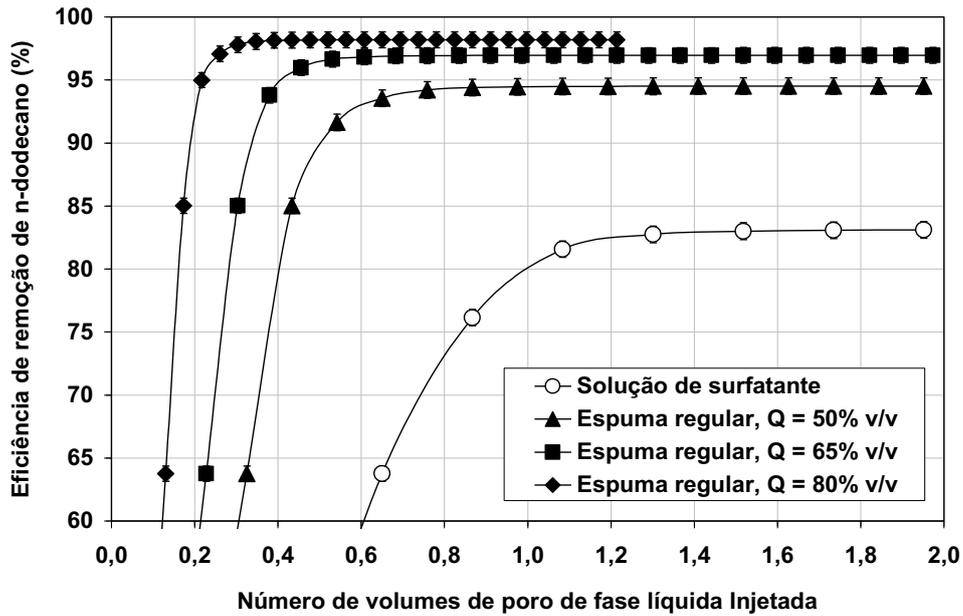


Fig. 63 - Eficiência de remoção de n-dodecano pela injeção de 25 mM de SDS sob a forma de solução e sob a forma de espuma regular com diferentes conteúdos de fase gasosa, em função do número de volumes de poro de fase líquida injetada na vazão de 20 mL.min⁻¹.

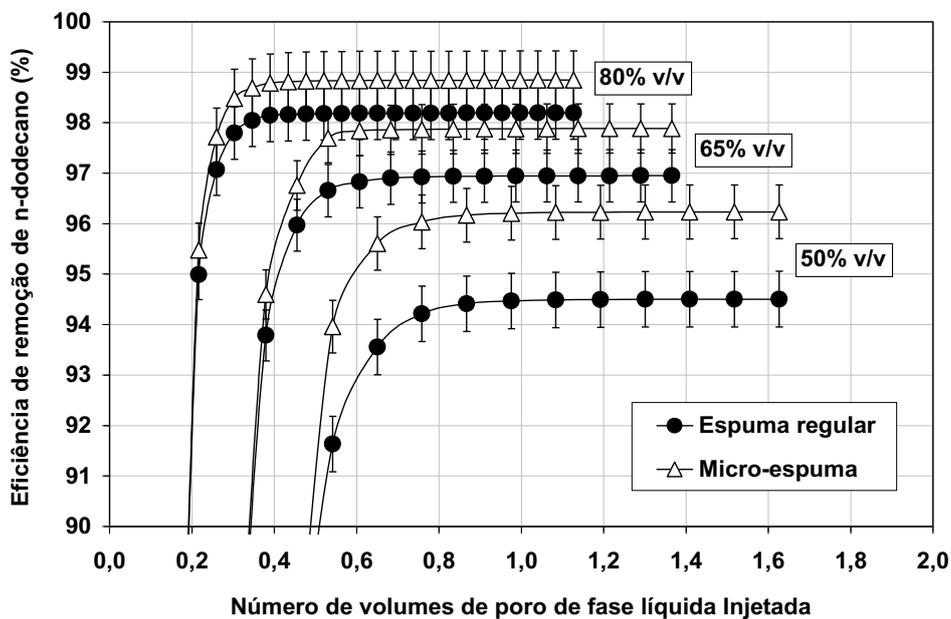


Fig. 64 - Comparação entre a eficiência do processo de injeção de 25 mM de SDS sob a forma de espuma regular e sob a forma de micro-espuma com diferentes conteúdos de fase gasosa, em função do número de volumes de poro de fase líquida injetada na vazão de 20 mL.min⁻¹.

Na Figura 64 é comparada a eficiência de remediação entre espumas regulares e micro-espumas com o mesmo conteúdo de fase gasosa. A partir dessa figura verifica-se que as micro-espumas com 65% v/v e 80% v/v de fase gasosa apresentam desempenho de remediação próximo ao das espumas regulares de mesmo conteúdo de fase gasosa. Esse resultado corrobora aqueles apresentados na seção 4.6, onde foi observado que a estabilidade das micro-espumas diminui com o incremento do conteúdo de fase gasosa. Assim sendo, durante o processo de passagem das micro-espumas através do meio poroso, as suas bolhas acabam adquirindo novos tamanhos cuja distribuição depende, essencialmente, das características de escoamento no meio poroso e da sua capacidade de regeneração.

No entanto, verifica-se que as micro-espumas geradas com 50% v/v de fase gasosa são ligeiramente mais eficientes do que as espumas regulares com mesmo conteúdo de fase gasosa. Note-se que as micro-espumas com 50% v/v de fase gasosa são bastante estáveis e apresentam diâmetro médio de bolha bastante reduzido, 37 μm , enquanto que as espumas regulares com igual conteúdo de fase gasosa são menos estáveis e apresentam diâmetro médio de bolha significativamente maior, 245 μm . Dessa forma, o somatório da área superficial das bolhas presentes na micro-espuma é cerca de 40 vezes superior ao da espuma regular, o que explica a sua maior eficiência na remoção do n-dodecano.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

1. Em relação aos estudos de geração e estabilidade de espumas regulares, os resultados obtidos mostraram que:

- a) a estabilidade das espumas regulares aumenta com o incremento da concentração do agente surfatante e é diminuída com o incremento da salinidade e da concentração do agente co-surfatante;
- b) a presença de partículas finas hidrofóbicas reduz a estabilidade das espumas regulares, sendo esse efeito mais pronunciado com o aumento do tamanho das partículas. A presença de partículas finas hidrofílicas, na escala micrométrica de tamanhos, não interferiu no mecanismo de quebra das espumas regulares;
- c) a adsorção de moléculas do agente surfatante na superfície das partículas hidrofóbicas reduz o efeito destrutivo destas sobre a estabilidade das espumas. Essa observação traz uma nova variável para o processo de remediação baseado na injeção de espumas, uma vez que o agente surfatante é geralmente selecionado a partir de resultados, obtidos em laboratório, sem a presença de partículas hidrofóbicas.

2. Em relação aos estudos de geração e estabilidade de micro-espumas, os resultados obtidos permitem concluir que:

- a) o diâmetro médio de bolha das micro-espumas cresce com o incremento do conteúdo de fase gasosa. Para uma concentração de SDS igual a 8 mM (CMC) e tensão superficial de $33,9 \text{ mN.m}^{-1}$, o diâmetro médio de bolha varia de 38 μm para 75 μm quando o conteúdo de fase gasosa é aumentado de 50% para 90% v/v;
- b) existe um máximo de estabilidade (tempo de meia-vida) quando o conteúdo de fase gasosa das micro-espumas situa-se próximo de 65% v/v, o que coincide com o valor teórico máximo para o empacotamento aleatório de esferas de mesmo tamanho.

3. No que concerne aos parâmetros reológicos das micro-espumas, foi possível concluir que:

- a) as micro-espumas de SDS apresentam baixa tensão crítica de cisalhamento (τ_0), da ordem de 2 Pa para conteúdos de fase gasosa inferiores a 65% v/v, e um forte comportamento pseudo-plástico, quando submetidas a tensões superiores τ_0 , caracterizado por valores de índice de comportamento inferiores a 0,25;
- b) a viscosidade das micro-espumas aumenta com o incremento do conteúdo de fase gasosa. Micro-espumas geradas a partir de soluções de SDS com 70% em volume de fase gasosa apresentaram viscosidade, cerca de, 3 a 4 vezes superior àquelas geradas com 50% em volume de fase gasosa;
- c) ao contrário do que previsto por ENZENDORFER *et al.*(1994), o emprego do fator de equalização volumétrica não gera uma curva única contendo todos os resultados reológicos obtidos com diferentes conteúdos de fase gasosa (Fig. 53). Na realidade são gerados dois grupamentos distintos de curvas, um reunindo os dados reológicos das micro-espumas com conteúdo de fase gasosa superior a 70% v/v, e o outro para micro-espumas com conteúdo de fase gasosa igual e inferior a 65% v/v. Esse resultado comprova a existência de um valor crítico de empacotamento das bolhas próximo ao conteúdo de fase gasosa igual a 65% v/v.

4. Com relação aos estudos de mobilidade das espumas em meio poroso, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- a) as espumas regulares e as micro-espumas geradas em concentrações de SDS acima da CMC e conteúdo de fase gasosa superior a 65% v/v apresentam baixa mobilidade relativa em meio poroso ($< 0,15$);
- b) as micro-espumas produzidas com concentrações de SDS acima da CMC e com conteúdo de fase gasosa inferior a 65% v/v apresentam elevada mobilidade relativa em meio poroso, sendo indicadas para a remediação de solos. A mobilidade relativa das micro-espumas geradas com 40% v/v de fase gasosa é, cerca de, 5 vezes superior à das micro-espumas geradas com 80% v/v de fase gasosa;
- c) a adição simultânea de co-surfatante e sal eleva em, cerca de, 25% a mobilidade relativa das espumas regulares e micro-espumas. Esse

comportamento deve-se não só à geração de bolhas menores mas também, à redução da energia necessária para a deformação das mesmas.

5. A partir dos ensaios realizados visando comparar a eficiência dos diferentes métodos de injeção de surfatante na remoção de LFNAs, pode ser concluído que:

- a) a mobilização, devido à redução da tensão interfacial, é o principal mecanismo responsável pela remoção do contaminante retido no meio poroso. O emprego de soluções de surfatante mais concentradas, capazes de gerar micelas ou microemulsões, eleva a eficiência do processo de remediação de valores entre 70% e 80% para valores próximos a 90%;
- b) o processo de injeção de surfatante sob a forma de espumas é significativamente mais eficiente do que sob a forma de solução. Para se alcançar cerca de 85% de eficiência de remoção foi necessário injetar cerca de, dois volumes de poro de fase líquida quando do emprego de solução de surfatante. No entanto, esse mesmo valor de eficiência foi alcançado utilizando-se apenas 0,2 volume de poro de fase líquida com o uso de espuma regular contendo 80% v/v de fase gasosa. Esse resultado demonstra a vantagem do uso de espumas na remediação de locais contaminados com LFNAs, uma vez que permite a redução dos custos operacionais e o impacto ambiental associado à eventual toxicidade do agente surfatante;
- c) as micro-espumas são ligeiramente mais eficientes na remoção de n-dodecano do que as espumas regulares, principalmente quando o conteúdo de fase gasosa situa-se abaixo de 65% v/v;
- d) a eficiência de remoção de n-dodecano a partir da injeção de espumas regulares e micro-espumas aumenta com o incremento do conteúdo de fase gasosa. Foram obtidos valores de eficiência de remoção da ordem de 99% para micro-espumas com conteúdo de fase gasosa de 80% v/v e de cerca de 96% para micro-espumas com conteúdo de fase gasosa de 50% v/v.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, M., SCHECHTER, D., SCHECHTER, R. S., WADE, W. H., WEERASOORIYA, U., YIV, S., 1986, "Micro-emulsion Formation with Branched Tail Polyoxy Ethylene Sulfonate Surfactants", *Journal of Colloid Interface Science*, v.114, pp. 342-356.
- AVEYARD, R., CLINT, J. H., 1995, "Liquid Droplets and Solid Particles at Surfactant Solution Interfaces", *Journal of Chemical Society Faraday Trans.*, v. 91, n. 17, pp. 2681-2697.
- 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. 231-232, pp.66-75.
- BIKERMAN, J. J., 1973, *Foams, Chapter 4: Results of Foaminess Measurements*, New York Inc., USA, Springer-Verlag.
- BINKS, B.P., LUMSDON, S.O., 2000, "Effects of Oil Type and Aqueous Phase Composition on Oil-Water Mixtures Containing Particles of Intermediate Hydrophobicity", *Phys. Chem. Phys.*, v. 2, pp. 2959-2967.
- BROCKMAN, F. J., 1995, "Effect of Gaseous Nitrogen and Phosphorus Injection on In-Situ Bioremediation of a Trichloroethylene-Contaminated Site", *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, pp. 287-298.
- BUCKTON, G., BEEEXER, A. E., NEWTON, J. M., 1986, "A Vacuum Microbalance Technique for Studies on the Wettability of Powders", *Journal of Pharm. Pharmacol.*, v. 38, pp. 713.
- CARROLL, B. J., 1981, "The Kinetics of Solubilization of Non-polar Oils by Nonionic Surfactant Solutions", *Journal of Colloid Interface Science*, v. 79, pp. 126-135.
- CHANG, C., POWELL, R. L., 1994, "Effect of Particle Size Distribution on the Rheology of Concentrated Bimodal Suspensions", *Journal of Rheology*, v. 38, n. 1, pp. 85-98.

- CHAPHALKAR, P. G., VALSARAJ, K. T. e ROY, D., 1993, "A Study of the Size Distribution and Stability of Colloidal Gas Aphrons Using Particle Size Analyzer", *Separation Science and Technology*, v. 28, n. 6, pp. 1287-1302.
- 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.
- CHOWDIAH, P., MISRA, B. R., KILBANE, II, SRIVASTAVA, V. J., HAYES, T. D., 1998, "Foam Propagation Through Soils for Enhanced In-Situ Remediation". *Journal of Hazardous Materials*, v. 62, pp. 265-280.
- CLINT, J. H., QUIRKE, N., 1993, "Contact Angle of Particles from Langmuir Trough Studies", *Colloids and Surfaces*, v. 78, pp. 277-85.
- 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.
- DECKER, E. L., FRANK, B., SUO Y. e GAROFF, S., 1999, "Physics of Contact Angle Measurement", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 156, pp. 177-189.
- DESHIIKAN, S. R., BUSH, D., ESCHENAZI, E., PAPADOPOULOS, K. D., 1998, "SDS, Brij58 and CTAB at the Dodecane-water Interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 136, pp. 133-150.
- DE VRIES, A. J., 1972, *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, 1st ed. New York. Academic Press.
- DIETZ, D. N., BRUINING, J., HEIJNA, H. B., 1985, "Foam Drive Seldom Meaningful", *Journal of Petroleum Technology*, May, pp. 217-225.
- DIPPENAAR, A., HARRIS, P. J., 1978, "The Effect of Particles on the Stability of Flotation Froths", In: *Report No. 1988, National Institute for Metallurgy*, Washington, D.C., USA.

- DIPPENAAR, A., 1982, "The Destabilization of Froths by Solids, I. The Mechanism of Film Rupture", *International Journal of Mineral Processing*, v. 9, pp. 1-14.
- DIPPENAAR, A., 1982, "The Destabilization of Froth by Solids. II. The Rate-Determining Step", *International Journal of Mineral Processing*, v. 9, pp. 15-27.
- 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. L., 1992, *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*, 2nd ed., London, Academic Press Ltd.
- DUSHKIN, C., VASSILIEFF, C., BLAGOEVA, T., 1992, "Effect of the Hydrocarbon Chain Length on the Interfacial Tension in n-Alcane-Water-Sodium Dodecyl Sulphate Systems", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 152, pp. 369-382.
- DZUY, N. Q., BOGER, D. V., 1985, "Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method", *Journal of Rheology*, v. 29, n.3, pp. 335-347.
- ENZENDORFER, C., HARRIS, R. A., VALKO, P., ECONOMIDES, M. J., FOKKER, P. A., DAVIES, D. D., 1995, "Pipe Viscometry of Foams", *Journal of Rheology*, v. 39, n. 2, pp. 345-358.
- FIORENZA, S., MILLER, C. A. OUBRE, C. L., WARD, C. H., 2000, *NAPL removal: surfactants, foams and micro-emulsions*, CRC Press, Boca Raton, Florida, Lewis Publishers.
- GANNON, O. K., BIBRING, P., RANEY, K., WARD J. A., WILSON, D. J., UNDERWOOD, J. L., DEBELAK, K. A., 1989, "Soil Cleanup by In-Situ Surfactant Flushing", Laboratory Results, *Sepr. Sci. Technol.*, v. 24, pp. 1073-1094.
- GOOD R. J., GIRIFALCO L. A., KRAUS G., 1958, "A Theory for Estimation of Interfacial Energies. 2. Application to Surface Thermodynamics of Teflon and Graphite", *Journal Phys. Chem.*, v. 62, pp. 1418-27.

- HARWELL, J. H., SABATINI, D. A., KNOX, R. C., 1999, "Surfactants for Ground Water Remediation", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 151, pp. 255-268.
- HASEGAWA, M., SABATINI, D. A., HARWELL, J. H., 1997, "Liquid-Liquid Extraction for Surfactant-Contaminant Separation", *Journal of Environmental Engineering Division – ASCE*, v. 123 n. 7, pp. 691-697.
- HÉDREUL, C., FRENS, G., 2001, "Foam Stability", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 186, pp. 73-82.
- HELLER, J. P., KUNTAMUKKULA, M. S., 1987, "Critical Review of the Foam Rheology Literature", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, pp. 318-325.
- HOILAND, H., GJERDE, M. I., MO, C., LIE, E., 2001, "Solubilization of alcohols in SDS and TTAB from isentropic partial molar compressibilities and solubilities", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 183, pp. 651-660.
- HOLM, L. W., 1968, "The Mechanism of Gas and Liquid Flow Through Porous Media in the Presence of Foam", *Society of Petroleum Engineers Journal*, December, pp. 359-369.
- HUANG, C. W., CHANG, C. H., 2001, "A Laboratory Study on Foam-Enhanced Surfactant Solution Flooding in Removing n-Pentadecane from Contaminated Columns", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 173, pp. 171-179.
- JASTRZEBSKI, Z. D., 1967, "Entrance Effects and Wall Effects in an Extrusion Rheometer During the Flow of Concentrated Suspensions", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 6, pp. 445-453.
- JAUREGI, P., VARLEY, J., 1999, "Colloidal Gas Aphrons: Potential Applications in Biotechnology", *Trends in Biotechnology*, v. 17, n. 10, pp. 389-395, London, Elsevier Science.
- JAUREGI, P., VARLEY, J., 1998, "Colloidal Gas Aphrons: A Novel Approach to Protein Recovery", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 59, n. 4, pp. 471-481, New York, John Wiley & Sons Inc.

- JAUREGI, P., MITCHELL, G. R., VARLEY, J., 2000, "Colloidal Gas Aphrons (CGA): Dispersion and Structural Features", *AIChE Journal*, v. 46, n. 1, pp. 24-36.
- KARICKHOFF, S. W., BROWN, D. S., SCOTT, T. A., 1979, "Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments", *Water Research*, v. 13, pp. 241-248.
- KHAN, S. A., ARMSTRONG, R. C., 1989, "Rheology of Foams IV. Effect of Gas Volume Fraction", *Journal of Rheology*, v. 33, n. 6, pp. 881-911.
- KILBANE, J. J., CHOWDIAH, P., KAYSER, K. J., MISRA, B., JACKOWSKI, K. A., SRIVASTAVA, V. J., SETHU, G. N., NIKOLOV, A. D., WASAN, D. T., HAYES, T. D., 1997, "Remediation of Contaminated Soils Using Foams", *Land Contamination and Reclamation*, v. 5, pp. 41-54.
- KNOX, R. C., SABATINI, D. A., HARWELL, J. H., BROWN, R. E., WEST, C. C., BLAHA, F., GRIFFIN, S., 1997, "Surfactant Remediation Field Demonstration Using a Vertical Circulation Well", *Ground Water*, v. 35, n. 6, pp. 948-953.
- KRAYNIK, A. M., 1988, *Foam Flows*, Annual Review of Fluid Mechanics, 20, pp. 325-357.
- KULKARNI, R. D., GODDARD, E. D., KANNER, B., 1977, "Mechanism of Antifoaming: The Role of Filler Particle". *Ind. Engng. Chem. Fundam.*, v. 16, n. 4, pp. 472-474.
- KWOK, D. Y., NEUMANN, A. W., LI, D., 1996, *Capillary Rise at a Vertical Plate as a Contact Angle Technique*, Applied Surface Thermodynamics, Surfactant Science Series, v. 63, Chapter 9, pp. 413- 440.
- LAMBERT, S. M., 1967, "Functional Relationship Between Sorption in Soil and Chemical Structure", *Journal Agric. Fd. Chem.*, v. 14, n. 15, pp. 572-576.
- LI, D., NEUMANN, A. W., 1996, *Wettability and Surface Tension of Particles*, Applied Surface Thermodynamics, Surfactant Science Series, Edited by A.W. Neumann, New York: Marcel Dekker Inc., v. 63, pp. 516-521.

- LIPE, M., SABATINI, D. A., HASEAWA, M., HARWELL, J. H., 1996, "Micellar Enhanced Ultrafiltration and Air Stripping for Surfactant-Contaminant Separation and Surfactant Reuse", *Ground Water Monitoring and Remediation*, v. 16, n. 1, pp. 85-92.
- LIVSHITS, A. K., DUDENKOV, S. V., 1965, "Some Factors in Flotation Froth Stability", *Proceedings 7th IMPC*, New York.
- LONGE, T. A., 1989, "Colloidal Gas Aphrons: Generation, Flow Characterization and Application in Soil and Groundwater Decontamination", *Ph.D. dissertation*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- LUBACHEVSKY, B. D., STILLINGER, F. H., 1990, "Geometric Properties of Random Disk Packings", *Journal of Statistical Physics*, v. 60, n. 5, pp. 561-583.
- LUCAS, G. M. S., OLIVEIRA, J. F., 2001, "Medidas de Ângulo de Contato de Partículas Coloidais de Sílica por Compressão de Monocamadas", VI SHMMT / XVIII ENTMME, Rio de Janeiro, Brazil, pp. 189-193.
- LUTHY, R. G., DZOMBAK, D. A., PETERS, C. A., ROY, S. B., ROMASWAMI, A., NAKLES, D. V., NOTT, B. R., 1994, "Remediating Tar-Contaminated Soils at Manufactured Gas Plant", *Environ. Sci. Technol.* v. 28, pp. 266-276.
- LYE, G. J., STUCKEY, D. C., 1998, "Structure and Stability of Colloidal Liquid Aphrons", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 131, pp. 119-136.
- MACKAY, D. M., CHERRY, J. A., 1989, "Ground Water Contamination: Pump and Treat Remediation", *Environmental Science and Technology*, v. 23, pp. 630-636.
- MARMUR, A., 1986, "Equilibrium contact angles: Theory and measurement" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 116, n.16, pp. 55-61.
- MARSDEN, S. S. AND KHAN, S. A., 1966, "The Flow of Foam through Short Porous Media and Apparent Viscosity Measurements", *Society of Petroleum Engineers Journal*, March, pp. 17-25.

- MINNISIEX, L., 1974, "Oil Displacement by Foams in Relation to their Physical Properties in Porous Media"; *Journal of Petroleum Technology*, January, pp. 100-108.
- MOUDGIL, B.M., OLIVEIRA, R.C.G., BROWN, S., "Capillary Rise Technique for the Assessment of the Wettability of Particulate Surfaces, U.S. Provisional Patent Application 60/450,025, USA 04/03/03.
- MOONEY, M., 1931, "Explicit Formulas for Slip and Fluidity", *Journal of Rheology*, v. 2, pp. 210-222.
- 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.
- MYSELS, K. J., SHINODA, K., FRANKEL, S., 1959, *Soap Films: Studies of their Thinning*. London, Pergamon.
- OLDROYD, J. G., 1949, "The Interpretation of Observed Pressure Gradients in Laminar Flow of Non-Newtonian Liquids Through Tubes", *Colloid Science*, v. 4, pp. 333-342.
- OLIVEIRA, R. C. G, GONZALEZ, G., OLIVEIRA, J. F., 1999, "Interfacial Studies on Dissolved Gas Flotation of Oil Droplets for Water Purification", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.154, pp.127-135.
- OLIVEIRA, R. C. G., 2001, "The Effect of the Air Flow Rate and Surfactant Concentration on the SDS Foaming Ability and Foam Stability". *ERC/PETROBRAS Internal Report*, 10 pp.
- OUYANG, Y, MANSELL, R. S., RHUE, R. D., 1996, "A Micro-emulsification Approach for Removing Organolead and Gasoline from Contaminated Soil", *Journal of Hazardous Materials*, v. 46, pp. 23-35.

- PATIST, A., AXELBERD, T., SHAH, D. O., 1998, "Effect of Long Chain Alcohols on Micellar Relaxation Time and Foaming Properties of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 208, pp. 259-265.
- PATIST, A., OH, S. G., LEUNG, R., SHAH, D. O., 2001, "Kinetics of Micellization: Its Significance to Technological Processes", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 176, pp.3-16.
- PENNELL, K. D., ABRIOLA, L. M., WEBER, W. Jr., 1993, "Surfactant-Enhanced Solubilization of Residual Dodecane in Soil Columns", 1. Experimental Investigation, *Environmental Science and Technology*, v. 27, pp. 2332-2340.
- PENNELL, K. D., POPE, G. A., ABRIOLA, L. M., 1996, "Influence of Viscous and Buoyancy Forces on the Mobilization of Residual Tetrachloroethylene During Surfactant Flushing", *Environmental Science and Technology*, v. 30, n. 4, pp. 1328-1335.
- PERRY, R. H., CHILTON, C. H., KIRKPATRICK, S. D., 1963, *Chemical Engineers` Handbook*. Fourth Edition. McGraw-Hill, Inc., USA.
- PRINCEN, H. M., 1999, "Spinning Drop Method Applied to Three-Phase Fluid Equilibria", *Langmuir*, v. 15, pp. 7386-7391.
- PRUD`HOMME, R. K., KHAN, S. A., 1996, "Experimental Results on Foam Rheology, Foams: Theory, Measurements, and Applications", *Surfactant Science Series*, New York: Marcel Dekker Inc., v. 57, n. 4, pp. 217-241.
- PUGH, R. J., 2001, "Foam Breaking in Aqueous Systems", *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chapter 8, pp. 143-157.
- RAO, P. S. C., RAO, M. P., ANDERSON, B. S., 1987, "Organic Pollutants in Groundwater: Risk assessment", *Soil Science*, Fact Sheet SL 55, Institute of Food & Agric. Science, University of Florida, Gainesville, Florida - USA.
- ROSEN, M. J., 1981, "Foams in Enhanced Oil Recovery", *Enhanced Oil Recovery*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., New York, USA, Chapter 11, pp. 413-464.

- ROSEN, M. J., 1989, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2 ed., New York, John Wiley & Sons Ltd.
- ROY, D., VALSARAJ, K. T., TAMAYO, A., 1992, "Comparison of Soil Washing Using Conventional Surfactant Solutions and Colloidal Gas Aphron Suspensions". *Sepr. Sci. Technol.* n. 27, pp. 1555-1568.
- ROY, D., KOMMALAPATI, R. R., VALSARAJ, K. T., CONSTANT, W. D., 1995, "Soil Flushing of Residual Transmission Fluid: Application of Colloidal Gas Aphron Suspensions and Conventional Surfactant Solutions". *Wat. Res.* , v. 29, n. 2, pp. 589-595.
- ROY, D., KONGARA, S., VALSARAJ, K.T., 1995, "Application of Surfactant Solutions and Colloidal Gas Apron Suspensions in Flushing Naphthalene from a Contaminated Soil Matrix", *Journal of Hazardous Material*, v. 42, pp. 247-263.
- RULKENS, W. H., TICHY, R., GROTENHUIS, J. T. C., 1998, "Remediation of Polluted Soil and Sediment: Perspectives and Failures", *Water Science Technology*, v. 37, n. 8, pp. 27-35.
- SABATINI, D. A., KNOX, R. C., HARWELL, J. H., 1996, "Surfactant-enhanced DNAPL Remediation: Surfactant Selection, Hydraulic Efficiency and Economic Factors", *Environmental Research Brief*, EPA/600/S-96/002, National Risk Management Research Laboratory, U.S. EPA: Ada, OK.
- SABATINI, D. A., HARWELL, J. H., HASEGAWA, M., KNOX, R. C., 1998 "Membrane Processes and Surfactant-enhanced Subsurface Remediation: Results of a Field Demonstration", *Journal of Membrane Science*, v.151 n. 1, pp. 87-100.
- 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.
- SAVE, S. V., PANGARKAR, V. G., 1994, "Characterization of Colloidal Gas Aphrons", *Chemical Engineering Communications*, v. 127, pp. 35-54, Gordon Breach Science Publisher LTD.
- SCOTT, G. D., KILGOUR, D. M., 1969, "The Density of Random Close Packing of

- Spheres”, *British Journal of Applied Physics*, Serie 2, v. 2, pp. 863-866.
- SEBBA, F., 1971, “Microfoams – An Unexplored Colloid System”, *Journal of Colloid Interface Science*, v. 35, n. 4, pp. 643-646.
- SEBBA, F., 1982, “Investigation of the Contaminant Capture in CGA (MGD) Foams”, *Report to U.S. Department of the Interior, Office of the Water Resources and Technology*, OWRT/RU-82/10.
- SEBBA, F., 1985, “An Improved Generator for Micron Sized Bubbles”, *Chem. Industr.*, pp. 91-92.
- SEBBA, F., 1987, *Foams and Biliquid Foams - Aphrons*, John Wiley & Sons Ltd., UK.
- SCHRAMM, L. L., 2000, *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*; 1 ed., New York, Cambridge University Press.
- SHAH, D. O., 1981, *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, 1st ed., New York, Plenum Press.
- SHAH, D. O., 1998, *Micelles, Microemulsions, and Monolayers: Science and Technology*, New York, M. Dekker Press.
- SHAH, D. O., 2002, Annual Short Course on *Surfactants: Principles and Applications*, University of Florida, EUA.
- SHAH, S. S., JAMROZ, N. U., SHARIF, Q. M., 2001, “Micellization Parameters and Electrostatic Interactions in Micellar Solution of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) at Different Temperatures”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 178, pp. 199-206.
- SHARMA, M. K., SHAH, D. O. AND BRIGHAM, W. E., 1984, “Correlation of Chain Length Compatibility and Surface Properties of Mixed Foaming Agents with Fluid Displacement Efficiency and Effective Air Mobility in Porous Media”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 23, n. 2, pp.213-219.
- SHARMA, M. K., SHAH, D. O. AND BRIGHAM, W. E, 1985, “The Influence of Temperature on Surface and Microscopic Properties of Surfactant Solutions in

Relation to Fluid Displacement Efficiency in Porous Media”, *AIChE Journal*, v. 31, n. 2, pp. 222-228.

SHARMA, M. K., SHAH, D. O. AND BRIGHAM, W. E., 1986, “Effect of Mixed-Chain-Length Surfactants on Fluid Displacement in Porous Media by In-Situ Foaming Process”, *SPE Reservoir Engineering*, May, pp. 253-259.

SHIAU, B. J., SABATINI, D. A., HARWELL, J. H., 1994, “Solubilization and Mobilization of DNAPLS Using Direct Flood Additive (Edible) Surfactants”, *Ground Water*, v. 32, n. 4, pp. 561-569.

SHIAU, B. J., SABATINI, D. A., HARWELL, J. H., VU D., 1996, ”Microemulsion of Mixed Chlorinated Solvents Using Food Grade (Edible) Surfactants”, *Environmental Science and Technology*, v. 30, n. 1, pp. 97-103.

SHIAU, B. J., SABATINI, D. A., HARWELL, J. H., 2000, “Removal of Chlorinated Solvents in Subsurface Media Using Edible Surfactants: Columns Studies”, *Journal of Environmental Engineering Division – ASCE*, v. 126, n. 7, pp. 611-621.

SIEBOLD, A., WALLISER, A., NARDIN, M., OPPLIGER, M., SCHULTZ, J., 1997, “Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 186, pp.60-70.

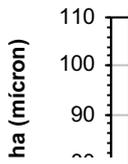
SMITH, J. E. AND ZHANG, Z. F., 2001, “Determining Effective Interfacial Tension and Predicting Finger Spacing for DNAPL Penetration into Water-Saturated Porous Media”, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 48, pp.167-183.

SOLOMON, D. H., HAWTHORNE, D. G., 1991, *Chemistry of Pigments and Fillers*, Malabar, Florida, Krieger Publishing Company.

SUBRAHMANYAM, T. V., MONTE, M. B. M., MIDDEA, A., VALDIVIEZO, E., LINS, F. F., 1999, ”Contact Angles of Quartz by Capillary Penetration of Liquids and Captive Bubble Techniques”, *Minerals Engineering*, v. 12, n. 11, pp. 1347-1357.

TORQUATO, S., TRUSKETT, T. M., DEBENEDETTI, P. G., 2000, “Is Random Close Packing of Spheres Well Defined?”, *Physical Review Letters*, v. 84, n.10, pp. 2064-2067.

- VALDIVIEZO, E., ARAÚJO, A. C., OLIVEIRA J. F., 1997, "Hydrophobic Behavior of Quartz and Hematite Surfaces in the Presence of Mixtures of Cationic and Nonionic Surfactants", *Proceedings of the XX INPC – Aachen*, pp. 419- 426.
- VALKO, P., ECONOMIDES, M. J., 1992, "Volume Equalized Constitutive Equations for Foamed Polymer Solutions", *Journal of Rheology*, v. 36, n. 6, pp. 1033-1055.
- VARGHA-BUTLER, E. I., ZUBOVITS, T. K., HAMZA, H. A., NEUMANN, A. W., 1985, "Surface Tension Effects in the Sedimentation of Polymer Particles in Various Liquid Mixtures", *Journal of Dispersion Science Technology*, v. 6, pp.357-364.
- VERMA, S., KUMART, V. V., 1998, "Relationship between oil-water interfacial tension and oily soil removal in mixed surfactant systems", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 207, pp. 1-10.
- VIDRINE, W. K., 1999, *The Flow of Polyaphrons in Porous Media*, M.Sc. Thesis, Louisiana State University, Baton Rouge, LA, USA.
- VIDRINE, W. K., WILLSON, C. S., VALSARAJ, K. T., 2000, "Emulsions in Porous Media. I. Transport and Stability of Polyaphrons in Sand Packs", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 175, pp. 277-289.
- VIGNON, B. W., RUBIN, A. J., 1989, "Practical Considerations in the Surfactant-Aided Mobilization of Contaminants in Aquifers", *Journal of Water Pollution Control Fed.*, v. 61, pp. 1233-1240.
- WASHBURN, E. W., 1921, "The Dynamics of Capillary Flow", *Phys. Rev.*, v.17, pp. 273-289.
- WENNERSTRÖM, H., SÖDERMAN, O., OLSSON, U., LINDMAN, B., 1997, "Macroemulsions versus Microemulsions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 123, pp. 13-26.
- WEST, C. C., HARWELL, J. H., 1992, "Surfactants and Subsurface Remediation", *Environmental science and Technology*, v. 26, n. 12, pp. 2324-2330.
- WINKLER, W., VALKO, P., ECONOMIDES, M. J., 1994, "Laminar and Drag-reduced Polymeric Foam Flow", *Journal of Rheology*, v. 38, n. 1, pp. 111-127.



YOSHIMURA, A., PRUD'HOMME, R. K., 1988, "Wall Slip Corrections for Couette and Parallel Disk Viscometers", *Journal of Rheology*, v. 32, n. 1, pp. 53-67.

YOSHIMURA, A., PRUD'HOMME, R. K., PRINCEN, H. M., KISS, A. D., 1987, "A Comparison of Techniques for Measuring Yield Stresses", *Journal of Rheology*, v. 31, n. 8, pp. 699-710.

ZHOU, M., 1998, *The role of Alcohol in Micellar Solubilization and Surfactant Sorption in Aquifer Media*, Ph.D. Dissertation, University of Florida at Gainesville, 200 pp.

ZHOU, M. AND RHUE, R., 2000a, "Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediation DNAPL Source Zones by Solubilization". *Environment Science Technology*, v. 34, pp. 1985-1990.

ZHOU, M. AND RHUE, R., 2000b, "Effect of Interfacial Alcohol Concentrations on Oil Solubilization by Dodecyl Sulfate Micelles". *Colloid and Interface Science*, v. 228, pp. 18-23.

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

RESULTADOS DE DIVERSAS TENSÕES INTERFACIAIS E COEFICIENTE DE ESPALHAMENTO

Tabela A.1 - Tensão interfacial entre o ar e a solução de surfatante para diferentes concentrações de SDS e 1-Propanol.

SDS (mM)	Tensão interfacial ar / solução de surfatante ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)							
	Sem 1-propanol		10 mM 1-Propanol		50 mM 1-Propanol		100 mM 1-Propanol	
	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão
0,1	69,3	0,8	63,5	0,7	59,2	0,6	57,1	0,6
0,2	68,0	0,5	61,6	0,6	57,8	0,6	55,8	0,6
0,4	66,7	0,5	59,2	0,6	56,4	0,5	54,5	0,7
0,6	59,9	0,7	57,5	0,7	54,9	0,5	53,1	0,7
0,8	58,0	0,7	56,1	0,6	53,5	0,6	51,6	0,7
1	63,8	0,6	55,0	0,5	52,5	0,4	50,3	0,6
2	58,1	0,5	48,9	0,8	47,3	0,6	46,0	0,7
3	51,6	0,6	44,7	0,4	43,0	0,6	42,1	0,7
4	46,0	0,5	41,2	0,6	39,9	0,6	38,9	0,4
5	42,3	0,6	38,2	0,7	37,0	0,5	36,0	0,5
6	38,8	0,6	36,4	0,6	35,4	0,5	34,3	0,7
7	34,5	0,6	34,5	0,6	33,9	0,3	33,5	0,6
8	33,9	0,5	33,8	0,4	33,4	0,6	33,2	0,6
9	33,6	0,4	33,8	0,3	33,4	0,5	33,2	0,5
10	33,1	0,3	33,8	0,3	33,4	0,6	33,2	0,5
12	33,0	0,4	33,7	0,4	33,4	0,4	33,2	0,5
15	33,0	0,2	33,6	0,4	33,4	0,5	33,2	0,6
25	33,0	0,4	33,5	0,3	33,3	0,5	33,1	0,4
50	33,0	0,4	33,3	0,3	33,2	0,4	33,0	0,4
100	33,1	0,3	33,0	0,4	32,9	0,2	32,9	0,4
200	33,1	0,3	32,8	0,3	32,7	0,3	32,7	0,3

Tabela A.2 – Tensão interfacial entre o ar e a solução de surfatante para diferentes concentrações de SDS e 1-Hexanol.

SDS (mM)	Tensão interfacial ar / solução de surfatante ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)							
	Sem 1-hexanol		10 mM 1-Hexanol		50 mM 1-Hexanol		100 mM 1-Hexanol	
	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão
0,1	69,3	0,8	59,8	0,6	56,7	0,6	56,2	0,8
0,2	68,0	0,5	57,2	0,5	54,6	0,5	54,1	0,6
0,4	66,7	0,5	54,5	0,7	51,8	0,7	51,3	0,7
0,6	59,9	0,7	52,3	0,6	49,6	0,6	49,1	0,7
0,8	58,0	0,7	50,3	0,5	47,3	0,5	46,9	0,6
1	63,8	0,6	47,9	0,5	44,8	0,5	44,4	0,8
2	58,1	0,5	41,3	0,6	37,8	0,6	37,2	0,7
3	51,6	0,6	36,9	0,5	33,5	0,5	33,1	0,6
4	46,0	0,5	32,9	0,5	29,8	0,5	29,5	0,6
5	42,3	0,6	29,8	0,6	26,5	0,6	26,1	0,5
6	38,8	0,6	27,9	0,7	23,8	0,7	23,5	0,4
7	34,5	0,6	27,1	0,6	23,6	0,6	23,3	0,7
8	33,9	0,5	27,1	0,5	23,5	0,4	23,2	0,5
9	33,6	0,4	27,0	0,6	23,4	0,5	23,1	0,6
10	33,1	0,3	27,0	0,5	23,3	0,3	23,0	0,4
12	33,0	0,4	26,9	0,4	23,3	0,4	22,9	0,4
15	33,0	0,2	26,9	0,4	23,2	0,5	22,9	0,5
25	33,0	0,4	26,8	0,3	23,1	0,6	22,8	0,4
50	33,0	0,4	26,6	0,4	22,9	0,4	22,6	0,3
100	33,1	0,3	26,4	0,3	22,7	0,3	22,5	0,3

Tabela A.3 - Tensão interfacial entre o ar e a solução de surfatante para diferentes concentrações de NaCl.

SDS (mM)	Tensão interfacial ar / solução de surfatante (mN.m ⁻¹)					
	Sem NaCl		10 mM NaCl		100 mM NaCl	
	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão	Valor	Desvio padrão
0,1	69,3	0,8	---	---	---	---
0,2	68,0	0,5	---	---	---	---
0,25	---	---	---	---	52,0	0,5
0,4	66,7	0,5	---	---	---	---
0,5	---	---	---	---	45,9	0,4
0,6	59,9	0,7	---	---	---	---
0,8	58,0	0,7	---	---	---	---
1	63,8	0,6	54,0	0,6	39,2	0,6
1,5	---	---	49,0	0,6	36,1	0,4
2	58,1	0,5	45,1	0,4	35,9	0,6
3	51,6	0,6	39,8	0,5	35,9	0,6
4	46,0	0,5	36,3	0,6	35,8	0,4
5	42,3	0,6	34,3	0,7	35,8	0,5
6	38,8	0,6	34,1	0,6	35,8	0,6
7	34,5	0,6	34,1	0,5	35,8	0,5
8	33,9	0,5	34,1	0,5	35,9	0,4
9	33,6	0,4	34,0	0,6	35,9	0,5
10	33,1	0,3	34,0	0,5	35,9	0,6
12	33,0	0,4	34,0	0,7	35,9	0,5
15	33,0	0,2	34,0	0,6	35,9	0,4
25	33,0	0,4	34,0	0,6	35,9	0,3
50	33,0	0,4	---	---	---	---
100	33,1	0,3	---	---	---	---

Tabela A.4 – Tensão interfacial entre n-dodecano e diferentes soluções de surfatante.

SDS (mM)	1-Hexanol (mM)	NaCl (mM)	Tensão interfacial (mN.m⁻¹)	Desvio padrão (mN.m⁻¹)
4	0,0	0,0	12,63	0,17
4	0,0	1,7	9,44	0,15
4	0,0	8,5	5,58	0,14
4	0,0	17,1	4,30	0,12
4	0,0	59,8	3,76	0,14
4	10,0	0,0	8,79	0,12
4	10,0	1,7	6,68	0,09
4	10,0	8,5	3,92	0,07
4	10,0	17,1	2,79	0,07
4	10,0	59,8	2,23	0,05
4	25,0	0,0	4,89	0,11
4	25,0	1,7	3,68	0,10
4	25,0	8,5	2,09	0,08
4	25,0	17,1	1,38	0,08
4	25,0	59,8	0,79	0,07
4	50,0	0,0	3,39	0,10
4	50,0	1,7	2,67	0,08
4	50,0	8,5	1,17	0,06
4	50,0	17,1	0,67	0,05
4	50,0	59,8	0,23	0,04
4	75,0	0,0	3,13	0,11
4	75,0	1,7	2,38	0,10
4	75,0	8,5	0,88	0,08
4	75,0	17,1	0,36	0,04
4	75,0	59,8	0,12	0,02
8	0,0	0,0	6,37	0,16
8	0,0	1,7	3,97	0,13
8	0,0	8,5	3,07	0,13
8	0,0	17,1	2,71	0,13
8	0,0	59,8	2,65	0,12
8	10,0	0,0	4,71	0,10
8	10,0	1,7	3,61	0,09
8	10,0	8,5	2,65	0,07
8	10,0	17,1	2,31	0,06
8	10,0	59,8	1,92	0,06
8	25,0	0,0	3,15	0,08
8	25,0	1,7	2,59	0,08
8	25,0	8,5	1,67	0,05
8	25,0	17,1	1,20	0,06
8	25,0	59,8	0,65	0,04
8	50,0	0,0	2,06	0,08
8	50,0	1,7	1,46	0,06
8	50,0	8,5	0,85	0,04
8	50,0	17,1	0,57	0,05
8	50,0	59,8	0,22	0,01
8	75,0	0,0	1,99	0,07
8	75,0	1,7	1,28	0,05
8	75,0	8,5	0,59	0,04
8	75,0	17,1	0,32	0,02
8	75,0	59,8	0,10	0,01

Tabela A.5 – Tensão interfacial entre n-dodecano e diferentes soluções de surfatante.

SDS (mM)	1-Hexanol (mM)	NaCl (mM)	Tensão interfacial (mN.m⁻¹)	Desvio padrão (mN.m⁻¹)
25	0,0	0,0	6,24	0,12
25	0,0	1,7	3,77	0,14
25	0,0	8,5	2,88	0,12
25	0,0	17,1	2,60	0,14
25	0,0	59,8	2,48	0,11
25	10,0	0,0	4,59	0,11
25	10,0	1,7	3,54	0,09
25	10,0	8,5	2,59	0,07
25	10,0	17,1	2,27	0,06
25	10,0	59,8	1,89	0,05
25	25,0	0,0	2,94	0,10
25	25,0	1,7	2,48	0,08
25	25,0	8,5	1,65	0,07
25	25,0	17,1	1,26	0,06
25	25,0	59,8	0,78	0,04
25	50,0	0,0	1,98	0,13
25	50,0	1,7	1,46	0,05
25	50,0	8,5	0,91	0,04
25	50,0	17,1	0,65	0,05
25	50,0	59,8	0,36	0,03
25	75,0	0,0	1,85	0,11
25	75,0	1,7	1,20	0,06
25	75,0	8,5	0,60	0,04
25	75,0	17,1	0,39	0,03
25	75,0	59,8	0,25	0,02
100	0,0	0,0	6,33	0,12
100	0,0	1,7	3,68	0,14
100	0,0	8,5	2,91	0,14
100	0,0	17,1	2,65	0,11
100	0,0	59,8	2,48	0,11
100	10,0	0,0	4,43	0,11
100	10,0	1,7	3,54	0,09
100	10,0	8,5	2,62	0,06
100	10,0	17,1	2,52	0,06
100	10,0	59,8	2,56	0,06
100	25,0	0,0	2,95	0,10
100	25,0	1,7	2,61	0,07
100	25,0	8,5	1,95	0,06
100	25,0	17,1	1,64	0,06
100	25,0	59,8	1,52	0,06
100	50,0	0,0	1,96	0,09
100	50,0	1,7	1,54	0,06
100	50,0	8,5	1,03	0,05
100	50,0	17,1	0,87	0,06
100	50,0	59,8	0,80	0,06
100	75,0	0,0	1,90	0,10
100	75,0	1,7	1,31	0,07
100	75,0	8,5	0,77	0,05
100	75,0	17,1	0,68	0,05
100	75,0	59,8	0,59	0,03

Tabela A.6 - Coeficiente de espalhamento do n-dodecano sobre a superfície das bolhas.

SDS (mM)	Hexanol (mM)	NaCl (mM)	Coeficiente de espalhamento (mN.m⁻¹)
0	0	0	-3,91
4	0	0	3,38
6	0	0	2,74
8	0	0	2,04
10	0	0	2,01
25	0	0	1,87
100	0	0	1,28
8	10	0	-3,00
8	25	0	-3,44
8	50	0	-3,95
8	75	0	-4,08
4	0	100	6,71
6	0	100	7,51
8	0	100	7,81
10	0	100	7,91
25	0	100	8,01
100	0	100	8,06

ANEXO B

**INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR, DA SALINIDADE, DA
CONCENTRAÇÃO DE SURFATANTE E DA CONCENTRAÇÃO DE
CO-SURFATANTE SOBRE A GERAÇÃO E ESTABILIDADE DE
ESPUMAS REGULARES**

Tabela B.1 – Influência da vazão de ar e da concentração de SDS sobre o volume, o conteúdo de fase gasosa e o tempo de meia-vida das espumas geradas.

SDS (mM)	Vazão de ar (mL/min)	Volume da espuma (mL)	Desvio padrão (mL)	Conteúdo de fase gasosa (% v/v)	Desvio padrão (% v/v)	Tempo de meia-vida (min)	Desvio padrão (min)
2	200	340,6	8,7	85,8	0,7	115,4	3,2
2	100	140,6	4,6	85,5	1,1	125,3	4,5
2	50	54,7	3,8	84,6	0,8	133,8	2,7
2	25	28,1	3,5	83,7	1,6	138,4	4,3
4	200	343,7	6,0	85,9	0,8	130,1	3,4
4	100	148,4	3,9	85,6	0,8	137,5	3,4
4	50	70,3	3,4	85,3	1,1	142,2	3,6
4	25	40,6	3,9	84,2	1,8	149,1	5,2
8	200	351,1	6,4	86,2	0,6	144,9	3,0
8	100	164,0	3,2	85,9	0,4	153,6	3,2
8	50	82,8	3,9	85,5	1,0	159,8	3,8
8	25	54,7	3,1	85,4	2,1	163,3	4,0
25	200	358,2	5,8	86,6	0,4	145,2	3,2
25	100	171,9	2,6	86,3	0,7	154,2	2,7
25	50	90,6	3,0	86,1	0,9	161,7	3,4
25	25	62,5	3,9	85,7	2,0	164,0	3,8
50	200	363,7	4,5	86,8	0,7	147,1	4,0
50	100	181,2	2,0	86,5	0,5	155,7	2,9
50	50	98,0	4,9	86,3	0,8	163,8	2,9
50	25	65,6	4,6	85,9	1,2	168,4	4,6
100	200	370,0	3,7	87,0	0,5	151,1	3,0
100	100	184,4	4,5	86,7	0,8	158,8	3,0
100	50	106,6	5,4	86,6	1,0	166,3	3,7
100	25	70,3	3,2	86,2	1,2	169,7	4,5
200	200	356,2	4,9	86,4	0,8	158,3	2,3
200	100	179,7	3,8	86,2	0,6	163,8	2,4
200	50	105,5	3,8	85,9	1,1	174,3	4,5
200	25	73,4	4,9	85,6	1,5	178,4	3,9

Tabela B.2 – Influência da concentração de 1-propanol sobre o volume, o conteúdo de fase gasosa e o tempo de meia-vida das espumas geradas na vazão de 100 mL/min.

SDS (mM)	1-Propanol (mM)	Volume da espuma (mL)	Desvio padrão (mL)	Conteúdo de fase gasosa (% v/v)	Desvio padrão (% v/v)	Tempo de meia-vida (min)	Desvio padrão (min)
2	0	140,6	4,6	85,5	1,1	125,3	4,5
2	10	144,3	4,5	85,8	1,0	121,5	4,9
2	50	146,5	4,8	85,1	1,2	116,6	4,0
2	100	149,0	4,8	86,2	1,2	110,9	2,0
4	0	148,4	3,9	85,6	0,8	137,5	3,4
4	10	152,4	2,0	86,2	0,7	133,8	1,6
4	50	154,0	2,0	85,4	0,8	130,3	1,8
4	100	155,6	2,2	86,1	0,6	124,5	2,9
8	0	164,0	3,2	85,9	0,4	153,6	3,2
8	10	165,1	3,6	85,4	0,6	152,3	3,6
8	50	165,9	3,8	86,3	0,5	149,1	6,2
8	100	166,4	4,0	86,1	0,6	147,2	2,6
25	0	171,9	2,6	86,3	0,7	154,2	2,7
25	10	172,8	2,3	86,2	0,6	153,3	4,4
25	50	173,4	4,8	86,4	0,7	151,1	4,4
25	100	173,6	4,8	86,0	0,4	149,2	4,6
50	0	181,2	2,0	86,5	0,5	155,7	2,9
50	10	181,9	5,6	86,2	0,6	155,2	4,2
50	50	181,9	3,4	86,8	0,4	153,8	4,0
50	100	182,6	6,4	86,4	0,7	152,1	6,8
100	0	184,4	4,5	86,7	0,8	158,8	3,0
100	10	184,5	3,5	87,2	1,0	158,9	3,0
100	50	185,1	2,0	87,5	0,9	158,1	1,6
100	100	185,1	2,4	87,3	0,6	157,3	3,6

Tabela B.3 - Influência da concentração de 1-hexanol sobre o volume, o conteúdo de fase gasosa e o tempo de meia-vida das espumas geradas na vazão de 100 mL/min.

SDS (mM)	1-hexanol (mM)	Volume da espuma (mL)	Desvio padrão (mL)	Conteúdo de fase gasosa (% v/v)	Desvio padrão (% v/v)	Tempo de meia-vida (min)	Desvio padrão (min)
2	0	140,6	4,6	85,5	1,1	125,3	4,5
2	10	150,6	3,0	85,2	0,9	116,5	4,3
2	50	157,7	3,9	85,5	0,6	111,2	3,6
2	100	159,2	5,0	85,4	0,9	107,3	2,8
4	0	148,4	3,9	85,6	0,8	137,5	3,4
4	10	160,1	4,8	85,1	0,6	129,9	3,6
4	50	167,6	4,8	85,9	0,5	125,5	4,8
4	100	169,5	2,4	85,0	0,7	121,4	3,6
8	0	164,0	3,2	85,9	0,4	153,6	3,2
8	10	172,1	3,4	86,0	0,5	148,4	4,8
8	50	175,3	4,6	85,9	0,7	149,2	4,4
8	100	176,4	4,0	85,4	0,9	149,2	4,4
25	0	171,9	2,6	86,3	0,7	154,2	2,7
25	10	177,2	3,0	86,3	0,6	152,4	5,0
25	50	178,3	3,9	86,1	0,5	153,3	7,1
25	100	179,5	4,8	86,5	0,4	165,3	5,6
50	0	181,2	2,0	86,5	0,5	155,7	2,9
50	10	183,5	3,2	86,8	0,5	154,8	5,6
50	50	184,6	3,6	86,2	0,4	155,7	4,8
50	100	185,3	6,4	86,4	0,7	173,2	5,2
100	0	184,4	4,5	86,7	0,8	158,8	3,0
100	10	185,7	3,8	86,9	0,5	157,9	4,4
100	50	186,6	2,0	87,0	0,8	158,5	3,6
100	100	186,3	2,2	87,3	0,5	186,6	3,6

Tabela B.4 - Influência da salinidade sobre o volume, o conteúdo de fase gasosa e o tempo de meia-vida das espumas geradas na vazão de 100 mL/min.

SDS (mM)	NaCl (mM)	Volume da espuma (mL)	Desvio padrão (mL)	Conteúdo de fase gasosa (% v/v)	Desvio padrão (% v/v)	Tempo de meia-vida (min)	Desvio padrão (min)
2	0	140,6	4,6	85,5	1,1	125,3	4,5
2	10	154,3	4,8	85,3	0,8	85,6	3,6
2	100	159,7	3,5	85,8	0,9	65,3	4,2
4	0	148,4	3,9	85,6	0,8	137,5	3,4
4	10	163,2	4,6	85,8	0,6	102,3	4,0
4	100	169,6	4,8	85,3	0,5	87,3	5,2
8	0	164,0	3,2	85,9	0,4	153,6	3,2
8	10	174,6	4,9	86,2	0,7	122,2	4,0
8	100	178,1	4,8	86,0	0,6	104,2	4,8
25	0	171,9	2,6	86,3	0,7	154,2	2,7
25	10	177,4	3,6	86,2	0,6	134,8	5,0
25	100	180,0	3,9	86,4	0,5	112,9	4,4
50	0	181,2	2,0	86,5	0,5	155,7	2,9
50	10	182,7	3,2	86,4	0,6	142,3	4,6
50	100	184,3	3,6	86,8	0,9	121,6	4,8
100	0	184,4	4,5	86,7	0,8	158,8	3,0
100	10	184,0	3,0	86,9	0,5	144,9	4,8
100	100	184,2	2,0	87,0	0,4	131,0	6,0

ANEXO C

RESULTADOS DOS ENSAIOS EFETUADOS COM PARTÍCULAS FINAS SOBRE A GERAÇÃO E ESTABILIDADE DE ESPUMAS REGULARES

Tabela C.1 - Efeito das partículas selecionadas sobre a capacidade de geração e estabilidade das espumas formadas a partir de soluções do surfatante SDS.

SDS (mM)	Partícula	Conc. de partícula (ppm)	Condição inicial da partícula	Altura de espuma gerada H_0 (cm)	Tempo de meia-vida da espuma $T_{1/2}$ (min)
4	Nenhuma	0	Sem partículas	9.4 ± 0.1	137.5 ± 4.3
8	Nenhuma	0	Sem partículas	9.9 ± 0.1	153.6 ± 3.8
25	Nenhuma	0	Sem partículas	10.1 ± 0.1	154.2 ± 3.4
4	Sipernat D-11 [®]	500	Dispersa	8.8 ± 0.3	121.3 ± 3.7
8	Sipernat D-11 [®]	500	Dispersa	9.7 ± 0.2	138.4 ± 3.4
25	Sipernat D-11 [®]	500	Dispersa	10.0 ± 0.1	142.3 ± 4.4
4	Sipernat D-11 [®]	500	Não-dispersa	8.1 ± 0.3	12.4 ± 1.5
8	Sipernat D-11 [®]	500	Não-dispersa	9.4 ± 0.3	18.5 ± 2.0
25	Sipernat D-11 [®]	500	Não-dispersa	9.8 ± 0.2	21.8 ± 2.2
4	Aerosil R-972 [®]	500	Dispersa	9.1 ± 0.2	128.4 ± 4.4
8	Aerosil R-972 [®]	500	Dispersa	9.8 ± 0.2	145.2 ± 3.4
25	Aerosil R-972 [®]	500	Dispersa	10.0 ± 0.1	149.1 ± 4.5
4	Aerosil R-972 [®]	500	Não-dispersa	8.4 ± 0.4	23.2 ± 2.8
8	Aerosil R-972 [®]	500	Não-dispersa	9.7 ± 0.3	31.5 ± 3.3
25	Aerosil R-972 [®]	500	Não-dispersa	10.0 ± 0.3	36.4 ± 2.1
4	Sipernat 50 [®]	500	Dispersa	$9,2 \pm 0,1$	$132,1 \pm 3,8$
8	Sipernat 50 [®]	500	Dispersa	$9,8 \pm 0,1$	$149,4 \pm 4,6$
25	Sipernat 50 [®]	500	Dispersa	$10,0 \pm 0,1$	$151,3 \pm 4,3$
4	Sipernat 50 [®]	500	Não-dispersa	$9,0 \pm 0,3$	$131,6 \pm 4,1$
8	Sipernat 50 [®]	500	Não-dispersa	$9,7 \pm 0,3$	$148,7 \pm 5,9$
25	Sipernat 50 [®]	500	Não-dispersa	$10,0 \pm 0,2$	$150,5 \pm 4,5$
4	Sipernat 500LS [®]	500	Dispersa	$9,3 \pm 0,1$	$134,5 \pm 5,6$
8	Sipernat 500LS [®]	500	Dispersa	$9,9 \pm 0,1$	$152,8 \pm 5,2$
25	Sipernat 500LS [®]	500	Dispersa	$10,1 \pm 0,1$	$153,4 \pm 5,1$
4	Sipernat 500LS [®]	500	Não-dispersa	$8,9 \pm 0,4$	$133,4 \pm 4,8$
8	Sipernat 500LS [®]	500	Não-dispersa	$9,7 \pm 0,2$	$151,2 \pm 4,5$
25	Sipernat 500LS [®]	500	Não-dispersa	$10,0 \pm 0,3$	$152,4 \pm 5,4$

ANEXO D

**RESULTADOS DE DISTRIBUIÇÃO E DIÂMETRO MÉDIO DE
BOLHA DAS MICRO-ESPUMAS GERADAS SOB DIFERENTES
CONDIÇÕES DE CISALHAMENTO**

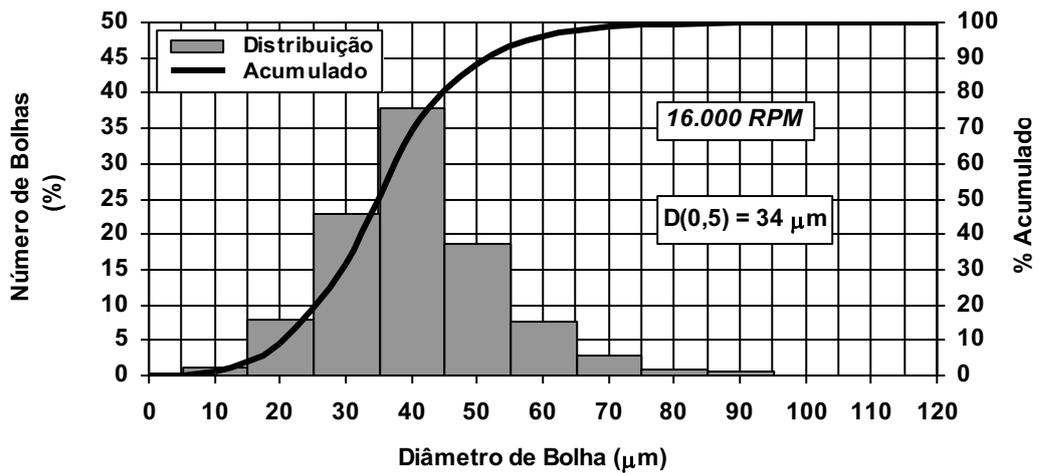
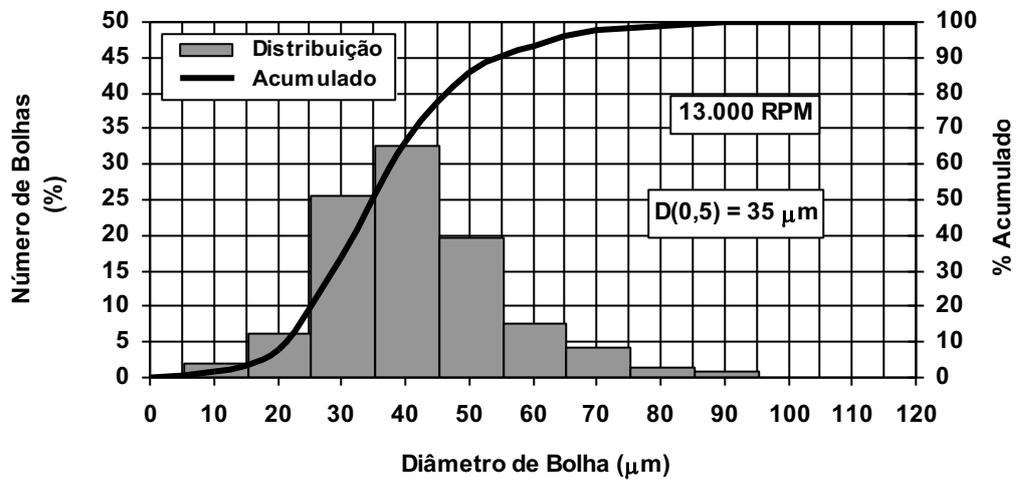
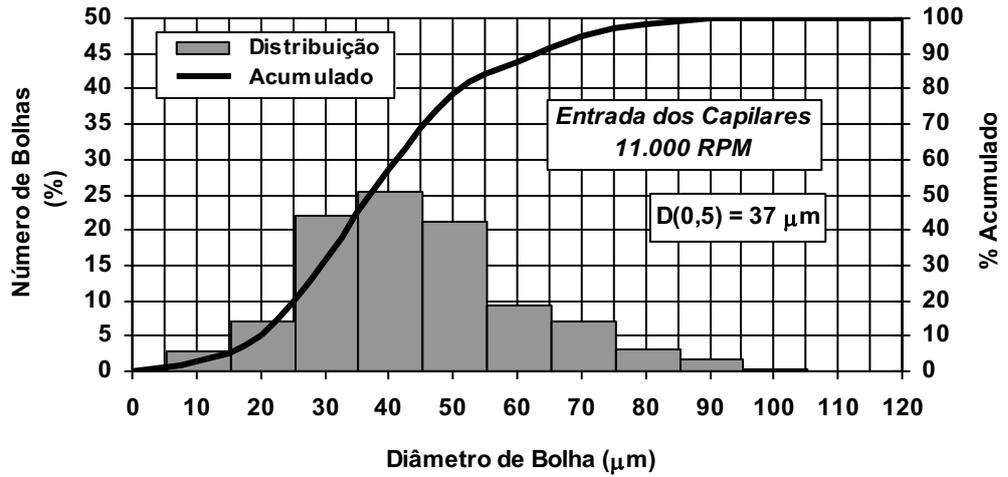


Fig. D.1 - Influência do cisalhamento sobre a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas geradas na concentração de 25 mM de SDS e conteúdo de fase gasosa igual a 50% v/v.

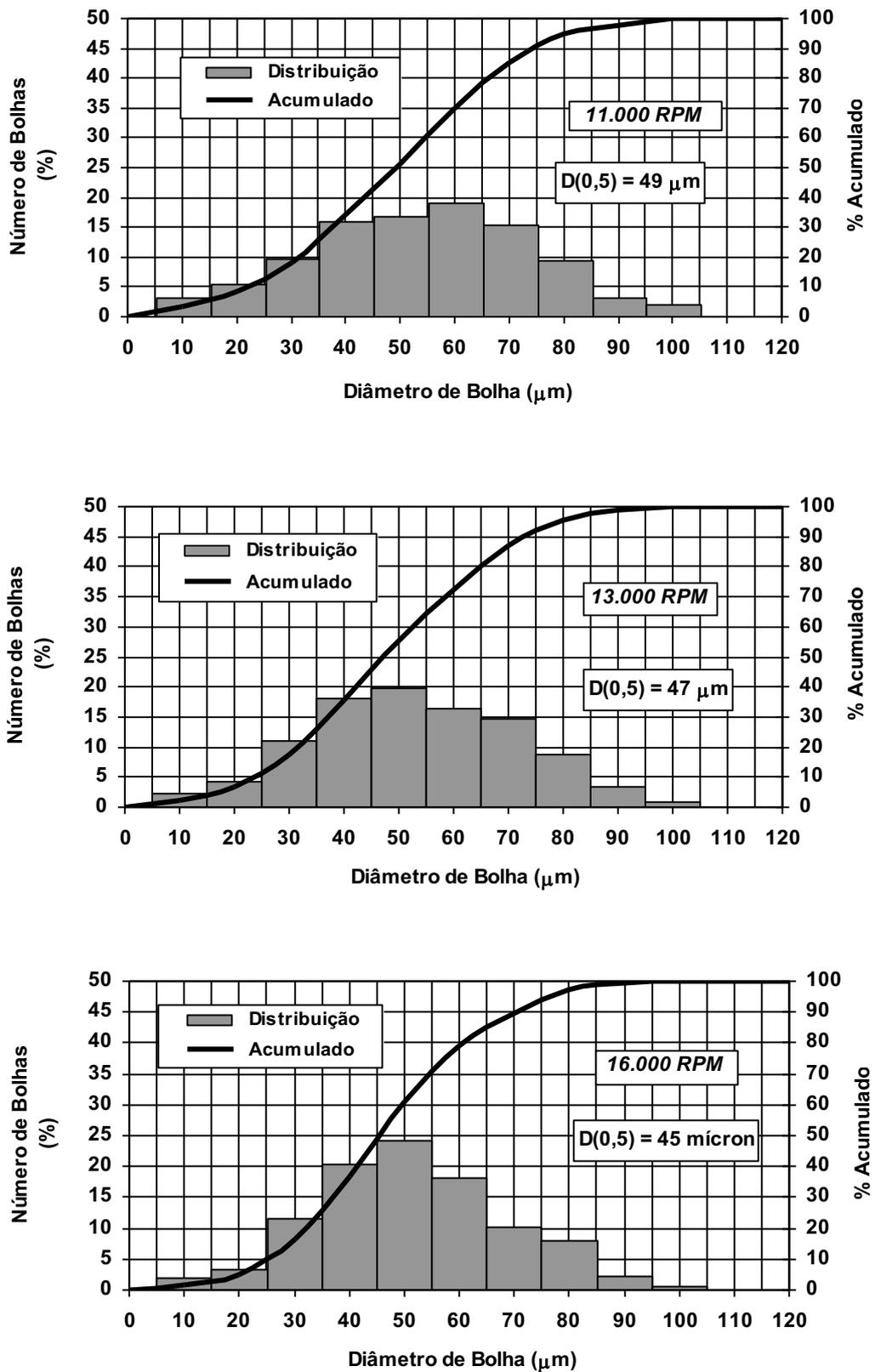


Fig. D.2 - Influência do cisalhamento sobre a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas geradas na concentração de 25 mM de SDS e conteúdo de fase gasosa igual a 65% v/v.

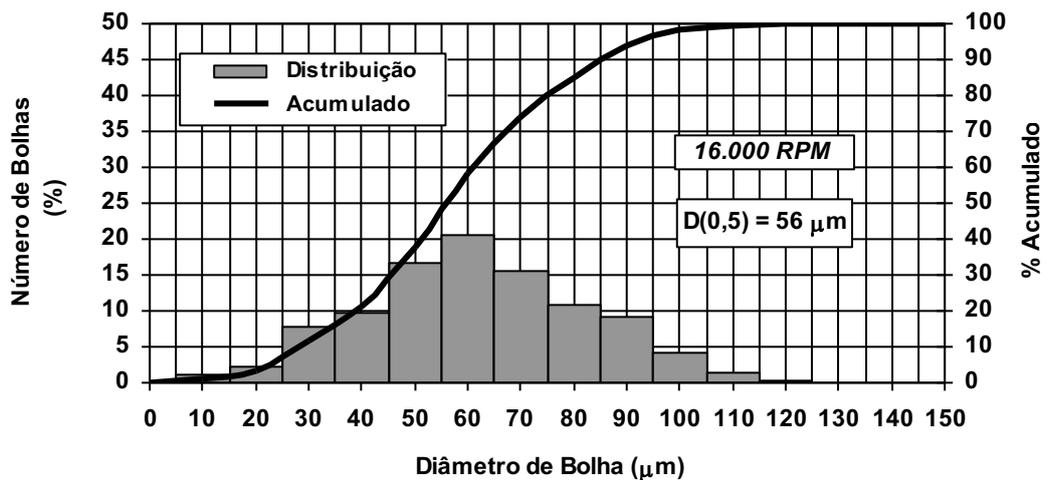
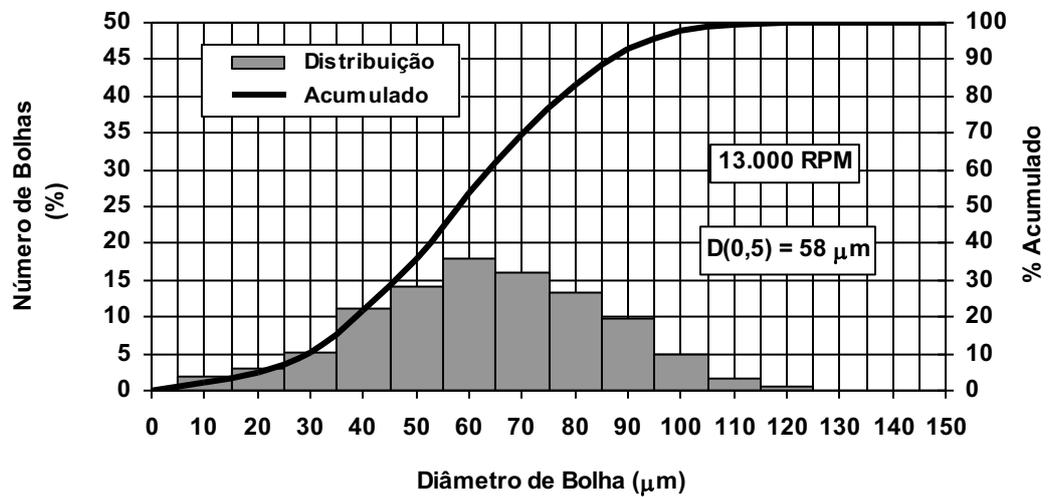
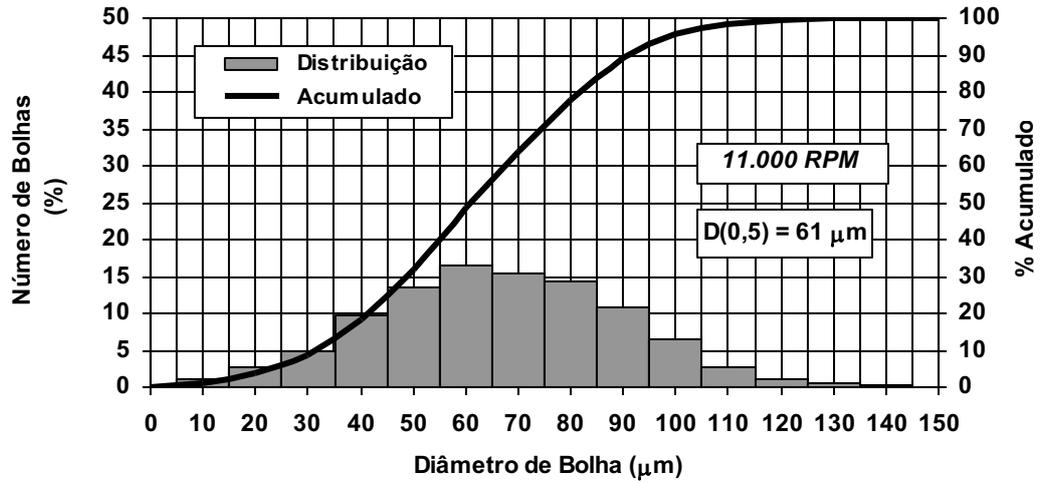


Fig. D.3 - Influência do cisalhamento sobre a distribuição de tamanho de bolha das micro-espumas geradas na concentração de 25 mM de SDS e conteúdo de fase gasosa igual a 80% v/v.

ANEXO E

RESULTADOS DE DIÂMETRO MÉDIO DE BOLHA E TENSÃO MÍNIMA DE ESCOAMENTO DAS MICRO-ESPUMAS

Tabela E.1 - Diâmetro médio de bolha das espumas geradas com 25 mM de SDS sob diferentes intensidades de cisalhamento

Conteúdo de fase gasosa na espuma (% v/v)	Diâmetro médio de bolha (μm) das micro-espumas geradas sob diferentes rotações no ultra-turrax		
	11.000 rpm	13.000 rpm	16.000 rpm
50	37	35	34
65	49	47	45
80	61	58	56

Tabela E.2 - Evolução do diâmetro médio de bolha das espumas, geradas a 11.000 rpm, antes e após a etapa de avaliação reológica

Concentração de SDS (mM)	Tensão superficial (mN/m)	Conteúdo de fase gasosa (% v/v)		Diâmetro médio de bolha (μm)		
		Inicial	Final	Antes dos capilares	Após a passagem pelo capilar	
					$D_c = 1,8 \text{ mm}$	$D_c = 2,4 \text{ mm}$
4	46,0	50	50,7	45	58	62
4	46,0	60	60,9	55	70	75
4	46,0	65	66,1	62	85	89
4	46,0	70	71,4	74	105	116
8	33,9	50	50,8	39	48	50
8	33,9	60	61,0	47	56	58
8	33,9	65	66,3	51	60	63
8	33,9	70	72,7	56	69	73
8	33,9	80	82,6	65	83	88
8	33,9	90	91,9	76	98	106
25	33,0	50	50,9	37	42	44
25	33,0	60	61,0	44	49	52
25	33,0	65	66,3	49	55	57
25	33,0	70	72,7	53	61	64
25	33,0	80	82,7	61	73	76
25	33,0	90	91,9	70	88	94
100	33,1	50	50,9	36	38	40
100	33,1	60	61,1	42	44	46
100	33,1	65	66,3	45	48	50
100	33,1	70	72,8	48	53	56
100	33,1	80	82,9	55	62	65
100	33,1	90	92,1	63	76	83

Tabela E.3 - Valores de tensão mínima de escoamento obtidos para micro-espumas geradas em diferentes conteúdos de fase gasosa e concentrações de SDS.

Conteúdo de gasosa (% v/v)	Tensão mínima de escoamento (Pa) em diferentes concentrações de SDS			
	4 mM	8 mM	25 mM	100 mM
50	1,2	1,4	1,5	1,6
60	1,5	1,7	1,8	1,9
65	1,9	2,3	2,4	2,5
70	2,4	5,0	5,2	5,6
80	---	6,6	7,1	8,1
90	---	9,3	10,2	11,5

Tabela E.4 - Condições utilizadas durante o levantamento da viscosidade aparente das micro-espumas.

Referência	Diâmetro do capilar (mm)	Relação L/D do capilar	Tensoativo	Concentração de tensoativo (mM)	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
Vidrine (1999)	1,6	181,3	SDBS	1,4	414,4
Oliveira (2003)	1,8	509,2	SDS	8,0	414,4 ⁽¹⁾
Oliveira (2003)	2,4	509,2	SDS	8,0	414,4 ⁽¹⁾

(1) – Valor calculado por extrapolação

ANEXO F

CURVAS DE TENSÃO VERSUS TAXA DE CISALHAMENTO DAS MICRO-ESPUMAS

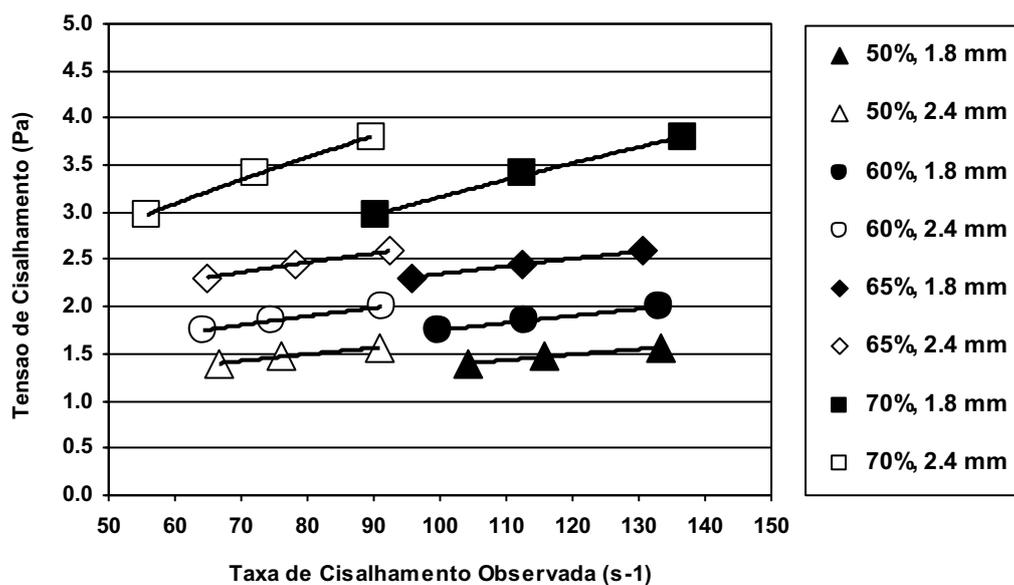


Fig. F.1 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 4 mM de SDS.

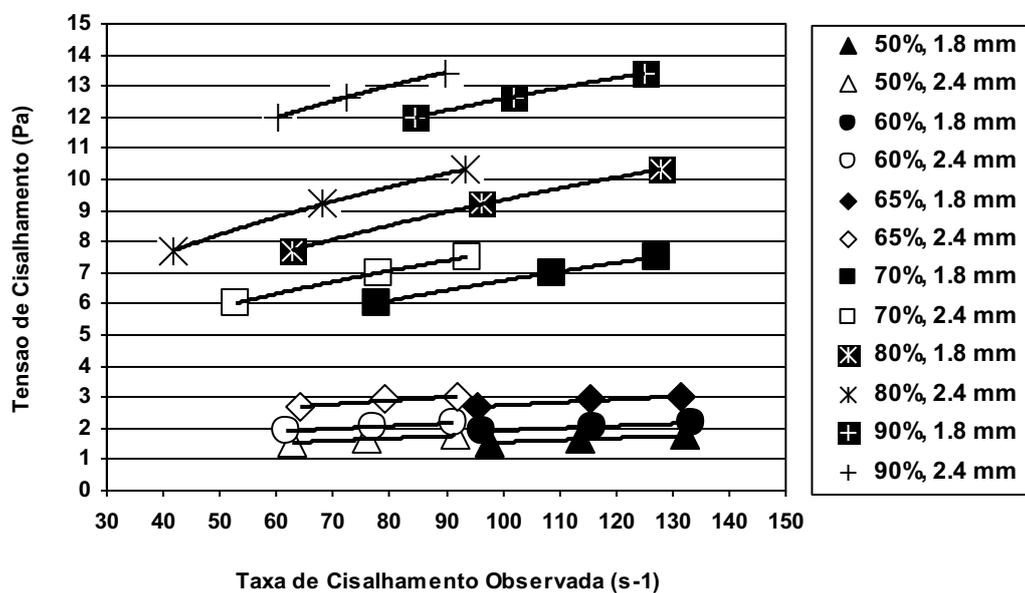


Fig. F.2 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 8 mM de SDS.

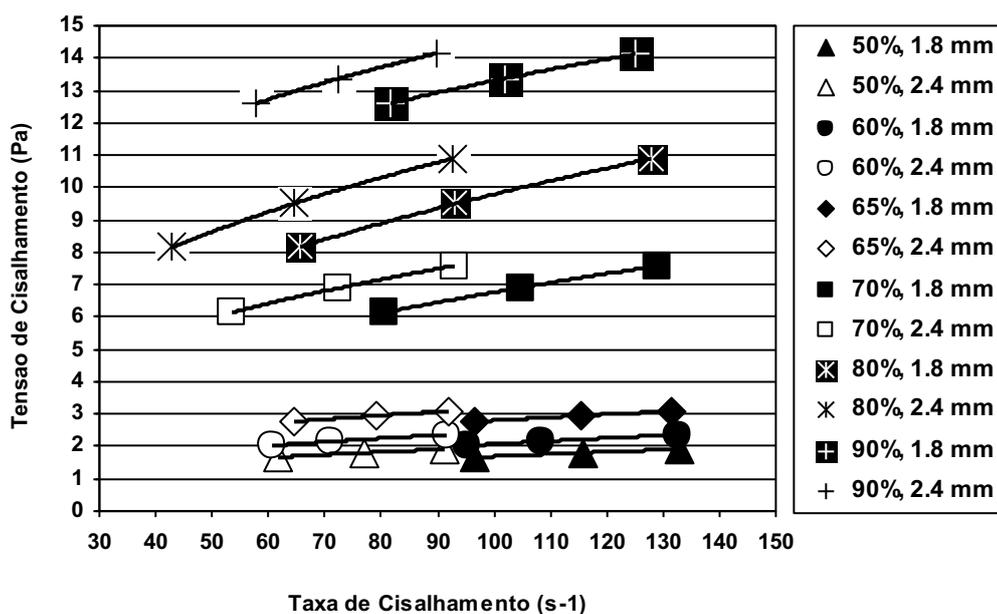


Fig. F.3 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 25 mM de SDS.

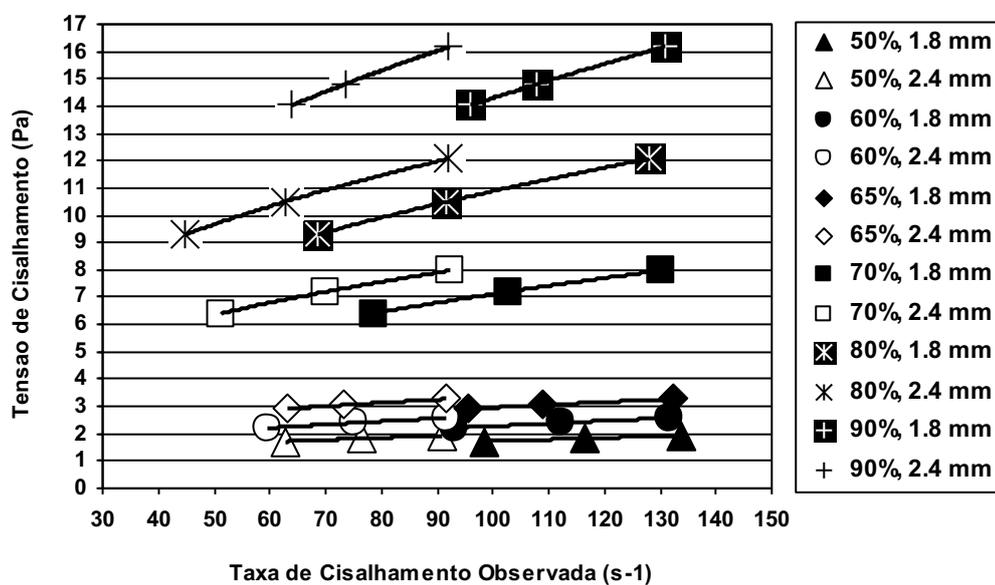


Fig. F.4 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 100 mM de SDS.

ANEXO G

**CURVAS DE VISCOSIDADE VERDADEIRA VERSUS TAXA DE
CISALHAMENTO VERDADEIRA DAS MICRO-ESPUMAS**

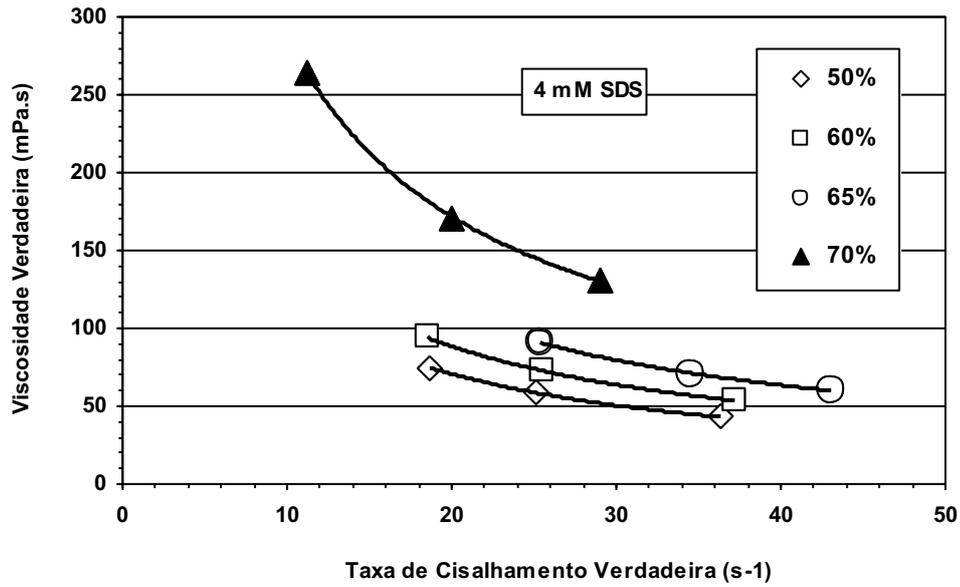


Fig. G.1 - Viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento verdadeira para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 4 mM de SDS.

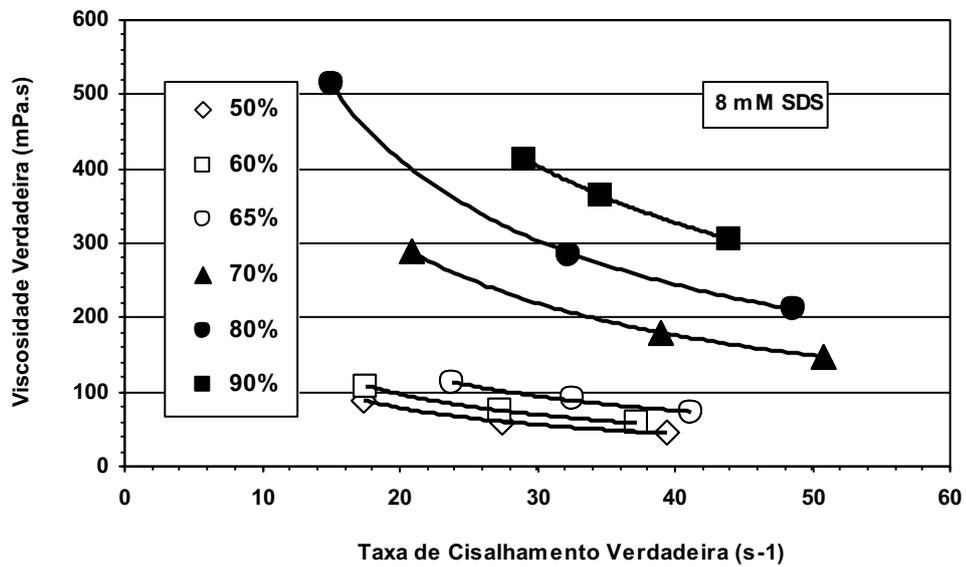


Fig. G.2 - Viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento verdadeira para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 8 mM de SDS.

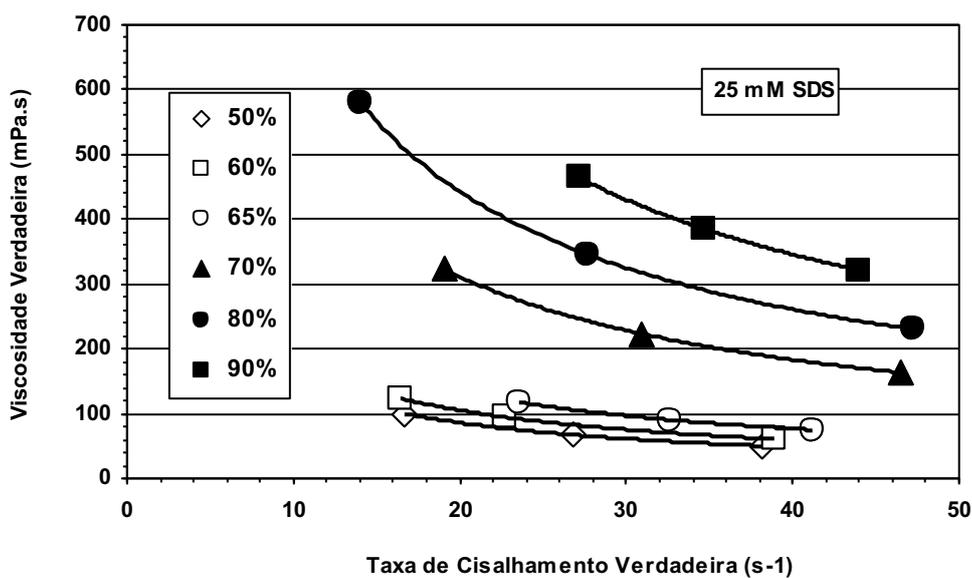


Fig. G.3 - Viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento verdadeira para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 25 mM de SDS.

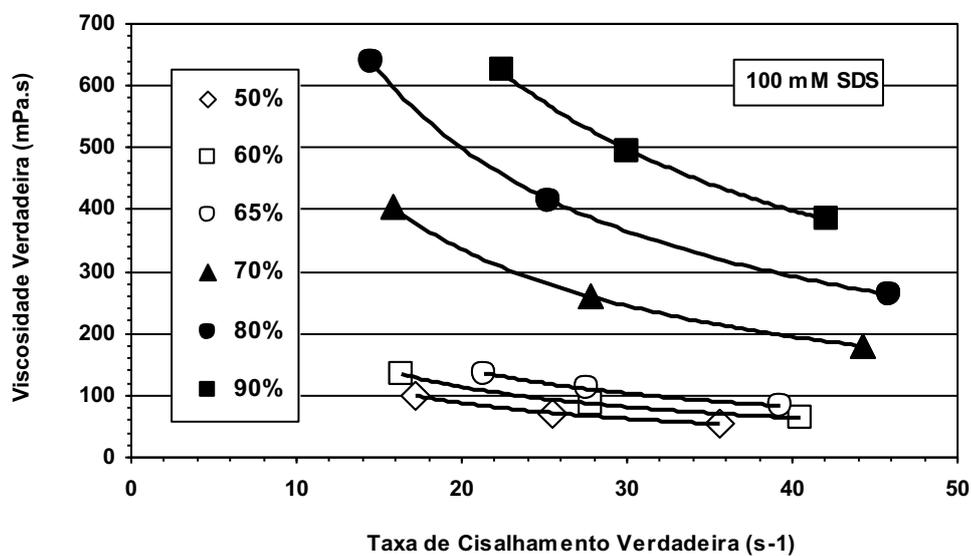


Fig. G.4 - Viscosidade verdadeira versus taxa de cisalhamento verdadeira para micro-espumas de diferentes conteúdos de fase gasosa geradas com solução 100 mM de SDS.

ANEXO H

**CURVAS DE VISCOSIDADE VERDADEIRA VERSUS CONTEÚDO
DE FASE GASOSA NAS MICRO-ESPUMAS**

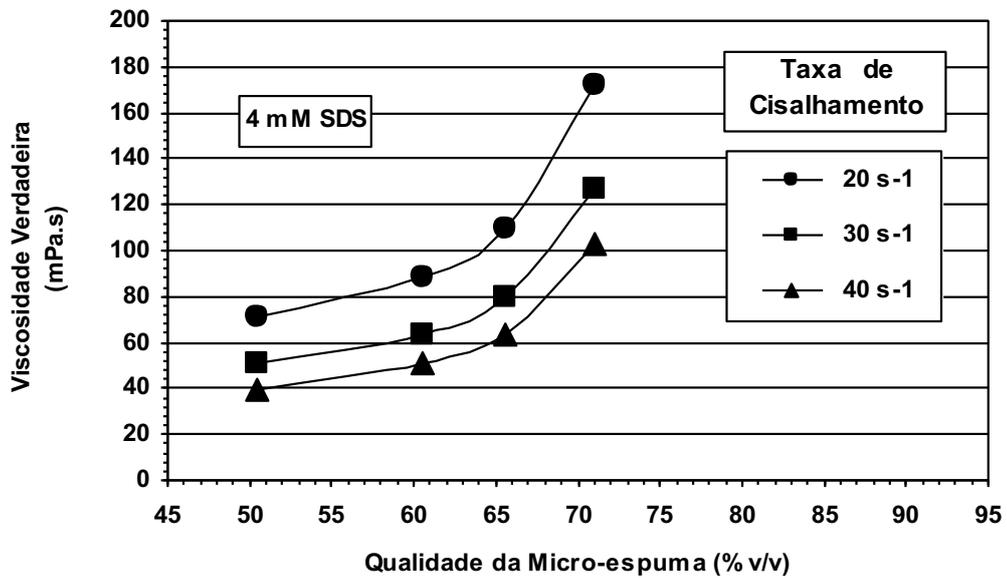


Fig. H.1 - Viscosidade verdadeira das micro-espumas geradas com solução 4 mM de SDS, sob diferentes taxas de cisalhamento, em função do conteúdo de fase gasosa.

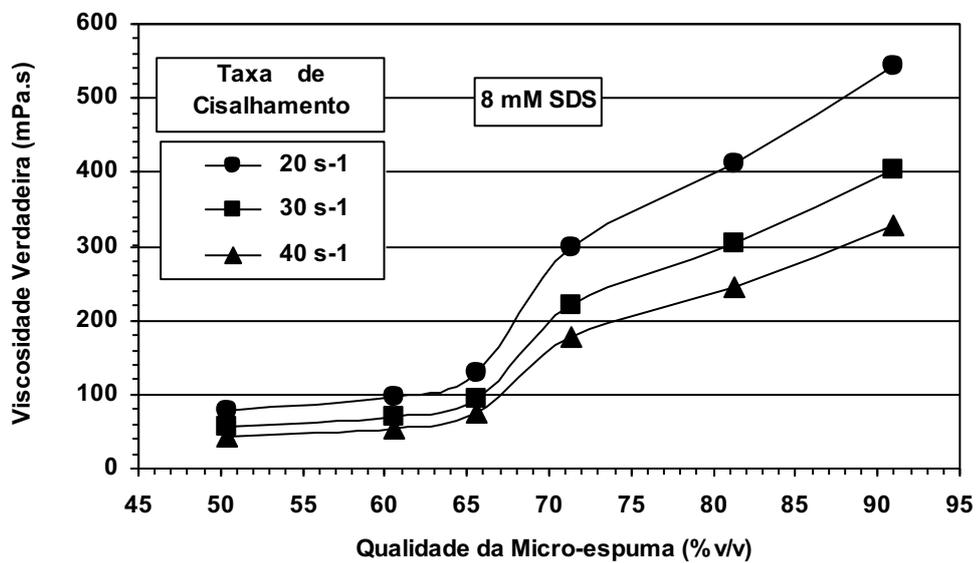


Fig. H.2 - Viscosidade verdadeira das micro-espumas geradas com solução 8 mM de SDS, sob diferentes taxas de cisalhamento, em função do conteúdo de fase gasosa.

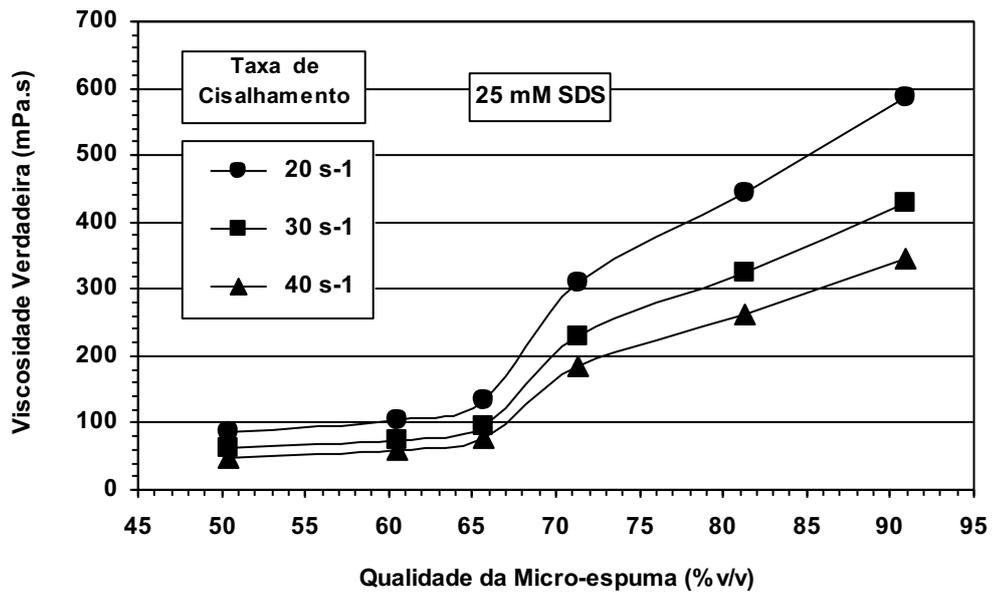


Fig. H.3 - Viscosidade verdadeira das micro-espumas geradas com solução 25 mM de SDS, sob diferentes taxas de cisalhamento, em função do conteúdo de fase gasosa.

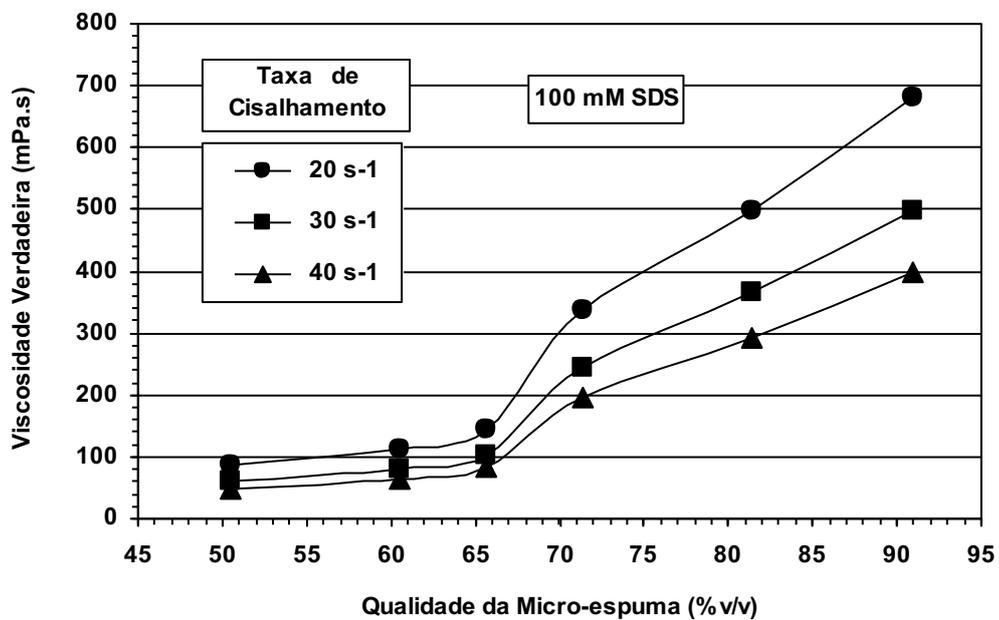


Fig. H.4 - Viscosidade verdadeira das micro-espumas geradas com solução 100 mM de SDS, sob diferentes taxas de cisalhamento, em função do conteúdo de fase gasosa.

ANEXO I

**CURVAS DE TENSÃO VERSUS TAXA DE CISALHAMENTO
VERDADEIRA DAS MICRO-ESPUMAS CONSIDERANDO O
FATOR DE EQUALIZAÇÃO VOLUMÉTRICA**

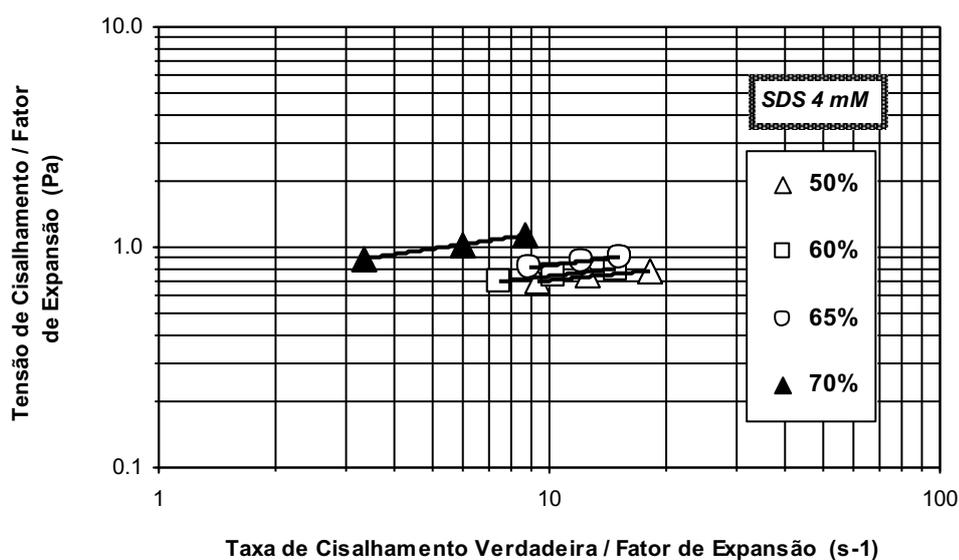


Fig. I.1 - Tensão versus taxa de cisalhamento verdadeira considerando o fator de equalização volumétrica para as micro-espumas geradas com solução 4 mM de SDS.

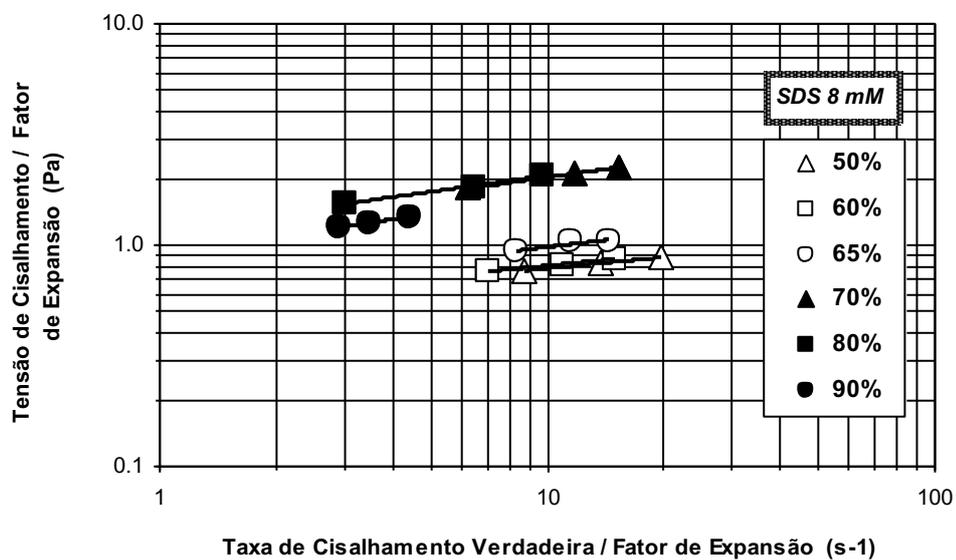


Fig. I.2 - Tensão versus taxa de cisalhamento verdadeira considerando o fator de equalização volumétrica para as micro-espumas geradas com solução 8 mM de SDS.

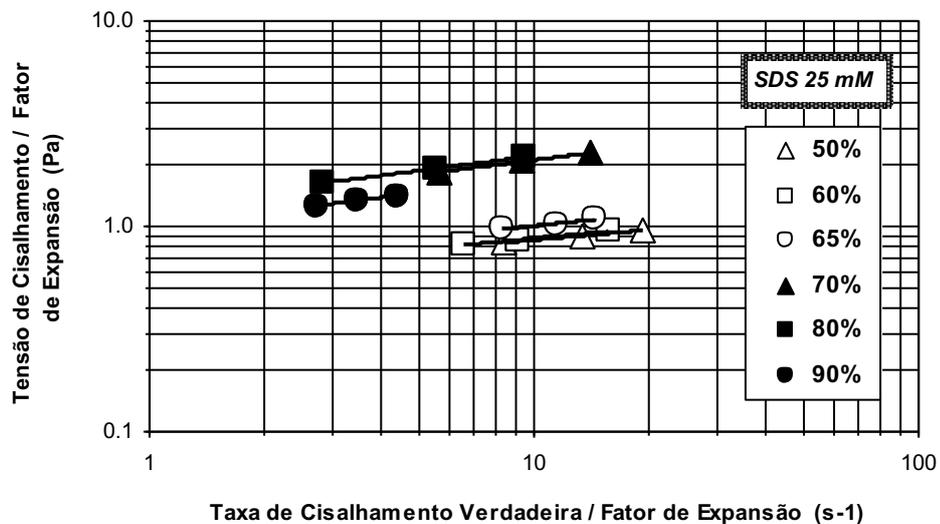


Fig. I.3 - Tensão versus taxa de cisalhamento verdadeira considerando o fator de equalização volumétrica para as micro-espumas geradas com solução 25 mM de SDS.

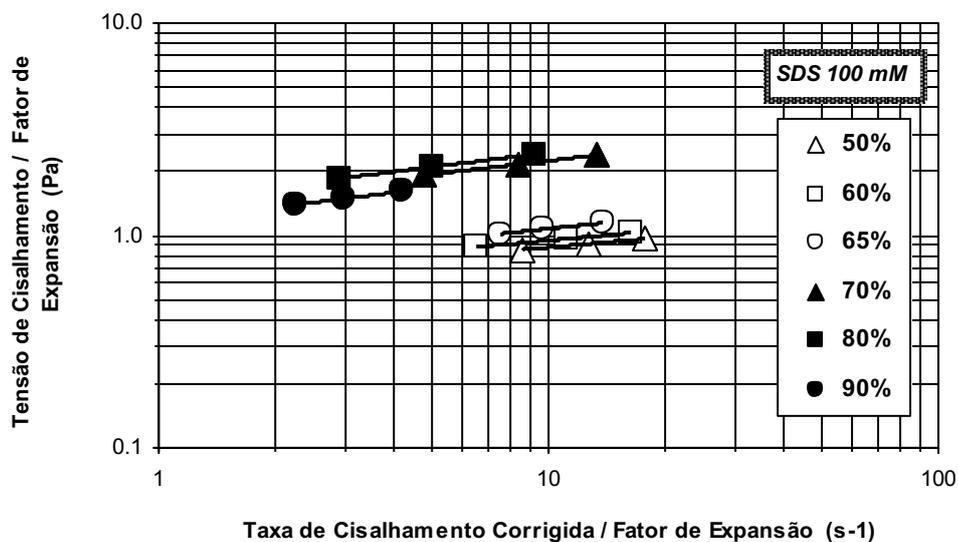


Fig. I.4 - Tensão versus taxa de cisalhamento verdadeira considerando o fator de equalização volumétrica para as micro-espumas geradas com solução 100 mM de SDS.

ANEXO J

**IMAGEM DAS MICRO-ESPUMAS ANTES E APÓS
A ETAPA DE AVALIAÇÃO REOLÓGICA**

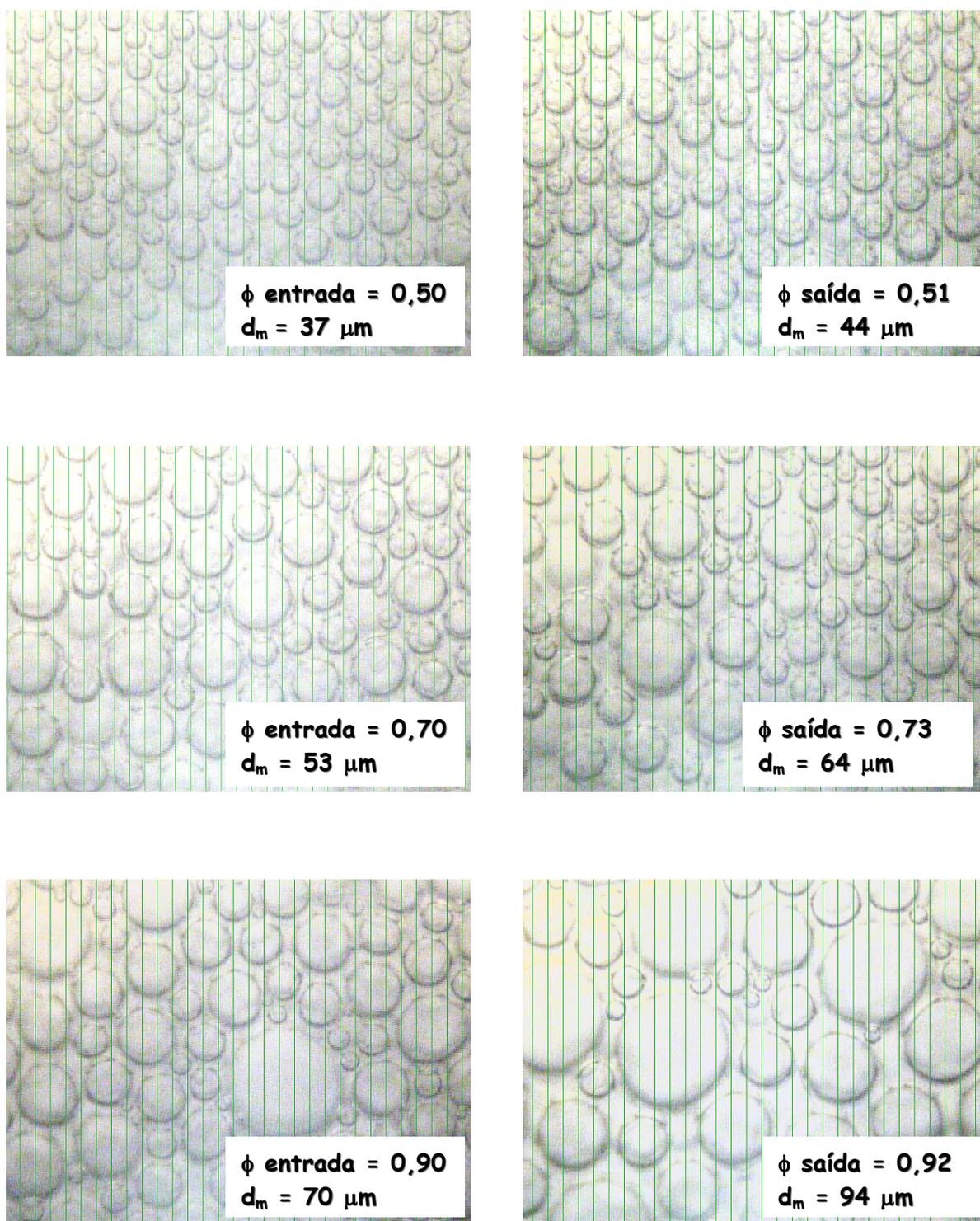


Fig. J.1 - Evolução do tamanho médio de bolha (d_m) das micro-espumas geradas com 25 mM de SDS em diferentes conteúdos de fase gasosa devido a sua passagem pelo tubo capilar de diâmetro interno igual a 1,8 mm.

ANEXO K

PARÂMETROS DE EMPACOTAMENTO DAS COLUNAS RECHEADAS

Tabela K. 1 – Permeabilidade das colunas recheadas em função da vazão de água em fluxo vertical ascendente.

Coluna	Diâmetro (cm)	Vazão de água (mL.min ⁻¹)	Diferencial de pressão (psi)	Permeabilidade (Darcy)	Velocidade do fluxo (mL.s ⁻¹)
Pequena	2,5	20	3,35	1,9	0,068
	2,5	30	4,75	2,0	0,102
	2,5	40	6,15	2,1	0,136
	2,5	50	7,70	2,1	0,170
	2,5	60	9,10	2,1	0,204
	2,5	70	10,50	2,2	0,238
	2,5	80	11,60	2,2	0,272
Grande	4,8	20	0,95	1,9	0,018
	4,8	30	1,40	1,9	0,028
	4,8	40	1,80	2,0	0,037
	4,8	50	2,25	2,0	0,046
	4,8	60	2,65	2,0	0,055
	4,8	70	3,05	2,0	0,064
	4,8	80	3,55	2,0	0,074

Tabela K. 2 – Permeabilidade das colunas recheadas em função da vazão de água em fluxo vertical descendente.

Coluna	Diâmetro (cm)	Vazão de água (mL.min ⁻¹)	Diferencial de pressão (psi)	Permeabilidade (Darcy)	Velocidade do fluxo (mL.s ⁻¹)
Pequena	2,5	20	2,60	2,5	0,068
	2,5	30	3,85	2,5	0,102
	2,5	40	5,05	2,6	0,136
	2,5	50	6,25	2,6	0,170
	2,5	60	7,30	2,7	0,204
	2,5	70	8,40	2,7	0,238
	2,5	80	9,50	2,7	0,272
Grande	4,8	20	0,70	2,5	0,018
	4,8	30	1,10	2,4	0,028
	4,8	40	1,45	2,4	0,037
	4,8	50	1,85	2,4	0,046
	4,8	60	2,15	2,5	0,055
	4,8	70	2,60	2,4	0,064
	4,8	80	2,85	2,5	0,074

ANEXO L

RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE LFNA NOS ENSAIOS REALIZADOS EM COLUNA RECHEADA

Tabela L.1 - Eficiência de remediação utilizando água destilada como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Nº de volumes de Poro	Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
30	0,22	1000000	100000	21,25	1,00
60	0,43	1000000	100000	42,51	1,00
90	0,65	1000000	100000	63,76	1,00
120	0,87	214520	37000	68,32	1,05
150	1,08	56240	6085	69,52	1,05
180	1,30	22190	3250	69,99	1,05
210	1,52	8415	1010	70,17	1,05
240	1,73	4537	389	70,26	1,05
270	1,95	2195	287	70,31	1,05
300	2,17	846	97	70,33	1,05
330	2,38	415	60	70,34	1,05
360	2,60	312	49	70,34	1,05
390	2,82	370	45	70,35	1,05
420	3,04	280	36	70,36	1,05
450	3,25	278	39	70,36	1,05
480	3,47	299	32	70,37	1,05
510	3,69	289	38	70,38	1,05
540	3,90	263	48	70,38	1,05
570	4,12	259	42	70,39	1,05
600	4,34	222	39	70,39	1,05

Tabela L.2 - Eficiência de remediação utilizando solução 8 mM de SDS como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Nº de volumes de Poro	Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
30	0,22	1000000	100000	21,25	1,00
60	0,43	1000000	100000	42,51	1,00
90	0,65	1000000	100000	63,76	1,00
120	0,87	452560	53410	73,38	1,02
150	1,08	191610	14580	77,45	1,01
180	1,30	59410	6872	78,72	1,01
210	1,52	13190	2391	79,00	1,02
240	1,73	3947	851	79,08	1,02
270	1,95	1543	639	79,11	1,02
300	2,17	581	94	79,13	1,02
330	2,38	278	53	79,13	1,02
360	2,60	181	33	79,13	1,02
390	2,82	128	34	79,14	1,02
420	3,04	118	27	79,14	1,02
450	3,25	85	29	79,14	1,02
480	3,47	83	25	79,14	1,02
510	3,69	83	20	79,15	1,02
540	3,90	74	27	79,15	1,02
570	4,12	81	21	79,15	1,02
600	4,34	72	23	79,15	1,02

Tabela L.3 – Eficiência de remediação utilizando solução 25 mM de SDS como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Nº de volumes de Poro	Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
30	0,22	1000000	50000	21,25	0,50
60	0,43	1000000	50000	42,51	0,50
90	0,65	1000000	50000	63,76	0,50
120	0,87	582560	41270	76,14	0,53
150	1,08	255619	14580	81,58	0,54
180	1,30	55320	6872	82,75	0,55
210	1,52	11790	2391	83,00	0,55
240	1,73	3248	851	83,07	0,55
270	1,95	1210	639	83,10	0,55
300	2,17	478	94	83,11	0,55
330	2,38	144	53	83,11	0,55
360	2,60	97	33	83,11	0,55
390	2,82	80	34	83,11	0,55
420	3,04	59	27	83,12	0,55
450	3,25	50	29	83,12	0,55
480	3,47	58	25	83,12	0,55
510	3,69	54	20	83,12	0,55
540	3,90	52	21	83,12	0,55
570	4,12	46	21	83,12	0,55
600	4,34	55	24	83,12	0,55

Tabela L.4 – Eficiência de remediação utilizando solução 25 mM de SDS, 75 mM de 1-hexanol e 60 mM de NaCl, como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Nº de volumes de Poro	Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
30	0,22	1000000	100000	21,25	1,00
60	0,43	1000000	100000	42,51	1,00
90	0,65	1000000	100000	63,76	1,00
120	0,87	752810	35910	79,76	0,90
150	1,08	294360	11200	86,02	0,86
180	1,30	63210	5340	87,36	0,86
210	1,52	7240	1950	87,52	0,86
240	1,73	1515	342	87,55	0,86
270	1,95	721	107	87,56	0,86
300	2,17	189	49	87,57	0,86
330	2,38	90	24	87,57	0,86
360	2,60	68	23	87,57	0,86
390	2,82	58	23	87,57	0,86
420	3,04	37	18	87,57	0,86
450	3,25	30	16	87,57	0,86
480	3,47	33	15	87,57	0,86
510	3,69	27	12	87,57	0,86
540	3,90	29	15	87,58	0,86
570	4,12	29	16	87,58	0,86
600	4,34	31	14	87,58	0,86

Tabela L. 5 – Eficiência de remediação utilizando espuma regular produzida com solução 25 mM de SDS e 50% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Número de volumes de poro		Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
	Líquido	Total				
30	0,04	0,22	1000000	100000	21,25	0,60
60	0,09	0,43	1000000	100000	42,51	0,60
90	0,13	0,65	1000000	100000	63,76	0,60
120	0,17	0,87	1000000	100000	85,02	0,60
150	0,22	1,08	311280	73210	91,63	0,66
180	0,26	1,30	90480	10890	93,55	0,66
210	0,30	1,52	31120	3050	94,22	0,66
240	0,35	1,73	9202	865	94,41	0,66
270	0,39	1,95	2540	398	94,47	0,66
300	0,43	2,17	1090	203	94,49	0,66
330	0,48	2,38	349	102	94,50	0,66
360	0,52	2,60	156	73	94,50	0,66
390	0,56	2,82	103	65	94,50	0,66
420	0,61	3,04	80	42	94,50	0,66
450	0,65	3,25	75	39	94,51	0,66
480	0,69	3,47	61	37	94,51	0,66
510	0,74	3,69	68	30	94,51	0,66
540	0,78	3,90	58	24	94,51	0,66
570	0,82	4,12	62	17	94,51	0,66
600	0,87	4,34	55	25	94,51	0,66

Tabela L. 6 – Eficiência de remediação utilizando espuma regular produzida com solução 25 mM de SDS e 65% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Número de volumes de poro		Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
	Líquido	Total				
30	0,04	0,22	1000000	100000	21,25	0,60
60	0,09	0,43	1000000	100000	42,51	0,60
90	0,13	0,65	1000000	100000	63,76	0,60
120	0,17	0,87	1000000	100000	85,02	0,60
150	0,22	1,08	412650	46940	93,79	0,61
180	0,26	1,30	102730	18190	95,97	0,62
210	0,30	1,52	32240	4350	96,66	0,62
240	0,35	1,73	8230	1060	96,83	0,62
270	0,39	1,95	3420	340	96,90	0,62
300	0,43	2,17	1140	156	96,93	0,62
330	0,48	2,38	494	92	96,94	0,62
360	0,52	2,60	203	86	96,94	0,62
390	0,56	2,82	121	43	96,94	0,62
420	0,61	3,04	81	39	96,95	0,62
450	0,65	3,25	71	23	96,95	0,62
480	0,69	3,47	56	20	96,95	0,62
510	0,74	3,69	45	15	96,95	0,62
540	0,78	3,90	39	14	96,95	0,62
570	0,82	4,12	43	18	96,95	0,62
600	0,87	4,34	32	13	96,95	0,62

Tabela L. 7 – Eficiência de remediação utilizando espuma regular produzida com solução 25 mM de SDS e 80% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Número de volumes de poro		Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
	Líquido	Total				
30	0,04	0,22	1000000	100000	21,25	0,60
60	0,09	0,43	1000000	100000	42,51	0,60
90	0,13	0,65	1000000	100000	63,76	0,60
120	0,17	0,87	1000000	100000	85,02	0,60
150	0,22	1,08	469300	43150	94,99	0,59
180	0,26	1,30	97920	24290	97,07	0,61
210	0,30	1,52	33965	11240	97,79	0,62
240	0,35	1,73	11930	2230	98,05	0,63
270	0,39	1,95	4540	730	98,14	0,63
300	0,43	2,17	920	167	98,16	0,63
330	0,48	2,38	552	82	98,17	0,63
360	0,52	2,60	290	59	98,18	0,63
390	0,56	2,82	167	54	98,18	0,63
420	0,61	3,04	94	51	98,19	0,63
450	0,65	3,25	62	26	98,19	0,63
480	0,69	3,47	45	18	98,19	0,63
510	0,74	3,69	37	12	98,19	0,63
540	0,78	3,90	34	15	98,19	0,63
570	0,82	4,12	35	14	98,19	0,63
600	0,87	4,34	30	14	98,19	0,63

Tabela L. 8 – Eficiência de remediação utilizando micro-espuma produzida com solução 25 mM de SDS e 50% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Número de volumes de poro		Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
	Líquido	Total				
30	0,04	0,22	1000000	100000	21,25	0,60
60	0,09	0,43	1000000	100000	42,51	0,60
90	0,13	0,65	1000000	100000	63,76	0,60
120	0,17	0,87	1000000	91750	85,02	0,59
150	0,22	1,08	420780	69830	93,96	0,63
180	0,26	1,30	77490	15240	95,61	0,64
210	0,30	1,52	20130	4520	96,03	0,64
240	0,35	1,73	6290	1110	96,17	0,64
270	0,39	1,95	1840	278	96,21	0,64
300	0,43	2,17	750	122	96,22	0,64
330	0,48	2,38	270	57	96,23	0,64
360	0,52	2,60	122	43	96,23	0,64
390	0,56	2,82	73	29	96,23	0,64
420	0,61	3,04	58	23	96,23	0,64
450	0,65	3,25	49	24	96,23	0,64
480	0,69	3,47	38	22	96,24	0,64
510	0,74	3,69	39	21	96,24	0,64
540	0,78	3,90	37	21	96,24	0,64
570	0,82	4,12	33	15	96,24	0,64
600	0,87	4,34	32	12	96,24	0,64

Tabela L. 9 – Eficiência de remediação utilizando micro-espuma produzida com solução 25 mM de SDS e 65% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Número de volumes de poro		Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
	Líquido	Total				
30	0,04	0,22	1000000	100000	21,25	0,60
60	0,09	0,43	1000000	100000	42,51	0,60
90	0,13	0,65	1000000	100000	63,76	0,60
120	0,17	0,87	1000000	100000	85,02	0,60
150	0,22	1,08	450790	32310	94,60	0,58
180	0,26	1,30	101650	12630	96,76	0,59
210	0,30	1,52	44210	3420	97,70	0,59
240	0,35	1,73	6715	1452	97,84	0,59
270	0,39	1,95	820	290	97,86	0,59
300	0,43	2,17	504	136	97,87	0,59
330	0,48	2,38	332	87	97,88	0,59
360	0,52	2,60	174	63	97,88	0,59
390	0,56	2,82	99	47	97,88	0,59
420	0,61	3,04	75	32	97,88	0,59
450	0,65	3,25	62	29	97,88	0,59
480	0,69	3,47	50	21	97,88	0,59
510	0,74	3,69	39	17	97,89	0,59
540	0,78	3,90	34	14	97,89	0,59
570	0,82	4,12	33	13	97,89	0,59
600	0,87	4,34	29	12	97,89	0,59

Tabela L. 10 – Eficiência de remediação utilizando micro-espuma produzida com solução 25 mM de SDS e 80% v/v de conteúdo de fase gasosa como fluido de injeção.

Tempo médio (s)	Número de volumes de poro		Teor de dodecano (ppm)	Desvio padrão (ppm)	Eficiência (%)	Desvio Padrão (%)
	Líquido	Total				
30	0,04	0,22	1000000	100000	21,25	0,60
60	0,09	0,43	1000000	100000	42,51	0,60
90	0,13	0,65	1000000	100000	63,76	0,60
120	0,17	0,87	1000000	100000	85,02	0,60
150	0,22	1,08	492100	80240	95,48	0,64
180	0,26	1,30	105830	38410	97,72	0,68
210	0,30	1,52	35670	15290	98,48	0,69
240	0,35	1,73	9590	2680	98,69	0,69
270	0,39	1,95	4620	762	98,78	0,69
300	0,43	2,17	1262	144	98,81	0,69
330	0,48	2,38	598	87	98,82	0,69
360	0,52	2,60	332	65	98,83	0,69
390	0,56	2,82	140	49	98,83	0,69
420	0,61	3,04	88	43	98,84	0,69
450	0,65	3,25	66	28	98,84	0,69
480	0,69	3,47	43	17	98,84	0,69
510	0,74	3,69	36	14	98,84	0,69
540	0,78	3,90	38	13	98,84	0,69
570	0,82	4,12	34	11	98,84	0,69
600	0,87	4,34	30	10	98,84	0,69