MOBILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS EM MEIOS POROSOS

Glória Maria Santos Lucas

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. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Antônio Eduardo Clark Peres, Ph.D.

Dr. Gaspar González Maldonado, D.Sc.

Prof. Rupen Adamian, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2006

LUCAS, GLÓRIA MARIA SANTOS

Mobilização de Partículas Coloidais em

Meios Porosos [Rio de Janeiro] 2006

X, 150 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,

Metalurgia e Materiais, 2006)

Tese - Universidade Federal do Rio de

Janeiro, COPPE

1. Mobilização de Partículas Coloidais

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela renovação diária de forças.

Ao meu orientador José Farias de Oliveira pela orientação e apoio.

Aos amigos e colegas de trabalho pelo apoio e companheirismo nos momentos difíceis.

Camila Machado de Senna Figueiredo (CENPES/PETROBRAS)

Fábio Roberto Sulzbacher Kasper (CENPES/PETROBRAS)

Iranildes Daniel dos Santos (COPPE/UFRJ)

João Augusto Siqueira (COPPE/UFRJ)

Lívia de Andrade Silva (CENPES/PETROBRAS)

Luíza Maria Siqueira Sancier de Oliveira (CENPES/PETROBRAS)

Márcia Cristina Khalil de Oliveira (CENPES/PETROBRAS)

Marcus Vinícius (PEMM/UFRJ)

Mariana Coutinho Brum (CENPES/PETROBRAS)

Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira (CENPES/PETROBRAS)

Sandra Magalhães Saraiva (INMETRO)

Aos professores do PEMM (COPPE/UFRJ).

À amiga Rosana Kunert pelo exemplo de profissionalismo.

Ao CNPq e FAPERJ pelo indispensável apoio financeiro.

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

MOBILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS EM MEIOS POROSOS

Glória Maria Santos Lucas

Março/2006

Orientador: José Farias de Oliveira Programa: Engenharia Metalúrgica de Materiais

Partículas coloidais estão presentes em ambientes aquáticos de origens geológicas diferentes. Os fenômenos de deposição e mobilização de partículas coloidais podem favorecer o transporte de uma variedade de poluentes orgânicos ou inorgânicos em solos, aqüíferos ou sedimentos. Apesar de sua importância sobre estes fenômenos, os mecanismos que controlam a deposição e mobilização de colóides em ambientes naturais, tal como aqüíferos, ainda são pouco entendidos. Os surfatantes são considerados um dos poluentes orgânicos mais comuns encontrados em solos, devido ao seu uso extensivo na formulação de detergentes domésticos, pesticidas e em processos industriais.

Este trabalho visa, especificamente, observar os efeitos de condições experimentais variadas na eficiência de deposição de partículas coloidais, abrangendo propriedades elétricas da superfície das partículas, a natureza e a força iônica da fase líquida, os efeitos dos dois surfatantes utilizados (SDS e Triton X-100), bem como de sua mistura, e de interações não previstas pela teoria de DLVO (tal como interação hidrofóbica e impedimento estérico).

Os resultados dos testes em coluna, apresentados em curvas de C/C₀ versus tempo e interpretados por meio de parâmetros fenomenológicos ($\eta \in \alpha$) relacionados às forças de interação entre partículas (Aerosil 0X-50) e coletor (areia de quartzo), mostraram que elevadas concentrações de surfatantes (acima da cmc) tendem a favorecer significativamente a mobilização das partículas coloidais, em valores de pH acima de 7, independente do tipo e concentração de eletrólito presente no sistema.

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

MOBILIZATION OF COLLOIDAL PARTICLES IN POROUS MEDIA

Glória Maria Santos Lucas

March/2006

Advisor: José Farias de Oliveira Department: Metallurgical and Materials Engineering

Natural colloids exist in waters of diverse geological origin. The deposition and mobilization phenomena of colloidal particles can dictate the fate and transport of a variety of organic and inorganic pollutants in soils, groundwater, and sediments. In spite of the significance of these phenomena, the mechanisms that control colloid deposition/mobilization in a natural environment such as an aquifer are only poorly understood. Surfactants are considered as one of the most common organic pollutants found in soils due to extensive use in household products, industrial processes, and pesticide formulations.

This work deals specifically with the effects of various experimental conditions on deposition efficiency of colloidal particles in porous media, including the surface electrical properties of particles, the nature and the ionic strength of the liquid phase, the effects of different surfactants (SDS and Triton X-100), as well as of their mixture, and of interactions not predictable by DLVO theory (such as hydrophobic interactions and steric hindrance).

The results of column tests, presented in terms of breakthrough curves and interpreted by means of phenomenological parameters (η and α), which are related to interaction forces between colloidal particles (Aerosil 0X-50) and collector (quartz sand), showed that high surfactant concentrations (above critical micelar concentration) are able to favor significantly the mobilization of colloidal particles, in pH values above 7, independently of electrolyte type and concentration in system.

<u>CAPÍTULO I.</u>	INTRODUÇÃO 1	
<u>CAPÍTULO II.</u>	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
II.1. ESTABILIDADE	de Suspensões Coloidais	4
II.1.1. Forças eletr	OSTÁTICAS E DE VAN DER WAALS (TEORIA DE DLVO)	4
II.1.2. INTERAÇÕES H	IDROFÓBICAS	7
II.1.3. INTERAÇÕES E	STÉRICAS	8
<u>CAPÍTULO III.</u>	REVISÃO DA LITERATURA	10
III.1. ÁGUAS SUBTER	RÂNEAS E AQÜÍFEROS	10
III.2. MOBILIZAÇÃO	DE COLÓIDES	14
III.2.1. Fontes de col	LÓIDES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	14
III.2.2. Associação d	DE CONTAMINANTES COM COLÓIDES	18
III.2.3. TRANSPORTED	DE POLUENTES FACILITADO POR COLÓIDES	18
III.3. CINÉTICA DE D	EPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS	19
III.4. USO DE SURFAT	'ANTES NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	29
III.4.1. Adsorção de	SURFATANTES EM SUPERFÍCIES MINERAIS	33
III.4.2. IMPACTO DE S	URFATANTES NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AQ	ÜÍFEROS
E ÁGUAS SUBTERRÂNEA	\S	38
III.4.3. LAVAGEM DE S	SOLOS PELA PROPAGAÇÃO DE ESPUMAS	39
<u>CAPÍTULO IV.</u>	MATERIAIS E MÉTODOS	42
IV.1. INTRODUÇÃO		42
IV.2. MATERIAIS		44
IV.2.1. PARTÍCULAS C	OLOIDAIS	44

IV.2.2.	MEIO POROSO	45
IV.2.3.	SURFATANTES	46
IV.2.4.	Eletrólitos	48
IV.3.	MÉTODOS	48
IV.3.1.	CONDICIONAMENTO DAS PARTÍCULAS COLOIDAIS	48
IV.3.2.	Testes de adsorção	51
IV.3.3.	DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA DAS PARTÍCULAS COLOIDAIS	52
IV.3.4.	ANÁLISE DA VISCOSIDADE DAS SUSPENSÕES	53
IV.3.5.	TESTES DE DEPOSIÇÃO E MOBILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS EM COLUN	NA54
<u>CAPÍT</u>	ULO V. RESULTADOS	<u> 57</u>
V.1.	Análise das Propriedades Elétricas de Superfície	57
V.1.1.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO(S)	57
V.1.2.	SISTEMAS COM O SURFATANTE NÃO-IÔNICO TRITON X-100	59
V.1.3.	SISTEMAS COM O SURFATANTE ANIÔNICO SDS	65
V.1.4.	SISTEMAS COM A MISTURA DE SURFATANTES SDS E TRITON X-100	72
V.2.	Festes de Adsorção	79
V.2.1.	Adsorção de Triton X-100 em sílica	79
V.2.2.	Adsorção de SDS em sílica	81
V.2.3.	Adsorção da mistura (7:3) de SDS e TX-100 em sílica	86
V.3.	ANÁLISE DA VISCOSIDADE	91
V.3.1.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS	91
V.3.2.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO(S)	93
V.3.3.	SISTEMAS COM TRITON X-100	95
V.3.4.	SISTEMAS COM SDS	99
V.3.5.	SISTEMAS COM A MISTURA (7:3) DE SURFATANTES SDS E TRITON X-100	102

V.3.6.	Análise por Imagi	em em MET	105
V.4.	Testes em Coluna		109
<u>CAPÍT</u>	<u>rulo vi.</u>	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	<u>118</u>
VI.1.	Análise das Propr	iedades Elétricas de Superfície	118
VI.2. TESTES DE ADSORÇÃO		125	
VI.3. ANÁLISE DA VISCOSIDADE		127	
VI.4. 7	Testes em Coluna		132
<u>CAPÍI</u>	<u>TULO VII.</u>	CONCLUSÕES	<u>136</u>
<u>CAPÍT</u>	<u>TULO VIII.</u>	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	<u>139</u>

viii

LISTA DE SÍMBOLOS

- A Constante de Hamaker;
- a_c Raio do grão coletor unitário;
- A_c Área da seção do leito;
- a_m Raio médio de curvatura da superfície;
- a_{mm} Área média por molécula;
- A_S Parâmetro dependente da porosidade;
- B Parâmetro empírico;
- C Concentração de partículas no seio da fase aquosa;
- C₀ Concentração de partículas no afluente;
- C_i Concentração de equilíbrio das espécies presentes em solução;
- C_L Concentração de partículas no efluente;
- d_C Diâmetro do grão coletor;
- d_P Diâmetro médio das partículas;
- D_{∞} Coeficiente de difusão da partícula no seio da solução;
- dZ Espessura diferencial da fatia de leito;
- F Constante de Faraday;

F_H Força hidrofóbica;

- f Porosidade do meio poroso;
- g Aceleração da gravidade;
- H Distância de separação entre as partículas;
- I Taxa de deposição total em um coletor esférico;
- K Condutividade hidráulica;
- k Permeabilidade intrínseca;
- L_T Profundidade da coluna de meio poroso;
- N_C Número de grãos coletores por fatia diferencial de volume de leito;
- N_{LO} Número de força de van der Waals;
- N_G Número de força gravitacional;
- N_R Relação de aspecto;
- Q Taxa de fluxo volumétrico;
- R Constante universal dos gases;
- r_i Raio dos contra-íons adsorvidos;

- T Temperatura absoluta;
- U Velocidade superficial de aproximação do fluido;
- V Energia potencial total de interação;
- V_A Energia potencial de atração;
- V_R Energia potencial de repulsão;
- Γ_i Densidade de adsorção;
- α Eficiência de colisão;
- ε_r Constante dielétrica do líquido dispersante;
- η Eficiência de remoção de partículas finas pelo coletor unitário;
- η_0 Eficiência do coletor unitário de um leito limpo;
- η_D Eficiência do coletor unitário devido à difusão;
- η_I Eficiência do coletor unitário devido à interceptação;
- η_G Eficiência do coletor unitário devido à ação da gravidade;
- κ Constante de Boltzmann;
- μ Viscosidade do fluido;
- ρ Densidade do fluido;
- ρ_P Densidade das partículas suspensas;
- ξ Potencial zeta;
- ΔG^{0}_{elec} Variação da energia livre padrão devido às interações eletrostáticas;
- ΔG_{chem}^0 Variação da energia livre padrão devido às ligações químicas;
- ΔG_h^0 Variação da energia livre padrão devido às pontes de hidrogênio;
- ΔG^{0}_{hpb} Variação da energia livre padrão devido às forças hidrofóbicas;
- ΔG_{solv}^0 Variação da energia livre padrão devido à solvatação;
- ΔG_{spec}^0 Variação da energia livre padrão devido às interações específicas;
- Ψ_0 Potencial de superfície.

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

O problema da poluição no ambiente aquático muitas vezes pode ser agravado pela presença de material particulado com o qual os contaminantes se associam. O transporte e a biodegradabilidade de compostos orgânicos e metais tóxicos, por exemplo, depende do grau de partição desses compostos entre as fases aquosa e sólida. A fase sólida consiste das fases estacionária e móvel. Geralmente, as partículas suspensas de maior interesse, com relação ao transporte potencial de contaminantes, estão na faixa de tamanho coloidal (micrométrica e sub-micrométrica).

A presença de partículas coloidais é constatada em praticamente todos os ambientes aquáticos [1-3]. Tais partículas apresentam elevada área superficial específica, possuindo, assim, um potencial de sorção significativo. Muitos compostos orgânicos hidrofóbicos, bem como metais pesados, tendem a associar-se com colóides em meio aquoso. Por esta razão, os colóides constituem uma classe de substância extremamente importante no que se refere à sua ação no transporte de poluentes. Uma vez que estas partículas são consideravelmente menores que a areia e o cascalho encontrados em aqüíferos de águas subterrâneas e filtros granulares, a migração de compostos associados com a fase sólida suspensa pode ocorrer.

A mobilização de partículas coloidais em meios porosos é um processo que ocorre quando forças hidrodinâmicas, ou físico-químicas, ou ambas, superam as forças de adesão entre partícula e meio poroso. A compreensão dos fenômenos envolvidos nesse processo é de grande relevância em vários campos de pesquisa, uma vez que pode estar relacionado: (i) com o transporte de biocolóides (vírus e bactérias) em solos e águas

[4,5]; e (iv) com o transporte de contaminantes facilitado por colóides em ambientes de sub-superfície [9-12].

Existem muitas similaridades entre o processo de filtração granular e a mobilização de partículas coloidais em aqüíferos. A teoria que envolve os dois processos é praticamente a mesma. Por isso, neste trabalho pretende-se abordar a questão da mobilização de partículas coloidais em aqüíferos e sua ação no transporte de poluentes facilitado por colóides, visando também o favorecimento do processo de filtração granular.

Surfatantes são considerados um dos mais comuns poluentes encontrados em solos devido ao seu extensivo uso em detergentes domésticos, processos industriais e formulações de pesticidas. De acordo com DWARAKANATH e POPE [13], os surfatantes exercem um papel crucial nos processos de mobilização, transporte e agregação de partículas coloidais, onde são conhecidos por se adsorverem nas interfaces sólido-líquido e líquido-ar, influenciando importantes propriedades físico-químicas de superfície, tais como tensão superficial e hidrofobicidade. A adsorção de surfatantes em superfícies minerais é um assunto de grande relevância do ponto de vista ambiental e industrial, uma vez que as características originais de tais superfícies podem ser significativamente modificadas. No caso dos surfatantes iônicos, a adsorção na interface sólido-líquido afeta ainda as propriedades elétricas interfaciais e, conseqüentemente, as interações partícula-fase aquosa e partícula-partícula, conforme citado por BREMMELL *et al.* [14].

A deposição coloidal é o fator limitante para o transporte de partículas coloidais em meios porosos e é controlada: (i) pela composição química da fase aquosa; (ii) pelas propriedades físico-químicas dos colóides e do meio poroso; e (iii) pelo fluxo de escoamento do fluido. Por isso, pretende-se analisar detalhadamente as propriedades físico-químicas das partículas coloidais e meio poroso, em diferentes condições de pH, concentração de eletrólito e concentração de surfatante, obtendo informações que complementarão os resultados dos testes em coluna, quanto ao comportamento das suspensões de partículas coloidais no meio poroso.

ELIMELECH *et al.* [5] consideram que, apesar do número relativamente grande de trabalhos relacionados a este tema, os mecanismos envolvidos na mobilização e transporte não foram suficientemente explorados. As propriedades de superfície de colóides e meio poroso, bem como a composição química das soluções utilizadas em estudos de campo e em testes de bancada, não estão totalmente claros. Isto pode ter um significativo efeito no comportamento dos colóides, nas interações meio-partícula e, ainda, no transporte de colóides e poluentes associados. Assim, o objetivo deste trabalho é esclarecer todos esses pontos, no sentido de identificar as propriedades físico-químicas da fase sólida (móvel e imóvel) e as condições químicas da fase aquosa que mais influenciam o fenômeno da mobilização de partículas coloidais em meios porosos na presença de surfatantes. Com isto, pretende-se obter uma série de informações que poderão ser úteis tanto na previsão do transporte de poluentes facilitado por partículas coloidais em aqüíferos, como também nos processos de filtração granular no tratamento de águas.

CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1.Estabilidade de Suspensões Coloidais

Uma das características mais importantes das dispersões coloidais é a tendência de agregação das partículas. Como resultado do movimento Browniano, são freqüentes os choques entre as partículas dispersas em um meio líquido; e a estabilidade de uma dispersão é determinada pela interação entre as partículas durante esses choques [15].

O entendimento e o controle da estabilidade de dispersões coloidais são essenciais para seu uso satisfatório. Algumas aplicações específicas exigem que tais dispersões sejam mantidas para uma ampla faixa de temperatura e de condições químicas [16]. Tanto por razões econômicas quanto por ambientais a água é freqüentemente requerida como fase dispersante, mesmo quando as partículas que precisam ser mantidas em suspensão são hidrofóbicas. Recentemente, uma sílica hidrofobizada (Aerosil) foi utilizada como substrato, para este tipo de estudo, por LEGRAND *et al.* [17].

II.1.1. Forças eletrostáticas e de van der Waals (Teoria de DLVO)

As forças eletrostáticas e de London-van der Waals interpartículas são descritas na teoria bem estabelecida da estabilidade de dispersões hidrofílicas (dispersões coloidais de partículas que não estão recobertas por moléculas de surfatante). Esta teoria foi desenvolvida independentemente por Derjaguin e Landau (1941) e Verwey e Overbeek (1948), e assim é chamada a Teoria de DLVO. Ela supõe um balanço entre energias potenciais repulsivas e atrativas de interação de partículas dispersas. Interações repulsivas podem ocorrer entre partículas similarmente carregadas, ou para interações do tipo partícula-surfatante. Interações atrativas ocorrem devido principalmente às forças de London-van der Waals entre as partículas. Para dispersar as partículas, as interações repulsivas devem exceder as interações atrativas; para agregá-las o inverso

deve ocorrer [15,18,19]. A energia potencial total de interação (V) é a soma da energia potencial de atração (V_A) e aquela de repulsão (V_R), conforme mostrado na Equação 1.

$$V = V_A + V_R \tag{1}$$

A energia potencial atrativa V_A depende do meio, da natureza das partículas e da distância de separação entre elas. As forças de London-van der Waals podem tornar-se até 1000 vezes maiores que as forças eletrostáticas dependendo da distância de aproximação entre duas partículas carregadas.

Uma revisão do tema apresentada por ROSEN [18] enfatiza que a energia potencial de repulsão V_R depende do tamanho e formato das partículas dispersas, da distância entre elas, de seus potenciais de superfície Ψ_0 (V), da constante dielétrica ε_r do líquido dispersante e da espessura efetiva da dupla camada elétrica $1/\kappa$ (nm), sendo esta a distância da superfície carregada na qual deve ocorrer a maior parte das interações elétricas com a superfície, denominada de comprimento de Debye. A espessura da dupla camada elétrica é fortemente influenciada pela presença de eletrólitos, sendo inversamente proporcional à valência e à raiz quadrada da concentração das espécies da suspensão (Tabela 1).

Para partículas esféricas de raio a, quando κ .a (= a/(1/ κ)) <<1, isto significa que as partículas são pequenas e a dupla camada elétrica é relativamente espessa (Equação 2).

$$V_{\rm R} = \frac{\varepsilon_{\rm r}.a^2.\Psi_0^2.e^{-\kappa^*\rm H}}{\rm R}$$
(2)

onde: H distância de separação entre as partículas.

R constante universal dos gases ($J.gmol^{-1}.K^{-1}$);

Concentração de eletrólito (mM)	1/κ (nm)
1000	0,3
100	1
10	3
1	10
0,1	30

Tabela 1 - Influência da concentração de eletrólitos monovalentes na espessura da dupla camada elétrica [18].

Quando κ .a>>1, isto significa que as partículas são grandes e a dupla camada elétrica é relativamente fina. Isto facilita a agregação das partículas mesmo para distâncias de separação relativamente grandes entre elas (Equação 3).

$$V_{\rm R} = \frac{\varepsilon_{\rm r}.a.\Psi_0^2}{2}.\ln(1 + e^{-\kappa^* H})$$
 (3)

A energia potencial de repulsão é sempre positiva, uma vez que seu valor a uma distância infinita é zero e aumenta quando as partículas se aproximam umas das outras [18]. As partículas tendem a se agregar em distâncias onde a energia potencial atrativa é maior que a energia repulsiva. A aplicação da teoria clássica de DLVO tem suas limitações. Quando o meio dielétrico em que o colóide está suspenso é água, a teoria geralmente falha ao prever a estabilidade de muitas suspensões hidrofóbicas e hidrofílicas, visto que outras forças existem e podem explicar a estabilidade dessas suspensões [18,20].

II.1.2. Interações hidrofóbicas

A energia livre na superfície de uma partícula hidrofóbica em água é muito maior do que a prevista pela Teoria de DLVO. Resultados experimentais demonstraram que esta teoria não se aplica à agregação de partículas que possuam elevada hidrofobicidade, já que as mesmas podem se agregar mesmo em condições de elevado potencial zeta e a uma distância de separação maior que a de alcance das forças de London-van der Waals. Esses fatos evidenciam a existência de uma força atrativa adicional, conhecida como interação hidrofóbica, que atua quando não há grupamentos iônicos livres ou sítios disponíveis para ligações por pontes de hidrogênio. A natureza da água nas proximidades de superfícies desse tipo difere daquela observada no seio da solução [18].

Dois fenômenos contribuem para o surgimento das interações hidrofóbicas. O primeiro está relacionado à mudança na estruturação da água. A água é um material altamente estruturado, devido às pontes de hidrogênio que ligam as moléculas umas às outras. Nas proximidades de uma superfície hidrofóbica, ocorrem rupturas das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água, aumentando a energia livre em relação ao seio da solução. Como consequência, a água é expelida para regiões mais favoráveis às ligações por pontes de hidrogênio. A migração das moléculas de água resulta em uma mútua atração entre as superfícies hidrofóbicas que implica em uma redução da energia livre do sistema. Além disso, quando as superfícies se encontram recobertas por surfatantes, a associação hidrofóbica entre as cadeias orgânicas estendidas no sentido da fase líquida constitui-se no segundo fator que contribui para o surgimento dessa força atrativa adicional [21].

II.1.3. Interações estéricas

Dispersões de sólidos em líquidos podem ser estabilizadas por barreiras estéricas, na presença ou não de interações elétricas. Tais barreiras podem ser produzidas quando cadeias de tensioativo, adsorvidas sobre as superfícies das partículas, estendem-se em direção à fase líquida e interagem umas com as outras, no encontro de duas partículas recobertas (Figura 1).



Figura 1 - Ilustração da interação entre partículas recobertas por moléculas de surfatante. A repulsão estérica resulta da interpenetração das cadeias adsorvidas [20].

O efeito da interação que ocorre com a interpenetração das cadeias depende da afinidade relativa cadeia-solvente e cadeia-cadeia. Caso as interações cadeia-solvente sejam mais fortes do que as interações cadeia-cadeia, a energia livre do sistema aumentará com a interpenetração das cadeias. Isto resulta em uma barreira energética, que impede uma maior aproximação entre as partículas. Este efeito torna-se particularmente importante quando a separação entre as superfícies das partículas torna-se menor que a espessura da camada adsorvida [18].

As interações estéricas aumentam com o número de cadeias adsorvidas por unidade de área de superfície das partículas dispersas e com o comprimento das cadeias de tensioativo estendidas em direção à fase líquida. De qualquer modo, há um comprimento de cadeia ótimo para estabilização máxima, já que a possibilidade de floculação também aumenta com o comprimento da cadeia do surfatante [18].

CAPÍTULO III. REVISÃO DA LITERATURA

III.1. Águas Subterrâneas e Aqüíferos

As águas superficiais (originárias de rios, geleiras, lagos, etc.) representam apenas 3 % da água potável disponível em nosso planeta. A outra parte, cerca de 97 %, encontra-se no subsolo e constituem as águas subterrâneas. Percebe-se, assim, que a disponibilidade de água subterrânea é muito maior que a de água de superfície. No entanto, apesar de sua importância potencial, muito pouco destaque tem sido dado à exploração, preservação e uso das grandes provisões de água que permanecem na sub-superfície. Efetivamente, nem toda água contida no subsolo pode ser retirada das formações aqüíferas em que se encontram, uma vez que fatores como custo e dificuldades de bombeamento podem tornar seu aproveitamento inviável [22].

Águas subterrâneas são formadas principalmente pelas águas de origem pluviométrica, que se infiltram pelos poros dos solos e rochas, fissuras e/ou fendas intercomunicantes das camadas rochosas, podendo ficar ou não armazenadas, formando as unidades hidrogeológicas denominadas aqüíferos. Na Tabela 2 encontra-se a síntese de alguns dos principais parâmetros das águas subterrâneas monitoradas no Estado de São Paulo entre 1998 e 2000 pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental).

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA) [23], mais da metade da água de abastecimento público no Brasil provém das reservas subterrâneas. A crescente preferência pelo uso dos recursos hídricos subterrâneos, nos mais diversos tipos de usos, se deve ao fato de que, em geral, apresentam excelente qualidade e menor custo. No entanto, isto não significa que as águas subterrâneas não estejam sujeitas à poluição e contaminação.

Doutêmatura	TT '1 1	Padrão (Portaria	Variação
Parametro	Unidade	1469/00)	Mínima - Máxima
Cálcio Total	mg/l de Ca ²⁺		0,4 - 238
	mol/l de Ca ²⁺		$10^{-5} - 6.10^{-3}$
Cloreto	mg/l de Cl ⁻	250	0,1 – 52,1
Ferro Total	mg/l de Fe	0,3	<0,005 - 1,73
Magnésio Total	mg/l de Mg ²⁺		<0,007 - 21,3
Potássio	mg/l de K ⁺		<0,02 - 13,1
Sódio Total	mg/l de Na ⁺		<0,01 - 268
	mol/l de Na ⁺		4,4.10 ⁻⁷ – 1,2.10 ⁻²
Condutividade	μS/cm		21 – 1143
рН		6,5 - 8,5	4,8 – 9,4
Temperatura	°C		19 – 36

Tabela 2 – Amplitude de variação hidrogeoquímica das águas subterrâneas dos aqüíferos monitorados em São Paulo, entre 1998 e 2000 (Fonte: CETESB).

Águas subterrâneas ocorrem em formações de rochas consolidadas (rochas firmes) e em formações não consolidadas (rochas soltas). Qualquer tipo de rocha, sedimentar, ígnea ou metamórfica, consolidada ou não, pode constituir-se um aqüífero, se for suficientemente porosa e permeável [22]. Deste modo, aqüífero é toda formação geológica em que a água pode ser armazenada e que possua permeabilidade suficiente para permitir que esta se movimente, sob gradientes hidráulicos naturais.

Os aqüíferos são classificados segundo a sua pressão d'água em: confinados ou não confinados. Aqüíferos confinados, também denominados artesianos, são aqueles

limitados por materiais relativamente impermeáveis e estão sob pressões maiores do que a atmosférica. Nestes aqüíferos a água não pode fluir livremente na direção vertical (ascendente e descendente). Este tipo de aqüífero quase sempre se encontra em locais onde ocorrem rochas sedimentares profundas (bacias sedimentares). Raramente tem sido relatada a presença de aqüíferos confinados em regiões de rochas metamórficas e ígneas. Aqüíferos não confinados, também denominados freáticos ou livres, são aqueles em que o lençol d'água está sob pressão atmosfera, seu fluxo é horizontal e a superfície freática não está impedida de movimentar-se para cima e para baixo. Por isso, são rasos e considerados mais vulneráveis à poluição. Na Figura 2 estão representados: um aqüífero confinado (camada B) e um livre (camada D). As camadas impermeáveis A e C limitam o aqüífero confinado, na base e no topo, respectivamente. Por sua vez, a camada impermeável (C) limita o aqüífero livre na base.



Figura 2 - Representação dos diferentes tipos de aqüíferos [24].

As formações aqüíferas podem desempenhar importantes funções como: (i) produção de água potável para consumo humano, industrial e agropecuário; (ii) transporte de água entre diferentes regiões; (iii) filtração da água de rios perenes e lagos, sendo captada por poços localizados em distâncias adequadas; e (iv) fornecimento energético, pela captação de águas termais de formações geotérmicas [24].

Os aqüíferos podem ser constituídos por areias, siltes ou argilas, dependendo da espécie mineralógica que lhe deu origem e dos mecanismos de intemperismo e transporte sofridos. A granulometria dos grãos que constituem o aqüífero é chamada de textura, enquanto a disposição relativa dos grãos em relação aos poros constitui a estrutura do solo (Tabela 3). O tipo de material constituinte, a granulometria e a estrutura de um solo influem nas suas propriedades e mecanismos de atenuação e transporte de poluentes [22].

Tabela 3 - Escala	granulométrica c	le solos ((ABNT).
-------------------	------------------	------------	---------

Constituinte do solo	Tamanho (mm)	
Pedregulho	> 2	
Areia grossa	2 - 0,4	
Areia fina	0,4 - 0,05	
Silte	0,05 - 0,005	
Argila	< 0,005	

A contaminação das águas subterrâneas pode ocorrer por atividades humanas ou por processos naturais, de maneira direta ou indireta, sendo mais freqüente a ação combinada de ambos. As causas fundamentais da contaminação de águas subterrâneas ocasionadas pela atividade humana podem ser enquadradas em três grupos: (i) poluição urbana e doméstica – provocada pela descarga de efluentes domésticos, não tratados, na rede hidrográfica, em fossas sépticas e lixeiras; (ii) poluição agrícola – utilização

inadequada de fertilizantes e pesticidas e, indiretamente, as práticas de regado; e (iii) poluição industrial – relacionada à eliminação de resíduos de produção através da atmosfera, do solo, das águas superficiais e subterrâneas e de vazamentos e derrames durante o seu armazenamento e transporte [24].

III.2. Mobilização de Colóides

III.2.1. Fontes de colóides em águas subterrâneas

Colóides orgânicos e inorgânicos podem ser encontrados em águas subterrâneas. Eles diferem em origem, e sua faixa de concentração varia de 1 mg/l a algumas centenas de mg/l, de acordo com ELIMELECH *et al.* [5,10]. Os colóides originam-se basicamente de duas fontes em águas subterrâneas: (i) mobilização de minerais de tamanho coloidal existentes nos sedimentos do aqüífero; e (ii) precipitação *in situ* de fases minerais sobrenadantes. No entanto, a maioria dos colóides gerados parecem ser derivados da mobilização de fases minerais existentes, através de alguma perturbação das condições do aqüífero. As perturbações podem ser de origem física e/ou química, conforme será descrito a seguir [2,5,10].

Mobilização coloidal por perturbações químicas

A mobilização de colóides por perturbações químicas depende da variação no balanço de forças entre as superfícies dos colóides e os grãos do aqüífero em que eles estão aderidos. Essas forças entre as superfícies são compostas principalmente por: forças de atração ou repulsão eletrostáticas, forças atrativas de London-van der Waals e, em menor proporção, por outros tipos de interação de curta distância, tais como forças de hidratação e impedimento estérico. Assim, para que colóides sejam mobilizados, a perturbação química deve ser tal, que resulte em forças de repulsão mais intensas que as forças de atração entre colóides e meio poroso [10].

Perturbações químicas promovem a mobilização de partículas coloidais principalmente pela modificação da energia potencial da dupla camada elétrica (Figura 3). A dupla camada elétrica (DCE) é sensível a variações: (i) no potencial de superfície do colóide e do meio poroso; (ii) na força iônica da solução; e (iii) de tamanho das partículas coloidais [18]. Os potenciais de superfície não podem ser medidos diretamente, mas podem ser calculados através da utilização de modelos, ou aproximados pela determinação do potencial zeta, a partir de medidas da mobilidade eletroforética, por exemplo.

Dentre as perturbações químicas sofridas pelos aqüíferos, que podem resultar na mobilização de colóides, destacam-se: a redução da força iônica, o aumento do pH e a adsorção de íons e macromoléculas que alteram a carga superficial do mineral [10,25]. Em algumas formações, a mobilização coloidal leva à redução da condutividade hidráulica e obstrução dos poros da formação, pela sua deposição em canais estreitos.

A variação mais comum na composição química de águas subterrâneas é a redução da força iônica, causada principalmente pela infiltração de água pluvial, irrigação ou injeção de água para extração secundária de petróleo. A introdução de água no solo reduz drasticamente a força iônica do meio e aumenta a repulsão inter-partícula [2,5,10]. Alguns estudos demonstraram [25-28] que soluções diluídas de eletrólitos, contendo íons monovalentes, são efetivas na mobilização de colóides e na redução da condutividade hidráulica de solos saturados. Por outro lado, soluções com força iônica elevada e aquelas contendo íons bivalentes são eficazes na deposição ou agregação de colóides.



Figura 3 - Modelo detalhado para dupla camada elétrica na superfície de um sólido [18].

Geralmente, a taxa de mobilização e a quantidade total de partículas liberadas aumentam com o pH. Isto é atribuído a um aumento das forças repulsivas, que resultam na mobilização das partículas. Existe uma tendência de que em faixas de pH acima do ponto de carga zero (pcz) das partículas e do meio poroso ocorra um aumento da mobilização de partículas em função do aumento da repulsão eletrostática entre eles.

A prática de injeção de surfatantes, durante os processos de remediação de solos e aqüíferos contaminados, também pode resultar numa elevação da taxa de liberação de partículas coloidais. RYAN e ELIMELECH [10] consideram que a utilização de surfatantes sintéticos nesses processos pode causar mobilização coloidal, reduzir a permeabilidade em até duas ordens de grandeza e alterar a sua carga superficial. A adsorção de surfatantes pode, ainda, reverter a carga de superfícies minerais, principalmente no caso de surfatantes catiônicos, que adsorvem-se em superfícies com carga negativa [14,29-31]. A magnitude da mobilização coloidal aumenta com a concentração do surfatante e varia com o tipo de surfatante.

Num estudo realizado com dois surfatantes aniônicos, dodecil sulfato e undecano-3sulfato, verificou-se que o primeiro é muito mais efetivo na mobilização de partículas em relação ao segundo. No caso do docedil sulfato, o grupamento aniônico fica localizado no final da molécula, enquanto no undecano-3-sulfato o grupamento aniônico encontra-se no meio da cadeia do surfatante. Assumindo-se que a adsorção dos surfatantes resulta na orientação do grupamento aniônico em direção à superfície (e da cadeia hidrofóbica no sentido da fase aquosa), estes resultados sugerem que a cadeia hidrofóbica do dodecil sulfato estende-se mais em direção à fase aquosa e afasta o plano de cisalhamento eletrocinético da superfície. Deste modo, o dodecil sulfato promove um maior impedimento estérico entre as superfícies [10].

Mobilização coloidal por perturbações físicas

Em águas subterrâneas, a perturbação física mais comum é o aumento da velocidade de fluxo por bombeamento. Geralmente a mobilização coloidal durante a extração de águas subterrâneas é uma preocupação, principalmente durante retiradas de amostras. A extração de água subterrânea pode acelerar o fluxo de água próximo aos poços. A mobilização coloidal que ocorre durante a recuperação secundária de petróleo é atribuída a perturbações químicas, mas é possível que a rápida injeção de água, durante esse processo, produza cisalhamento hidrodinâmico e mobilize colóides próximos aos poços. Esse efeito representa uma preocupação, uma vez que já foi observado, durante a realização de alguns testes de transporte de colóides e bio-colóides em sedimentos naturais, que a rápida injeção de fluidos em solos e aqüíferos é capaz de mobilizar colóides naturalmente móveis ou aqueles anteriormente depositados [10].

III.2.2. Associação de contaminantes com colóides

O entendimento atual da associação de contaminantes com colóides permite a previsão da extensão de associação, mobilização e transporte coloidal em ambientes aquáticos. Muitas fases coloidais comportam-se como substratos efetivos para contaminantes insolúveis, uma vez que apresentam pequeno diâmetro e grande área superficial específica. A maioria dos colóides inorgânicos encontrados em aqüíferos, como sílica, óxidos metálicos e carbonatos, são especialmente efetivos em adsorver compostos orgânicos hidrofóbicos, radionuclídeos e metais através de reações de troca iônica e de complexação superficial. Caso a associação entre colóides e contaminantes não seja forte, a existência de colóides mobilizados não garantirá que o transporte de contaminantes seja facilitado pela sua simples presença.

A intensidade com que alguns tipos de interações ocorrem entre colóides e contaminantes é importante para a compreensão dos mecanismos que atuam no transporte de contaminantes facilitado por colóides. Quando contaminantes, associados a colóides, são carreados além do domínio em que esses contaminantes (dissolvidos e adsorvidos) estão em equilíbrio, o contaminante dessorverá da superfície coloidal para que o equilíbrio entre as fases aquosa e sedimentar (estacionária) seja restabelecido. Quanto maior for esta força de associação colóide-contaminante, maior será o tempo para se alcançar um novo equilíbrio entre as fases, resultando em distâncias cada vez maiores de transporte de contaminantes facilitado por colóides [10].

III.2.3. Transporte de poluentes facilitado por colóides

Quando contaminantes aparecem a distâncias maiores que aquelas previstas, baseadas na separação em duas fases (solução e fase sedimentar estacionária), o transporte facilitado por colóides tem sido sugerido como uma possível explicação. Sendo assim, grandes distâncias de migração são possíveis quando contaminantes associam-se com uma terceira fase, os colóides móveis [1-3,9,11].

De acordo com a teoria clássica de filtração coloidal [32], o transporte coloidal, na maioria dos aqüíferos, será limitado para distâncias de alguns metros a dezenas de metros sob condições típicas, assumindo também que o transporte coloidal será conservativo e indivisível. Então, como explicar a migração de contaminantes a grandes distâncias a partir deste simples modelo de transporte facilitado por colóides? Isto é possível através da avaliação de três fenômenos, que precisam acontecer simultaneamente: (i) colóides devem ser mobilizados; (ii) contaminantes devem associar-se aos colóides; e (iii) colóides devem ser transportados através do aqüífero. Somente os contaminantes com solubilidade muito baixa serão afetados pelo transporte facilitado por colóides, uma vez que apenas estes podem associar-se aos colóides em níveis significativos em águas subterrâneas [10]. A Figura 4 apresenta um esquema resumido dos processos de associação possíveis entre partícula coloidal, poluente, grão coletor e água, em aqüíferos de águas subterrâneas.

III.3. Cinética de Deposição de Partículas Coloidais

A taxa de deposição de partículas coloidais, durante o escoamento de suspensões em meios porosos, determina a cinética de muitos processos tecnológicos e naturais, por exemplo: (i) filtração granular no tratamento de água e em aplicações industriais; (ii) transporte de colóides e poluentes associados em ambientes de sub-superfície; (iii) obstrução de membranas e trocadores de calor por partículas coloidais; e (iv) liberação e re-deposição de produtos de corrosão. Interações coloidais têm sido analisadas em estudos de deposição e transporte de partículas coloidais modelo em colunas de leito compactado [33-37].



Figura 4 - Esquema dos processos de associação entre colóide, poluente, sedimento e água [3].

O processo de deposição pode ser dividido em duas etapas: transporte e adesão. Na primeira etapa, as partículas são transportadas do seio da fase aquosa à vizinhança de uma superfície estacionária (Figura 4). O transporte de partículas coloidais (Brownianas) é dominado por convecção e difusão, enquanto o de partículas maiores (não-Brownianas) é controlado por forças físicas originárias do campo gravitacional e por interceptação devido ao tamanho finito das partículas. A adesão, por outro lado, é controlada pela composição química da fase aquosa, que atua nas interações de curta distância entre partículas e fase estacionária. Estas interações incluem: forças eletrostáticas e de London-van der Waals, interações hidrodinâmicas, forças de hidratação, interações hidrofóbicas e impedimento estérico (quando macromoléculas ou polímeros encontram-se adsorvidos nas superfícies de partículas que estão interagindo) [33].

A deposição de partículas coloidais móveis pode ser limitada pela concentração do eletrólito presente no meio. Além disso, o processo de deposição também é altamente dependente da natureza dos cátions presentes em solução e adsorvidos em superfícies sólidas, onde esperam-se taxas de deposição mais baixas em sistemas dominados por cátions monovalentes, comparados àqueles com cátions bivalentes [2,5,10].

Um levantamento da teoria fundamental foi realizado, preliminarmente, por OLIVEIRA e ASSIS [38], que a aplicaram no cálculo da distância percorrida por partículas coloidais em condições simuladas e confirmaram dados da literatura.

Na teoria fundamental, a eficiência de deposição de partículas em um meio poroso pode ser representada por um único grão coletor. A eficiência de remoção de partículas finas pelo coletor unitário (η) é definida como a relação da taxa de deposição total de partículas no coletor (I) pelo transporte convectivo de partículas suspensas em direção à área projetada do coletor. Portanto, para um coletor esférico isolado, a sua eficiência de remoção é dada pela Equação 4.

$$\eta = \frac{I}{UC\pi a_c^2}$$
(4)

onde: η eficiência de remoção de partículas finas pelo coletor unitário;

I taxa de deposição total de partículas em um coletor esférico.

U velocidade superficial de aproximação do fluido;

C concentração de partículas no seio da fase aquosa;

 a_C raio do grão coletor;

 πa_c^2 área projetada do fluxo frente ao grão coletor unitário.

O número de grãos coletores por fatia diferencial de volume de leito (N_c) é dado pela Equação 5.

$$N_{c} = \frac{A_{c}dZ(1-f)}{\frac{4}{3}\pi a_{c}^{3}}$$
(5)

onde: A_c área da seção do leito;

dZ espessura diferencial da fatia de leito;

1-f fração volumétrica efetivamente ocupada pelos sólidos (descontada a porosidade f);

 $4/3 \pi a_c^3$ volume do grão coletor unitário.

Assim, a taxa de deposição global de partículas coloidais por diferencial de volume de leito é dada pelo produto $N_c \propto I$ (Equação 6).

$$N_{c}I = \frac{3\eta(1-f)}{4a_{c}}UCA_{c}dZ$$
(6)

No entanto, sendo a taxa de fluxo volumétrico (Q) dada por $Q = U A_c$, com base no balanço de massa (número de partículas que se depositam = número de partículas que desaparecem da água) pode-se reescrever a equação acima como (Equação 7):

$$\frac{3\eta(1-f)}{4a_{c}}UCA_{c}dZ = -QdC$$
(7)

Simplificando-se a Equação 7, tem-se:

$$-\frac{3\eta(1-f)}{4a_{c}}dZ = \frac{dC}{C}$$
(8)

Integrando os dois termos da Equação 8, de acordo com as condições de contorno abaixo, chega-se à Equação 9.

 $C = C_0$ para Z = 0 (topo da coluna); $C = C_L$ para $Z = L_T$ (base da coluna).

(9)

$$\ln \frac{C_{\rm L}}{C_0} = -\frac{3\eta(1-f)}{4a_{\rm c}}L_{\rm T}$$

onde: C_0 concentração de partículas no afluente;

C_L concentração de partículas no efluente;

L_T profundidade da coluna ou distância percorrida pelas partículas.

Assim, a eficiência total de remoção de partículas no meio poroso é $1 - C/C_0$. O objetivo das teorias é a previsão de η (ou I) a partir de considerações das teorias microscópicas. No entanto, as teorias atuais falham ao tentarem prever η , em sistemas onde as forças de repulsão eletrostática predominam. Por isso, é necessário associar um fator empírico à η , que esteja relacionado com as interações físico-químicas que ocorrem no sistema. Esse parâmetro é chamado de fator de eficiência de colisão (α) e representa a fração de colisões com o meio poroso que resultam em adesão [19,38]. Deste modo, a eficiência total de remoção do coletor unitário pode ser descrita pela Equação 10.

$$\eta = \eta_0 \alpha \tag{10}$$

onde: η_0 eficiência do coletor unitário de um leito limpo.

A eficiência de colisão (α) pode ser calculada com base na Equação 11 e no valor de $(C_L/C_0)_P$ obtido na região de *plateau* das curvas de C/C₀ versus Volume de poros dos testes de deposição em coluna (Figura 5). O plateau das curvas resulta do fenômeno de deposição das partículas no meio poroso [34,85]. No entanto, geralmente adota-se $\alpha = 1$ nos estudos de deposição em meios porosos e em unidades de filtração granular, nos quais aplicam-se coagulantes. Contudo, essa simplificação pode acarretar previsões equivocadas da extensão percorrida por partículas coloidais, uma vez que considera-se

que todas as colisões ocorridas entre partículas e meio poroso resultarão na sua adesão (deposição), o que nem sempre ocorre. Daí a importância de complementar-se tais estudos de cinética de deposição e mobilização de partículas coloidais em meios porosos, através da análise das propriedades de superfície.

$$\alpha_{\rm exp} = -\ln\left(\frac{C_L}{C_0}\right)_P \left(\frac{4a_c}{3(1-f)L_T\eta_0}\right)$$
(11)



Figura 5 - Curva típica C/C_0 versus Volume de Poros para testes de deposição e mobilização de partículas coloidais em coluna [1].

A Figura 6 ilustra a importância das interações físico-químicas (representadas por α) no transporte de partículas em um meio poroso. Em sistemas onde as forças de atração eletrostáticas predominam, diz-se que as condições químicas são favoráveis à deposição, ou $\alpha = 1$, resultando em pequenas distâncias de percurso de partículas (alguns centímetros). Por outro lado, sob a forte influência de repulsões eletrostáticas,

isto é, sob condições químicas desfavoráveis (p. ex. $\alpha = 0,001$), as partículas móveis podem percorrer distâncias relativamente grandes (dezenas de metros).



Figura 6 - Previsão da distância percorrida por partículas coloidais (L_T) em função do diâmetro das partículas para várias condições químicas (representadas por α). Foram considerados nos cálculos os seguintes parâmetros: $a_c = 0,15$ mm; U = 0,5 m/dia; T = 10°C; f = 0,37; $\rho_p = 1,05$ g/ml; e constante de Hamaker = 1.10^{-20} J.

YAO *et al.* [32] desenvolveram a primeira expressão fundamental para η_0 , a partir de experimentos de filtração de aerosol. Eles consideraram que a eficiência total do coletor unitário é o somatório de três mecanismos de transporte: difusão, interceptação e campo gravitacional (Equação 12), conforme ilustrado na Figura 7.

$$\eta_0 = \eta_D + \eta_I + \eta_G \tag{12}$$

onde: η_D eficiência do coletor unitário devido à difusão;

 η_{I} eficiência do coletor unitário devido à interceptação;

 η_G eficiência do coletor unitário devido à ação da gravidade.



Figura 7 - Mecanismos de transporte em processos de deposição de partículas coloidais em meios porosos.

Essas eficiências de transporte para um coletor esférico em um meio poroso são definidas conforme descrito nas equações (13), (14) e (15).

$$\eta_{\rm D} = 4A_{\rm S}^{1/3} \left(\frac{D_{\infty}}{\rm Ud}_{\rm C}\right)^{2/3}$$
 (13)

onde: A_s parâmetro de fluxo dependente da porosidade, dado por $A_{s} = \frac{2(1-p^{5})}{2-3p+3p^{5}-2p^{6}} e \text{ sendo } p = (1-f)^{\frac{1}{3}};$

 D_{∞} coeficiente de difusão da partícula no seio da solução, calculado a partir da equação de Stokes-Einstein, dada por $D_{\infty} = \frac{\kappa T}{6\pi a_n \mu}$;

a_p raio da partícula

 κ constante de Boltzmann;

- μ viscosidade do fluido;
- d_C diâmetro do grão coletor.
$$\eta_{\rm I} = \frac{3}{2} A_{\rm S} \left(\frac{d_{\rm P}}{d_{\rm C}} \right)^2 \tag{14}$$

onde: d_P diâmetro médio das partícula.

$$\eta_{\rm G} = \frac{\left(\rho_{\rm P} - \rho\right)}{18\mu U} g d_{\rm P}^2 \tag{15}$$

onde: ρ_P densidade das partículas suspensas;

ρ densidade do fluido;

g aceleração da gravidade.

Uma aproximação mais rigorosa, que corrige o retardo na taxa de transporte de partículas pelas interações hidrodinâmicas foi desenvolvido por RAJAGOPALAN e TIEN [39] (Equação 16).

$$\eta_0 = 4A_{\rm S}^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D_{\infty}}{Ud_{\rm c}}\right)^{\frac{2}{3}} + A_{\rm S}N_{\rm LO}^{\frac{1}{8}}R^{\frac{15}{8}} + 3,38.10^{-3}A_{\rm S}N_{\rm G}^{1,2}R^{-0,4}$$
(16)

onde: N_{LO} número de van der Waals, dado por N_{LO} = $\frac{4A}{9\pi\mu d_p^2 U}$;

- A constante de Hamaker;
- R razão de aspecto, dada por R = $\frac{d_p}{d_c}$;

 N_G número de força gravitacional, dado por $N_G = \frac{(\rho_p - \rho)gd_p^2}{18\mu U}$;

Estudos realizados por SOJITRA *et al.* [2] para um sistema de amostra de solo nãocalcário e partículas coloidais liberadas *in situ*, em misturas dos eletrólitos sódio e cálcio, levaram às medidas das constantes das taxas de deposição. Tais medidas foram realizadas utilizando-se uma nova técnica, que emprega uma analogia entre as cinéticas de deposição e agregação. Uma vez que as partículas coloidais foram obtidas na própria amostra de solo utilizada, os autores verificaram que as interações entre as partículas coloidais suspensas eram similares às interações entre as partículas e a fase sólida estacionária. Deste modo, a relação da estabilidade das partículas coloidais, via cinética de agregação, foi uma boa medida da eficiência de colisão para deposição. Uma vez que a estabilidade de partículas coloidais pode ser prontamente avaliada pelo espalhamento dinâmico de luz, as taxas de deposição puderam ser efetivamente estimadas por essa técnica. Os resultados obtidos mostraram que, similarmente ao processo de mobilização de partículas, a taxa de deposição de partículas coloidais é altamente sensível à concentração total de sal e ao tipo de cátions em solução.

Os autores acima citados observaram ainda que a dependência entre a taxa de deposição e a concentração de sal segue dois regimes característicos. Em altas concentrações de sal a taxa é constante - regime favorável ou rápido. Por outro lado, em baixas concentrações de sal a taxa diminui continuamente com a queda na concentração de sal - regime desfavorável ou lento. A transição entre estes dois regimes é normalmente denominada como Concentração de Coagulação Crítica (CCC) ou Concentração de Deposição Crítica (CDC). Enquanto as taxas de deposição, ou agregação, são similarmente influenciadas pelas concentrações dos eletrólitos utilizados (Na⁺ e Ca²⁺), os valores de CCC e CDC dependem ainda da valência do contra-íon presente no sistema. Para sistemas de mistura dos eletrólitos sódio e cálcio observou-se uma transição entre os sistemas puros analisados [2]. A Tabela 4 apresenta valores típicos para CCC de acordo com o tipo de sal utilizado. Observa-se que, quanto maior a valência do cátion menor é sua CCC, este efeito é conhecido como Regra de Schulze-Hardy [18,19].

Sal dissolvido	Valência do cátion	CCC (M)
NaCl	1	1,18
CaCl ₂	2	0,018
AlCl ₃	3	0,0016

Tabela 4 - Valores típicos de CCC para diferentes tipos de sais [13].

III.4. Uso de Surfatantes na Remediação de Águas Subterrâneas

Nossa sociedade tem se tornado cada vez mais consciente com relação à poluição de solos e aqüíferos. Isto tem resultado na busca e aprimoramento de novas tecnologias de remediação. Técnicas como bombeamento e tratamento (do inglês, *pump-and-treat*), escavação e tratamento, ou escavação e descarte já são amplamente aplicadas. A escolha da melhor técnica depende de fatores como: a localização da área contaminada – uma vez que condições climáticas (temperatura, índice pluviométrico, etc.) e a proximidade a pontos de recarga de aqüíferos; hidrogeologia do sítio; características do solo [40] e natureza química do contaminante podem ser limitantes na escolha da técnica [41].

A tecnologia convencional de bombeamento e tratamento tem sido mencionada na literatura [42] como uma técnica alternativa na remediação de aqüíferos contaminados por compostos orgânicos e derivados de petróleo. Todavia, este processo requer períodos longos de tratamento até que a redução da quantidade de contaminantes seja considerada significativa. A remoção de compostos orgânicos hidrofóbicos de solos e aqüíferos contaminados é retardada pela baixíssima solubilidade em água e alta tensão interfacial desses sistemas. Nos últimos anos, tem surgido um crescente interesse no uso de soluções de surfatantes para melhorar a performance das tecnologias já existentes [43-47]. Segundo OKUDA *et al.* [48], enquanto no processo convencional seriam

necessários milhares de volumes de poros para lavar um solo contaminado, no processo de remediação por surfatantes bastariam cerca de 10 a 15 volumes de poros de solução para se alcançar 90-98 % de remoção de contaminantes.

Surfatantes são moléculas anfifílicas, que apresentam um grupamento hidrofílico (solúvel em água) e outro hidrofóbico (cadeia apolar). De acordo com seu grupo funcional, o surfatante pode ser classificado como: aniônico, catiônico, não-iônico ou anfótero (que possui grupamento catiônico e aniônico). Em baixas concentrações, os surfatantes dispõem-se na forma de monômeros. Em altas concentrações, acima da chamada concentração micelar crítica (cmc), as moléculas de surfatante formam agregados, denominados micelas. A Tabela 5 apresenta exemplos de três tipos de surfatantes.

Tabela 5 - Exemplo de três tipos de surfatantes.

Surfatante	Classe	Estrutura molecular
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	Aniônico	$H_3C + CH_2 + O_{10}CH_2 - O - S_{10}O - O^- Na^+$
Octilfenol polietoxietanol (Triton X-100 ou TX- 100)	Não-iônico	$H_{3}C - C - CH_{2} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3} - CH_{3}$
Brometo de cetilpiridina (CPB)	Catiônico	$H_3C - (CH_2)_{15}N^+$ Br^-

Muitos pesquisadores têm realizado estudos de bancada e de campo, com o intuito de avaliar a eficácia do uso de surfatantes na remediação de solos e aqüíferos contaminados [49-56]. O processo de remediação de aqüíferos via utilização de surfatantes baseia-se em dois mecanismos: o de solubilização e o de mobilização. Na

solubilização, soluções de surfatante com concentração acima da cmc são injetadas na área contaminada, de modo a aumentar a solubilidade aparente do contaminante, pela separação do contaminante no interior das micelas (Figura 8).



Figura 8 – Representação esquemática de moléculas de contaminante solubilizadas por uma micela.

Na mobilização as soluções de surfatantes apresentam concentrações abaixo da cmc, ocasionando a adsorção dos monômeros do surfatante nas interfaces solo-contaminante e contaminante-água. Isso faz com que haja uma redução das tensões interfaciais, facilitando o bombeamento do contaminante até o poço de captação (Figura 9). A eficiência de cada mecanismo depende sobretudo da afinidade do surfatante em relação a todas as fases envolvidas no processo de remediação, a saber: (i) fase aquosa; (ii) fase orgânica, representada pelo contaminante; e (iii) fase sólida, caracterizada pelos sedimentos e pelas partículas coloidais neles presentes.

CHANG *et al.* [44] obtiveram bons resultados na recuperação de um solo arenoso contaminado com fenantreno, submetido a testes em batelada utilizando-se seis surfatantes diferentes, entre eles Triton X-100 e SDS.

Embora alguns surfatantes mostrem-se eficientes na recuperação de contaminantes em testes de coluna, sua retenção no solo é ainda pouco compreendida. O reaproveitamento desses surfatantes é recomendável e muitas tecnologias de remediação de solos e aqüíferos contaminados por compostos orgânicos necessitam ser aperfeiçoadas para o tratamento de sítios contaminados por rejeitos complexos [45,46,57].



Figura 9 - Esquema do mecanismo de mobilização pela adsorção de moléculas de surfatante na interface água-contaminante [47].

Sabe-se que os custos envolvidos no processo, muitas vezes, podem determinar a escolha da tecnologia a ser aplicada na remediação de um sítio contaminado. O custo de descontaminação é influenciado por diversos fatores: volume e direção de escoamento da solução de lavagem; concentração inicial do contaminante; possibilidade de perda de reagentes durante a operação (diluição, adsorção, precipitação e biodegradação); tratamento do efluente gerado; descarte do rejeito líquido; injeção; e sistemas de bombeamento. A reciclagem de parte das soluções em unidades de tratamento, nas

vizinhanças do sítio que esta sendo tratado, pode reduzir os custos do processo. Testes realizados em campo têm mostrado que a adsorção de surfatantes, e outras formas de perda de reagentes, é relativamente baixa para os reagentes testados (cerca de 0,01%). Além disso, a separação do contaminante no efluente gerado é mais facilmente alcançada quando altas concentrações de surfatante são aplicadas nas soluções de lavagem [52].

De acordo com KOMMALAPATI *et al.* [46] uma alternativa que vem sendo estudada para a remediação de solos contaminados é a utilização de bio-surfatantes, produzidos por microrganismos, naturalmente presentes no solo, ou introduzidos artificialmente. Bio-surfatantes podem melhorar a dispersão de hidrocarbonetos e sua solubilidade em água e aumentar as taxas de biodegradação de compostos orgânicos. A principal classe de bio-surfatantes inclui glicolipídios, fosfolipídios e ácidos graxos, lipopeptídios/lipoproteínas e surfatantes poliméricos.

III.4.1. Adsorção de surfatantes em superfícies minerais

Durante os processos de remediação de aqüíferos, espera-se que os surfatantes atuem na interface contaminante-água (mecanismo de mobilização), no entanto, pode ocorrer a sua adsorção na interface sólido-líquido. Isto resulta em significativas alterações das propriedades de superfície do sólido, além de perda de reagente durante os processos [47,50,57]. O mecanismo de adsorção do surfatante na interface sólido-líquido dependerá de uma série de fatores, como: (i) natureza da estrutura da superfície sólida – se esta contém sítios carregados ou grupamentos essencialmente não-polares e dos átomos que compõem estes sítios ou grupamentos; (ii) natureza química do surfatante que se adsorverá na superfície sólida - iônico ou não-iônico, e se a cadeia carbônica é longa ou curta, alifática ou aromática, etc.; e (iii) características da fase aquosa – seu

33

pH, se existe a presença de eletrólitos ou de algum tipo de contaminantes e sua temperatura [18].

A cadeia hidrocarbônica do surfatante contribui para o aumento da adsorção devido às interações cadeia-cadeia no plano de Stern. Isto pode ser representado quantitativamente como dois termos da energia livre de adsorção, denominados ΔG^0_{elec} e ΔG^0_{hpb} , que representam a variação da energia livre padrão devido às forças eletrostáticas e hidrofóbicas, respectivamente. Uma vez que o comprimento da cadeia carbônica de um surfatante é importante nos processos de adsorção, o número de átomos de carbono na cadeia estará diretamente relacionado ao fenômeno de adsorção.

A extensão da adsorção de surfatantes comerciais desenvolvidos para uso em processos de remediação de aqüíferos pode variar de próximo de zero à valores próximos de 2,5 mg/g. Fatores como temperatura, salinidade e dureza, pH da fase aquosa, tipo de rocha, molhabilidade e presença de uma fase orgânica residual determinam a quantidade de surfatante adsorvida na fase sedimentar [13].

Um parâmetro importante, freqüentemente utilizado para determinar a quantidade de surfatante adsorvida sobre uma superfície carregada eletrostaticamente, é a densidade de adsorção Γ_i (mol/cm²). Para densidades de adsorção menores que 30%, Grahame derivou uma relação geral, hoje conhecida como equação de Stern-Grahame, que pode ser expressa em termos de energia livre de adsorção e correlaciona a concentração de equilíbrio das espécies presentes em solução C_i (mol/cm³) e o seu raio efetivo r_i (cm), conforme apresentado na Equação 17 a seguir [59].

$$\Gamma_i = 2.r_i.C_i.\exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{R.T}\right)$$
(17)

Se íons adsorvem-se apenas por interações eletrostáticas, então a energia livre padrão de adsorção é dada por: $\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{elec}^0 = zF\xi$, onde ξ (V) é o potencial zeta, F é a constante de Faraday (J.V⁻¹.gmol⁻¹) e T é a temperatura (K). Quando um íon exibe atividade de superfície, então a energia livre padrão de adsorção tem termos adicionais: $\Delta G_{ads}^0 = zF\xi + \Delta G_{spec}^0$, onde ΔG_{spec}^0 representa os termos de interação específica: $\Delta G_{ads}^0 = zF\xi + \Delta G_{hem}^0 + \Delta G_{hpb}^0 + \Delta G_{solv}^0 + ...,$ no qual seus termos representam a variação na energia livre padrão de vido às interações químicas, pontes de hidrogênio, ligações hidrofóbicas e efeitos de solvatação, respectivamente. Dependendo dos mecanismos envolvidos na interação da espécie química com a superfície mineral, as contribuições para a variação da energia livre de adsorção podem ser essencialmente zero ou ter um valor finito.

A região I, destacada na curva de adsorção da Figura 10 corresponde à faixa de concentração em que a adsorção de contra-íons do surfatante na interface sólido-líquido é controlada pelas interações eletrostáticas (Figura 11a). Nas regiões II e III (Figura 10), em virtude do aumento significativo na concentração do surfatante, as espécies são adsorvidas especificamente, e devem acontecer interações por forças de London-van der Waals entre as cadeias carbônicas do surfatante. Este fenômeno resulta na formação de hemi-micelas (agregados de íons do surfatante na superfície sólida) (Figura 11b).

A tendência do surfatante para formar hemi-micelas depende das interações entre o seu grupamento hidrofílico e a superfície sólida. Quando ocorrem ligações por pontes de hidrogênio, como por exemplo entre surfatantes não-iônicos etoxilados e superfícies de sílica [60-64], a sorção pode ser alta ou baixa, dependendo da solubilidade do surfatante em água. Assim, surfatantes mais solúveis em água adsorveriam menos. Já quando existe uma atração eletrostática entre o grupamento iônico do surfatante e a superfície mineral, como ocorre entre surfatantes catiônicos e aqüíferos (que geralmente possuem

carga negativa) [29-31,22], uma bicamada de surfatante pode recobrir a superfície (admicelas). Por outro lado, quando as interações eletrostáticas são repulsivas, como entre um surfatante aniônico e uma superfície de sílica [43,64], a sorção pode ser muito baixa, especialmente em baixas concentrações de eletrólito. Deste modo, a seleção do surfatante para remediação de solos e aqüíferos deve visar a minimização da adsorção do surfatante no aqüífero.



Figura 10 - Representação de uma curva típica para densidade de adsorção e potencial zeta da alumina como uma função da concentração de dodecil sulfonato [59].



Figura 11 - Representação esquemática da formação de hemi-micelas no processo de adsorção eletrostática de íons de um surfatante aniônico sobre uma superfície com carga oposta (a) em baixas concentrações do surfatante e (b) em altas concentrações – formação de hemi-micelas.

Surfatantes não-iônicos e aniônicos adsorvem menos em aqüíferos do que surfatantes catiônicos, embora este último ainda possa ser essencial [25,30]. Apesar de os surfatantes aniônicos apresentarem vantagem sobre os não-iônicos, nos processos de remediação, pela sua eficácia na solubilização de compostos orgânicos, baixa adsorção no solo e por poderem ser recuperados no efluente e reutilizados, eles estão sujeitos a perdas por precipitação em ambientes aquáticos que contenham cátions multivalentes ou temperaturas baixas (abaixo da temperatura de Kraft) [66,67]. Qualquer fator que reduza a cmc de um surfatante irá diminuir a sua susceptibilidade à precipitação. Por isso, é muito freqüente a utilização de misturas de surfatantes aniônicos com não-iônicos, uma vez que apresentam uma cmc mais baixa, em relação à solução pura, e, conseqüentemente, uma maior tolerância à íons que levariam à precipitação do surfatante aniônico. Em estudo realizado por FIGUEIREDO [68], pode-se verificar que a precipitação de dodecilsulfato de sódio (SDS) com Ca^{2+} era inibida mediante mistura com o surfatante não-iônico Triton X-100, a partir de concentrações na proporção de 7 partes de SDS para 3 partes de Triton X-100.

III.4.2. Impacto de surfatantes nas propriedades físico-químicas de aqüíferos e águas subterrâneas

Conforme observado por OKUDA *et al.* [48], a utilização de soluções de surfatantes durante os processos de remediação de solos e aqüíferos pode resultar na modificação de suas propriedades físico-químicas. Isto ocorre em função das possíveis variações das propriedades da fase aquosa (água subterrânea) e/ou do meio poroso (aqüífero) [50]. Desse modo, durante a injeção de soluções de surfatantes em aqüíferos, a densidade e a viscosidade da fase aquosa podem ser alteradas, afetando, por exemplo, a condutividade hidráulica do meio poroso (Equação 18). No entanto, o aumento da viscosidade, quando surfatantes são adicionados à fase aquosa, representa o principal fator responsável pela redução da condutividade hidráulica. A permeabilidade intrínseca do meio poroso (k) também pode ser reduzida durante os processos de remediação, através de mudanças na estrutura dos poros, resultando da mobilização de finos e possível obstrução dos poros da formação [50].

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{k}\rho g}{\mu} \tag{18}$$

onde: K condutividade hidráulica;

- k permeabilidade intrínseca;
- ρ densidade do fluido;
- μ viscosidade do fluido.

A adsorção de surfatantes em superfícies minerais pode afetar significativamente a sua carga elétrica. A Figura 12 mostra uma ilustração do efeito da adsorção de um surfatante aniônico (Dow XS84321.05) na carga elétrica de partículas de um sedimento de rocha de Indiana [13].



Figura 12 - Ilustração do efeito da adsorção de um surfatante aniônico na carga eletrocinética de superfície das partículas de um sedimento, em uma solução com alta salinidade [13].

Segundo DWARAKANATH e POPE [13], outra conseqüência da adsorção de surfatantes em superfícies minerais é que eles podem alterar a molhabilidade das superfícies. Isso pode ser vantajoso nos processos de recuperação de petróleo, nos casos em que os reservatórios apresentam molhabilidade mista, ou são predominantemente hidrofóbicos. Assim, a adsorção do surfatante é desejável, uma vez que o reservatório torna-se mais hidrofílico.

III.4.3. Lavagem de solos pela propagação de espumas

Espumas estão sendo desenvolvidas como um meio promissor para corrigir e/ou complementar os métodos de remediação *in situ* de solos contaminados com organoclorados e não-clorados, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e bifenis policlorados [56,69]. Espumas exibem propriedades que são bastante diferentes daquelas dos fluidos que as constituem. Elas têm sido usadas pela indústria petroquímica para melhorar a recuperação de óleo nos processos, primeiramente como um agente de controle de mobilidade, e para ajudar a prevenir a formação de caminhos preferenciais e perda de fluidos injetados dentro de zonas de alta permeabilidade. Há, contudo, muitas diferenças entre o uso de espumas em recuperação de óleo e seu uso em remediação de solos. O uso de espumas em métodos de remediação de solos contaminados seria basicamente para facilitar a biodegradação dos contaminantes e/ou para dissolver/emulsionar os contaminantes do solo em um processo de lavagem [70]. Uma tecnologia inovadora que pode ser efetiva para lavagem in situ de solo é o uso de microbolhas ou suspensões de Colloidal Gas Aphron (CGA), que são geradas de soluções de surfatantes. CGAs são dispersões de microbolhas, com diâmentro em torno de 25-300 µm, em água. Estas microbolhas (conhecidas como aphrons) estão envolvidas em uma fina camada de filme de surfatante e têm propriedades coloidais. Algumas pesquisas relataram que suspensões de CGA são mais efetivas na lavagem de uma variedade de contaminantes orgânicos hidrofóbicos do solo quando comparados às soluções convencionais de surfatantes nas mesmas condições de teste. A Figura 13 exemplifica um aparato típico utilizado para testes de lavagem de solo [45,70,71].



Figura 13 - Aparato usado em experimentos de lavagem de solo com espumas [45,70].

CAPÍTULO IV. MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. Introdução

Considerando-se o problema da poluição no ambiente aquático e a crescente preocupação com a exploração, preservação e uso das grandes provisões de água subterrânea, conforme descrito nos capítulos 1 e 2, este trabalho propôs-se a abordar a questão da deposição e mobilização de partículas coloidais em aqüíferos, visando sua ação no transporte de poluentes orgânicos, bem como o favorecimento do processo de filtração granular.

Pretendeu-se identificar as propriedades físico-químicas da fase sólida (móvel e imóvel) e as condições químicas da fase aquosa que mais influenciam o fenômeno da mobilização de partículas coloidais em meios porosos, na presença ou ausência de soluções de surfatantes não-iônico (Triton X-100) e/ou aniônico (SDS). Para tal, foram obtidas curvas de potencial zeta versus pH e medidas de viscosidade versus taxa de cisalhamento de suspensões de partículas coloidais de sílica, pré-condicionadas com diferentes concentrações de surfatantes e eletrólitos. Tais experimentos foram acompanhados dos testes em coluna de leito compactado.

O potencial zeta é uma propriedade de superfície extremamente importante no que se refere à sua influência nos mecanismos de deposição e mobilização e transporte de partículas coloidais em meios porosos naturais, ou em filtros granulares [72]. Sendo assim, a obtenção das curvas de potencial zeta versus pH das suspensões de Aerosil 0X-50 visaram, basicamente, o conhecimento das propriedades elétricas de suas superfícies, submetidas a diferentes condições químicas (durante as etapas de condicionamento), tendo em vista a influência da concentração e tipo de eletrólito, do pH e da concentração e tipo de surfatante sobre tais propriedades, conforme foi abordado no capítulo anterior.

A presença de partículas coloidais pode afetar a viscosidade de algumas soluções aquosas, dependendo da sua concentração. Um líquido que originalmente apresenta comportamento reológico Newtoniano (em que a viscosidade independe da taxa de cisalhamento) pode se tornar não-Newtoniano (no qual a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento) se contiver uma concentração relativamente elevada de partículas coloidais. Isto resulta de interações hidrodinâmicas (força de arraste viscosa e interações partícula-partícula através do campo de escoamento induzido por partículas vizinhas), de interações físico-químicas coloidais (forças eletrostáticas, de London-van der Waals, hidrofóbicas e estéricas) e de forças devido à ação da gravidade, da inércia, da temperatura, etc [27,73]. A tensão de cisalhamento (ou a própria viscosidade) é uma medida conveniente da magnitude da força de atração entre partículas em uma suspensão. A tensão está relacionada à fração volumétrica de sólidos e ao tamanho das partículas, bem como à força de atração entre partícula-fase aquosa e partícula-partícula. Quando a fração volumétrica e o tamanho das partículas são mantidos constantes, a magnitude relativa da força de atração entre partículas pode ser investigada [74].

Os testes em coluna aplicaram-se à simulação, de forma simplificada, do transporte e deposição de partículas coloidais em meios porosos naturais (aqüíferos) e filtros granulares [5,10]. Foram investigadas as condições mais favoráveis à deposição ou liberação de tais partículas. Além disso, parâmetros importantes como: o fator de eficiência de colisão (α), a eficiência de remoção de partículas finas (η) e a extensão percorrida pelas partículas (L_T) poderão ser determinados experimentalmente. Com isso, pretende-se obter uma série de informações que serão úteis tanto na previsão do transporte de poluentes facilitado por partículas coloidais em aqüíferos, bem como nos processos de filtração granular no tratamento de águas residuais.

IV.2. Materiais

IV.2.1. Partículas coloidais

A partícula coloidal modelo selecionada para este estudo foi o Aerosil OX-50 (Degussa), uma sílica amorfa e hidrofílica. Tais partículas apresentam um tamanho médio de 40 nm (d_p), densidade igual a 2,2 g/cm³ (ρ_p) e uma área superficial específica de 46 m²/g determinada pelo método de BET [58]. Trata-se de uma sílica de alta pureza (> 99,8 % SiO₂) e, por isso, não houve necessidade da realização de uma etapa de purificação do material, antes da sua utilização.

O Aerosil 0X-50 foi selecionado por tratar-se de um material com características bastante adequadas para este estudo, uma vez que sua composição (SiO₂) assemelha-se bastante à da fase sedimentar dos aqüíferos. O ponto de carga zero (pcz) da sílica em água pura encontra-se em valores de pH próximos a 3. Por isso, abaixo deste valor de pH a superfície das partículas de Aerosil 0X-50 apresenta carga elétrica superficial positiva (Reação 1). Por sua vez, em valores de pH acima do pcz a superfície das partículas encontra-se carregada negativamente (Reação 2).



A Figura 14 representa uma perspectiva da distribuição da superfície específica conforme o diâmetro médio das partículas de Aerosil. A Figura 15 mostra uma fotografia de partículas primárias do Aerosil OX-50, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET).



Figura 14 - Superfície específica como uma função do diâmetro médio das partículas primárias de Aerosil produzidas pela Degussa [58].



Figura 15 - Microfotografia de partículas primárias do Aerosil OX-50 obtida por MET [58].

IV.2.2. Meio poroso

O material escolhido para ser usado como meio poroso foi uma areia de quartzo com diâmetro médio (d_c) igual a 0,64 mm ($a_c = 0,32$ mm). Esta escolha se deve ao fato de a maioria dos aqüíferos serem compostos basicamente por quartzo. A densidade do

45

quartzo é de aproximadamente 2,6 g/cm³. Na Tabela 6 estão destacadas algumas propriedades físicas estimadas para areias, de acordo com sua granulometria. Uma areia de quartzo é constituída primordialmente por sílica (SiO₂ > 99,7 %) e algumas impurezas como CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂.

Propriedade	Areia Fina (0,2 a 0,3 mm)	Areia grossa (1 a 2 mm)
Tamanho efetivo ⁽¹⁾ (mm)	0,2	1,22
Coeficiente de uniformidade ⁽²⁾	1,2	1,4
Permeabilidade ⁽³⁾ (m ³ dia/m ²)	22	530
Porosidade ⁽⁴⁾ (%)	37	35

Tabela 6 - Propriedades físicas típicas de areias conforme sua faixa granulométrica [15].

Definições: (1) Tamanho da partícula tal que, 10 % em peso da areia representa a porção mais fina e 90 % a mais grossa; (2) Relação entre o tamanho correspondente a 40 % da areia retida e o tamanho efetivo (correspondente a 90 % da areia retida); (3) Capacidade de um meio poroso transmitir água; e (4) Percentagem do volume da rocha ocupados por vazios [22].

IV.2.3. Surfatantes

Selecionaram-se dois diferentes tipos de surfatantes: um aniônico e um não-iônico. Os surfatantes aniônico e não-iônico foram aplicados separada e conjuntamente no condicionamento das partículas coloidais de sílica, a fim de verificar-se a sua influência nas propriedades físico-químicas das partículas coloidais. Utilizaram-se soluções da mistura dos surfatantes não-iônico e aniônico com concentrações de eletrólitos variadas durante os testes em coluna, analisando-se assim o seu impacto sobre os mecanismos de mobilização e deposição das partículas coloidais no meio poroso.

O surfatante não-iônico, Triton X-100 (Vetec), apresenta de nove a dez grupamentos etoxila (Tabela 5). O Triton X-100 mostrou-se favorável ao estudo por apresentar um espectro característico de absorção no UV/Visível em 275 nm, facilitando a determinação de sua concentração após a etapa de condicionamento das partículas, além de ser citado em diversos estudos de adsorção e remediação de solos e aqüíferos contaminados em presença de surfatantes [61-64].

O surfatante aniônico selecionado foi o SDS (dodecil sulfato de sódio) da Vetec, com 93,7 % de pureza e cujas principais impurezas são, segundo o fornecedor, 4,92 % de sulfato de sódio, 1,2% de umidade e 4,46 ppm de ferro. As principais propriedades físico-químicas dos surfatantes selecionados encontram-se reunidas na Tabela 7. Cabe ressaltar que os surfatantes selecionados neste trabalho apresentam baixa toxicidade e boa degradabilidade, mostrando-se, portanto, favoráveis a este tipo de estudo.

Propriedade (em água a 25°C)	TX-100 (não-iônico)	SDS (aniônico)
cmc (mM)	0,2	8
Absorção no UV (nm)	275	-
$a_{mm} \left(\stackrel{\circ}{A}^2 \right)$	74	53
Peso Molecular	646,9	288,4
ρ (g/cm ³)	1,07	0,4
Balanço Hidrofílico Lipofílico ⁽¹⁾ (HLB)	13,5	40
$\Gamma (mol/cm^2) \ge 10^{10}$	2,2	3,1

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas dos surfatantes selecionados.

Definição: (1) expressa a tendência de um determinado composto à se dispersar em água. Assim, surfatantes com valores de HLB altos (>14) indicam a presença de grupamentos hidrofílicos e, conseqüentemente, uma elevada dispersão dessas moléculas em água, enquanto valores baixos de HLB (<10) estão relacionados à compostos com baixa dispersão em água, tendendo à formação de emulsões.

IV.2.4. Eletrólitos

Os eletrólitos escolhidos para este estudo foram o NaCl (Reagen) e o CaCl₂ (Merck), uma vez que os íons Cl⁻, Na⁺ e Ca²⁺ estão normalmente presentes nas águas subterrâneas (Tabela 2). Para os ajustes de pH, foram utilizadas soluções 1 M de NaOH e HCl (ambos da Reagen). A água utilizada nos testes e na limpeza da vidraria usada era bi-destilada e deionizada (grau Milli-Q).

IV.3. Métodos

IV.3.1. Condicionamento das partículas coloidais

O condicionamento das partículas coloidais de sílica visou-se à obtenção de suspensões sob condições químicas variadas. Pretendeu-se, assim, investigar a influência da concentração e tipo de eletrólito e da concentração e tipo de surfatante (Tabela 8) nas propriedades elétricas e viscosas da fase móvel, tendo em vista os possíveis impactos decorrentes da utilização dessas soluções de surfatantes na remediação de aqüíferos e solos contaminados [48].

Para as medidas de potencial zeta, pesava-se 0,6 g de Aerosil 0X-50 em bécher de 100 ml e adicionava-se cerca de 50 ml de água milli-Q. A suspensão era então submetida a ultra-som por aproximadamente 60 minutos, para garantir que as partículas estivessem dispersas. Subseqüentemente, transferia-se a suspensão para um balão volumétrico de 250 ml, obtendo-se uma fração volumétrica de partículas de 0,1 %. Adicionava-se um volume adequado de solução 1 M de NaCl e/ou CaCl₂ e uma quantidade apropriada da

solução estoque do surfatante (Triton X-100 e/ou SDS). Avolumava-se e homogeneizava-se a suspensão para, então, transferi-la para um bécher de 500 ml, obtendo-se a concentração de interesse do surfatante. A suspensão permanecia sob agitação durante cerca de 2 horas. O pH era ajustado em 9 após o término do condicionamento, uma vez que as curvas de potencial zeta versus pH foram obtidas do pH 9 até o pH 4, abrangendo assim uma ampla faixa de valores de pH na qual encontram-se os valores referenciais de águas subterrâneas (Tabela 2).

Para os testes de viscosidade, pesava-se 2,2 g de Aerosil 0X-50 em bécher de 100 ml, adicionava-se cerca de 50 ml de água Milli-Q. As suspensões eram submetidas a ultrasom por cerca de 60 min. Subseqüentemente, transferia-se a suspensão para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionava-se um volume adequado de solução 1 M de NaCl e/ou CaCl₂ e uma quantidade apropriada da solução estoque do surfatante (Triton X-100 e/ou SDS). Avolumava-se e homogeneizava-se a suspensão para, então, transferi-la para um bécher de 250 ml, obtendo-se a concentração inicial de interesse do surfatante e 1 % em volume de partículas. A suspensão permanecia sob agitação durante cerca de 2 horas. O pH era ajustado para 9 após o término do condicionamento. Todos os condicionamentos foram realizados à temperatura ambiente, entre 28 e 32°C. Na Tabela 8 estão destacadas as respectivas concentrações dos eletrólitos e dos surfatantes que foram aplicadas durante o condicionamento das partículas coloidais para os diferentes experimentos realizados.

Espécie	Concentração (mM)	
NaCl ou CaCl ₂	0,1, 1,0 e 10	
NaCl e CaCl ₂ $(1:1)$	0,1, 1,0 e 10	
TX-100	0,08, 0,2 e 2	
SDS	1, 8 e 80	
SDS e TX-100 (7:3)	0,1, 0,4 e 4	

Tabela 8 - Concentrações dos eletrólitos e surfatantes que serão utilizadas durante o condicionamento das partículas de Aerosil 0X-50.

As concentrações de Na⁺ e Ca²⁺ foram escolhidas de acordo com suas respectivas faixas de variação em aqüíferos (conforme destacadas na Tabela 2). Os dois eletrólitos selecionados foram utilizados no condicionamento das partículas separadamente ou em misturas na proporção de 1:1. Do mesmo modo, os surfatantes foram usados separadamente ou em misturas na proporção de 7:3 (SDS e Triton X-100, respectivamente), tendo em vista que a mistura de SDS com surfatantes não-iônicos reduz as chances de precipitação do SDS, quando em presença de cátions bivalentes ou de surfatantes catiônicos [66-68]. As concentrações dos surfatantes foram determinadas de acordo com a concentração micelar crítica (cmc) de cada um ou de sua mistura. Desse modo, decidiu-se trabalhar com concentrações 10 vezes acima da cmc. A cmc da mistura SDS/Triton X-100 (7:3) foi determinada experimentalmente no equipamento SIGMA70 da KSV Instruments, conforme apresentada na Figura 16.



Figura 16 - Curva de Tensão Superficial (mN/m) versus Concentração da Mistura SDS/TX-100 (mM) para obtenção de sua concentração micelar crítica (a 26 °C).

O valor da cmc (~ 0,4 mM) obtida com a mistura de SDS e Triton X-100 na proporção indicada, revela o efeito sinérgico da utilização da mistura de surfatantes, tendo em vista a redução significativa da cmc da solução com a presença de uma fração minoritária de Triton X-100. Este tipo de comportamento é relatado na literatura [18].

IV.3.2. Testes de adsorção

A determinação das concentrações residuais dos surfatantes, após o período de condicionamento das partículas visou, sobretudo, a confirmação da adsorção dos surfatantes Triton X-100 (não-iônico) e SDS (aniônico) na superfície das partículas coloidais de Aerosil 0X-50, uma vez que este processo representa uma das formas de perda de reagente durante os processos de remediação de aqüíferos com soluções de surfatantes [43].

A curva de calibração para determinação das concentrações residuais de Triton X-100 (em 275 nm) foi obtida no Espectrofotômetro GBC 911 UV-Visível da Shimadzu e está

51

apresentada a seguir na Figura 17, com sua equação e coeficiente de correlação destacados.

Para a determinação da concentração residual de SDS foi utilizado um analisador de carbono orgânico total (TOC) da Shimadzu, onde as amostras eram analisadas no modo TC (carbono total), uma vez que a única fonte de carbono das amostras provém do surfatante e, por isso, não se fez necessária a análise do carbono inorgânico.



Figura 17 - Curva de calibração para o Triton X-100, obtida no comprimento de onda de 275 nm, à temperatura ambiente.

IV.3.3. Determinação do potencial zeta das partículas coloidais

Adicionava-se cerca de 220 ml de suspensão 0,1 % em volume de Aerosil 0X-50, após a etapa de condicionamento, na cubeta do equipamento MATEC ESA-8000 System para a obtenção das curvas de potencial zeta versus pH. Deste modo, os valores de potencial zeta em função do pH eram obtidos a partir dos sinais de amplitude sônica

eletrocinética, ESA (do inglês, *Electrokinetic Sonic Amplitude*), das suspensões. Esta técnica tem precisão de ± 2 % para suspensões com concentração de sólidos de até 5 % em volume [75]. Cabe ressaltar que a fração volumétrica de 0,1 % foi adotada para os testes no MATEC tendo em vista que abaixo deste valor o ruído no sinal da amplitude sônica eletrocinética seria da mesma ordem de grandeza das medidas realizadas.

Utilizavam-se soluções 1 M de NaOH e HCl para as titulações. As titulações eram realizadas iniciando-se do pH 9 até o pH 4. Esta faixa de pH foi escolhida em função dos valores de pH típicos de aqüíferos, que normalmente variam de 5 a 9 (Tabela 2). Além disso, teve-se o cuidado de não variar a força iônica das suspensões durante os ajustes de pH.

As curvas foram obtidas automaticamente pelo *software* do equipamento e armazenadas na forma de planilhas para posterior análise dos resultados. Além do potencial zeta, também foi possível analisar a variação da condutividade em função do pH e das condições de condicionamento das suspensões. Os testes foram realizados à temperatura ambiente (cerca de 28°C). A precisão das medidas de potencial zeta foi de \pm 5 mV.

IV.3.4. Análise da viscosidade das suspensões

Para as medidas de viscosidade utilizou-se o Viscosímetro Digital Brookfield Modelo DV-II+ interligado ao programa Wingather. O eixo cilíndrico selecionado para o estudo foi o ULA(00), considerado adequado para suspensões com viscosidade entre 1 e 2000 cP. A velocidade de rotação do eixo era igual a 50 rpm a fim de aumentar a sensibilidade do equipamento durante as medidas, pelo aumento do torque.

As suspensões analisadas no viscosímetro continham 1 % em volume de Aerosil 0X-50. Esta concentração de sólidos foi escolhida uma vez que em concentrações abaixo deste valor não é possível avaliar com precisão as interações partícula-partícula. Por outro lado, suspensões muito concentradas (acima de 3,0 % em volume de sólidos) apresentam uma complexidade muito grande dos fenômenos reológicos [76]. Além disso, seria necessário utilizar-se uma quantidade de partículas e reagentes muito maior para cada teste, o que poderia inviabilizar o estudo.

Após o devido condicionamento das suspensões, transferia-se uma alíquota de 20 ml para o copo do viscosímetro para a primeira medida de viscosidade, sem nenhum ajuste prévio de pH. Em seguida, devolvia-se a alíquota analisada para a suspensão de origem e ajustava-se o pH, para cerca de uma unidade acima do valor inicial, aguardando aproximadamente 5 min para a realização da nova medida. Desta forma, as análises foram conduzidas variando-se gradativamente o pH das suspensões, de valores próximos a 5 até 9. As leituras eram realizadas após um período de pré-cisalhamento de aproximadamente 30 s no início de cada teste, realizando-se: (i) 10 medidas de viscosidade, em intervalos de 10 segundos, em cada valor de pH; e (ii) 2 medidas de viscosidade, em intervalos de 10 segundos, em uma dada taxa de cisalhamento (122,3, 61,1, 24,5, 12,2, 6,12, 3,06 ou 1,22 s⁻¹). Os resultados estão apresentados no próximo capítulo em curvas de Viscosidade (cP) versus pH e Viscosidade (cP) versus Taxa de cisalhamento (s⁻¹).

IV.3.5. Testes de deposição e mobilização de partículas coloidais em coluna

O esquema do aparato que foi usado nos testes de deposição e mobilização de partículas coloidais em coluna é apresentado na Figura 18. A coluna de vidro tinha 2 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento (L_T), onde era compactado o quartzo. A taxa de escoamento de fluido era controlada por meio de uma bomba peristáltica. A área da seção transversal interna da coluna, juntamente com a porosidade do material compactado, permitiram o cálculo da taxa de escoamento superficial a partir da taxa de escoamento volumétrico (Q), que era próxima de 9 ml/min.



Figura 18 - Esquema do aparato experimental utilizado nos testes em coluna.

Nos experimentos de deposição de partículas, a concentração de partículas no afluente (C_0) e no efluente (C_L) eram determinadas. A taxa de deposição de partículas no meio poroso foi obtida a partir da diferença C_L - C_0 para um dado período de tempo. A corrida de deposição era composta pelas seguintes etapas: (i) compactação da coluna com o material granular (meio poroso), pesando-se cerca de 37,5 g de areia seca e transferindo-se para a coluna de vidro com 2 cm de diâmetro, cerca de 7 cm de comprimento (L_T), obtinha-se aproximadamente 0,37 (f) de porosidade; (ii) lavagem da coluna com HCl 1 N e em seguida com cerca de 600 ml água milli-Q, seguida pela lavagem com solução de eletrólito isenta de partículas; (iii) ajuste da taxa de escoamento para obter-se a velocidade de aproximação desejada; (iv) repouso da coluna com a solução de eletrólito por aproximadamente 24 h; (v) medida da concentração de

Desse modo, pôde-se traçar as curvas de C/C_0 versus Tempo (min), conforme ilustração apresentada na Figura 5.

A taxa total de deposição (N_C.I) pôde ser calculada a partir da obtenção dos valores de C₀ e C_L de acordo com as Equações 4, 5, 6 e 9. Da mesma forma, a eficiência de colisão pôde ser determinada experimentalmente a partir dos dados obtidos durante a realização dos testes em coluna de acordo com as Equações 9 e 10. Onde $\eta = \alpha_{exp} \eta_0$.

CAPÍTULO V. RESULTADOS

V.1. Análise das Propriedades Elétricas de Superfície

O potencial zeta é uma propriedade de superfície extremamente importante no que se refere à sua influência nos mecanismos de deposição e mobilização e transporte de partículas coloidais em meios porosos [72]. Sendo assim, com a determinação do potencial zeta das suspensões de Aerosil 0X50 (sílica) visou-se, sobretudo, o conhecimento das propriedades elétricas de sua superfície, quando submetidas a diferentes condições químicas (concentração e tipo de eletrólito, pH, concentração e tipo de surfatante) durante as etapas de condicionamento.

V.1.1. Influência da concentração de eletrólito(s)

As curvas de potencial zeta versus pH foram obtidas, inicialmente, para suspensões 0,1 % v/v de Aerosil 0X-50 (Aer0X-50), condicionadas com NaCl, CaCl₂ ou mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂, sem adição de surfatante, conforme pode ser observado na Figura 19, Figura 20 e Figura 21, respectivamente. As curvas apresentadas nestas figuras confirmam a influência de contra-íons nas propriedades elétricas de superfície do Aerosil 0X-50.

Observa-se na Figura 19 que o potencial zeta das suspensões de Aerosil torna-se menos negativo com o aumento da concentração de NaCl, resultado da compressão da dupla camada elétrica com o aumento da força iônica do sistema. Comparando-se as curvas da Figura 19 com aquelas da Figura 20, nota-se que as que correspondem às suspensões com 0,1 e 1 mM de CaCl₂ estão deslocadas para cima em relação às das suspensões com NaCl.



Figura 19 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, condicionadas com 0,1 mM, 1 mM e 10 mM de NaCl, sem surfatante. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente $(28 \pm 1 \text{ °C})$.



Figura 20 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, condicionadas com 0,1 mM, 1 mM e 10 mM de CaCl₂, sem surfatante. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente $(28 \pm 1 \text{ °C})$.

58



Figura 21 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, condicionadas com 0,1 mM, 1 mM e 10 mM da mistura NaCl / CaCl₂, sem surfatante. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).

No entanto, as suspensões condicionadas com 10 mM de CaCl₂, ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 21), apresentaram valores de potencial zeta positivos em toda faixa de pH investigada. As suspensões de Aerosil 0X-50 condicionadas com 0,1, 1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 21) apresentaram valores intermediários de potencial zeta em função do pH, conforme esperava-se.

V.1.2. Sistemas com o surfatante não-iônico Triton X-100

Foram obtidas curvas de potencial zeta versus pH para suspensões 0,1 % v/v de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com solução 2 mM de Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl, CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 22 à Figura 24, respectivamente). O Triton X-100 (TX-100) tem concentração micelar crítica (cmc) em torno de 0,2 mM. Portanto, as suspensões foram condicionadas em concentrações 10

vezes acima da cmc (2 mM). Estes testes visaram, sobretudo, a análise da influência exercida por este tipo de molécula nas propriedades elétricas de superfície das partículas de sílica, dentro da faixa de concentração utilizada nos processos de remediação de aqüíferos. Por se tratar de um surfatante não-iônico, a cmc do Triton X-100 praticamente não varia em função da concentração de eletrólito.

Comparando-se a Figura 22 (suspensões condicionadas com Triton X-100) com a Figura 19 (suspensões sem surfatante), nota-se uma semelhança no comportamento das suspensões, exceto com 10 mM de NaCl, quando a suspensão condicionada com Triton X-100 apresentou valores de potencial zeta mais próximos de zero mV em toda a faixa de pH investigada. Do mesmo modo, comparando-se a Figura 23 com a Figura 20 e a Figura 24 com a Figura 21, notou-se que o comportamento das suspensões é considerado similar, embora algumas curvas encontrem-se deslocadas para cima.



Figura 22 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 2 mM de Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).

Os resultados obtidos mostraram que todas as amostras de sílica condicionadas com 10 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ apresentaram valores de potencial zeta positivos em toda faixa de pH investigado. Por outro lado, deve-se observar que os valores de potencial zeta obtidos nos sistemas com Triton X-100 e 10 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 23 e Figura 24, respectivamente) são significativamente maiores em relação aos dos sistemas sem surfatante (Figura 20 e Figura 21, respectivamente).

No entanto, percebe-se que suspensões de sílica com elevadas concentrações de íons bivalentes (10 mM de Ca^{2+} , p. ex.) apresentaram valores de potencial zeta bastante positivos (acima de 40 mV), independente do pH da solução.



Figura 23 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 2 mM de Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de CaCl₂. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).



Figura 24 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 2 mM de Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).

Na Figura 25 e na Figura 26 foram destacados os resultados de Potencial Zeta (mV) em função da concentração de NaCl ou de CaCl₂, respectivamente, para dois valores de pH (5,8 e 9). Tais figuras facilitam a percepção das diferenças básicas entre os sistemas condicionados com Triton X-100 ou sem surfatante.

Observando-se as duas figuras anteriores, fica nítido que as suspensões condicionadas com Triton X-100 tendem a apresentar valores de potencial zeta mais próximos de zero mV (no domínio negativo) ou mais positivos (no domínio positivo) em relação aos sistemas sem surfatante. Este fenômeno está de acordo com alguns resultados encontrados na literatura [60].


Figura 25 - Variação do Potencial Zeta (mV) em função da Concentração de NaCl (mM) para suspensões pré-condicionadas com 2 mM de TX-100 ou sem surfatante, em pH 5,8 (A) e 9 (B).



Figura 26 - Variação do Potencial Zeta (mV) em função da Concentração de CaCl₂ (mM) para suspensões pré-condicionadas com 2 mM de TX-100 ou sem surfatante, em pH 5,8 (A) e 9 (B).

Com o intuito de avaliar-se a possível influência das micelas no potencial zeta das suspensões de Aerosil 0X-50, realizaram-se testes com 0,08 mM (<cmc), 0,2 mM (~cmc) e 2 mM (10 x cmc) de Triton X-100 e 0,1 mM de NaCl ou CaCl₂ (Figura 27 e Figura 28, respectivamente). Comparando-se as curvas apresentadas na Figura 27 com a curva correspondente a 0,1 mM de NaCl da Figura 19, percebe-se que as suspensões

comportam-se de modo muito semelhante, com o potencial zeta tornando-se menos negativo com a concentração de Triton X-100.

Do mesmo modo, comparando-se a Figura 28 com a curva correspondente a 0,1 mM de $CaCl_2$ da Figura 20, nota-se que nesses sistemas o potencial zeta das suspensões de sílica não é fortemente influenciado pela concentração do surfatante, inclusive dez vezes acima da concentração micelar crítica. Isto exprime a maior influência do Ca²⁺ nas propriedades elétricas de superfície da sílica.



Figura 27 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 0,08, 0,2 ou 2 mM de Triton X-100 e 0,1 mM de NaCl. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).



Figura 28 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 0,08, 0,2 ou 2 mM de Triton X-100 e 0,1 mM de CaCl₂. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).

É importante observar, que se realizou um teste no MATEC com uma solução micelar de Triton X-100 (2 mM) isenta de partículas, com o intuito de verificar-se sua possível influência nas medidas de potencial zeta das suspensões de sílica. No entanto, nenhuma alteração significativa foi observada dentro da faixa de pH analisada (de 4 a 9). Além disso, teve-se o cuidado de respeitar-se a faixa de tolerância do equipamento em relação à concentração de eletrólitos, com o intuito de eliminar-se qualquer tipo de influência desse fator nas medidas de amplitude sônica eletrocinética (do inglês, ESA).

V.1.3. Sistemas com o surfatante aniônico SDS

Foram obtidas curvas de potencial zeta em função do pH para suspensões 0,1 % v/v de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl ou CaCl₂ (Figura 29 e Figura 30, respectivamente), ou pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 31). O SDS tem

concentração micelar crítica (cmc) em torno de 8 mM. Desse modo, as suspensões foram condicionadas com uma concentração de SDS 10 vezes acima da cmc (80 mM), visando, sobretudo, avaliar a influência da adsorção desse tipo de molécula nas propriedades elétricas de superfície. Deve-se acrescentar que, por se tratar de um surfatante iônico, a presença de eletrólitos pode alterar a cmc do SDS. No entanto, para fins de comparação, todos os testes foram realizados adotando-se 80 mM como sendo sua cmc.

Comparando-se a suspensão de sílica condicionada com 0,1 e 1 mM de Na⁺ (Figura 29) com os sistemas correspondentes da Figura 19, percebe-se que os valores de potencial zeta não se alteram muito. Contudo, a suspensão condicionada com 10 mM de NaCl e 80 mM de SDS apresenta valores de potencial zeta mais próximos de zero mV, bem como os perfis das curvas também são diferentes em relação a Figura 19, principalmente em valores de pH entre 6 e 9. Sendo assim, admite-se que a presença de impurezas no SDS utilizado seja o principal fator da variação do potencial zeta.

Na Figura 30, observa-se que os valores de potencial zeta das suspensões de sílica tornam-se mais negativos com 0,1 e 1 mM de Ca^{2+} e 80 mM de SDS comparados aos dos sistemas sem surfatante (Figura 20).

Nota-se que a influência do pH sobre o potencial zeta das suspensões de sílica é mais pronunciada em baixas concentrações de eletrólito (0,1 e 1 mM). Em concentrações de eletrólito superiores a 1 mM, o potencial zeta praticamente não varia em função do pH.

A suspensão condicionada com 10 mM de $CaCl_2$ (Figura 30) apresentou valores de potencial zeta positivos para toda faixa de pH investigada e comportamento similar à curva correspondente na Figura 20, confirmando o comportamento observado anteriormente.



Figura 29 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).



Figura 30 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 ou 10 mM de CaCl₂. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).



Figura 31 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de eletrólito para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente $(28 \pm 1 \ ^{\circ}\text{C})$.

Analisando-se as propriedades elétricas de superfície das suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e mistura (1:1) de Na⁺ e Ca²⁺ (Figura 31), notase que os valores de potencial zeta das suspensões condicionadas com 0,1 ou 1 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ são mais negativos comparados aos das suspensões da Figura 21. Este fenômeno pode indicar um favorecimento da adsorção de SDS nestas concentrações de mistura de Na⁺ e Ca²⁺. Enquanto não se observa nenhuma variação significativa no comportamento das suspensões condicionadas com 10 mM da mistura de eletrólitos (comparar com Figura 21), sugerindo que nesta concentração da mistura de eletrólitos a quantidade de moléculas de SDS adsorvidas na superfície das partículas é muito baixa, ou praticamente nula.

Na Figura 32 e na Figura 33 foram destacados os resultados de Potencial Zeta (mV) em função da Concentração de NaCl ou de CaCl₂, respectivamente, para dois valores de pH (5,8 e 9). Tais figuras facilitam a percepção das diferenças básicas entre os sistemas

condicionados com NaCl daqueles com CaCl₂, bem como a influência do SDS nas propriedades elétricas de superfície.



Figura 32 - Variação do Potencial Zeta (mV) em função da Concentração de NaCl (mM) para suspensões pré-condicionadas com 80 mM de SDS ou sem surfatante, em pH 5,8 (A) e 9 (B).



Figura 33 - Variação do Potencial Zeta (mV) em função da Concentração de CaCl₂ (mM) para suspensões pré-condicionadas com 80 mM de SDS ou sem surfatante, em pH 5,8 (A) e 9 (B).

Observando-se a Figura 32, percebe-se que em pH 5,8 os valores de potencial zeta dos sistemas com surfatante são muito próximos daqueles sem surfatante. No entanto, este comportamento não é observado em pH 9, uma vez que se aumentando a concentração de NaCl percebe-se que o potencial zeta dos sistemas com SDS torna-se menos negativo. Este fenômeno pode estar relacionado à presença de contaminantes no reagente (SDS) usado. Na Figura 33, nota-se uma tendência de os valores de potencial zeta tornarem-se mais negativos nos sistemas condicionados com SDS, indicando o favorecimento da adsorção do surfatante. Nos sistemas condicionados com Ca²⁺, notam-se tendências similares de comportamento mesmo em valores diferentes de pH.

Suspensões de Aerosil 0X-50 foram condicionadas com 1, 8 ou 80 mM de SDS e 0,1 mM de NaCl ou CaCl₂ (Figura 34 e Figura 35, respectivamente) com o intuito de avaliar-se a possível influência da formação de micelas nas propriedades elétricas das partículas. Desse modo, utilizou-se uma concentração abaixo, uma próxima e outra 10 vezes acima da cmc, respectivamente. Os resultados obtidos nos sistemas condicionados com NaCl (Figura 34) mostraram que os valores de potencial zeta da suspensão de sílica condicionada com 80 mM de SDS e 0,1 mM de NaCl são mais negativos comparados com os da curva correspondente na Figura 19. Isto indica um possível aumento na adsorção de SDS pela presença de contaminantes na suspensão. No entanto, em concentrações mais baixas de SDS (como 1 ou 8 mM), percebe-se que os valores de potencial zeta são um pouco menos negativos, sugerindo um simples efeito de compressão de DCE, pelo aumento da força iônica do sistema.

Nos sistemas condicionados com 1 ou 8 mM de SDS e 0,1 mM de Ca²⁺ (Figura 35), nota-se que os valores de potencial zeta das suspensões não se alteram significativamente em relação ao sistema sem surfatante (Figura 20), indicando uma baixa adsorção de SDS na superfície das partículas.



Figura 34 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 1, 8 ou 80 mM de SDS e 0,1 mM de NaCl. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente $(28 \pm 1 \text{ °C})$.



Figura 35 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 1, 8 ou 80 mM de SDS e 0,1 mM de NaCl. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente $(28 \pm 1 \text{ °C})$.

Cabe mencionar que, teve-se o cuidado de respeitar-se a faixa de tolerância do equipamento em relação à concentração de eletrólitos, com o intuito de eliminar-se qualquer tipo de influência desse fator nas medidas de amplitude sônica eletrocinética (do inglês, ESA), tendo em vista que o SDS aumenta significativamente a força iônica dos sistemas.

V.1.4. Sistemas com a mistura de surfatantes SDS e Triton X-100

Existe uma série de vantagens na utilização de misturas de surfatantes aniônicos com não-iônicos para os processos de remediação de aqüíferos. Dentre elas, pode-se destacar a minimização da precipitação de surfatantes aniônicos (p. ex. SDS) em sistemas com altas concentrações de íons divalentes (p. ex. Ca²⁺). Estudos realizados anteriormente [68] comprovaram que a proporção entre SDS e Triton X-100 de 7:3 é suficiente para alcançar o objetivo proposto. Sendo assim, determinou-se graficamente a cmc da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 em 0,4 mM, conforme apresentado no CAPÍTULO IV (Figura 17). A concentração da mistura utilizada nos testes era igual a 4 mM, ou seja, dez vezes o valor da cmc da mistura.

Nas Figura 36, 37 e 38 são apresentadas as curvas de potencial zeta em função do pH das suspensões de sílica pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl, CaCl₂ ou de sua mistura (1:1), respectivamente.

Comparando-se os resultados apresentados na Figura 36 com aqueles observados nos sistemas com Triton X-100 (Figura 22), verifica-se uma semelhança entre os valores de potencial zeta das suspensões condicionadas com 10 mM de NaCl. Contudo, os valores de potencial zeta dos sistemas condicionados com 0,1 ou 1 mM de NaCl e 4 mM da mistura de surfatantes são mais negativos do que os dos sistemas sem surfatantes

(Figura 19). Comparando-se a Figura 37 com a Figura 23, nota-se que os valores de potencial zeta são muito próximos nos sistemas condicionados com 10 mM de CaCl₂. Já as suspensões condicionadas com 0,1 ou 1 mM de CaCl₂ e 4 mM da mistura de surfatantes apresentaram valores de potencial zeta mais negativos em relação aos dos sistemas sem surfatantes. Este mesmo fenômeno é observado entre a Figura 24 e a Figura 38.

É importante ressaltar que ocorre reversão da carga das partículas nas suspensões condicionadas com 10 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 37 e Figura 38, respectivamente), assim como foi observado na Figura 23 e na Figura 24, nos sistemas condicionados apenas com Triton X-100 e CaCl₂. Nota-se que o pH quase não influencia tais sistemas, mesmo em concentrações baixas de eletrólito.



Figura 36 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) de SDS e TX-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 \pm 1 °C).



Figura 37 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) de SDS e TX-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de CaCl₂. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente $(28 \pm 1 \text{ °C})$.



Figura 38 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) de surfatantes SDS/TX-100 e 0,1, 1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente (28 ± 1 °C).

Na Figura 39 e na Figura 40, foram destacados os resultados de potencial zeta (mV) em função da concentração de NaCl ou de CaCl₂, respectivamente, para dois valores de pH (5,8 e 9). Tais figuras facilitam a percepção das diferenças básicas entre os sistemas condicionados com NaCl daqueles com CaCl₂, bem como a influência da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 nas propriedades elétricas de superfície.

Observa-se na Figura 39(A) e (B), que os valores de potencial zeta das suspensões condicionadas com ou sem surfatantes são muito próximos em pH 5,8. Este fenômeno também foi observado em pH 9.

Observando-se a Figura 40, nota-se que tanto em pH 5,8 como em pH 9 as suspensões apresentam o mesmo comportamento com o aumento da concentração de CaCl₂. Em baixas concentrações de Ca²⁺ (0,1 ou 1 mM) os valores de potencial zeta dos sistemas condicionados com surfatante são negativos, assim como os dos sistemas sem surfatante. Por outro lado, com 10 mM de CaCl₂ as suspensões condicionadas com 4 mM da mistura de surfatantes apresentam valores mais positivos.



Figura 39 - Variação do Potencial Zeta (mV) em função da Concentração de NaCl (mM) para suspensões pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 ou sem surfatante, em pH 5,8 (A) e 9 (B).

Resultados



Figura 40 - Variação do Potencial Zeta (mV) em função da Concentração de $CaCl_2$ (mM) para suspensões pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 ou sem surfatante, em pH 5,8 (A) e 9 (B).

Comparando-se a Figura 39 com a Figura 40, nota-se que a diferença básica entre os sistemas condicionados com NaCl e os sistemas condicionados com CaCl₂ ocorre em concentrações acima de 1 mM de eletrólito, a partir da qual observa-se uma tendência à reversão de carga nas suspensões com Ca²⁺. Essa reversão deve advir da precipitação de hidróxidos de cálcio na superfície das partículas [83].

Suspensões de Aerosil 0X-50 foram condicionadas com 0,1, 0,4 ou 4 mM da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 e 0,1 mM de NaCl ou CaCl₂ (Figura 41 e Figura 42, respectivamente) com o intuito de avaliar-se a possível influência da formação de micelas nas propriedades elétricas das partículas. Desse modo, utilizou-se uma concentração abaixo, uma próxima e outra 10 vezes acima da cmc, respectivamente.



Figura 41 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 0,1, 0,4 ou 4 mM da mistura (7:3) de SDS e TX-100 e 0,1 mM de NaCl. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente $(28 \pm 1 \text{ °C})$.



Figura 42 - Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração do surfatante para suspensões de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 0,1, 0,4 ou 4 mM da mistura (7:3) de SDS e TX-100 e 0,1 mM de CaCl₂. Titulações realizadas do pH 9 ao pH 4 e à temperatura ambiente $(28 \pm 1 \ ^{\circ}\text{C})$.

Os resultados obtidos nos sistemas condicionados com NaCl (Figura 41) mostraram que a variação na concentração da mistura de surfatantes não altera significativamente o potencial zeta das partículas, nem mesmo em altas concentrações da mistura de surfatantes (10 vezes acima da cmc). Além disso, nota-se que tanto os perfis das curvas como os valores de potencial zeta das partículas são muito próximos aos da curva correspondente na Figura 19. O mesmo comportamento foi observado nos sistemas com Ca^{2+} (Figura 42).

V.2. Testes de Adsorção

A densidade de adsorção é um parâmetro importante freqüentemente utilizado na determinação da quantidade de surfatante adsorvida na superfície de minerais. Fatores como temperatura, salinidade, pH da fase aquosa, tipo de substrato, molhabilidade e presença de uma fase orgânica residual determinam a quantidade de surfatante adsorvida na fase sedimentar [13]. A densidade de adsorção está relacionada com a concentração de equilíbrio das espécies presentes em solução bem como com o seu raio, conforme apresentado na Equação 17 (CAPÍTULO III).

V.2.1. Adsorção de Triton X-100 em sílica

Os testes de adsorção foram realizados inicialmente para suspensões 1% v/v de Aerosil 0X-50, condicionadas durante um período de 24 horas com o surfatante não-iônico Triton X-100 e com 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl, CaCl₂, ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂, conforme apresentado da Figura 43 à Figura 45. Os perfis de todas as curvas obtidas são bastante semelhantes e estão em conformidade com os dados da literatura [14].

Com base nos resultados apresentados na Figura 43, nota-se que a adsorção de Triton X-100 não se altera significativamente com a concentração de NaCl. Observando-se a Figura 44 e a Figura 45, percebe-se que as curvas praticamente sobrepõem-se. Além disso, não se observou grande variação entre os valores de adsorção de Triton X-100 em função do tipo ou da concentração de eletrólito(s).

A confirmação do fenômeno de adsorção de Triton X-100 em partículas de sílica está em consonância com os resultados de potencial zeta apresentados anteriormente (Figura 22, Figura 23 e Figura 24), tendo em vista o efeito observado no potencial zeta das suspensões condicionadas com o tensoativo, conforme apresentado no item **V.1.2**..



Figura 43 - Isotermas de adsorção de Triton X-100 em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações de NaCl.



Figura 44 - Isotermas de adsorção de Triton X-100 em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações de CaCl_2.

Resultados



Figura 45 – Isotermas de adsorção de Triton X-100 em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações de mistura de NaCl/CaCl₂.

V.2.2. Adsorção de SDS em sílica

Foram realizados testes de adsorção para suspensões de Aerosil 0X-50, condicionadas com o surfatante aniônico SDS na ausência e na presença de NaCl, CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂, conforme apresentado da Figura 46 à Figura 48. Verifica-se que as suspensões condicionadas com o surfatante e sem eletrólito(s) apresentam valores de densidade de adsorção baixos (cerca de 2 μ mol/m²). No entanto, com a adição de eletrólito(s) este perfil é consideravelmente alterado (Figura 46 e Figura 48).

Comparando-se os resultados dos testes de adsorção das suspensões de sílica condicionadas com SDS (Figura 46 à Figura 48) com os resultados das suspensões condicionadas com Triton X-100 (Figura 43 à Figura 45), percebe-se uma forte influência da concentração e do tipo de eletrólito nos resultados obtidos com o SDS, enquanto para os sistemas com Triton X-100 isto não ocorreu (não observou-se influência significativa dos eletrólitos).

Observa-se na Figura 46 que a adsorção de SDS tende a aumentar com a concentração de NaCl. Além disso, os valores de densidade de adsorção da suspensão com 10 mM de NaCl (Figura 46) estão muito próximos aos dos testes com Triton X-100 (Figura 43). No entanto, este aumento da adsorção de SDS com a concentração de NaCl não se reflete nas curvas de potencial zeta versus pH (Figura 29), tendo em vista que as curvas referentes às suspensões condicionadas com 80 mM de SDS e 10 mM de NaCl apresentaram um deslocamento típico de compressão de dupla camada elétrica.

Por outro lado, as suspensões condicionadas com CaCl₂ (Figura 47) apresentaram baixos níveis de adsorção em sílica, inclusive com altas concentrações de Ca²⁺ (10 mM). Na análise desses resultados, deve-se considerar o fenômeno de precipitação do surfatante observado para os seguintes sistemas: (i) 1 mM de SDS e 1, 5 ou 10 mM de CaCl₂; (ii) 8 mM de SDS e 0,5, 1, 5 ou 10 mM de CaCl₂; e (iii) 50 mM de SDS e 10 mM de CaCl₂. Tais precipitados podem apresentar tamanhos de 15 a 50 μ m [67]. Por isso, teve-se o cuidado de se quantificar o percentual mássico de SDS que precipita em cada solução citada anteriormente. As soluções foram preparadas isentas de partículas de sílica, equilibrando-se por um período de 24 horas, sendo em seguida filtradas em membrana Millipore com 0,22 μ m de abertura de poros. A dosagem foi realizada no analisador de carbono orgânico total da Shimadzu. Os resultados estão dispostos na Tabela 9.

Percebe-se que, os valores de densidade de adsorção mais baixos ocorreram no sistema com 10 mM de Ca^{2+} (Figura 47). Este resultado provavelmente reflete a redução dos níveis de concentração de SDS em solução em função do fenômeno de precipitação de dodecilsulfato de cálcio (Ca(SD)₂), conforme destacado em cinza na

Tabela 9. Verifica-se que a variação da concentração de SDS pode chegar a 89% em decorrência da precipitação.

Nota-se um favorecimento da adsorção de SDS nas suspensões condicionadas com 0,1 mM de CaCl₂ (Figura 47). Este resultado está de acordo com o comportamento elétrico observado anteriormente para a suspensão de partículas condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1 mM de CaCl₂ (Figura 30), cujos valores de potencial zeta apresentaram-se mais negativos em relação aos outros sistemas, condicionados com a mesma concentração de SDS mas com diferentes concentrações de Ca²⁺ (1 ou 10 mM).

Observando-se a Figura 48, percebe-se que a adsorção de SDS também é favorecida com a concentração da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂. Este fenômeno está em consonância com o comportamento elétrico observado anteriormente para as suspensões de partículas condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1 ou 1 mM de CaCl₂ (Figura 31), cujos valores de potencial zeta apresentaram-se mais negativos em relação ao sistema condicionado com 80 mM de SDS e 10 mM de Ca²⁺.

[SDS] _i , mM	[CaCl ₂], mM	TOC, ppm	[SDS] _f , mM	% Precipitação
$1,00 \pm 0,05$	0,1	110,4	0,77	19
$1,00 \pm 0,05$	1 (NaCl/CaCl ₂)	99,46	0,69	27
$1,00 \pm 0,05$	1	82,8	0,57	40
1,00 ± 0,05	10 (NaCl/CaCl ₂)	57,3	0,40	58
1,00 ± 0,05	10	44,5	0,31	67
8,0 ± 0,4	1 (NaCl/CaCl ₂)	952,3	6,6	13
8,0±0,4	1	832,7	5,8	24
8,0±0,4	10 (NaCl/CaCl ₂)	162,2	1,1	85
8,0 ± 0,4	10	119,1	0,83	89
50,0 ± 2,5	10	5112	35,5	25

Tabela 9 - Determinação do percentual mássico de precipitado nas soluções de SDS condicionadas com $CaCl_2$.



Figura 46 - Isotermas de adsorção de SDS em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações de NaCl.



Figura 47 - Isotermas de adsorção de SDS em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações de $CaCl_2$.

Deve-se mencionar que não foi feito um esforço de obterem-se curvas de adsorção completas, conforme apresentadas na literatura [18,64], tendo sido obtidos os pontos mais relevantes para o presente trabalho.



Figura 48 - Isotermas de adsorção de SDS em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações de mistura de NaCl e CaCl₂ (1:1).

Cabe mencionar que, os valores de densidade de adsorção obtidos para os sistemas condicionados com SDS estão muito próximos aos dos sistemas condicionados com Triton X-100, embora fosse esperado que a adsorção de SDS fosse significativamente menor que a de Triton X-100.

V.2.3. Adsorção da mistura (7:3) de SDS e TX-100 em sílica

Os resultados de adsorção obtidos a partir de suspensões de Aerosil 0X-50, condicionadas com diferentes concentrações da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 e com NaCl, CaCl₂ ou mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ são apresentados da Figura 49 à Figura 54. Nota-se que a densidade de adsorção é muito baixa (< $2 \mu mol/m^2$) sem a presença de eletrólitos. Este valor exprime uma das vantagens da aplicação de misturas de surfatantes em processos de remediação de aqüíferos, tendo em vista a redução da perda de surfatantes por adsorção no meio poroso.

É possível observar que a adsorção de surfatantes tende a aumentar nos sistemas condicionados com cálcio ou com soluções de mistura de eletrólitos (Figura 51 e Figura 53, respectivamente). Nas suspensões com 10 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 51 e Figura 53, respectivamente) a adsorção atinge valores

baixas (0,1 ou 1 mM) a adsorção atinge patamares inferiores a 3 μ mol/m².

Verifica-se que nas suspensões condicionada com a mistura de surfatantes e NaCl (Figura 49) os valores de densidade de adsorção são relativamente baixos (~3 μ mol/m²). Além disso, nota-se que o aumento da concentração do eletrólito não afeta significativamente a adsorção dos surfatantes na superfície de sílica.

relativamente elevados (da ordem de 8 µmol/m²). Em concentrações de eletrólitos mais

É importante observar que o domínio de concentração dos testes realizados apenas com SDS é diferente dos demais. Isto se deve ao fato de o SDS possuir uma cmc muito mais elevada que a do TX-100 ou em relação à mistura SDS/TX-100, tornando sua faixa de trabalho mais elevada (cerca de 80 mM). Todos os testes de adsorção foram realizados sem ajuste de pH. No entanto, este parâmetro foi devidamente medido, observando-se valores de pH entre 5 e 6.

Observando-se a Figura 51, nota-se que o perfil das curvas de adsorção dos sistemas com 1 ou 10 mM de CaCl₂ (tipo S) difere em relação ao das curvas dos sistemas com 0,1 mM de CaCl₂, bem como em relação ao perfil (tipo L) das curvas referentes aos sistemas condicionados com NaCl ou com a mistura (1:1) dos eletrólitos (Figura 49 e Figura 53, respectivamente). Este comportamento indica que nos sistemas com altas concentrações de cátions bivalentes os mecasnismos de adsorção diferem em relação aos demais sistemas, em presença de cátiom monovalente ou da mistura de eletrólitos.



Figura 49 – Isotermas de adsorção total da mistura de surfatantes SDS e Triton X-100 (7:3) em Aerosil 0X-50, com diferentes concentrações de NaCl.



Figura 50 - Isotermas de adsorção dos surfatantes SDS e Triton X-100 em Aerosil 0X-50, com diferentes concentrações de NaCl.

Comparando-se o perfil das curvas apresentadas na Figura 49 com o das curvas da Figura 50(A), nota-se uma semelhança no comportamento das curvas. Isto indica uma influência predominante da adsorção de SDS em relação ao Triton X-100 nesses sistemas com mistura de surfatantes. O mesmo comportamento pode ser observado entre as figuras 51 e 52(A), bem como entre as figuras 53 e 54(A).



Figura 51 - Isotermas de adsorção total da mistura de surfatantes SDS e Triton X-100 (7:3) em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações de CaCl₂.



Figura 52 - Isotermas de adsorção dos surfatantes SDS e Triton X-100 em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações de $CaCl_2$.

Por outro lado, percebe-se que o aumento da densidade de adsorção de SDS é acompanhado pela redução nos níveis de adsorção de Triton X-100. Este fenômeno foi observado em todos os sistemas, independente do tipo ou concentração de eletrólito, conforme observado na Figura 50(B), na Figura 52(B) e na Figura 54(B).



Figura 53 - Isotermas de adsorção total da mistura de surfatantes SDS e Triton X-100 (7:3) em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações da mistura de eletrólitos NaCl e CaCl₂.



Figura 54 - Isotermas de adsorção dos surfatantes SDS e Triton X-100 em Aerosil 0X-50 com diferentes concentrações da mistura de eletrólitos NaCl e CaCl₂.

V.3. Análise da Viscosidade

As interações de atração ou repulsão por forças eletrostáticas são importantes, e por meio de seu conhecimento pode-se fazer uma previsão da tendência à estabilização, quando o potencial zeta é > 30 ou < -30 mV, ou à agregação (ou deposição), nos casos em que o potencial zeta está entre –30 e 30 mV, conforme apresentado na seção V.1.. No entanto, em sistemas complexos, em presença de diferentes espécies químicas e sob condições físicas variáveis (como pressão e temperatura), outras forças podem influenciar as interações partícula-partícula ou partícula-meio poroso. Entre elas estão: as interações hidrodinâmicas (força de arraste viscosa e interações partícula-partícula através do campo de escoamento induzido por partículas vizinhas), as interações físico-químicas coloidais (forças eletrostáticas, de London-van der Waals, hidrofóbicas e estéricas) e as forças devido à ação da gravidade, da inércia ou da temperatura [27,73]. Daí surge a importância do estudo da viscosidade das suspensões de sílica, visando a análise qualitativa do balanço das forças envolvidas neste tipo de sistema.

V.3.1. Influência da concentração de partículas

Investigou-se a influência da concentração de partículas sobre o comportamento viscoso de suspensões de Aerosil 0X-50 em soluções com 1 mM de NaCl (Figura 55). Observou-se que: (i) a suspensão 0,1 % v/v de Aerosil 0X-50 apresentou comportamento viscoso muito semelhante ao da água pura; (ii) os valores de viscosidade da suspensão contendo 1 e 3 % v/v não variaram significativamente em função do pH, mas diferem um pouco em relação aos da água pura e (iii) os valores de viscosidade obtidos na suspensão com 5 % v/v foram muito diferentes dos casos anteriores, não existindo, inclusive, uma linearidade em relação ao pH. Tais resultados

estão de acordo com a literatura, que prevê um aumento da viscosidade com a concentração e o tamanho das partículas coloidais em uma suspensão [76,80].

Observando-se a Figura 55, verificou-se que a concentração de 1% v/v de Aerosil OX-50 seria adequada para a análise das interações entre partículas, tendo em vista que a viscosidade não foi fortemente influenciada pelo pH. Isto indica que as interações eletrostáticas, ou eletroviscosas, não devem predominar nesses sistemas, possibilitando a análise de outros tipos de interação (forças hidrofóbicas, impedimento estérico, etc.). Cabe ressaltar que, para se obter alguma informação sobre o comportamento eletroviscoso das suspensões de sílica, seria necessária a realização de testes envolvendo suspensões com mais de 3 % em volume de partículas [80]. No entanto, os efeitos eletroviscosos dificilmente atuariam em sistemas aqüíferos, tendo em vista a baixa concentração de partículas coloidais presentes nesses sistemas, o que tornaria sua investigação pouco proveitosa neste estudo.



Figura 55 - Variação da viscosidade em função do pH para suspensões com 0,1 %, 1 %, 3 % e 5 % em volume de Aerosil 0X-50, condicionados com 1 mM de NaCl. Análises realizadas com taxa de cisalhamento igual a 61,1 s⁻¹ e à temperatura ambiente (cerca de 28° C).

V.3.2. Influência da concentração de eletrólito(s)

Analisando-se a viscosidade de suspensões 1% em volume de Aerosil 0X50, condicionadas com NaCl, CaCl₂ ou com sua mistura (na proporção de 1:1), conforme apresentado na Figura 56, Figura 57 e Figura 58, verifica-se que para as suspensões condicionadas com CaCl₂ os valores de viscosidade chegam a 7 cP (Figura 57), enquanto nas suspensões condicionadas com NaCl tais valores não ultrapassam 4 cP (Figura 56). No entanto, quando trata-se do Ca²⁺ observa-se que as suspensões apresentam maior resistência ao escoamento com o aumento da sua concentração (Figura 57). As suspensões condicionadas com as soluções mistas de NaCl e CaCl₂ (Figura 58) apresentam comportamento intermediário ao das anteriores.

Cabe citar que os valores de viscosidade das suspensões de Aerosil 0X-50, condicionadas em diferentes concentrações de NaCl (0,1, 1 ou 10 mM), praticamente não variam em função do pH, podendo ser representadas pela curva apresentada na Figura 55. O mesmo foi observado para os sistemas com Ca²⁺.



Figura 56 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatante para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, condicionadas com 0,1, 1 e 10 mM de NaCl, sem adição de surfatante. Testes realizados à temperatura ambiente.



Figura 57 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatante para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, condicionadas com 0,1, 1 e 10 mM de $CaCl_2$, sem adição de surfatante. Testes realizados à temperatura ambiente.



Figura 58 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatante para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, condicionadas com 0,1, 1 e 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂, sem adição de surfatante. Testes realizados à temperatura ambiente.

V.3.3. Sistemas com Triton X-100

A adsorção de moléculas de surfatante na superfície das partículas pode afetar significativamente a estabilidade e o comportamento viscoso de uma suspensão [27,81]. Desse modo, investigou-se inicialmente o comportamento de suspensões 1% em volume de Aerosil 0X-50 pré-condicionadas apenas com 0,2 mM (cmc) ou 2 mM (10 x cmc) de Triton X-100 (surfatante não-iônico), sem a adição de nenhum tipo de eletrólito (Figura 59). Também foram obtidas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento ou do pH para suspensões 1 % v/v de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 2 mM de Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl, CaCl₂ e mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂, conforme apresentadas da Figura 60 à Figura 62. Em cada uma destas figuras, foram dispostos os resultados dos testes realizados para uma dada concentração de surfatante, variando-se a concentração do eletrólito.



Figura 59 –Viscosidade em função (A) da taxa de cisalhamento e (B) do pH e da concentração de surfatante para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 0,2 ou 2 mM de Triton X-100, sem adição de eletrólitos. Testes realizados à temperatura ambiente.

Testes preliminares mostraram que os valores de viscosidade das soluções de Triton X-100, isentas de partículas, são semelhantes aos da água pura, independente do tipo de eletrólito utilizado ou do pH. Isto elimina a possível interferência das micelas nos valores de viscosidade dos sistemas investigados.

Observa-se na Figura 59(A) que, aumentando-se a concentração de condicionamento do surfatante, as forças de interação entre as partículas são significativamente alteradas, principalmente acima da cmc (0,2 mM). As suspensões condicionadas com 2 mM de Triton X-100 (10 vezes a cmc) apresentaram maior resistência ao escoamento. Este fato é comprovado pelas curvas de adsorção obtidas para sistemas coloidais contendo Triton X-100 (ver da Figura 43 à Figura 45).

Observando-se a Figura 59(B) é possível avaliar a variação da viscosidade em função do pH. Nota-se que os valores de viscosidade são semelhantes nos dois sistemas em valores de pH acima de 8. Abaixo do pH 8 verifica-se um aumento brusco na viscosidade da suspensão condicionada com 2 mM de Triton X-100, enquanto no sistema com 0,2 mM de TX-100 a viscosidade permanece constante até pH 6.

Pode-se observar na Figura 60(A), Figura 61(A) e Figura 62(A) que os valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento apresentam comportamento muito semelhante, independente da concentração e do tipo de surfatante. Este resultado já era esperado, uma vez que o Triton X-100 é um surfatante não-iônico e por isso não sofre grande influência dos íons em solução, conforme foi comprovado nos testes de adsorção (Figura 43 à Figura 45). Sendo assim, considerou-se que as variações observadas nos valores de viscosidade das suspensões condicionadas com diferentes concentrações de eletrólito podem ser atribuídas à imprecisão do método.



Figura 60 - Viscosidade em função (A) da taxa de cisalhamento e (B) do pH e da concentração de eletrólito para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 2 mM de Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl. Testes realizados à temperatura ambiente.



Figura 61 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de eletrólito para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 2 mM de Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de CaCl₂. Testes realizados à temperatura ambiente.

Observando-se a Figura 60(B), percebe-se que a viscosidade das suspensões de Aerosil aumenta com a redução do pH, seguindo a mesma tendência em todas as suspensões, independente da concentração de NaCl. Estes resultados estão coerentes com as curvas de potencial zeta, tendo em vista a maior tendência à agregação das partículas em valores de pH entre 4 e 7 (Figura 22).

Na Figura 61(B), observa-se que os valores de viscosidade das suspensões condicionadas com 0,1 ou 1 mM de $CaCl_2$ são muito semelhantes. No entanto, na suspensão com 10 mM de Ca^{2+} ocorre um incremento significativo nos valores de viscosidade. Este fenômeno deve ocorrer em virtude da estruturação e formação de agregados no sistema [27].



Figura 62 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de eletrólito para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 2 mM de Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂. Testes realizados à temperatura ambiente.

Cabe observar que os valores de viscosidade nas suspensões com Triton X-100 (Figura 60 à Figura 62) são muito maiores em relação aos dos sistemas condicionados apenas com eletrólito(s), podendo alcançar valores próximos a 100 cP.
V.3.4. Sistemas com SDS

Por se tratar de um surfatante aniônico, esperava-se que o SDS adsorvesse muito pouco em superfícies de sílica, como o Aerosil 0X-50, uma vez que ambos são similarmente carregados e, por isso, as forças de repulsão eletrostáticas dificultam a adsorção das moléculas de SDS em sua superfície [14,64]. No entanto, o estudo de adsorção (Figura 46 à Figura 48) mostrou que de acordo com o tipo e a concentração de eletrólito presente no sistema, a adsorção de SDS pode ser favorecida. Além disso, conforme pôde-se verificar nos estudos das propriedades elétricas de superfície (Figura 29 à Figura 31), as suspensões de Aerosil 0X-50 condicionadas com elevadas concentrações de SDS e baixa concentração de eletrólito (0,1 mM) sofreram mudanças nas propriedades de superfície. Por isso, considerou-se interessante a análise da influência de tal tipo de surfatante sobre as propriedades viscosas das superfícies da sílica.

Inicialmente, investigou-se o comportamento de suspensões 1% em volume de Aerosil 0X-50 pré-condicionadas apenas com 8 ou 80 mM de SDS, sem a adição de nenhum tipo de eletrólito (Figura 63). Observa-se nesta figura que mesmo em concentração bastante elevada de SDS, isto é, dez vezes a sua CMC, a suspensão de sílica apresenta valores de viscosidade relativamente baixos (< 5 cP), comparados àqueles das suspensões condicionadas com Triton X-100, que alcançam valores da ordem de 100 cP.

Dando-se continuidade ao estudo, foram obtidas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões 1 % v/v de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl, CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂, conforme apresentadas da Figura 64 à Figura 66. Em cada uma dessas figuras, foram dispostos os resultados dos testes realizados para uma dada concentração de surfatante (80 mM) e variando-se a concentração de eletrólitos.



Figura 63 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatante para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 8 ou 80 mM de SDS, sem adição de eletrólitos. Testes realizados à temperatura ambiente.

Verificou-se que todas as suspensões de Aerosil 0X-50 condicionadas com SDS apresentam valores de viscosidade baixos, comparados com as suspensões condicionadas com Triton X-100 (Figura 60 à Figura 62). Além disso, todas as suspensões comportam-se de maneira bastante semelhante, independente do tipo e concentração de eletrólito. As curvas obtidas para os sistemas com SDS são muito parecidas com as dos sistemas sem surfatante (Figura 56 à Figura 58).

Cabe mencionar que a viscosidade das suspensões de Aerosil condicionadas com SDS e NaCl, CaCl₂ ou sua mistura (1:1) não varia significativamente em função do pH, independente da concentração do eletrólito, com valores próximos a 1,3 cP.



Figura 64 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatante para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 e 10 mM de NaCl. Testes realizados à temperatura ambiente.



Figura 65 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatante para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 e 10 mM de CaCl₂. Testes realizados à temperatura ambiente e pH = $5,7 \pm 0,1$.



Figura 66 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatante para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 80 mM de SDS e 0,1, 1 e 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂. Testes realizados à temperatura ambiente e pH = $5,7 \pm 0,1$.

Observando-se a Figura 63, percebe-se que as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento não sofrem modificações significativas com a concentração de SDS, mesmo dez vezes acima da cmc (80 mM). Por outro lado, nas suspensões condicionadas com Triton X-100 (Figura 59), os valores de viscosidade aumentam muito com a concentração do surfatante.

V.3.5. Sistemas com a mistura (7:3) de surfatantes SDS e Triton X-100

Foram obtidas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de eletrólito para suspensões 1% em volume de Aerosil 0X-50, précondicionadas com 4 mM da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl, CaCl₂ ou mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 67 à Figura 69). Observa-se que as suspensões condicionadas com 1 ou 10 mM de CaCl₂ (Figura 68) ou da mistura de surfatantes (Figura 69) apresentaram valores de viscosidade mais elevados em relação às demais. Estes resultados comprovam a tendência à agregação, ou deposição, em sistemas contendo elevadas concentrações de íons bivalentes.

Comparando-se os resultados da Figura 67 com os da Figura 36, esperava-se que os elevados valores de potencial zeta das suspensões de sílica condicionadas com 4 mM de SDS e TX-100 e 0,1 ou 1 mM de NaCl resultariam em interações de repulsão entre as partículas. Este comportamento é confirmado com a análise da viscosidade, tendo em vista a fraca tendência à interações atrativas entre as partículas, em decorrência dos baixos valores de viscosidade observados em baixas taxas de cisalhamento (< 20 s⁻¹). Já a suspensão condicionada com 10 mM de NaCl tenderia à agregação em decorrência da baixa carga superficial das partículas. Mas o que se observa são interações de atração relativamente fracas, provavelmente em virtude do impedimento estérico entre as moléculas de SDS adsorvidas em superfícies vizinhas.



Figura 67 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatantes para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) dos surfatantes SDS e Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl. Testes realizados à temperatura ambiente e pH = $5,7 \pm 0,1$.



Figura 68 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatantes para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) dos surfatantes SDS e Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de CaCl₂. Testes realizados à temperatura ambiente e pH = $5,7 \pm 0,1$.



Figura 69 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da concentração de surfatantes para suspensões 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionadas com 4 mM da mistura (7:3) dos surfatantes SDS e Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂. Testes realizados à temperatura ambiente e pH = $5,7 \pm 0,1$.

V.3.6. Análise por Imagem em MET

No sentido de complementar os resultados experimentais, realizou-se a análise por imagens obtidas em Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), uma vez que tratase de um equipamento com grande capacidade de aumento e cuja preparação das amostras é relativamente simples.

São apresentadas fotografias de três amostras (Figura 70 a Figura 72). A primeira refere-se à uma suspensão de 1% em volume de Aerosil 0X-50, condicionada por 1 hora com 1 mM de NaCl (Figura 70), em pH 4,8. A segunda trata-se de uma suspensão 1 % em volume de Aerosil 0X-50, pré-condicionada com 2 mM de Triton X-100 e 1 mM de NaCl (Figura 71), em pH 5,6. A terceira representa uma amostra de 1% de Aerosil 0X-50, pré-condicionada com 4 mM da mistura (7:3) de SDS e TX-100 e 1 mM de NaCl (Figura 72), em pH 5,7. Portanto, a diferença básica de condições entre as três amostras

foi o tipo de surfatante utilizado durante a etapa de condicionamento. As fotos originais foram obtidas com um aumento de 10.000 vezes e receberam um tratamento de imagem no Photoshop para melhorar sua resolução.

Na Figura 70, pode-se observar a presença de agregados de partículas com tamanhos da ordem de 1 µm. Considerando-se que as partículas de Aerosil 0X-50 apresentam diâmetro médio em torno de 40 nm, os agregados formados mediante o condicionamento com NaCl são relativamente pequenos (ver Figura 16 no Capítulo IV). Os resultados de viscosidade apresentados na Figura 56 prevêem interações fracas entre as partículas condicionadas com NaCl, inclusive com 10 mM do eletrólito, o que pode ser confirmado pela análise no MET.



Figura 70 - Fotografia obtida por MET para uma suspensão contendo 22 g/l de Aerosil 0X-50 em pH 4,8. A amostra foi condicionada com 1 mM de NaCl (sem surfatante), durante duas horas e à temperatura ambiente (cerca de 30°C).



Figura 71 - Fotografia obtida por MET para uma suspensão contendo 22 g/l de Aerosil 0X-50 em pH 5,6. A amostra foi pré-condicionada com solução 2 mM de Triton X-100 (10 vezes cmc) e 1 mM de NaCl, durante duas horas e à temperatura ambiente (cerca de 28°C).

A Figura 71 dá uma noção do tipo e tamanho de agregados formados por partículas de Aerosil 0X-50 após tratamento com Triton X-100. Esta imagem concorda com os resultados de viscosidade que prevêem uma tendência à formação de agregados em elevadas concentrações do surfatante. Tal fenômeno ocorre em função das interações hidrofóbicas que ocorrem entre moléculas de surfatante adsorvidas em superfícies vizinhas, confirmado pelos altos valores de viscosidade apresentados na Figura 60.



Figura 72 - Fotografia obtida por MET para uma suspensão contendo 22 g/l de Aerosil 0X-50 em pH 5,7. A amostra foi pré-condicionada com 4 mM da mistura SDS/TX-100 (7:3) e 1 mM de NaCl, durante duas horas e à temperatura ambiente (cerca de 30°C).

Observa-se na Figura 72 agregados de tamanho intermediário (2-3 µm). Estes agregados decorrem da influência das interações hidrofóbicas entre as moléculas de Triton X-100 adsorvidas, apesar da alta repulsão eletrostática observada na Figura 36, estando em concordância com os testes de viscosidade apresentados na Figura 67.

V.4. Testes em Coluna

O objetivo dos testes em coluna foi a determinação do fator de eficiência de colisão (α_{exp}) , que representa a fração de colisões entre partículas e meio poroso que resulta em adesão [19,38]. Este parâmetro pôde ser calculado, pela obtenção das curvas C/C₀ versus Tempo (min), conforme exemplificado no CAPÍTULO III (Figura 5).

Foram realizados testes em coluna (Figura 73 à Figura 76), nos quais compactava-se 35,5 g de quartzo na coluna de vidro, obtendo-se um meio poroso com cerca de 7 cm de comprimento (L_T) e porosidade de aproximadamente 0,37 (f). As amostras eram coletadas em intervalos de 3 a 8 minutos para posterior determinação: da concentração de partículas na saída da coluna (C), da vazão volumétrica (Q) e do pH. A eficiência de colisão (α_{exp}) pôde ser determinada experimentalmente a partir dos dados obtidos nos dos testes em coluna de acordo com as Equações 9 e 10 e aplicando-se os parâmetros apresentados na Tabela 10.

A Figura 73 corresponde à injeção de três suspensões de 50 ppm de Aerosil 0X-50 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl, na coluna de areia, seguindo o esquema apresentado na Figura 18. Do mesmo modo, a Figura 74 corresponde à injeção de três suspensões de 50 ppm de Aerosil 0X-50 e 0,1, 1 ou 10 mM de CaCl₂ na coluna de areia. O resumo dos resultados de C/Co e α_{exp} calculados a partir das curvas de C/Co versus tempo encontram-se listados na Tabela 11.

Comparando-se a Figura 74 com a Figura 73, percebe-se que os valores de C/C_0 obtidos nos sistemas com $CaCl_2$ foram menores em relação aos valores correspondentes de C/C_0 dos testes com NaCl, respectivamente. Estes resultados revelam que a probabilidade de partículas coloidais serem mobilizadas em sistemas ricos em cátions monovalentes , como o Na⁺, é maior em relação aos sistemas contendo cátions bivalentes, como o Ca²⁺.



Figura 73 – Variação da concentração normalizada em função do tempo para injeções de suspensões com 50 ppm de Aerosil 0X50 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl. Testes realizados a temperatura ambiente (cerca de 28°C) e pH 9.



Figura 74 - Variação da concentração normalizada em função do tempo para injeções de suspensões com 50 ppm de Aerosil 0X50 e 0,1,1 ou 10 mM de CaCl₂. Testes realizados a temperatura ambiente (cerca de 28°C) e pH 9.

Tanto nos sistemas com Na⁺ (Figura 73) como nos com Ca²⁺ (Figura 74), os valores de C/Co tendem a diminuir com o aumento da concentração do eletrólito e a eficiência de

colisão diminui. Este comportamento está em conformidade com os resultados de potencial zeta observados nas Figura 19 e 20, nas quais pode-se observar uma ligeira redução do potencial zeta com a concentração de eletrólito em pH 9, exceto para a suspensão com 10 mM de Ca^{2+} .

Também foram realizados testes em coluna mediante a injeção de soluções de surfatantes (Figura 75 e Figura 76). Nestas figuras, são apresentadas as curvas de C/C_0 versus tempo obtidas com a injeção de suspensões de 50 ppm de Aerosil 0X-50 e 4 mM da mistura de SDS e Triton X-100 (7:3) e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl ou CaCl₂, respectivamente. Estes testes objetivaram analisar o impacto de soluções de surfatantes em meios porosos contendo partículas coloidais.



Figura 75 - Variação da concentração normalizada em função do tempo para injeções de suspensões com 50 ppm de Aerosil 0X50 e 4 mM de SDS/TX-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl. Testes realizados a temperatura ambiente (cerca de 28°C) e pH 9.



Figura 76 – Variação da concentração normalizada em função do tempo para injeções de suspensões com 50 ppm de Aerosil 0X50 e 4 mM de SDS/TX-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de CaCl₂. Testes realizados a temperatura ambiente (cerca de 28° C) e pH 9.

Observa-se na Figura 75 que os valores de C/Co tendem a ser relativamente elevados, independente da concentração de Na⁺. Já na Figura 76, nota-se que os valores de C/Co são um pouco menores, mas também não variam significativamente com a concentração de Ca^{2+} .

É importante mencionar que teve-se o cuidado de determinar-se quantitativamente a interferência das impurezas nas leituras no UV-Visível, descontando-se este erro dos valores de C (ppm) obtidos, cerca de 5 ppm.

Comparando-se os resultados dos testes realizados com surfatantes (Figura 75 e Figura 76) com os testes realizados sem surfatantes (Figura 73 e Figura 74), é possível perceber que mesmo nos sistemas com cátions bivalentes (Figura 76) os valores de C/Co encontrados são significativamente mais elevados.

As médias dos valores de C/C_0 apresentados na Tabela 12 mostram que a concentração de partículas na saída da coluna aumenta significativamente em relação aos sistemas sem surfatante (Tabela 11), principalmente nos sistemas com cátions monovalentes.

Raio do coletor	ac (cm)	0,0318	
Diâmetro do coletor	d _c (cm)	0,06	
Diâmetro da partícula	d _P (cm)	4.10 ⁻⁶	
Razão de aspecto	$N_R = dp/dc$	6,29.10 ⁻⁵	
Volume total	V (cm³)	22	
Distância percorrida	L (cm)	7	
Porosidade	f	0,37	
Temperatura	Т (К)	301	
$p=(1-f)^{1/3}$	р	0,86	
Parâmetro de fluxo	As	45,95	
Densidade da partícula	ρ _p (g.cm ⁻³)	2,2	
Densidade do meio	ρ (g.cm ⁻³)	1	
Viscosidade absoluta	μ (g/cm.min)	0,6	
Constante de Boltzmann	K (g.cm².min ⁻² .K ⁻¹)	4,97.10 ⁻¹³	
	K (J.K ⁻¹)	1,38.10 ⁻²³	
Constanto do Hamakor	A (g.cm ² .min- ²)	3,60.10 ⁻¹⁰	
	A (J)	1.10 ⁻²⁰	

Tabela 10 – Valores dos parâmetros constantes utilizados no cálculo de α_{exp} .

Sabe-se que nos sistemas onde se observa tendência à deposição das partículas os valores de α_{exp} tendem a 1, enquanto naqueles onde se observa o fenômeno de mobilização de partículas coloidais α_{exp} tende a zero.

É importante salientar que todos os testes foram realizados sob as mesmas condições de escoamento (U = $2,7 \pm 0,2$ cm/min), podendo-se descartar possíveis interferências advindas das forças hidrodinâmicas.

Eletrólito	Concentração, mM	Vazão, cm ³ /min	Velocidade (U), cm/min	C/Co	α_{exp}
NaCl	0,1	8,9	2,8 0,90		0,06
	1	8,9	2,8 0,67		0,24
	10	8,6	2,7	0,61	0,29
	0,1	9,3	3,0	0,80	0,14
CaCl ₂	1	8,9	2,8	0,60	0,31
	10	9,1	2,9	0,20	1,0

Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos nos testes em coluna sem a presença de surfatantes em pH 9.

Tabela 12 - Resumo dos resultados obtidos nos testes em coluna com 4 mM da mistura de surfatantes (SDS e Triton X-100) em pH 9.

Eletrólito	Concentração, mM	Vazão, cm ³ /min	Velocidade (U), cm/min	C/Co	α_{exp}
	0,1	8,1	2,6	0,90	0,06
NaCl	1	9,1	2,9	2,9 0,80	
	10	8,3	2,6	1,0	0,00
	0,1	8,7	2,8	0,84	0,10
CaCl ₂	1	7,9	2,5	0,72	0,18
	10	8,9	2,8	0,71	0,21

Os testes em coluna realizados para sistemas sem surfatante estão em conformidade qualitativa com a teoria de DLVO (forças eletrostáticas e de van der Waals). Porém, os sistemas submetidos a soluções de tensoativos (surfatantes) revelaram a forte influência do impedimento estérico.

Estão apresentados na Figura 77 os resultados dos fatores de eficiência de colisão em função da concentração de eletrólito, obtidos a partir dos testes em coluna. Percebe-se por meio desta figura que os sistemas condicionados com CaCl₂ apresentam fatores de eficiência de colisão sempre superiores em relação aos sistemas com NaCl, inclusive na presença de surfatantes.



Figura 77 - Fator de eficiência de colisão em função da concentração de eletrólito para os diferentes sistemas analisados.

Cabe ressaltar que, os testes em coluna foram realizados, em sua maioria, em pH 9, tendo em vista ser esta a melhor condição encontrada para a dispersão das partículas coloidais de Aerosil 0X-50. Além disso, Elimelech *et* al. [5] relatam as inúmeras

Os estudos das propriedades elétricas e reológicas realizados neste trabalho revelaram que a variação do pH não deve influenciar significativamente os sistemas condicionados com a mistura de surfatantes SDS e Triton X-100. Por outro lado, confirmou-se que o pH desempenha um importante papel no fenômeno de deposição de suspensões isentas de surfatantes. Sendo assim, foram realizados alguns testes em coluna em pH 7, com o intuito de avaliar-se possíveis alterações nos resultados de C/C₀ e α_{exp} .

Na Tabela 13 encontram-se os resultados dos testes em coluna realizados com suspensões condicionadas com 1 mM de NaCl e sem surfatante ou com 4 mM da mistura (7:3) de SDS e Triton X-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl (Figura 78).



Figura 78 – Variação da concentração normalizada em função do tempo para injeções de suspensões com 50 ppm de Aerosil 0X50 e 4 mM de SDS/TX-100 e 0,1, 1 ou 10 mM de NaCl. Testes realizados a temperatura ambiente (cerca de 28°C) e pH 7.

das suspensões em pH 7 tendem a um patamar inferior (próximo a 0,7) em relação àquelas em pH 9 (próximo a 1,0). Além disso, os valores de α_{exp} obtidos nestes últimos testes também refletem um aumento na taxa de deposição. Estes resultados demonstram que o pH pode de fato influenciar os sistemas aqüíferos, mesmo em presença de mistura de surfatantes. O fenômeno observado pode estar relacionado à pequena redução das interações repulsivas com a redução do pH (ver Figura 36), bem como ao aumento da estruturação das moléculas de Triton X-100 adsorvidas, conforme sugere o resultado apresentado na Figura 60(B).

Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos nos testes em coluna e 1 ou 10 mM de NaCl, em pH 7.

Eletrólito	Concentração eletrólito, mM	[SDS/TX100], mM	Vazão, cm ³ /min	Velocidade (U), cm/min	C/Co	α_{exp}
NaCl	1	_	9	2,9	0,46	0,48
NaCl	10	4	12	3,8	0,67	0,30
NaCl	1	4	12	3,7	0,77	0,19
NaCl	0,1	4	12	3,7	0,70	0,26

Comparando-se os resultados de α_{exp} das suspensões condicionadas com 1 mM de NaCl, sem surfatante, em pH 9 (Tabela 12) e em pH 7 (Tabela 13), percebe-se que a redução do pH realmente resulta no aumento da eficiência de colisão das partículas (de 0,24 para 0,46), conforme previsto com as curvas de potencial zeta versus pH da Figura 19.

CAPÍTULO VI. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

VI.1. Análise das Propriedades Elétricas de Superfície

Comparando-se as curvas da Figura 19 com aquelas da Figura 20, notou-se que as suspensões com 0,1 e 1 mM de $CaCl_2$ apresentaram valores de potencial zeta mais próximos de zero mV, em relação às suspensões com NaCl. Esta diferença possivelmente resulta da diferença de valência dos íons envolvidos (Na⁺ e Ca²⁺), considerando-se a maior influência dos cátions bivalentes na carga superficial das partículas em suspensão, conforme previsto pela regra de Schulze-Hardy [18,33].

Os contra-íons monovalentes são conhecidos como eletrólitos indiferentes. Estes íons se adsorvem simplesmente por atração eletrostática e não são capazes de causar reversão de carga. Eles se acumulam da DCE, comprimindo-a e mudando a magnitude do potencial zeta das partículas [86]. Por outro lado, os contra-íons divalentes adsorvem-se especificamente na superfície das partículas, atuando como íons determinantes de potencial, podendo afetar o ponto isoelétrico e a isoterma de adsorção do sistema.

SONG et *al.* [87] verificaram em seu estudo que o Ca²⁺ desempenhava um papel dominante nas propriedades eletrocinéticas de partículas de carbonato de cálcio, como íon determinante de potencial, adsorvendo-se em sítios carregados negativamente. ALKAN et *al.* [86] também observaram uma redução do potencial zeta de partículas de caolinita (tornando-se menos negativo) com a concentração de cátions divalentes em solução.

Por outro lado, as suspensões condicionadas com 10 mM de CaCl₂ (Figura 20), ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 21), apresentaram valores de potencial zeta

positivos em toda faixa de pH investigada. De acordo com James & Healy [22], a adsorção de contra-íons Ca^{2+} não seria suficiente para ocasionar a reversão da carga superficial das partículas, o que resultaria no máximo em valores de potencial zeta próximos ou iguais a zero mV. Sendo assim, a reversão de carga deve ocorrer nos sistemas com elevada concentração de Ca^{+2} em virtude da precipitação de hidróxidos na superfície. Os mesmos autores verificaram que este tipo de fenômeno pode ocorrer na superfície das partículas em valores de pH abaixo do pH de precipitação do *bulk*, confirmando com isso a reversão de carga das partículas condicionadas com 10 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂. Este fenômeno pode estar associado ao método de preparo das suspensões, tendo em vista que o ajuste de pH realizado antes do início de cada teste era feito mediante adição de NaOH até pH próximo a 9.

Os resultados apresentados na Figura 20 indicaram que uma variação elevada (de 0,1 para 10 mM, p. ex.) na concentração de Ca^{2+} de uma suspensão de sílica seria suficiente para modificar de forma substancial as propriedades elétricas das partículas e, conseqüentemente, interferir nas interações entre as partículas, ou entre partícula e meio poroso, em formações aqüíferas ou em filtros granulares, por exemplo.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 21, partículas de sílica condicionadas com 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ tenderiam a se agregar, ou a se depositar, em grãos coletores de mesma natureza química tendo em vista a intensidade fraca das interações por repulsão eletrostática. Isto seria interessante, principalmente, nos processos de filtração, uma vez que a agregação de partículas suspensas normalmente favorece este tipo de processo [5]. Por outro lado, a possível obstrução dos poros em

decorrência da formação de agregados, é um fator que deve ser levado em consideração tanto em formações aqüíferas como em filtros granulares.

As suspensões condicionadas com Triton X-100 (Figura 22 a Figura 24) apresentaram curvas de potencial zeta em função do pH com comportamentos muito próximos dos respectivos sistemas sem surfatante (Figura 19 a Figura 21), exceto a suspensão com 10 mM de NaCl, que apresentou valores de potencial zeta mais próximos de zero mV, em toda faixa de pH analisada. De acordo com Zaman et *al.* [27], o aumento da concentração de eletrólito em suspensões de partículas condicionadas com surfatantes a base de óxido de etileno e propileno (PEO), como é o caso do Triton X-100, pode, de fato, resultar na redução das interações de repulsão eletrostáticas. Este fenômeno é justificado pela estruturação e formação de agregados de moléculas do surfatante no sistema.

Os resultados obtidos com as suspensões condicionadas com o surfatante não iônico Triton X-100 mostraram que as amostras de sílica condicionadas com 10 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ apresentaram valores de potencial zeta positivos em toda faixa de pH investigado. Este fenômeno provavelmente está associado à precipitação de hidróxidos de cálcio na superfície das partículas, conforme discutido anteriormente.

Também observou-se que os valores de potencial zeta obtidos nos sistemas com Triton X-100 e 10 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 23 e Figura 24, respectivamente) são significativamente maiores em relação aos dos sistemas sem surfatante (Figura 20 e Figura 21, respectivamente). Estes resultados são um indicativo

da adsorção de moléculas de Triton X-100 na superfície das partículas de Aerosil 0X-50, resultando no afastamento do plano de cisalhamento eletrocinético da superfície das partículas, favorecendo o efeito do contra-íon Ca^{2+} sobre o potencial zeta.

As suspensões de sílica com elevadas concentrações de íons bivalentes (10 mM de Ca²⁺, p. ex.) apresentaram valores de potencial zeta bastante positivos (acima de 40 mV), independente do pH da solução. Isto propiciaria a estabilização das partículas em virtude das forças de repulsão eletrostáticas, aumentando as chances de mobilização de partículas naturalmente depositadas em sistemas aqüíferos.

Os resultados de potencial zeta obtidos variando-se a concentração de Triton X-100 (Figura 27), nos quais os valores de potencial zeta em função do pH tornam-se menos negativos com a concentração do surfatante, sugerem que este fenômeno esta relacionado à formação de hemi-micelas na superfície da sílica, onde a cadeia hidrofóbica do surfatante estende-se em direção à fase aquosa e afasta o plano de cisalhamento eletrocinético da superfície, resultando em valores de potencial zeta menos negativos.

NEVSKAIA et *al.* [64] observaram uma redução nos valores absolutos de potencial zeta com a adsorção de Triton X-100 na superfície de partículas de quartzo. Eles também atribuíram este fenômeno ao deslocamento do plano de cisalhamento no sentido do *bulk*, como conseqüência da formação de uma camada de surfatante na superfície ou em decorrência de uma redução da carga de superfície devido à adsorção de moléculas de Triton X-100, que interagem com os grupamentos OH⁻ da superfície das partículas. Na Tabela 14 são apresentadas as principais diferenças observadas em diversos parâmetros de acordo com o tipo de eletrólito presente em uma suspensão [86].

Parâmetro	Íons determinantes	Eletrólito		
	de potencial	indiferente	l'ensoativos	
ξ	Aumenta, diminui	A	Pode reverter o	
	ou reverte o sinal	Apenas tende a zero	sinal	
$1/\kappa$	Reduz	Reduz	Reduz	
MG	Aumenta ou	Permanece	Permanece	
Ψ0	diminui	constante	constante	

Tabela 14 – Tendência de alguns parâmetros físico-químicos em função da presença de eletrólitos ou tensoativos [86].

Esperava-se que o potencial zeta das suspensões de Aerosil não fosse significativamente afetado nos sistemas condicionados com SDS (Figura 29 a Figura 31), tendo em vista a baixa expectativa de adsorção de moléculas de SDS na superfície das partículas. No entanto, foram observados diversos desvios de comportamento nas curvas, bem como nos valores de potencial zeta. Isto caracteriza a dificuldade de análise das propriedades elétricas nesse tipo de sistema devido à presença de impurezas no tensioativo usado (SDS-VETEC), conforme mencionado no Capítulo IV.

O fenômeno observado nas suspensões condicionadas com 0,1 e 1 mM de Ca^{2+} ou da mistura (1:1) de Na⁺ e Ca^{2+} e 80 mM de SDS (Figura 30 e Figura 31, respectivamente) pode estar associado ao aumento da densidade de adsorção do SDS na superfície das partículas em virtude da adsorção específica de contra-íons Ca^{2+} na DCE [64], tornando sua carga superficial mais negativa em relação aos sistemas sem surfatante (Figura 20 e Figura 21).

Os sistemas condicionados com a mistura de surfatantes SDS e Triton X-100 e com 10 mM de NaCl (Figura 36) apresentaram, de um modo geral, valores de potencial zeta muito semelhantes aos das suspensões condicionadas com Triton X-100 (Figura 22), indicando a maior influência do Triton X-100 nas propriedades elétricas de superfície das partículas de Aerosil 0X-50. Cabe considerar-se o fato de o SDS tratar-se de um surfatante aniônico, apresentando interações de repulsão eletrostática com a superfície das partículas de sílica.

Por outro lado, o fato de os valores de potencial zeta dos sistemas condicionados com 0,1 ou 1 mM de NaCl e 4 mM da mistura de surfatantes (Figura 36) obtidos serem mais negativos do que os dos sistemas sem surfatantes (Figura 19) indica que a presença do Triton X-100 pode estar favorecendo a adsorção do SDS na superfície das partículas [64].

Constatou-se que os valores de potencial zeta das suspensões condicionadas com a mistura de surfatantes e com 10 mM de CaCl₂ são muito próximos dos sistemas condicionados com 10 mM de CaCl₂ (Figura 37 e Figura 23, respectivamente). Já as suspensões condicionadas com 0,1 ou 1 mM de CaCl₂ e 4 mM da mistura de surfatantes apresentaram valores de potencial zeta mais negativos em relação aos dos sistemas sem surfatantes. Mais uma vez teve-se o indicativo de que o Triton X-100 favorece a adsorção de SDS, nesta faixa de concentração de eletrólito, resultando em partículas com carga elétrica mais negativa. Este mesmo fenômeno foi observado entre os resultados apresentados na Figura 24 e na Figura 38.

Dessa forma, fica evidenciado que a mobilização de partículas seria favorecida em sistemas condicionados com 4 mM da mistura de surfatantes e : (i) 0,1 ou 1 mM de NaCl (Figura 36), 0,1 ou 10 mM de CaCl₂ (Figura 37) ou 0,1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂ (Figura 38), tendo em vista a alta repulsão eletrostática observada nos mesmos.

VI.2. Testes de Adsorção

Todas as curvas obtidas nos testes de adsorção de Triton X-100 em suspensões de Aerosil OX-50 (Figura 43 a Figura 45) apresentam uma região que corresponde à faixa de concentração em que a adsorção do surfatante na interface sólido-líquido é controlada pelas interações por pontes de hidrogênio e outra região na qual as espécies são adsorvidas especificamente em virtude do aumento significativo na concentração do surfatante. Nesta última as interações ocorrem por forças de hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas do surfatante.

Com base nos resultados apresentados da Figura 43 a Figura 45, não se observou grande variação entre os valores de adsorção de Triton X-100 em função do tipo ou da concentração de eletrólito(s). Tais resultados demonstram que a presença de eletrólito(s) não interfere significativamente na adsorção de Triton X-100 em sílica. NEVSKAIA et al. [64] concluíram em seu estudo que a adição de NaCl ou CaCl₂ não exerceu efeito significativo na quantidade de Triton X-100 adsorvida nas amostras de quartzo utilizadas e atribuíram as pequenas diferenças observadas ao erro experimental inerente da técnica.

Nos sistemas condicionados com SDS e Ca²⁺ (Figura 47) observou-se uma redução dos níveis de adsorção com a concentração de CaCl₂. Este fenômeno deve estar diretamente relacionado com a precipitação de dodecilsulfato de cálcio com o aumento da concentração de Ca²⁺ no sistema, tendo em vista que esperava-se um aumento na adsorção de SDS com o aumento da concentração de eletrólito em solução, conforme foi observado nos demais sistemas com NaCl e mistura de eletrólitos (Figura 46 e Figura 48). NEVSKAIA et *al.* [64] também observaram que a presença de NaCl em

Ao contrário dos sistemas condicionados com Triton X-100 (Figura 43 à Figura 45), os testes de adsorção das suspensões condicionadas com SDS (Figura 46 à Figura 48) revelaram uma influência significativa da concentração e do tipo de eletrólito nos valores de densidade de adsorção. Isto de deve ao fato de o SDS apresentar carga similar à das partículas de Aerosil OX-50, o que resulta na maior influência das forças de repulsão eletrostáticas.

Esperava-se que os valores de densidade de adsorção de SDS fossem significativamente menores em relação aos sistemas com Triton X-100, conforme observado em outro estudo da literatura [64]. Sabe-se que a carga negativa das partículas de sílica tende a diminuir a quantidade de SDS adsorvido pelas forças de repulsão eletrostática entre tensoativo e substrato, mas isto não é suficiente para evitar totalmente a adsorção.

No entanto, os resultados obtidos nos testes de adsorção mostraram que a densidade de adsorção de SDS, em soluções de NaCl (Figura 46), em sílica pode atingir valores da mesma ordem de grandeza em relação aos sistemas com Triton X-100 (~ 9 μ mol/m²). Desse modo, as discrepâncias observadas nos resultados de adsorção do SDS podem ser atribuídas: (i) à presença de óxido de ferro no sistema, proveniente das impurezas do reagente usado (VETEC), resultando no favorecimento da adsorção do SDS e (ii) à compressão da dupla camada elétrica pelo aumento significativo da força iônica do sistema, considerando que o SDS também pode ser considerado um eletrólito.

VI.3. Análise da Viscosidade

Os resultados de viscosidade dos sistemas condicionados em soluções de eletrólito(s), isentas de surfatantes, apresentados da Figura 56 a Figura 58, mostraram que nas suspensões condicionadas com CaCl₂ (Figura 57) os valores de viscosidade são ligeiramente superiores em relação às suspensões condicionadas com NaCl (Figura 56). Tais resultados demonstram que o aumento da concentração de Na⁺ nesse tipo de sistema não deve afetar as interações de atração partícula- partícula. No entanto, quando trata-se do Ca²⁺ observa-se que as suspensões apresentam maior resistência ao escoamento com o aumento da sua concentração (Figura 57).

O comportamento observado em todas as suspensões, nas quais os valores de viscosidade são baixos em altas taxas de cisalhamento (60 e 120 s^{-1}) e aumentam com a redução da taxa (1 s⁻¹), indica que as interações de atração partícula-partícula se rompem sob alto cisalhamento e se restabelecem com a redução da taxa.

Os resultados obtidos demonstraram que sistemas contendo partículas coloidais de sílica e íons Na⁺ e Ca²⁺ tendem a se agregar. No entanto, as interações se caracterizam como forças atrativas fracas e reversíveis. FRANKS [74] concluiu em seu estudo que suspensões de sílica condicionadas com altas concentrações de Na⁺ ou Ca²⁺ apresentavam forças atrativas muito superiores àquelas previstas pela teoria de DLVO, sugerindo a influência de outras forças de interação não previstas pela teoria.

As suspensões condicionadas com 2 mM de Triton X-100 (10 vezes a cmc) apresentaram maior resistência ao escoamento em relação às suspensões condicionadas

com 0,2 mM. Este fenômeno, provavelmente, ocorre porque a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície das partículas na forma de hemi-micelas aumenta com a concentração do surfatante, resultando em um aumento das interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas de moléculas adsorvidas em superfícies vizinhas e, conseqüentemente, na formação de agregados de moléculas. Este fato é comprovado pelas curvas de adsorção obtidas para sistemas coloidais contendo Triton X-100 (ver da Figura 43 à Figura 45). A Figura 27 e a Figura 28 demonstraram que o aumento da concentração de Triton X-100 não altera de forma significativa o potencial zeta das partículas, principalmente nos sistemas com Ca^{2+} , o que confirma que as mudanças observadas nas curvas de viscosidade realmente devem resultar de interações hidrofóbicas entre as partículas.

As diferenças observadas nos valores de viscosidade dos sistemas representados na Figura 59(B) sugerem que com a redução da repulsão eletrostática, em pH abaixo de 8 (no sistema com 2 mM de TX-100) ou de 7 (no sistema com 0,2 mM de TX-100), conforme mostrado na Figura 27, as interações hidrofóbicas atuam predominantemente entre as cadeias carbônicas das moléculas do surfatante adsorvidas em superfícies vizinhas, sendo este efeito mais pronunciado nos sistemas com maior concentração de moléculas de Triton X-100 adsorvidas.

O aumento dos valores de viscosidade com a redução do pH observado na Figura 60(B), para suspensões de Aerosil 0X-50 condicionadas com TX-100 e NaCl, estão coerentes com as curvas de potencial zeta, tendo em vista a maior tendência à agregação das partículas em valores de pH entre 4 e 7 (Figura 22). Este fenômeno pode ser atribuído principalmente à redução das interações de repulsão eletrostática e à influência das interações hidrofóbicas entre moléculas adsorvidas em superfícies vizinhas.

A orientação da cadeia carbônica das moléculas de Triton X-100 adsorvidas, se estendidas na superfície das partículas ou na direção da fase aquosa, também pode explicar as diferencas observadas nos resultados de viscosidade das suspensões [60]. Sendo assim, observando-se a Figura 59 conclui-se que, em baixas concentrações (abaixo da cmc) do surfatante as cadeias tendem a ficar estendidas na superfície das partículas e por isso apresentam interações hidrofóbicas de baixa intensidade. Nesses casos, as partículas suspensas não devem apresentar interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas das moléculas adsorvidas em superfícies vizinhas e. conseqüentemente, a resistência ao escoamento é menor. Já nas concentrações do surfatante em que suas cadeias ficam orientadas no sentido da fase aquosa (acima da cmc), os valores de viscosidade são mais elevados. Os resultados apresentados neste estudo estão de acordo com os da literatura [27,63,64,81].

É importante ressaltar que as interações entre as partículas dos sistemas condicionados com 2 mM de Triton X-100 e diferentes tipos e concentrações de eletrólitos devem advir de interações atrativas de van der Waals e de origem hidrofóbica. Isto é justificado pelas curvas de potencial zeta em função do pH (Figura 22 à Figura 24), nas quais observou-se que as interações eletrostáticas devem ser relativamente fracas entre pH 4 e 7, exceto nas suspensões nas suspensões condicionadas com 10 mM de Ca²⁺ ou da mistura de eletrólitos, onde os valores de potencial zeta estão em torno de 40 mV.

Cabe observar que os valores de viscosidade nas suspensões com Triton X-100 (Figura 60 à Figura 62) eram muito maiores em relação aos dos sistemas condicionados apenas com eletrólito(s). Este fato confirma a tese de que as moléculas de surfatante adsorvidas na superfície do Aerosil 0X-50 realmente interagem entre si por ação das forças hidrofóbicas, formando agregados (hemi-micelas) e conseqüentemente elevando os valores de viscosidade.

Os resultados da Figura 63 mostraram que suspensões de sílica podem apresentar valores de viscosidade relativamente baixos (< 5 cP) mesmo em uma concentração bastante elevada de SDS (80 mM), comparados àqueles das suspensões condicionadas com Triton X-100, que alcançaram valores da ordem de 100 cP. Este fenômeno indica a tendência à interações atrativas fracas entre as partículas, provavelmente em virtude do impedimento estérico conferido pelas moléculas de SDS, confirmando resultados da literatura [84]. ZAMAN et al. [27] também observaram em seu estudo, com suspensões de sílica, que o aumento da concentração de tensoativo resulta no aumento da quantidade de moléculas adsorvidas na superfície das partículas e, conseqüentemente, no aumento das interações de repulsão estéricas no sistema.

As curvas obtidas para os sistemas com SDS são muito parecidas com as dos sistemas sem surfatante (Figura 56 à Figura 58). Isto mostra que nos sistemas condicionados com SDS as interações de atração entre as partículas devem ser limitadas pelas forças de repulsão eletrostática mas também pelo impedimento estérico entre as moléculas de surfatante adsorvidas em superfícies vizinhas [84]. Tais resultados confirmam a hipótese de que sistemas aqüíferos submetidos à injeção de soluções de surfatante aniônico podem apresentar mobilização de partículas coloidais naturalmente depositadas.

Ao contrário dos sistemas com Triton X-100, as suspensões condicionadas com SDS tendem a ser muito estáveis, principalmente pela forças de repulsão eletrostática e pelo impedimento estérico entre as partículas.

As suspensões condicionadas com 0,1 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de eletrólitos (Figura 68 e Figura 69, respectivamente), apresentam tendência à mobilização, tendo em vista os baixos valores de viscosidade obtidos em taxas de cisalhamento da ordem de 20 s⁻¹. Isto é justificado pela alta repulsão eletrostática entre as partículas, conforme observado na Figura 37 e Figura 38. Por outro lado, as suspensões condicionadas com 1 ou 10 mM de CaCl₂ ou da mistura (1:1) de eletrólitos apresentaram forte tendência à agregação. Confrontando-se estes resultados com os da Figura 37 e Figura 38, respectivamente, nota-se que, de fato, no sistema com 1 mM da mistura de eletrólitos a repulsão eletrostática deve ser fraca. Contudo, as suspensões com 1 ou 10 mM de Ca²⁺ e com 10 mM da mistura de Na⁺ e Ca²⁺ apresentaram elevados valores de potencial zeta em toda faixa de pH investigada. Isto indica que nesses sistemas existe uma força de atração que supera a repulsão eletrostática, sendo provavelmente de origem hidrofóbica.

VI.4. Testes em Coluna

Com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que a redução nos valores de C/C₀ com o aumento da força iônica tanto nos sistemas com Na⁺ (Figura 73) como nos sistemas com Ca²⁺ (Figura 74), está em conformidade com os resultados de potencial zeta observados na Figura 19 e 20, na qual pode-se observar uma ligeira redução do potencial zeta com a concentração de eletrólito em pH 9, exceto para a suspensão com 10 mM de Ca²⁺. Pode-se deduzir que se trata do efeito da compressão da dupla camada elétrica, que resulta na diminuição das interações de repulsão eletrostáticas com o aumento da força iônica das suspensões.

Os resultados dos testes em coluna dos sistemas com NaCl e CaCl₂, sem surfatantes, revelaram que a probabilidade de partículas coloidais serem mobilizadas em sistemas ricos em cátions monovalentes , como o Na⁺, é maior em relação aos sistemas contendo cátions bivalentes, como o Ca²⁺. GROLIMUND et *al.* [37] bem como MCCARTHY et *al.* [26] também observaram em seu estudo que íons cálcio apresentam um efeito mais pronunciado na cinética de deposição de partículas em relação aos íons sódio. Tais resultados estão em conformidade qualitativa com a teoria clássica de DLVO de estabilidade coloidal e com a conhecida regra de Schulze-Hardy, que diz que contra-íons bivalentes. A dependência da cinética de deposição de partículas com as concentrações de Na⁺ e Ca²⁺ também está em concordância qualitativa com os resultados de potencial zeta (ver Figura 19 e Figura 20).

A Figura 19 confirma os resultados observados nos testes em coluna apresentados na Figura 73, uma vez que as suspensões condicionadas com NaCl apresentaram tendência à interações por repulsão eletrostática mais intensas em pH próximo a 9. Os resultados de viscosidade, apresentados na Figura 56, também confirmam uma tendência à interações atrativas fracas.

Por outro lado, a Figura 20 confirma a tendência à deposição observada nos testes em coluna com CaCl₂ (Figura 74), em decorrência das interações de repulsão eletrostáticas relativamente fracas, bem como da reversão da carga das partículas em elevadas concentrações de cálcio (10 mM). Além disso, na Figura 57 também observou-se tendência à interações atrativas um pouco mais intensas com o aumento da concentração de Ca²⁺.

Os testes em coluna realizados com a injeção de 4 mM da mistura de SDS e Triton X-100 revelaram que os valores de C/Co tendem a ser relativamente elevados nos sistemas com NaCl, independente da concentração do eletrólito (Figura 75). Já nos sistemas com CaCl₂ (Figura 76), os valores de C/Co são menores, mas também não variam significativamente com a concentração do eletrólito. Tais resultados concordam bem com os fenômenos observados nas curvas de potencial zeta (Figura 36 e Figura 37), tendo em vista a elevada repulsão eletrostática prevista para estes sistemas, exceto para a suspensão com 10 mM de NaCl. Do mesmo modo, os testes de viscosidade também indicam uma maior tendência à agregação nos sistemas com Ca²⁺ (ver Figura 67 e Figura 68). No caso do sistema com 10 mM de NaCl. Adler et *al.* [84] mostraram que existe um componente estérico associado à formação de hemi-micelas adsorvidas na superfície das partículas, que resulta na estabilidade de suspensões mesmo em altas concentrações de eletrólitos.

De um modo geral, a concentração de partículas na saída da coluna após injeção de soluções de surfatantes (Figura 75 e Figura 76) aumentou significativamente em relação aos sistemas sem surfatante (Figura 73 e Figura 74), principalmente em presença de cátions monovalentes. Isto indica que a mistura de surfatantes, conforme aplicada no estudo e a exemplo dos processos de remediação, pode realmente resultar na mobilização de partículas naturalmente depositadas em aqüíferos.

FRANCHI & O'MELIA [85] verificaram o mesmo fenômeno nos testes com injeção de ácido húmico, indicando que uma reduzida quantidade de partículas depositou-se no meio poroso. KRETZSCHMAR & STICHER [88] também avaliaram em seu estudo a influência de matéria orgânica natural (ácido húmico) na mobilização de partículas coloidais de hematita em meio poroso, verificando uma redução significativa na eficiência de colisão com o aumento da concentração de ácido húmico. Os autores sugeriram que este fenômeno origina-se do aumento da estabilização eletrostática (aumento da carga negativa) e de interações estéricas resultantes da adsorção do ácido húmico no meio poroso e nas partículas suspensas. Além disso, eles ressaltam as implicações ambientais no favorecimento do transporte de poluentes através aqüíferos.

Os sistemas condicionados com CaCl₂ apresentaram fatores de eficiência de colisão sempre superiores em relação aos sistemas com NaCl, inclusive na presença de surfatantes. Isto demonstra a maior vulnerabilidade dos sistemas com predominância de cátions monovalentes à mobilização de partículas coloidais. Por outro lado, sistemas
com elevadas concentrações de cátions bivalentes demonstraram forte tendência à deposição de partículas coloidais, embora este comportamento seja significativamente alterado quando da presença de surfatantes.

CAPÍTULO VII. CONCLUSÕES

Os resultados de potencial zeta dos sistemas condicionados com Ca²⁺ mostraram que um aumento na concentração do eletrólito reduz de forma substancial as interações de repulsão eletrostáticas entre as partículas, ou entre partícula e meio poroso. Por outro lado, nos sistemas com Na⁺, a compressão da dupla camada elétrica, com o aumento da concentração do eletrólito, afeta pouco os mecanismos de deposição de partículas dessa natureza em meios porosos.

Suspensões de sílica coloidal condicionadas com soluções de surfatante não-iônico estão sujeitas a modificações nas suas propriedades elétricas de superfície. No entanto, os resultados mostraram que suspensões dessa natureza, em sistemas com pH entre 4 e 6 e com concentração de eletrólito(s) entre 0,1 e 1 mM, não devem ser mobilizadas em sistemas com soluções de surfatante não-iônico e cátions como Na⁺ e Ca²⁺.

Em contrapartida, os elevados valores de potencial zeta (> de 40 mV) obtidos na suspensão com elevada concentração de cálcio e 4 mM de Triton X-100 indicam uma tendência à estabilização das partículas em suspensão. Este fenômeno aumenta as chances de mobilização de partículas coloidais naturalmente depositadas em sistemas aqüíferos.

A alta repulsão eletrostática observada entre as partículas nos sistemas com 80 mM de SDS (10 vezes acima de sua cmc) e concentrações de eletrólitos menores que 1 mM mostra que o fenômeno da mobilização de partículas coloidais de sílica pode ser favorecido em meios porosos de mesma natureza química.

Nos sistemas de mistura de surfatantes (SDS e Triton X-100) observou-se que a mobilização de partículas é favorecida com 4 mM da mistura de surfatantes e : (i) 0,1 ou

1 mM de NaCl, (ii) 0,1 ou 10 mM de CaCl₂ e (iii) 0,1 ou 10 mM da mistura (1:1) de NaCl e CaCl₂.

Os testes de adsorção são importantes no sentido de confirmar-se o efeito do tipo e concentração de eletrólito(s) em sistemas particulados de sílica condicionados com surfatantes. Verificou-se a vantagem na utilização de misturas de surfatantes, tendo em vista não só a minimização de possíveis perdas por precipitação do SDS com cálcio, mas também pela redução da adsorção dos surfatantes em superfícies de mesma natureza química da sílica.

O comportamento observado em todas as suspensões, nas quais os valores de viscosidade são baixos em altas taxas de cisalhamento (60 e 120 s^{-1}), e aumentam com a redução da taxa (1 s⁻¹), mostra que as interações de atração partícula-partícula se rompem sob alto cisalhamento e se restabelecem em condições típicas de escoamento laminar. Pode-se concluir, então, que a eficiência de deposição de partículas em meios porosos deve ser elevada em sistemas caracterizados com interações partícula-partícula intensas, ou seja, que apresentam uma elevação significativa dos valores de viscosidade com a redução da taxa de cisalhamento, tendo em vista o escoamento tipicamente laminar observado nesses sistemas.

O aumento dos valores de viscosidade com a redução do pH para suspensões de Aerosil 0X-50 condicionadas com TX-100 e NaCl corroboram os resultados de potencial zeta, tendo em vista a maior tendência à agregação das partículas em valores de pH entre 4 e

7.

Os valores de viscosidade obtidos para as suspensões com Triton X-100 foram muito maiores em relação aos dos sistemas condicionados apenas com o(s) eletrólito(s). Sendo assim, pode-se concluir que partículas coloidais naturalmente depositadas em sistemas

submetidos à injeção de surfatantes não-iônicos, como o Triton X-100, não devem ser mobilizadas em valores de pH entre 4 e 7.

Nos sistemas condicionados com SDS as interações de atração entre as partículas são limitadas pelas forças de repulsão eletrostática mas também pelo impedimento estérico entre as moléculas de surfatante adsorvidas em superfícies vizinhas. Tais resultados confirmam a hipótese de que sistemas aqüíferos submetidos à injeção de soluções de surfatante aniônico estão sujeitas à mobilização de partículas coloidais naturalmente depositadas.

A análise das propriedades físico-químicas de superfície das suspensões, condicionadas com diferentes tipos e concentrações de eletrólitos, realizadas nas condições do estudo sugerem que as interações de atração entre as partículas coloidais e o meio poroso, que resultam na sua deposição, são fracas.

O aumento do fator de eficiência de colisão nos sistemas com mistura de surfatantes, em relação aos sistemas sem surfatante, mostra que os surfatantes de fato favorecem a mobilização das partículas coloidais no meio poroso.

Os sistemas condicionados com CaCl₂ apresentaram fatores de eficiência de colisão sempre superiores em relação aos sistemas com NaCl, inclusive na presença de surfatantes. Isto demonstra a maior vulnerabilidade dos sistemas com predominância de cátions monovalentes à mobilização de partículas coloidais. Por outro lado, sistemas com elevadas concentrações de cátions bivalentes apresentaram forte tendência à deposição de partículas coloidais, embora este comportamento seja significativamente alterado quando da presença de surfatantes.

CAPÍTULO VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- VALSARAJ, K.T. and SOJITRA, I. "Transport of hydrophobic organic compounds by colloids through porous media 3. Diffusion from sediment porewater to overlying water in laboratory microcosms", *Colloids and Surfaces A*, v. 121, pp. 125 -133, 1997.
- SOJITRA, I., VALSARAJ, K.T., REIBLE, D.D., and THIBODEAUX, L.J. "Transport of hydrophobic organics by colloids through porous media 1. Experimental results", *Colloids and Surfaces A*, v. 94, pp. 197-211, 1995.
- SOJITRA, I., VALSARAJ, K.T., REIBLE, D.D., THIBODEAUX, L.J. "Transport of hydrophobic organics by colloids through porous media 2. Commercial humic acid macromolecules and polyaromatic hydrocarbons", *Colloids and Surfaces A*, v. 110, pp. 141-157, 1996.
- MCDOWELL-BOYER, L.M., HUNT, J.R., and SITAR, N. "Particle transport through porous media", *Water Resources Research*, v. 22, pp. 1901-1921, 1986.
- ELIMELECH, M., GREGORY, J., JIA, X., and WILLIAMS, R.A., Particle Deposition and Aggregation - Measurement, Modelling and Simulation, First ed., Butterworth-Heinemann, 1998.
- SIM, Y. and CHRYSIKOPOULOS, V. "Analytical models for virus adsorption and inactivation in insaturated porous media", *Colloids and Surfaces A*, v. 155, pp. 189-197, 1999.
- MROCZEK, E.K., WHITE, S.P., and GRAHAM, D.J. "Deposition of amorphous silica in porous packed beds - predicting the lifetime of reinjection aquifers", *Geothermics*, v. 29, pp. 737-757, 2000.

- ROSÁRIO, F., LOUVISSE, A.M.T., SARAIVA, S.M., MALDONADO, G.G., and OLIVEIRA, J. F. "A model system to study the precipitation and migration of colloidal particles in porous media", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 180, pp. 1 -10, 1996.
- WEERD, H.V.D., LEIJNSE, A., and RIEMSDIJK, W.H.V. "Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: effect of nonlinear kinetic interactions", *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 32, pp. 313 -331, 1998.
- 10. RYAN, J.N. and ELIMELECH, M. "Colloid mobilization and transport in groundwater", *Colloids and Surfaces A*, v. 107, pp. 1-56, 1996.
- 11. CHOI, H. and CORAPCIOGLU, M.Y. "Transport of a non-volatile contaminant in unsaturated porous media in the presence of colloids", *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 25, pp. 299-324, 1997.
- DENAIX, L., SEMLALI, R.M., DOUAY, F. "Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition", *Environmental Pollution*, v. 113, pp. 29-38, 2001.
- DWARAKANATH, V. and POPE, G.A., "Surfactant Enhanced Aquifer Remediation". In: Schramm, L. L. (eds), *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, First ed., chapter 11, Cambridge, Cambridge University Press, 2000.
- BREMMELL, K.E., JAMESON, G.J., BIGGS, S. "Adsorption of ionic surfactants in particulate systems: flotation, stability, and interaction forces", *Colloids and Surfaces A*, v. 146, pp. 75-87, 1999.
- SHAW, D.G., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, London, Butterworth & Co., 1970.

 KLINE, S.R.; KALER, E.W., "Aggregation of Colloidal Silica by n-Alkyl Sulfates", *Langmuir*, v. 12, pp. 2402-2407, 1996.

- LEGRAND, C.P., LAFUMA, F., AUDEBERT, R., "Rheological behavior of colloidal dispersions of hydrophobic particles stabilised in water by amphiphilic polyelectrolytes", *Colloids and Surfaces A*, v. 152, pp. 251-261, 1999.
- ROSEN, M.J., Surfactant and Interfacial Phenomena, Second ed., New York, Wiley Interscience, 1989.
- SWANTON, S.W. "Modelling colloid transport in groundwater; the prediction of colloid stability and retention behavior", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 54, pp. 129-208, 1995.
- 20. BALTAR, C.A.M., OLIVEIRA, J.F., "Flocculation of colloidal silica with polyacrylamide and the effect of dodecylamine and aluminium chloride preconditioning", *Minerals Engineering*, v. 11, n. 5, pp. 463-467, 1998.
- 21. MACRITCHIE, F., Chemistry at Interfaces. San Diego, California, 1990.
- PUPPI, I.C., Água Subterrânea e Poços Tubulares, tradução da primeira edição do original norte-americano, Paraná, Organização Pan-Americana de Saúde, 1969.
- 23. Agência Nacional de Águas. Home page: http://www.ana.gov.br/, 2004.
- 24. Instituto Geológico e Mineiro. *Água Subterrânea: Conhecer para preservar o futuro*. Home page: http://www.igm.pt/edicoes_online/diversos/agua_subterranean/poluicao.htm , 2001.

25. SEAMAN, J.C. and BERTSCH, P.M. "Selective Colloid Mobilization Through Surface-Charge Manipulation", *Environmental Science Technology*, v. 34, pp. 3749-3755, 2000.

- MCCARTHY, J.F., MCKAY, L.D., and BRUNER, D.D. "Influence of Ionic Strength and Cation Charge on Transport of Colloidal Particles in Fractured Shale Saprolite", *Environmental Science and Technology*, v. 36, pp. 3735-3746, 2002.
- 27. ZAMAN, A.A., SINGH, P., AND MOUDGIL, B.M. "Impact of Self-assembled Surfactant Structures on Rheology of Concentrated Nanoparticle Dispersions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 251, pp. 381-387, 2002.
- BUNN, R.A., MAGELKY, R.D., RYAN, J.N., ELIMELECH, M. "Mobilization of Natural Colloids from an Iron Oxide-Coated Sand Aquifer: Effect of pH and Ionic Strength", *Environmental Science and Technology*, v. 36, pp. 314-322, 2002.
- GOLOUB, T.P., KOOPAL, L.K., BIJSTERBOSCH, B.H. "Adsorption of cationic surfactants on silica. Surface charge effects", *Langmuir*, v. 12, pp. 3188-3194, 1996.
- ESUMI, K., TAKEDA, Y., KOIDE, Y. "Competitive adsorption of cationic surfactant and pesticide on laponite", *Colloids and Surfaces A*, v. 135, pp. 59-62, 1998.
- 31. GOLOUB, T.P. and KOOPAL, L.K. "Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Comparison of Experiment and Theory", *Langmuir*, v. 13, pp. 673-681, 1997.

- 32. YAO, K.M., HABIBIAN, M.T., O'MELIA, C.R. "Water and wastewater filtration: concepts and applications", *Environmental Science and Technology*, v. 5, pp. 1105-1112, 1971.
- 33. ELIMELECH, M. and O'MELIA, C.R. "Kinetics of Deposition of Colloidal Particles in Porous Media", *Environmental Science and Technology*, v. 24, pp. 1528-1536, 1990.
- 34. COMPÈRE, F., POREL, G., and DELAY, F. "Transport and retention of clay particles in saturated porous media. Influence of ionic strength and pore velocity", *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 49, pp. 1-21, 2001.
- 35. RYDE, N.P. and MATIJEVIC, E. "Deposition and detachment studies of fine particles by the packed column technique", *Colloids and Surfaces A*, v. 165, pp. 59-78, 2000.
- 36. ELIMELECH, M. "Kinetics of Capture of Colloidal Particles in Packed Beds under Attractive Double Layer Interactions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 146, pp. 337-351, 1991.
- 37. GROLIMUND, D., ELIMELECH, M., BORKOVEC, M., BARMETTLER, K., KRETZSCHMAR, R.S.H. "Transport of in Situ Mobilized Colloidal Particles in Packed Soil Columns", *Environmental Science and Technology*, v. 32, pp. 3562-3569, 1998.
- 38. OLIVEIRA, J.F., ASSIS, L.P.G. "Mobilização de partículas coloidais em aqüíferos de água subterrânea". In: Proceedings of the VI South Hemisphere Mineral Meeting Technology, v. 3, pp. 185-188, Rio de Janeiro, 2001.
- 39. RAJAGOPALAN, R., TIEN, C. "Trajectory analysis of deep bed filtration with the sphere-in-cell porous media model", *American Institute of Chemical Engineering Journal*, v. 22, pp. 523-533, 1976.

40. LEE, D-H., CODY, R.D., KIM, D-J., CHOI, S. "Effect of soil texture on surfactantbased remediation of hydrophobic organic-contaminated soil", *Environmental International* v. 27, pp. 681-688, 2002.

- 41. PETERS, R.W., MONTEMAGNO, C.D., SHEM, L. and LEWIS, B-A.G.L.
 "Surfactant Flooding of Diesel-Fuel-Contaminated Soil". In: *Environmental Remediation – Removing Organic and Metal Ion Pollutants, ACS Symposium Series 509*, pp.85-98, 1992.
- 42. MACKAY, D.M. and CHERRY, J.A. "Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation", *Environmental Science Technology*, v. 23, pp. 630-636, 1989.
- 43. WEST, C. C. and HARWELL, J. H. "Surfactants and Subsurface Remediation", *Environmental Science Technology*, v. 26, pp. 2324-2330, 1992.
- 44. CHANG, M-C., HUANG, C-R., SHU, H-Y. "Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand", *Chemosphere*, v. 41, pp. 1295-1300, 2000.
- 45. ROY, D., KOMMALAPATI, R.R., VALSARAJ, K.T., CONSTANT, W.D. "Soil flushing of residual transmission fluid: application of colloidal gas aphron suspensions and conventional surfactant solutions", *Water Research*, v. 29, pp. 589-595, 1995.
- 46. KOMMALAPATI, R.R., VALSARAJ, K.T., CONSTANT, W.D., ROY, D. "Aqueous solubility enhancement and desorption of hexachlorobenzene from soil using a plant-based surfactant", *Water Research*, v. 31, pp. 2161-2170, 1997.
- 47. HARWELL, J.H., SABATINI, D.A., KNOX, R.C. "Surfactants for ground water remediation", *Colloids and Surfaces A*, v. 151, pp. 255 -268, 1999.

- 48. OKUDA, I., MCBRIDE, J.F., GLEYZER, S.N., MILLER, C.T. "Physicochemical transport processes affecting the removal of residual DNAPL by nonionic surfactant solution", *Environmental Science and Technology*, v.30, pp. 1852-1860, 1996.
- 49. HUANG, C-W. and CHANG, C-H. "A laboratory study on foam-enhanced surfactant solution flooding in removing n-pentadecane from contaminated columns", *Colloids and Surfaces A*, v. 173, pp. 171-179, 2000.
- 50. JAIN, V. and DEMOND, A.H. "Impact of surfactants for aquifer remediation on physical properties of the aqueous phase", *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 40, pp. 25-35, 1999.
- 51. HILL, A.J. and GHOSHAL, S. "Micellar Solubilization of Naphthalene and Phenanthrene form Nonaqueous-Phase Liquids", *Environmental Science* and Technology, v. 36, pp. 3901-3907, 2002.
- 52. MARTEL, R. and GÉLINAS, P.J. "Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers", *Ground Water*, v. 34, pp. 143-154, 1996.
- 53. ROUSE, J.D., SABATINI, D.A., BROWN, R.E., HARWELL, J.H. "Evaluation of ethoxylated alkylsulfate surfactants for use in subsurface remediation", *Water Environment Research*, v. 68, pp. 162-168, 1996.
- 54. DESHPANDE, S., SHIAU, B.J., WADE, D., SABATINI, D.A., HARWELL, J.H.
 "Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing", *Water Research*, v. 33, pp. 351-360, 1998.
- 55. ZHOU, M. and RHUE, D. "Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization", *Environmental Science and Technology*, v. 34, pp. 1985-1990, 2000.

- 56. KOMMALAPATI, R.R., VALSARAJ, K.T., CONSTANT, W.D., and ROY, D. "Soil flushing using colloidal gas aphron suspensions generated from a plant-based surfactant", *Journal of Hazardous Materials*, v. 60, pp. 73-87, 2003.
- 57. SHEN, Y.H. and YEN, M.H. "Sorption of nonionic surfactants on soil", Environmental Technology, v. 20, pp. 425-430, 1999.
- 58. MICHAEL, G. and FERCH, H., "Basic Characteristics of AEROSIL", Technical Bulletin Pigments, 4 ed., n. 11, Degussa, 1993.
- 59. FUERSTENAU, M.C., MILLER, J.D., KUHN, M.C., Chemistry of Flotation, New York, Society of Mining Engineers, 1985.
- 60. SOMASUNDARAN, P., SNELL, E.D., FU, E., XU, Q. "Effect of adsorption of non-ionic surfactant and non-ionic-anionic surfactant mixtures on silicaliquid interfacial properties", *Colloids and Surfaces*, v. 63, pp. 49-54, 1992.
- 61. LEE, J.-F., LIAO, P-M., KUO, C-C., YANG, H-T., AND CHIOU, C.T. "Influence of a Nonionic Surfactant (Triton X-100) on Contaminant Distribution between Water and Several Soil Solids", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 229, pp. 445-452, 2000.
- 62. EDWARDS, D.A., ADEEL, Z., LUTHY, R.G. "Distribution of Nonionic Surfactant and Phenanthrene in a Sediment/Aqueous System", *Environmental Science Technology*, v. 28, pp. 1550-1560, 1994.
- 63. NEVSKAIA, D.M., CERVANTES, M.L.R., RUIZ, A.G., GONZÁLEZ, J.D.L. "Interaction of Triton X-100 on Silica: a Relationship between Surface Characteristics and Adsorption Isotherms", *Journal of Chemical Technology* and Biotechnology, v. 63, pp. 249-256, 1995.

64. NEVSKAIA, D.M., GUERRERO-RUÍZ, A., LÓPEZ-GONZÁLEZ, J.D.D.
"Adsorption of Polyoxyethylenic Nonionic and Anionic Surfactants from Aqueous Solution: Effects Induced by the Addition of NaCl and CaCl₂", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 205, pp. 97-105, 1998.

- 65. SZEKERES, M., DÉKÁNY, I., KEIZER, A.D. "Adsorption of dodecyl pyridinium chloride on monodisperse porous silica", *Colloids and Surfaces A*, v. 141, pp. 327-336, 1998.
- 66. STELLNER, K.L., AMANTE, J.C., SCAMEHORN, J.F., and HARWELL, J.H. "Precipitation Phenomena in Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants in Aqueous Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 123, pp. 186-200, 1988.
- 67. RODRIGUEZ, C.H., LOWERY, L.H., SCAMEHORN, J.F., and HARWELL, J.H. "Kinetics of Precipitation of Surfactants. I. Anionic Surfactants with Calcium and with Cationic Surfactants", *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 4, pp. 1-13, 2001.
- 68. FIGUEIREDO, C.M.S., Controle da Precipitação de Surfatantes Visando sua Aplicação na Remediação de Aqüíferos Contaminados por Substâncias Orgânicas. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- 69. ROY, D., VALSARAJ, K.T., CONSTANT, W. D., and DARJI, M. "Removal of hazardous oily waste from a soil matrix using surfactants and colloidal gas aphron suspensions under different flow conditions", *Journal of Hazardous Materials*, v. 38, pp. 127-144, 1994.

- 70. CHOWDIAH, P., MISRA, B.R., KILBANE II, J.J., and SRIVASTAVA, V.J. "Foam propagation through soils for enhanced in-situ remediation", *Journal of Hazardous Materials*, v. 62, pp. 265-280, 1998.
- 71. OLIVEIRA, R.C.G., Remediação de Subsolos Contaminados por Compostos Orgânicos a Partir da Injeção de Soluções de Surfatantes e de Espumas. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- 72. CHEN, J.Y., KO, C-H., BHATTACHARJEE, S., ELIMELECH, M. "Role of spatial distribution of porous medium surface charge heterogeneity in colloid transport", *Colloids and Surfaces A*, v. 191, pp. 3-15, 2001.
- 73. MEGÍAS-ALGUACIL, D.; DURÁN, J.D.G.; Delgado, A.V., "Yield Stress of Concentrated Zirconia Suspensions: Correlation with Particle Interactions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 231, pp. 74-83, 2000.
- 74. FRANKS, G.V. "Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 249, pp. 44-51, 2002.
- 75. HUNTER, R.J. "Recent developments in the electroacoustic characterization of colloidal suspensions and emulsions", *Colloids and Surfaces A*, v. 141, pp. 37-65, 1998.
- 76. EVERETT, D.H., "Some Important Properties of Colloids: Rheology", Basic Principles of Colloid Science, Chapter 8, London, Royal Society of Chemistry, 1988.
- 77. RYAN, J.N. and GSCHWEND, P.M. "Effect of Solution Chemistry on Clay Colloid Release from an Iron Oxide-Coated Aquifer Sand", *Environmental Science Technology*, v. 28, pp. 1717-1726, 1994.

- 78. GROLIMUND, D., ELIMELECH, M., BORKOVEC, M. "Aggregation and deposition kinetics of mobile colloidal particles in natural porous media", *Colloids and Surfaces A*, v. 191, pp. 179-188, 2001.
- PARIDA, S.K. and MISHRA, B.K. "Adsorption of styryl pyridinium dyes on polyethylene-glycol-treated silica", *Colloids and Surfaces A*, v. 134, pp. 249-255, 1998.
- 80. ZAMAN, A.A. and MOUDGIL, B.M. "Role of Electrostatic Repulsion on the Viscosity of Bidisperse Silica Suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 212, pp. 167-175, 1999.
- 81. ZAMAN, A.A., BJELOPAVLIC, M., and MOUDGIL, B.M. "Effect of Adsorbed Polyethylene Oxide on the Rheology of Colloidal Silica Suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 226, pp. 290- 298, 2000.
- FUERSTENAU, D.W., PRADIP "Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals", *Advances in Colloid and Interface Science*, v.114-115, pp. 9-26, 2005.
- 83. JAMES, R.O., HEALY, T.W. "Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface", v. 40, pp. 65-81, 1971.
- 84. ADLER, J.J., SINGH, P.K., PATIST, A., RABINOVICH, Y.I., SHAH, D.O., MOUDGIL, B.M. "Correlation of Particulate Dispersion Stability with the Strength of Self-Assembled Surfactant Films", *Langmuir*, v. 16, pp. 7255-7262, 2000.
- 85. FRANCHI, A. and O'MELIA, C.R. "Effects of Natural Organic Matter and Solution Chemistry on the Deposition and Reentrainment of Colloids in Porous Media", *Environment Science and Technology*, v. 37, pp. 1122-1129, 2003.

86. ALKAN, M., DEMIRBAS, Ö. And DOGAN, M. "Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 83, pp. 51-59, 2005.

- 87. SONG, M-G., KIM, J-Y. and KIM, J-D. "Effect of sodium stearate and calcium ion on dispersion properties of precipitated calcium carbonate suspensions", Colloids and Surfaces A, v. 229, pp. 75-83, 2003.
- 88. KRETZSCHMAR, R. and STICHER, H. "Transport of Humic-Coated Iron Oxide Colloids in a Sandy Soil: Influence of Ca²⁺ and Trace Metals", *Environment Science and Technology*, v. 31, pp. 3497-3505, 1997.